

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Ameisensäuremengen überall gut, auch wenn die Reagenzien in großen Überschüssen genommen wurden. Wenn der Gehalt an Ameisensäure gänzlich unbekannt ist, kann man also eine genügend genaue Bestimmung dieser Säure erhalten, wenn man den ersten Baryt- und den Sublimat-Zusatz so wählt, als ob sie allein anwesend wäre, und die Menge der Salzsäure (wie schon oben bemerkt) nur nach der Menge des Baryts richtet.

Stockholm, Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Juli 1923.

**339. D. Holde und F. Zadek: Zur Kenntnis der Erucasäure, Brassidinsäure und ihrer Anhydride.**

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 6. August 1923.)

Zwischen Ölsäure und ihrem Anhydrid<sup>1)</sup>, sowie zwischen Erucasäure, Brassidinsäure und ihren Anhydriden<sup>2)</sup> wurden bisher zwar keine wesentlichen Unterschiede der molekularen Leitfähigkeit  $\lambda_{50}$  in Aceton gefunden, indessen hatten die zu diesen Versuchen benutzten reinen Acetonproben noch spez. Leitfähigkeiten der Größenordnung  $1.4 \cdot 10^{-6}$  bzw.  $5.1 \cdot 10^{-6}$ , während P. Walden  $\alpha$  bei Aceton zu  $2.27 \cdot 10^{-7}$  fand, welcher Wert bei noch stärkerer Reinigung des Acetons über die Bisulfit-Verbindung und 4 Wochen langem Stehenlassen mit entwässertem Kupfersulfat gefunden werden könnte<sup>3)</sup>. Brassidinsäure und ihr Anhydrid hatten aber in Aceton von der Leitfähigkeit  $5.1 \cdot 10^{-6}$  bis um etwa eine halbe Größenordnung höhere Leitfähigkeitswerte als Erucasäure und deren Anhydrid ergeben<sup>4)</sup>. Letztere Resultate wiesen auf die bekannte Stereoisomerie zwischen Erucasäure und Brassidinsäure hin.

Zur genaueren Klärung dieser Fragen wurden die in Rede stehenden Substanzen erneut rein dargestellt und ihre Leitfähigkeit in solchem Aceton gemessen, das nach Walden über die Bisulfit-Verbindung noch stärker gereinigt worden war und nunmehr die sehr niedrige Leitfähigkeit  $\alpha = 1.01 \cdot 10^{-7}$  besaß<sup>5)</sup>. Weiterhin wurde auch die Frage der stereochemischen Isomerie zwischen den beiden genannten Säuren durch Ozonisation nach Harries ausreichend geklärt.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen bestätigen prinzipiell zwar die Unterschiede zwischen Erucasäure und deren Anhydrid einerseits und Brassidinsäure und deren Anhydrid andererseits, ergaben aber bezüglich der Höhe der Unterschiede gewisse Abweichungen gegenüber den früher gefundenen Werten.

**I. Darstellung und Eigenschaften der reinen Säuren und Anhydride.**

**Erucasäure:** Diese zuerst von Holde und Wilke<sup>6)</sup> zuverlässig rein dargestellte Säure wird jetzt von der Firma C. A. F. Kahlbaum genügend

<sup>1)</sup> D. Holde und I. Tacke, Ch. Z. 45, 749 und 754 [1921].

<sup>2)</sup> Holde und Schmidt, Z. Ang. 35, 502 [1922].

<sup>3)</sup> Walden, Priv.-Mitteilung. <sup>4)</sup> Holde und Schmidt, l. c.

<sup>5)</sup> Der niedrigste, bisher gefundene Wert von  $\alpha$  für Aceton betrug nach Cattaneo, Wied. Beibl. 20, 209 [1896],  $1.47 \cdot 10^{-7}$ . <sup>6)</sup> Z. Ang. 35, 289 ff. [1922].

rein als Erucasäure »Kahlbaum« hergestellt und hatte den konstanten Schmp.  $33.5^{\circ}$ .

Jodzahl (nach Hanus): 0.1110, 0.1188 g Säure verbr. 6.4, 7.0 ccm  $\text{I}_{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (F. = 1.006). — Ber. J 75.0. Gef. J 73.7, 75.5.

Erucasäure-anhydrid: Wurde mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid in bekannter Weise<sup>7)</sup> nach dem verbesserten Verfahren Albitz-kyss<sup>8)</sup> dargestellt. In vorliegendem Falle wurde die Anhydrisierung aber bei 10 g Säure mit 6 g Essigsäure-anhydrid statt im Einschlußrohr unter 7-stdg. Kochen am Rückflußkühler mit guter Ausbeute vorgenommen; Ausbeute an rohem Anhydrid, schwach gelblich gefärbt, 9.2 g = 97.3% d. Th., Schmp.  $44-45^{\circ}$ . Aus 50 ccm Petroäther umkristallisiert 8.6 g = 90.8% d. Th. reines Anhydrid, Schmp.  $46-46.5^{\circ}$  (Hölde und Wilke  $46.5^{\circ}$ ). Durch 2-maliges Umkristallisieren aus Alkohol gelang es, den Schmp. bis auf konstant  $47.5-48^{\circ}$  (korrig.) zu erhöhen.

Jodzahl (nach Hanus): 0.1236, 0.1531 g verbr. 7.4, 9.2 ccm  $\text{I}_{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (F. = 1.0057). — Ber. J 77.0. Gef. J 76.6, 76.7.

Refraktion:  $n_D^{100} = 1.4377$ .

Molekulargewicht (nach der Campher-Methode): 0.0372 g Anhydrid mit 0.1563 g Campher zusammengeschmolzen, zeigen den Schmp.  $163.2^{\circ}$ , Schmp. des Camphers  $177.5^{\circ}$ . — Ber. M 658. Gef. M 667.7.

Brassidinsäure: Diese Säure wurde aus der Erucasäure »Kahlbaum« durch Behandeln mit salpetriger Säure erhalten; z. B. 2.0 g Erucasäure »Kahlbaum« werden in 50 ccm 30-proz. Salpetersäure von  $56^{\circ}$  geschmolzen, dann wird vorsichtig innerhalb 10 Min. unter häufigem Schütteln Natriumnitrit körnchenweise zugegeben, bis die Ölschicht wieder vollkommen erstarrt ist. Die rein weiße rohe Brassidinsäure wird zweimal in heißem Wasser umgeschmolzen und aus 30 ccm 96-proz. Alkohol umkristallisiert, 1.85 g, schneeweiss, 92.5% d. Th., Schmp.  $61.5^{\circ}$  (korrig.), der bei erneutem Umkristallisieren aus Alkohol konstant bleibt. Eine Probe der Brassidinsäure hinterließ beim Veraschen keinen Rückstand; eine andere Probe derselben Substanz erzielte am Platindraht der entleuchteten Bunsen-Flamme keine Färbung, Stickstoffprobe ebenfalls negativ. Refraktion:  $n_D^{100} = 1.4347$ .

Brassidinsäure-anhydrid: Dieses Anhydrid wurde sowohl durch Umlagerung von Erucasäure-anhydrid mit salpetriger Säure als auch aus Brassidinsäure durch Anhydrisierung mit Essigsäure-anhydrid erhalten<sup>9)</sup>.

a) Aus Erucasäure-anhydrid: 1.0 g Erucasäure-anhydrid, Schmp.  $46.5^{\circ}$ , werden, wie bei der Brassidinsäure beschrieben, mit salpetriger Säure umgelagert. Das Rohprodukt, zweimal aus Äther umkristallisiert, schmilzt dann bei  $63.5-64.5^{\circ}$  (korrig.) (Hölde und Schmidt:  $64^{\circ}$ ); erhalten 0.8 g = 80% d. Th. Aus Aceton krystallisiert das Anhydrid in rhomboiden Plättchen. Aschenprobe, Flammenfärbung, Stickstoffprobe, Kakodyl-Reaktion sämtlich negativ. Refraktion:  $n_D^{100} = 1.4366$ .

b) Aus Brassidinsäure: 2.0 g Brassidinsäure, Schmp.  $61.5^{\circ}$ , werden mit 4.0 g Essigsäure-anhydrid 6 Stdn. auf dem Sandbad rückfließend erhitzt.

<sup>7)</sup> D. Hölde und I. Tacke, B. 53, 1898 [1920]; D. Hölde und K. Wilke, loc. cit.

<sup>8)</sup> K. 31, 103 [1899]; J. pr. [2] 61, 98 [1900].

<sup>9)</sup> Hölde und Schmidt, I. c.

Essigsäure-anhydrid und Essigsäure werden von dem stark dunkel gefärbten Reaktionsprodukt im Vakuum auf siedendem Wasserbad abdestilliert, der Rückstand wird in 50 ccm Petroläther aufgenommen, mit 30 ccm 5-proz. Sodalösung 5 Min., dann auf Zusatz von 30 ccm Alkohol weitere 5 Min. geschüttelt. Die Petroläther-Lösung wird zuerst mit 50-proz. Alkohol, dann 3-mal mit Wasser gewaschen, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und auf  $-25^{\circ}$  gekühlt. Das ausfallende weiße Krystallpulver zeigt den Schmp.  $60-62^{\circ}$ . Nach 2-maligem Umkristallisieren aus Äther liegt der Schmp. bei  $63.5-64.5^{\circ}$ , der sich beim Umkristallisieren aus Alkohol nicht mehr ändert; Ausbeute 1.2 g.

Jodzahl (nach Hanus): 0.1658, 0.1222 g verbr. 9.9, 7.3 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (F. = 1.006). — Ber. J 77.0. Gef. J 76.3, 75.9.

Molekulargewicht (nach der Campher-Methode): 0.0394 g Brassidinsäure-anhydrid erniedrigten den Schmp. von 0.1312 g Campher von  $177.5$  auf  $159^{\circ}$ . — Ber. M 658. Gef. M 649.3.

## II. Leitfähigkeitsmessungen.

Zu den Versuchen wurde die bekannte Galvanometer-Methode benutzt<sup>10)</sup>, weil bei der vorliegenden Größenordnung für die bei den früheren Messungen benutzte bekannte Telephon-Methode keine genügend empfindlichen Instrumente zur Verfügung standen. Als Meßinstrument diente bei den im Elektro-chem. Institut der Techn. Hochschule Berlin ausgeführten Versuchen ein hochempfindliches Ampèremeter, das die direkte Ablesung des Widerstandes gestattete. Ein Kohlrauschsches Meßgefäß diente als Leitfähigkeitsgefäß, dessen Kapazität mittels gesättigter Gipslösung zu 0.406 gefunden wurde.

Die Messungsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

### Leitfähigkeitsmessungen in Aceton.

	Ver- such Nr.	in 10 ccm Lösungs- mittel Substanz- Einwage g	Ab- gelesener Wider- stand in $\Omega$	Temp.	spez. Leit- vermögen $\times 10^{-7}$	mol. Leit- vermögen $\lambda_{100} \times 10^{-5}$	spez. Leit- vermögen $\times$ nach Abzug von $\times$ des Acetons
Aceton . . . .	1		4 000 000	18.2°	1.015		
	2			24.0°			
Erucasäure . . .	1	0.0338	1 750 000	18.2°	2.32	2.32	$1.3 \times 10^{-7}$
	2	0.0338	1 200 000	32.0°	3.38	3.38	—
	3	0.0338	900 000	38.0°	4.51	4.51	—
Erucasäure- anhydrid . . .	1	0.0658	1 600 000	18.2°	2.54	2.54	$1.5 \times 10^{-7}$
	2	0.0658	1 250 000	32.0°	3.25	3.25	—
	3	0.0658	850 000	38.0°	4.78	4.78	—
Brassidinsäure . .	1	0.0338	1 250 000	18.1°	3.25	3.25	$2.2 \times 10^{-7}$
	2	0.0338	950 000	32.0°	4.27	4.27	—
	3	0.0338	600 000	38.0°	6.77	6.77	—
Brassidinsäure- anhydrid . . .	1	0.0658	fällt aus wegen zu geringer Löslichkeit				—
	2	0.0658	650 000	32.0°	6.25	6.25	—
	3	0.0658	500 000	38.0°	8.12	8.12	—

<sup>10)</sup> Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 5. Aufl., S. 97 [1918].

### Zusammenfassung der Leitfähigkeitsmessungen.

Erucasäure und deren Anhydrid zeigen keine Unterschiede in der Leitfähigkeit, jedoch wurde für Brassidinsäure-anhydrid eine etwas höhere Leitfähigkeit als für Brassidinsäure gefunden. Die Unterschiede gehen nur bis zum 5. Teil einer Größenordnung. Brassidinsäure und ihr Anhydrid zeigen aber in Acetonlösung eine merklich höhere Leitfähigkeit als Erucasäure und Erucasäure-anhydrid, und zwar gingen die Unterschiede bis zum 3. Teil einer Größenordnung. Da die höhere Leitfähigkeit der Brassidinsäure und ihres Anhydrids nicht von anorganischen oder organischen Verunreinigungen herrührt, muß sie im Zusammenhang mit ihrem der Erucasäure und ihrem Anhydrid stereoisomeren chemischen Aufbau stehen. Analoge Leitfähigkeitsunterschiede zwischen Stereoisomeren sind bereits von W. Ostwald<sup>11)</sup> bei Croton- und Isocrotonsäure, bzw. Tiglin- und Angelicasäure festgestellt werden, wie die folgenden Dissoziationskonstanten zeigen:

H.C.CO <sub>2</sub> H	H.C.CO <sub>2</sub> H	H <sub>3</sub> C.C.CO <sub>2</sub> H	H <sub>3</sub> C.C.CO <sub>2</sub> H
H.C.CH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C.C.H	H.C.CH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C.C.H
Crotonsäure	Isocrotonsäure	Tiglinsäure	Angelicasäure
0.00204	0.00360	0.000957	0.00501

Hier nach dürfte stereochemisch die Erucasäure der Croton- und Tiglinsäure, die besser leitende Brassidinsäure der Isocroton- und Angelicasäure entsprechen, während allerdings den Schmelzpunkten nach die niedriger schmelzende Erucasäure der Isocroton- und Angelicasäure, die höher schmelzende Brassidinsäure der Croton- und Tiglinsäure entsprechen würde.

### III. Die Stereoisomerie der Eruca- und Brassidinsäure.

Die Stereoisomerie zwischen Erucasäure und Brassidinsäure wurde bisher aus den Arbeiten von Hausknecht<sup>12)</sup>, v. Großmann<sup>13)</sup>, Fileti und Ponzio<sup>14)</sup>, Urwanzoff<sup>15)</sup>, Baruch<sup>16)</sup>, Jegorow<sup>17)</sup> und Jonkowsky<sup>18)</sup> abgeleitet. Bei den meisten dieser Arbeiten wurde Salpetersäure oder Permanganat in alkalischer Lösung zum oxydativen Abbau verwendet, es war also, worauf schon Baruch hinwies, keine Gewähr für das Nichteintreten einer Verschiebung der Doppelbindung gegeben. Nur Jegorow behandelte die Erucasäure mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und spaltete das entstehende Additionsprodukt, ein Verfahren, bei dem eine Verschiebung der Doppelbindung auch nicht ausgeschlossen erscheint.

Um in der Frage der Isomerie endgültig Klarheit zu schaffen, wurde das bewährte Ozonisierungs-Verfahren von C. Harries auf Eruca- und Brassidinsäure angewendet<sup>19)</sup>. Die bisher erzielten Ergebnisse decken sich mit den oben angeführten Arbeiten insofern, als aus Eruca- und Brassidinsäure identische Spaltprodukte, nämlich Nonylaldehyd und der Halbaldehyd der Brassylsäure erhalten wurden. Die Ozonide

<sup>11)</sup> Ph. Ch. 3, 241 [1889]. <sup>12)</sup> A. 143 [1867]. <sup>13)</sup> B. 26, 639 [1893].

<sup>14)</sup> J. pr. [2] 48, 323 [1893]. <sup>15)</sup> J. pr. [2] 39, 334 [1889]. <sup>16)</sup> B. 26, 1867 [1893].

<sup>17)</sup> J. pr. [2] 86, 539 [1912]. <sup>18)</sup> J. pr. [2] 50, 68 [1894].

<sup>19)</sup> Von einer nicht publizierten Dissertation von C. Thieme (Kiel 1906), welche den gleichen Gegenstand wie unsere Arbeit behandelt und unter Leitung von C. Harries ausgeführt wurde, erhielten wir erst nach Abschluß unserer eigenen Arbeiten durch eine Monographie von W. Fahrion (Ergänzungsband zu Mustapratts Chemie) Kenntnis. Thiemes Endresultate stimmen zwar im wesentlichen mit den unseren überein, indessen ist der Nachweis der charakteristischen intermediären Spaltungsprodukte der Ozonide, die sich schnell verändern, bei Thieme nicht erbracht. Daher erschien die Veröffentlichung unserer ausführlicheren Ergebnisse erwünscht.

der beiden Säuren wurden in der üblichen Weise dargestellt; sie lieferten in den beiden Fällen die obengenannten Spaltprodukte, von denen bisher der Nonylaldehyd durch seinen Sdp.<sub>12</sub> 80—82°, sein bei 83—84° schmelzendes Semicarbazon und sein Oxydationsprodukt Pelargonsäure, der Halbaldehyd der Brassylsäure durch sein Reduktionsvermögen gegenüber Silbernitrat, sein Ester-acetal und sein Oxydationsprodukt Brassylsäure (Schmp. 112°) charakterisiert wurden. Der Misch-Schmelzpunkt der sowohl aus Erucasäure als auch aus Brassidinsäure bei der Ozonisation erhaltenen Brassylsäure ergab keine Depression. (Fileti und Ponzio geben für Brassylsäure Schmp. 114°, v. Großmann Schmp. 112° an.)

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Aufspaltung der Erucasäure durch Ozonisation.

In eine Lösung von 5.0 g Erucasäure »Kahlbaum«, Schmp. 33.5°, in 35 ccm Chloroform wurde 5 Stdn. Sauerstoff mit etwa 5% Ozon-Gehalt eingeleitet. Die Chloroformlösung zeigte sich hierauf ozon-gesättigt (Bromlösung wird nicht entfärbt) und wurde im Vakuum auf dem Wasserbade bei 25° vom Chloroform befreit. Der Rückstand, ein glasklares, dickes Öl, das schwachen Aldehyd-Geruch zeigt, wurde mit 50 g Eiswasser versetzt und langsam bis zum Sieden des Wassers erhitzt; nach 5 Min. Kochen war das schwere, unten liegende Öl vollständig verschwunden, und oben schwamm eine leicht flüssige Ölschicht. Die wässrige Lösung wurde 10 Min. lang mit Wasserdampf destilliert.

Das wässrige Destillat der Wasserdampf-Destillation zeigte starken Aldehyd-Geruch. Es wurden 50 ccm 5-proz. Sodalösung zum Destillat zugegeben, um die aus dem Aldehyd spontan gebildete Pelargonsäure zu neutralisieren, und im ganzen 6-mal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden gewaschen, getrocknet, und in gewogenem Kölbenchen wurde der Äther abdestilliert. Rückstand 1.2 g dünnflüssiges, gelbliches Öl von starkem angenehmen Geruch, das ammoniakalische Silberlösung in der Wärme stark reduziert.

Destillation des Öles im Vakuum. I. Destillat: Sdp.<sub>12</sub> 80—83<sup>20</sup>). Farblos, dünnflüssig, stark riechend, 0.5 g,  $d_{17.5}^{20} = 0.839$ , Refraktion  $n_D^{17.5} = 1.4276$  (Nonylaldehyd). — II. Destillat: Sdp. 115—130°, 0.2 g, Fettsäure-Geruch, erstarrt teilweise krystallinisch, hauptsächlich Pelargonsäure. — Der gelbe Kolbenrückstand erstarrt beim Abkühlen.

Oxydation des Aldehyds zur Pelargonsäure: Fraktion I (Nonylaldehyd) wurde mit feuchtem Silberoxyd 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Der Aldehyd-Geruch ist dann verschwunden. Es wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert, der Äther getrocknet und abdestilliert. Der ölige Rückstand erstarrt in Eis und schmilzt dann bei +11° (reine Pelargonsäure, Schmp. 12°). Das lichtbeständige Silbersalz wurde analysiert:

0.2538 g Sbst.: 0.1026 g Ag.

$C_9H_{17}O_2Ag$ . Ber. Ag 40.70. Gef. Ag 40.42.

Der wässrige Rückstand der Wasserdampf-Destillation ist mit einer Ölschicht bedeckt, die beim Erkalten erstarrt (3.0 g). Das Rohprodukt, das ammoniakalische Silberlösung nicht reduziert, zeigt nach 2-maligem Umkristallisieren aus Normal-Benzin den Schmp. 105—106.5°, nach erneutem 2-maligem Umkristallisieren aus 50-proz. Alkohol den Schmp. 108—111° (unkorr.).

<sup>20</sup>) H. Walbaum und K. Stephan, B. 33, 2302 [1900], geben für Nonylaldehyd Sdp.<sub>12</sub> 80—82°,  $d_{15}^{20} = 0.8277$  und  $n_D^{16} = 1.4245$  an.

0.1580 g Sbst.: 0.3711 g CO<sub>2</sub>, 0.1414 g H<sub>2</sub>O.

Brassylsäure, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 63.93, H 10.02. Gef. C 64.06, H 9.91.

## 2. Aufspaltung der Brassidinsäure.

5.0 g Brassidinsäure, Schmp. 61°, aus Erucasäure »Kahlbaum« durch Einwirkung von salpetriger Säure dargestellt, wurden in 40 ccm Chloroform gelöst und 3 Stdn. ozonisierter Sauerstoff (etwa 5-proz.) eingeleitet. Die Lösung entfärbte dann Brom-Eisessig nicht mehr. Das Chloroform wurde im Vakuum bei 25° entfernt und das zurückbleibende dicke Öl genau nach der Methode von Harries und Türk<sup>21)</sup> aufgearbeitet: Das Öl wurde mit 30 ccm kaltem Wasser versetzt und langsam zum Sieden erhitzt. Es wurde noch 5 Min. gekocht; das Öl schwamm dann an der Oberfläche. Nach Abkühlen wurde die Lösung mit je 75 ccm Äther 2-mal ausgeäthert. Der wäßrige Rückstand zeigte eine starke Wasserstoffperoxyd-Reaktion (Bildung von Überchroinsäure). Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit einer Lösung von 8 g Natriumbicarbonat in 80 ccm Wasser 5 Min. stark geschüttelt; es wurden 30 ccm 50-proz. Alkohol zugefügt und erneut 5 Min. geschüttelt. Die ätherische Lösung wurde noch 4-mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Rückstand 2.9 g halbfest, wurde im Vakuum destilliert.

Faktionen: I. 1.2 g, 80—85° (13 mm), gelblich, zum größten Teil erstarrt. — II. 0.6 g, 125—150°, wasserklar, im wesentlichen reine Pelargonsäure, erstarrte in Eis und schmolz dann bei etwa 10°.

Analyse des Silbersalzes. 0.1956 g Sbst.: 0.0804 g Ag.

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Ag. Ber. Ag 40.70. Gef. Ag 41.1.

## Esteracetal des Halbaldehyds der Brassylsäure.

Der Rückstand der Vakuumdestillation färbte sich von 150° an dunkel, weshalb die Destillation hier abgebrochen wurde. Der Rückstand war bei Zimmertemperatur fest und reduzierte ammoniakalische Silberlösung stark; er wurde mit 25 ccm absol. Alkohol und 0.5 g konz. Schwefelsäure 3 Tage stehen gelassen, worauf 100 ccm Wasser zugegeben wurden und die wäßrige Lösung 2-mal ausgeäthert wurde. Die Ätherauszüge werden getrocknet und der Äther abdestilliert. Rückstand, 1.8 g gelbliches Öl, wurde im Vakuum fraktioniert.

Fraktion I: 0.5 g leichtbewegliches, angenehm riechendes Öl, Sdp.<sub>12</sub> 175—180°.

Fraktion II: 0.7 g gelbliches Öl, Sdp. 182—210°, vermutlich der Äthylester der Brassylsäure, wurde nicht näher untersucht.

Analyse von Fraktion I: 0.1739 g Sbst.: 0.4418 g CO<sub>2</sub>, 0.1815 g H<sub>2</sub>O.

Esteracetal des Halbaldehyds der Brassylsäure, C<sub>13</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>.

Ber. C 69.10, H 11.53. Gef. C 69.18, H 11.68.

## Peroxyd des Halbaldehyds der Brassylsäure.

Aus Fraktion I der Nonylaldehyd-Fraktion (siehe oben) wurden beim Verreiben mit 20 ccm Petroläther Krystalle erhalten, die bei 98—100° unter Zersetzung schmelzen und aus Jodkalium-Lösung beim Erwärmen Jod frei machen, also die Eigenschaften eines Peroxyds zeigen. Nach der Analyse lag hier das Peroxyd des Halbaldehyds der Brassylsäure, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, vor, das anscheinend mit den Dämpfen des Nonylaldehyds bei der Destillation mitgerissen wurde. Harries und Türk<sup>22)</sup> erhielten bei der Ozonisation der Ölsäure in der Nonylaldehydfaktion ein Produkt vom Schmp. 73°, das

<sup>21)</sup> B. 39, 3732 [1906].

<sup>22)</sup> I. c.

sie für das wahrscheinliche Peroxyd des Nonylaldehyds ansprachen. Dieses Peroxyd wurde bis jetzt von uns nicht beobachtet.

0.1240 g Sbst.: 0.2900 g CO<sub>2</sub>, 0.1144 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 63.93, H 10.02. Gef. C 63.96, H 10.32.

Aus dem nach der Entfernung des Petroläthers zurückbleibenden Öl wird in Eisessig das Semicarbazone dargestellt, das nach Umkristallisieren aus verd. Alkohol den bereits von Thiemann<sup>23)</sup> für das Semicarbazone des Nonylaldehyds angegebenen Schmp. 83—84° zeigt.

#### Nachweis der Brassylsäure.

Die Natriumbicarbonat-Ausschüttelung der Ätherauszüge wurde mit Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert, der Äther getrocknet und abdestilliert. Rückstand 1.2 g, gelblich erstarrend. Nach Umkristallisieren aus 20-proz. Alkohol erhalten: 0.3 g vom Schmp. 94—96°, silberglänzende Blättchen, die ammoniakalische Silberlösung stark reduzieren. Nach 24-stdg. Stehen unter Luftzutritt erhöhte sich der Schmp. auf 106—108°, während das Reduktionsvermögen fast völlig verschwunden war. Die Hauptmenge des Rohproduktes, die beim Umkristallisieren nicht in Lösung gegangen und auf dem Filter geblieben war, wurde in 75 ccm 50-proz. Alkohol in der Wärme gelöst. Beim Erkalten 0.5 g schneeweisse Blättchen, Schmp. 109—11° (unkorr.).

Titration: 0.1174 g Sbst. verbr. 9.51 ccm  $\text{N}/10\text{-Na OH}$ .

Brassylsäure, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Ber. M 244. Gef. M 247.

Der Misch-Schmelzpunkt dieser Säure mit der aus Erucasäure erhaltenen Säure vom Schmp. 108—111° ergab keine Depression.

Die vorstehenden Arbeiten wurden durch Beihilfen seitens der Wissenschaftlichen Zentrale für Öl- und Fett-Forschung unterstützt, welcher wir hierfür zu besonderem Dank verpflichtet sind.

---

#### 340. Reinhard Seka: Zur Kenntnis substituierter Indol-Derivate (I. Mitteilung).

[Aus d. II. Chem. Universitäts-Laborat. in Wien.]

(Eingegangen am 31. Juli 1923.)

Da die Aldehyde und Ketone der Indol-Reihe mit Ausnahme der einfachsten Vertreter synthetisch bis jetzt weniger erforscht sind, aber wegen der Bedeutung des Indol-Ringsystems vielleicht einer intensiveren Bearbeitung wert zu sein schienen, wurde nach Wegen gesucht, die zu diesen Körperklassen führen. Besonders geeignet schien die Übertragung der von H. Fischer<sup>1)</sup> und seinen Schülern in der Pyrrol-Reihe bereits erprobten Gattermannschen Aldehyd- und Höschschen Keton-Synthese<sup>2)</sup> auf das ähnlich konfigurierte Indol-Ringsystem.

Die im Folgenden dargelegten Versuchsergebnisse bestätigen diese Vermutung, soweit es sich um das Methylketol (I) (2-Methyl-indol) handelt<sup>3)</sup>.

<sup>23)</sup> A. 343, 354 [1905].

<sup>1)</sup> B. 55, 1942, 2390 [1922], 56, 1194 [1923]; H. 128, 240 [1923].

<sup>2)</sup> B. 48, 1122 [1915], 50, 462 [1917].

<sup>3)</sup> Versuche, diese Synthesen auf andere Indol-Derivate, besonders Skatol, die Oxyderivate, sowie den Stammkohlenwasserstoff zu übertragen, sind im Gange.