

Aus obigem Hydrazon und *p*-Oxyphenylhydrazin in alkoholischer Lösung. Weiße Blättchen vom Schmp. 178°, an der Luft ziemlich bald sich bräunend unter Zersetzung. In viel Alkohol in der Wärme unter teilweiser Zersetzung löslich. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelbbraun und wird mit Dichromat gelbrot. Analyse der mit Alkohol gewaschenen, nicht unkrystallisierten Substanz siehe Dissertation.

Mit Oxydationsmitteln gibt das Osazon sofort die charakteristische Rotfärbung der Osotetrazine, namentlich nach Zusatz von Alkali. Doch gelingt es nicht, das Osotetrazin selbst zu isolieren, da es sich sehr rasch zersetzt.

Elberfeld-Vohwinkel, 29. Januar 1909.

99. Riko Majima: Zur Konstitution der Eläostearinsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 10. Februar 1909.)

Aus dem Öl des *Elaeococca Vernicia* (japanisches Holzöl) isolierte zuerst Cloez¹⁾ eine krystallinische, sich leicht an der Luft oxydierende Fettsäure, welche nach ihm die Zusammensetzung $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_2$ und folglich den Namen Eläomargarinsäure besitzen sollte. Nach längerer Zeit untersuchte Maquenne²⁾ diese Substanz wieder, und nach den Resultaten der vorsichtig ausgeführten Elementaranalyse gab er der Säure die Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ und infolgedessen den neuen Namen Eläostearinsäure. Bei der Oxydation dieser Säure mit Kaliumpermanganat erhielt er daraus *n*-Valeriansäure und Azelainsäure. Kurz nachher konnte Kametaka³⁾ aus der Eläostearinsäure ganz dieselbe Tetrabrom- und Tetraoxystearinsäure (Sativinsäure), wie aus der Linolsäure, darstellen. Demnach schrieb er der Säure die Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ zu, und erblickte darin ein Isomeres der Linolsäure. Er oxydierte auch diese Säure mit Kaliumpermanganat, konnte aber nur Azelainsäure aus den Produkten isolieren⁴⁾.

Seit einigen Jahren ist infolge der Arbeiten von Harries und seinen Schülern das Ozon als ausgezeichnetes Oxydationsmittel erkannt und bereits mit Erfolg auf die Konstitutionsbestimmung der Ölsäure⁵⁾ angewandt worden. Es lag daher nahe, diese Methode zu

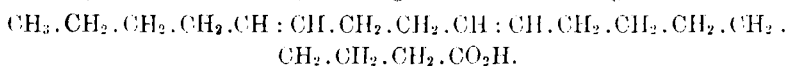
¹⁾ Compt. rend. **82**, 501 [1876]; *ibid.* **83**, 943 [1876].

²⁾ *ibid.* **135**, 696 [1902]. ³⁾ Journ. Chem. Soc. **83**, 1042 [1903].

⁴⁾ Journ. of the College of Science, Tokyo, Vol. **25**, Art. 3.

⁵⁾ Harries, Türk, diese Berichte **39**, 3732 [1906].

Konstitutionsbestimmung der Eläostearinsäure zu benutzen. Es ergab sich dabei, daß die Eläostearinsäure zwei Moleküle Ozon aufnahm, und daher erhält die Ansicht, daß die zwei Doppelbindungen und die Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2$ besitzt, eine neue Stütze. Das Eläostearinsäure-ozonid zersetzt sich leicht beim Kochen mit Wasser. Unter den Spaltungsprodukten fand ich *n*-Valeraldehyd, *n*-Valeriansäure, Azelainsäurehalbalddehyd und Azelainsäure. Daher müssen bei der Eläostearinsäure, wie übrigens schon Maquenne annehmen zu sollen glaubte, zwischen dem 5. und 6., und dann zwischen dem 9. und 10. Kohlenstoffatom Doppelbindungen vorhanden sein, wie folgende Formel anzeigt:



Wenn dem wirklich so ist, sollte man unter den Spaltungsprodukten des Ozonids auch Succindialdehyd, mit einer kleineren oder größeren Menge von Bernsteinsäurehalbalddehyd bezw. Bernsteinsäure gemischt, auffinden. Tatsächlich wurde stets in der wäßrigen Lösung das Vorhandensein einer die Pyrrolprobe liefernden Substanz wahrgenommen, und es ist sehr wahrscheinlich, daß man es hier mit Succindialdehyd zu tun hat. Indessen ist die Menge so gering, daß kein Derivat davon gewonnen werden konnte. Es gelang mir auch nicht, den Bernsteinsäurehalbalddehyd oder die Bernsteinsäure zu identifizieren. Es erscheint mir sicher, daß, wenn diese Substanzen in den Spaltungsprodukten als solche vorhanden wären, deren Menge ganz gering und meistens in irgend einer Weise weiter verändert sein muss. Es ist Maquenne auch nicht gelungen, festzustellen, was aus den übrigen vier Kohlenstoffatomen aus der Kette der Eläostearinsäure bei der Oxydation wird. Sobald mir das zurzeit aufgebrauchte Material wieder zur Verfügung steht, soll die Untersuchung darüber zu Ende geführt werden.

Hrn. Prof. Harries, der mir bei dieser Untersuchung mit freundlichen Ratschlägen zur Seite stand, gestatte ich mir meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Die Eläostearinsäure war aus dem japanischen Holzöl nach Kametakas Vorschrift¹⁾ dargestellt. Es wurde indessen neuerdings gefunden, daß diese Säure unter 12 mm Druck in Kohlensäure-Atmosphäre bei ungefähr 235° größtenteils unverändert destilliert. Im Kolben bleibt dabei eine braune, amorphe, wahrscheinlich polymerisierte Substanz zurück, deren Menge je nach der Schnelligkeit der Destillation

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 83, 1043 [1903].

von ca. $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{7}$ der ursprünglichen Säure beträgt. Die Eläostearinsäure schmilzt bei 48—49°.

n-Eläostearinsäure-diozonid, $C_{18}H_{32}O_8$.

Je 5 g reine Säure wurden in 75 ccm Chloroform gelöst und unter Kühlung mit Eis so lange ozonisiert, bis die Lösung nicht mehr Brom entfärbte, welcher Punkt sich gewöhnlich nach 5—6 Stunden erreichen ließ¹⁾. Das Chloroform wurde im Vakuum verdampft, der Rückstand durch Lösen in Äther und Füllen mit Hexan zweimal gereinigt. Die Ausbeute an reinem Ozonid beträgt ca. 6 g. Das Ozonid bildet eine amorphe, ganz leicht gelblich gefärbte, halbfeste Substanz und verpufft an der Flamme. Nach zweitägigem Stehen über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator wurde es analysiert.

0.1975 g Subst.: 0.4088 g CO_2 , 0.1451 g H_2O .

$C_{18}H_{32}O_8$. Ber. C 57.42, H 8.54.

Gef. » 56.44, » 8.22.

$[C_{18}H_{32}O_{11}]$. Ber. » 50.92, » 7.60).

Es wurde auch versucht, diese Säure in Eisessig zu ozonisieren, aber das so gebildete Ozonid war dickflüssig und nicht so rein.

0.1500 g Subst.: 0.3023 g CO_2 , 0.1067 g H_2O .

Gef. C 55.32, H 7.95.

Tetrachlorkohlenstoff erwies sich als Lösungsmittel beim Ozonisieren dieser Substanz nicht geeignet. Weil die Säure in dem Lösungsmittel in der Kälte schwer und das gebildete Ozonid darin fast gar nicht löslich ist, war das letztere immer nicht einheitlich.

Spaltung des Ozonids mit Wasser.

I. 28 g des in Chloroform dargestellten und gereinigten Ozonids wurden mit 200 g Wasser ein halbe Stunde über der direkten Flamme gekocht, wobei es sich unter Sauerstoffabgabe leicht zersetzte und allmählich gelbbraune Farbe annahm; aber niemals ging alles in Lösung, sogar nach längerem Kochen nicht. Unter den sich entwickelnden Gasen, deren Menge recht gering war, war kein Kohlendioxyd nachweisbar. Die Spaltungsprodukte rochen stark nach Valeraldehyd, und die wäßrige Lösung zeigte Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion. Der ganze Kolbeninhalt wurde nun mit Äther und dann die abgehobene ätherische Lösung mit Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt. So entstanden folgende drei Teile, die ätherische, die natriumbicarbonathaltige und die wäßrige Lösung.

¹⁾ Wenn man das Ozon länger einleitet, scheidet sich allmählich eine Gallerte — höchst wahrscheinlich das Perozonid — ab.

a) Verarbeitung der ätherischen Lösung. Sie wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, der Äther dann mit langem Dephlegmator sorgfältig abdestilliert, der Rückstand auf dem Wasserbad erst unter 90 mm und dann unter 12 mm Druck destilliert, wobei die Temperatur des Wassers zuletzt bis zur Siedehitze gesteigert wurde. Das gesamte Destillat betrug ca. 2 g. Bei der wiederholten Destillation unter gewöhnlichem Druck sotten zwischen 95–105° ca. 1.3 g. Das Hauptdestillat zeigte die Reaktionen des Valeraldehyds, und man konnte schon durch seinen Geruch diesen Aldehyd vermuten. Er gab tatsächlich nach Neubergs Angabe¹⁾ das bei 65° schmelzende Thiosemicarbazon und wurde so als *n*-Valeraldehyd (Sdp. 102°) identifiziert.

0.0684 g Subst.: 15.7 ccm N (19°, 762 mm).

$C_6H_{13}N_3S$. Ber. N 26.4. Gef. N 26.9.

Der dickölige Rückstand im Kolben wurde nun im Vakuum im Ölbad bis 140° erhitzt, wobei noch ca. 0.3 g Flüssigkeit mit aldehydischen Eigenschaften übergingen. Da der Kolbeninhalt aber dann stark schäumte, wurde ein weiteres Erhitzen aufgegeben. Der Rückstand betrug ca. 4.5 g und krystallisierte auch nach langem Stehen nicht. Aber wenn man ihn wieder in ein wenig Äther löste und mit Natriumbicarbonatlösung behandelte, so erwies er sich jetzt als größtenteils darin löslich. Daß die von Natriumbicarbonat aufgenommene Substanz die größere Menge des Azelainsäurehalbaldehyds enthielt, wurde dadurch konstatiert, daß sie nach der Baeyer-Thieleschen Methode leicht und mit guter Ausbeute das von Harries und Thieme²⁾ beschriebene Semicarbazon dieses Körpers ergab. Das Semicarbazon, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, schmolz bei 165°.

0.1181 g Subst.: 18.7 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{10}H_{19}N_3O_3$. Ber. N 18.34. Gef. N 18.31.

Der in der ätherischen Lösung gebliebene Teil (ca. 1.2 g) lieferte ein öliges Semicarbazon und zeigte keine Pyrrol-Reaktion.

b) Verarbeitung der mit Natriumbicarbonat bereiteten Lösung. Diese Lösung wurde sofort mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen³⁾. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde durch den Rückstand Wasserdampf ca. 1½ Stdn. durchgeleitet, wobei

¹⁾ Neuberg, Neimann, diese Berichte **35**, 2052 [1902].

²⁾ Ann. d. Chem. **343**, 318.

³⁾ Die wäßrige Lösung wurde nach dem Ausziehen mit Äther auf dem Wasserbade verdampft; dabei blieb neben Kochsalz eine braune harzige Substanz (ca. 0.8 g) zurück.

alle flüchtigen Säuren herausdestillierten. Das Destillat wurde mit *n*-Kalilauge neutralisiert, wozu ca. 21 ccm genügten. Die Lösung wurde darauf eingeeengt und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Chlorkalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers sott der Rückstand mit geringem Vorlauf beinahe konstant bei 184—186°. Die Ausbeute betrug ca. 1.5 g. Nach wiederholter Destillation wurde die Säure analysiert. Das Resultat zeigt, daß sicher hier Valeriansäure vorlag.

0.1676 g Subst.: 0.3581 g CO₂, 0.1494 g H₂O.

C₅H₁₀O₂. Ber. C 58.7, H 9.87.

Gef. » 58.3, » 9.97.

Daß diese Säure *n*-Valeriansäure ist, kann man schon durch ihren Siedepunkt ersehen; aber es wurde noch durch die Überführung in das Anilid festgestellt. Das Anilid schmolz bei 60°. Da es in der Literatur keine sichere Angabe über diese Substanz gibt ¹⁾, wurde Kahlbaumsche *n*-Valeriansäure in das Anilid umgewandelt. Dieses Anilid schmolz ebenfalls bei 60° und zeigte beim Mischen mit dem Anilid der Valeriansäure aus dem Ozonid keine Schmelzpunktveränderung.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation krystallisierte langsam. Die Menge betrug ca. 10 g. Beim Einengen der Mutterlauge erhielt man noch ca. 2 g Krystalle. Diese zeigten alle gewöhnlichen Eigenschaften eines Aldehyds und ließen sich als ein Gemisch von Azelainsäurehalbalddehyd und Azelainsäure erkennen. Die Trennung dieser Körper war in diesem Falle keineswegs leicht — das Gemisch wurde zuerst aus möglichst wenig Aceton zweimal umkrystallisiert und die Krystalle als Magnesiumsalz weiter gereinigt und wieder aus Aceton und dann aus Wasser umkrystallisiert. So erhielt ich mit ziemlich großem Verlust an Substanz bei 105—106° schmelzende reine Azelainsäure.

0.1105 g Subst.: 0.2326 g CO₂, 0.0854 g H₂O.

C₉H₁₆O₄. Ber. C 57.42, H 8.57.

Gef. » 57.40, » 8.64.

¹⁾ Man findet im Richters Lexikon zwei Angaben über den Schmelzpunkt dieses Körpers — nämlich 103—105° (Chem. Zentralbl. 1896, 137), und 95—96° (ibid. 1899, 1467). Aber in beiden Fällen ist er nur als Valeriansäureanilid und nicht ausdrücklich als *n*-Valeriansäureanilid beschrieben. Es kann vielleicht auch das Derivat der gewöhnlichen Isovaleriansäure sein; sonst kann man nicht leicht die so großen Unterschiede zwischen jenen Angaben und dem Schmelzpunkt meiner Substanz erklären.

Der in der Aceton-Mutterlauge zurückbleibende Anteil wurde mit wenig kochendem Wasser zweimal ausgekocht und der unlösliche Rückstand nach der Baeyer-Thieleschen Methode mit Semicarbazid behandelt, worauf sich reichlich das bei 165° schmelzende Azelainsäurehalbaldehyd-semicarbazon ausschied.

c) Die wäßrige Lösung. Sie wurde im Vakuum aus dem Wasserbade (Badtemperatur unterhalb 40°) destilliert. Das wäßrige Destillat, wie auch die ursprüngliche Lösung zeigte auf Kochen mit Ammoniak und überschüssiger verdünnter Essigsäure eine schwache Pyrrol-Reaktion. Der Rückstand nahm allmählich gelbe Farbe an und wurde bei weiterem Einengen braun ¹⁾, seine Menge betrug ca. 1.2 g. Er zeigte keine Pyrrol-Reaktion mehr. Im Vakuum destilliert, lieferte er bis 240° (Badtemperatur) fast kein Destillat; dann mit direkter Flamme weiter erhitzt, destillierte er unter teilweiser Zersetzung. Aus dem Destillat konnte ich eine ganz kleine Menge von in kaltem Wasser leicht löslichen Krystallen isolieren. Aber wegen ihrer geringen Quantität gelang es mir nicht, sicher festzustellen, ob es Bernstein-säure war.

Die bisher erhaltenen quantitativen Resultate sind also folgende:

28 g Ozonid gaben:

n-Valeraldehyd (Sdp. 95—105°)	1.3 g
n-Valeriansäure (» 184—186°)	1.5 »
Gemisch von Azelainsäure und -halbaldehyd . . ca. 15 »	
Summe der nicht aufgeklärten Substanzen . . . » 4.5 g	
ca. 22.3 g (Verlust 4—5 g).	

II. 19 g des in Eisessiglösung ozonisierten und gereinigten Ozonids wurden mit 50 g Wasser ³/₄ Std. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Dabei beobachtete man ganz ähnliche Erscheinungen wie bei dem ersten Versuch. Die Trennung der Spaltungsprodukte wurde in derselben Weise wie früher ausgeführt, wobei diesmal die Ausbeute der aldehydischen Substanzen auf Kosten der Säure sich etwas vermehrte. Die quantitativen Resultate folgen unten.

19 g Ozonid gaben:

n-Valeraldehyd (Sdp. 95—105°)	1 g
n-Valeriansäure (» 184—186°)	0.5 »
Gemisch von Azelainsäure und -halbaldehyd . . ca. 9.5 »	
Summe der nicht aufgeklärten Substanzen . . . » 3.2 g	
ca. 14.2 g (Verlust 3—4 g).	

¹⁾ Die Braunfärbung rührt von einer Spur der vom Chloroform stammenden Salzsäure her. Im Falle des in Eisessiglösung ozonisierten Ozonids trat keine solche Färbung ein, aber der Rückstand zeigte ebenfalls keine Pyrrol-Reaktion.

Da der Succindialdehyd zu den reaktionsfähigsten Körpern gehört, könnte man wohl denken, daß er unter diesen Umständen sich selbst oder aber auch mit anderen Körpern zu komplizierten Verbindungen kondensiert hat und darum nicht mehr leicht zu erkennen ist.

**100. E. Deussen: Berichtigungsnotiz zur Abhandlung:
»Untersuchungen in der Sesquiterpenreihe«.**

In meiner Abhandlung, diese Berichte 42, 376 [1909], müssen bei folgenden Formeln Änderungen eintreten:

unter A I.

- a) statt Säure $C_{10}H_{15}O_3$ lies: $C_{10}H_{16}O_3$. Ber. C 65.21, H 8.70;
 » $C_{11}H_{18}N_3O_3$ » $C_{11}H_{19}N_3O_3$. Ber. C 54.77, H 7.88, N 17.42;
 » $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown COOH \end{smallmatrix}$ » $C_8H_{15} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown COOH \end{smallmatrix}$
 b) » $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown COOH \end{smallmatrix}$ » $C_8H_{15} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown COOH \end{smallmatrix}$
 » $C_{10}H_{15}O_3$ » $C_{10}H_{16}O_3$.

unter B.

- statt $C_{21}H_{29}O$ » $C_{21}H_{30}O$. Ber. C 84.56. H 10.07;
 » $(C_{21}H_{29}O)_5$ » $(C_{21}H_{30}O)_5$;
 » »ein Plus von 3 Wasserstoffen« lies: »ein Plus von 2 Wasserstoffen«.

Berichtigungen.

- Jahrg. 42, Heft 1, S. 257, 175 mm v. o. lies: » $C_9H_6O_3Cl_2$ « statt » $C_9H_6O_3Cl$ «.
 » 42, » 1, S. 260, 178 mm v. o. lies: » $CH_2 < O_2 > C_6H_2Br \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$ « statt » $CH_2 < O_2 > C_6H_3Br \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$ «.
 » 42, » 1, S. 263, Anmerk. I ist mit der Anmerk. I auf S. 264 zu vertauschen.
 » 42, » 1, S. 265, 63 mm v. o. lies: » $C_{11}H_{10}O_4Br_2$ « statt » $C_{11}H_{10}O_4Br$ «.
 » 42, » 1, S. 265, 102 mm v. o. lies: » α -[3.4-Carbonyldioxy-bromphenyl]- β -brom- α -chloräthan« statt » α -[3.4-Carbonyldioxy-bromphenyl]- β -brom- α -oxyäthan«.
 » 42, » 1, S. 265, 106 mm v. o. lies: » $CO < O_2 > C_6H_2Br \cdot CHCl \cdot CH_2Br$ « statt » $CO < O_2 > C_6H_3Br \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$ «.
 » 42, » 1, S. 266, erste Zeile lies: » $C_9H_5O_3ClBr_2$ « statt » $C_9H_5O_3ClBr$ «.