

**343. F. Krafft und B. Stauffer: Ueber die Nitrile,
 $C_n H_{2n+1} \cdot CN$, der höheren Fettsäuren.**

(Eingegangen am 11. Juli.)

Die bisher noch unbekanntenen Nitrile der höheren Fettsäuren stehen in ihren physikalischen Eigenschaften den Kohlenwasserstoffen kaum nach und übertreffen diese voraussichtlich durch eine weit grössere Gefügigkeit gegenüber verschiedenartigen Reagentien, so dass sie von einiger Bedeutung für die Kenntniss der hochmolekularen Fettkörper sein dürften. Ein Verfahren zur bequemen und ausgiebigen Erlangung solcher Substanzen wurde im hiesigen Laboratorium schon früher an der Undecylensäure und ihren Derivaten erprobt, und wie zu erwarten stand, führen dieselben Operationen in sehr glattem Reaktionsverlauf auch von den höheren Gliedern der Ameisensäurereihe durch deren Amide hindurch zu den Nitrilen. Diese Mittheilung beschränkt sich auf Darstellung und Beschreibung des Lauronitrils, $C_{12} H_{23} N$; Myristonitrils, $C_{14} H_{27} N$; Palmitonitrils, $C_{16} H_{31} N$ und Stearonitrils, $C_{18} H_{35} N$.

Zur Gewinnung der Amide hochmolekularer Carbonsäuren ist die von Liebig und Wochler in ihrer so oft genannten Untersuchung über Benzoylverbindungen zur Darstellung des Benzamids verwertete Reaktion weitaus die empfehlenswertheste. Sie gestattet, wenn man richtig operirt, mit fast quantitativem Ergebniss beliebige Säuremengen rasch und in offenen Gefässen in's entsprechende Amid umzuwandeln. Bringt man die flüssige oder zerriebene, freie Säure mit Phosphor-pentachlorid im molekularen Verhältniss zusammen, so erfolgt meistens schon bei gewöhnlicher Temperatur die Einwirkung, welche durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt und vollendet werden kann. Das so entstandene farblose, ölige Gemisch zersetzt man ohne weiteres unter mässiger Abkühlung vermittelst überschüssiger, starker, wässriger Ammoniakflüssigkeit, welche, während das Oel behufs guten Zerstäubens der Tropfen aus einiger Höhe zufliesst, durch Umrühren in lebhafte Bewegung versetzt wird. Das unlösliche Amid schlägt sich sofort nieder, wird nach dem Verdünnen abfiltrirt, ausgewaschen, ausgepresst und getrocknet (durch längeres Verweilen im Exsiccator oder kurzes Erwärmen im Wasserbade unter 10—15 mm). Mehr als 2—3^o differirte der Schmelzpunkt solcher rohen Amide von den gereinigten in keinem Falle: für die eben vorliegende Arbeit ist diese geringfügige Depression übrigens schon darum ohne jeglichen Belang gewesen, weil sie gerade von den ins Auge gefassten Nitrilen herrührte. Das spurenweise Auftreten dieser letzteren kann kaum befremden, sobald man sich der Gegenwart eines so eminent wasser-entziehenden Körpers wie Phosphoroxychlorid bei der Einwirkung

des Ammoniaks auf das Säurechlorid erinnert. Wahrscheinlich ist also diese Nitrilbildung durch geeignete Kühlung oder theilweises Abdestilliren des Oxychlorids leicht zu vermeiden. Für den Augenblick erschien sie interessant als Garantie gegen eine grössere Gefahr, nämlich die sehr unliebsame Rückbildung von Fettsäuren neben Amid, welche bei anderen Amidodarstellungen für feinere Untersuchungen recht störend ist. Einmalige Krystallisation aus Weingeist oder Alkohol reinigt die auf obigem Wege erhaltenen Amide vollständig. Deren mehrseitiges Studium bildet einen naturgemässen Theil desjenigen der höheren Fettsäuren überhaupt: vorläufig werden nur, als besonders brauchbar, einige der aus ihnen bereits gewonnenen Nitrile herausgegriffen.

Aus Laurinsäure erhielt man in der geschilderten Weise 96 bis 98 pCt. der theoretischen Menge des Amids (eine Ziffer, welche auch für die Homologen bis zum Stearamid gilt, reines Ausgangsmaterial, wie es nach früher beschriebenen Methoden leicht zu haben ist, vorausgesetzt). Das Lauramid hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{25}NO$ und schmilzt bei 102° . Das halbe Gewicht Phosphorsäureanhydrid genügt reichlich, um demselben die Elemente des Wassers zu entziehen und es glatt in's Nitril umzuwandeln. Mit Rücksicht auf die hygroskopischen Eigenschaften des Anhydrids an der Luft, ferner auf seine nicht vollkommene Mischung bei der Reaktion mag man vom P_2O_5 bei Entwässerung insbesondere kleiner Amidmengen einen mässigen Ueberschuss abwägen, muss jedoch ein allzu viel, weil verlustbringend, vermeiden. Man erwärmt das Gemenge zweckmässig in Retorten aus strengflüssigem, der Phosphorsäure hinlänglich widerstehendem Glase, nachdem man von vornherein auf 10—15 mm evacuirt hat, und destillirt schliesslich das gebildete Nitril aus der anfangs stark schäumenden Mischung in die Vorlage ab.

Man erhält dergestalt sofort reines Lauronitril, $C_{12}H_{23}N$, als ein noch leicht bewegliches, wasserhelles Oel von wenig Geschmack und höchst charakteristischem Geruch (wie ihn beispielsweise auch die gelegentlich zu beschreibenden Nitrile der Undecylensäure und Undecolsäure besitzen). In einer Kältemischung erstarrt Lauronitril sofort zu einer grosskrystallinischen, harten Masse, welche bei $+4^{\circ}$ wieder schmilzt. Es kocht unter einem Druck von 100 mm bei 198° völlig constant und unzersetzt. Das spezifische Gewicht des flüssigen Lauronitrils, bezogen auf Wasser von 4° , beträgt beim Schmelzpunkt $d_4 = 0.8350$; bei 15° ist $d_{15} = 0.8273$, bei 98.9° ist $d_{98.9} = 0.7675$. Die Formel $C_{12}H_{23}N$ wurde durch eine Elementaranalyse festgestellt, die zu 79.37 pCt. Kohlenstoff, 13.06 pCt. Wasserstoff und 7.55 pCt. Stickstoff führte, während die Rechnung 79.56 pCt. Kohlenstoff, 12.71 pCt. Wasserstoff und 7.73 pCt. Stickstoff verlangt. (Der Stickstoff wurde

in Salmiak übergeführt und die Menge des letzteren mit Zehntelnormalsilber gemessen.)

Das Anid der Myristinsäure hat man schon einmal aus Myristin durch Erwärmen mit Ammoniak erhalten (vom Schmelzp. 102°); zur Darstellung grösserer Mengen eignet sich vorzüglich der oben angegebene Weg durch's Chlorid der leicht erhältlichen Säure hindurch. Wasserfreie Phosphorsäure entzieht dem bei $104-105^{\circ}$ schmelzenden Myristamid, $C_{14}H_{29}NO$, beim Erhitzen leicht Wasser, und nach dem Abdestilliren des flüchtigen Produktes unter vermindertem Druck hat man wieder ein völlig reines Homologon der Blausäure, das Myristonitril, $C_{14}H_{27}N$, vor sich. Ein solches Präparat enthielt 80.24 pCt. Kohlenstoff, 13.3 pCt. Wasserstoff und 6.59 pCt. Stickstoff, während die angegebene Formel 80.38 pCt. Kohlenstoff, 12.92 pCt. Wasserstoff und 6.7 pCt. Stickstoff verlangt. Das Myristonitril schmilzt bei 19° und siedet unter einem Druck von 100 mm bei 226.5° . Entsprechend dem abnehmenden Stickstoffgehalt ist das spezifische Gewicht der eben geschmolzenen Flüssigkeit ein geringeres, als dasjenige des Lauronitrils; beobachtet wurde $d_{19} = 0.8281$; $d_{25} = 0.8241$; $d_{99} = 0.7724$.

Ebenso leicht zugänglich wie die beiden genannten Nitrile und darum in gleicher Weise zu einlässlichem Studium einladend, ist der aus Palmitamid, $C_{16}H_{33}NO$, vom Schmelzpunkte $106-107^{\circ}$ (ältere Angabe 101.5° für ein Präparat aus Palmitinäther), bei dessen Behandlung mit Phosphoresäureanhydrid entstehende Körper. Das Palmitonitril wurde ebenfalls analysirt und ergab 80.89 pCt. Kohlenstoff, 13.37 pCt. Wasserstoff und 5.5 pCt. Stickstoff, während aus $C_{16}H_{31}N$ sich 81.01 pCt. Kohlenstoff, 13.08 pCt. Wasserstoff und 5.91 pCt. Stickstoff ableiten. Für gewöhnlich ist der Körper eine grosskrystallinische, harte Masse: sechsheitige Tafeln mit diagonaler Furchung vom Schmelzpunkte 31° und unter 100 mm bei 251.5° kochend. Mit grösserem Vortheil destillirt man es unter noch geringerem Druck. Im Hinblick auf das in einer vorstehenden Mittheilung entwickelte Volumgesetz war auch hier die Bestimmung des spezifischen Gewichtes nach der Schmelzung von Interesse: $d_{31} = 0.8224$; $d_{40} = 0.8186$; $d_{98.9} = 0.7761$.

Ein schon recht anschauliches Bild der höheren Nitrile kommt zu Stande, wenn man den drei im Vorstehenden beschriebenen noch das Stearonitril, $C_{18}H_{35}N$, anreihet. Ausgangsmaterial ist reine Stearinsäure, Zwischenprodukt das nach einmaligem Umkrystallisiren bei $108.5-109^{\circ}$ schmelzende Stearamid, $C_{18}H_{37}NO$. Der früheren Schilderung des Darstellungsganges ist etwas wesentlich neues nicht beizufügen. Gefunden wurden im Rohprodukt, welches auch hier sogleich weitgehenden Anforderungen an Reinheit entspricht, 81.49 pCt. Kohlenstoff, 13.6 pCt. Wasserstoff und 5.25 pCt. Stickstoff, für

$C_{18}H_{35}N$ berechnen sich 81.51 pCt. Kohlenstoff, 13.21 pCt. Wasserstoff und 5.28 pCt. Stickstoff. Schmelzpunkt und Siedepunkt liegen für Stearonitril ein entsprechendes höher, als bei den tieferen Homologen: ersterer bei 41° , und der letztere unter 100 mm bei 274.5° (Quecksilber im Dampf). Das spezifische Gewicht des geschmolzenen Stearinnitrils war $d_{41} = 0.8178$; $d_{45} = 0.8149$; $d_{99.2} = 0.7790$. Aus Weingeist krystallisiren die höheren Nitrile leicht und gut; überhaupt verleihen die scharf ausgeprägten und schönen Eigenschaften aller Präparate dem Arbeiten auf dem Gebiet der hochmolekularen Fettkörper einen ganz besonderen Reiz, der bei den niederen Homologen, die meistens flüssig und flüchtig, dabei häufig hygroskopisch oder leicht zersetzlich sind, nicht vorhanden ist.

Das eingehende Studium der beschriebenen Nitrile, $C_nH_{2n+1}.CN$, wird ausgeführt und dabei neben anderen auch die Frage in Betracht gezogen, in wie weit dieselben geeignet sind, die noch fehlenden und aus eigenthümlichen Gründen nicht leicht zugänglichen Chloride, $C_nH_{2n+1}.Cl$, für Gewinnung verschiedener Derivate zu ersetzen. — Ueberhaupt ist die Bearbeitung der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure von einem Abschluss noch weit entfernt, so wesentlich deren Kenntniss auch durch die vorliegenden, neuen Untersuchungen gefördert scheinen mag.

Basel, Universitätslaboratorium, Juni 1882.

344. E. Baumann: Zur Kenntniss der Phenylmercaptursäure, des Cystins und des Serins.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Institutes in Berlin.]
(Eingegangen am 15. Juli; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

J. Mauthner¹⁾ theilte vor Kurzem mit, dass das Cystin in salzsaurer Lösung starke Linksdrehung zeigt; fast gleichzeitig hat auch Kütz²⁾ diese Eigenschaft des Cystins beobachtet und dessen spezifisches Drehungsvermögen = -142° gefunden. Wie Kütz bemerkt, war es auf Grund dieser Beobachtungen von Interesse, die optische Wirksamkeit der Bromphenylmercaptursäure und der von ihr abgeleiteten Verbindungen, welche Preusse und ich als Cystinderivate beschrieben haben, zu untersuchen.

¹⁾ Sitzungsber. d. Akademie d. Wissensch, Wien, K. Bd. 85, 2. Abtheil., 20. April 1882.

²⁾ Diese Berichte XV, 1401.