

hieraus auf eine verschiedene Constitution zweier solcher Amine schliessen wird, so wenig wird man, glaube ich, den weitgehenden Schlussfolgerungen beipflichten, die Claus und Trainer aus dem verschiedenen Verhalten des α - und β -Naphthols hinsichtlich der Constitution dieser Phenole und der Structur des Naphthalins selbst ableiten.

696. C. L. Reimer und W. Will: Ueber einige Derivate der Erucasäure und Brassidinsäure.

(Vorgetragen von W. Will in der Sitzung vom 13. December 1886.)

Die merkwürdige Eigenschaft der Oelsäure und verschiedener homologer Säuren, durch salpetrige Säure in isomere Verbindungen übergeführt zu werden, ist bereits sehr lange bekannt, trotzdem ist das Wesen dieser Reaction ebenso wie die Constitution der isomeren Säuren noch vollkommen räthselhaft. Die bisherigen Untersuchungen über die Hypogäasäure, Oelsäure und Erucasäure und ihre Isomeren haben sich im Allgemeinen auf die Darstellung von Derivaten beschränkt, welche durch Addition oder Substitution in dem Kohlenwasserstoffradical der Säuren entstehen. Es schien uns deshalb von Interesse, auch solche Abkömmlinge zu untersuchen, welche durch Substitution in der Carboxylgruppe erhalten werden. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, haben wir zunächst einige Derivate der Erucasäure und Brassidinsäure dargestellt, weil diese Säuren meist gut krystallisirende Verbindungen liefern und mit Leichtigkeit in beliebiger Menge und vollkommener Reinheit gewonnen werden können.

Darstellung der Erucasäure.

Die Erucasäure ist bisher im Senföl, Rüböl und Traubenkernöl aufgefunden worden. Zu ihrer Trennung von beigemengten flüssigen Säuren hat man meist die betreffenden Oele mit Bleiglätte verseift, die Bleiseife mit Aether ausgezogen und aus dem Rückstande die Erucasäure durch Salzsäure abgeschieden. Dies Verfahren ist bei grösseren Mengen sehr unbequem und liefert auch häufig kein besonders reines Product, wir haben deshalb die folgende, sehr einfache Methode angewendet. Rüböl wird mit alkoholischem Kali verseift, aus der Lösung werden, nachdem der Alkohol grösstentheils verjagt ist, die Fettsäuren durch Schwefelsäure abgeschieden und mittelst eines Scheidetrichters von der wässrigen Flüssigkeit getrennt. Man löst

dieselben nun in der dreifachen Menge Alkohol von 95 pCt. und kühlt die Lösung auf 0° ab. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Erucasäure in schönen Krystallen ab, man presst dieselben zwischen Leinwand scharf ab, löst nochmals in Alkohol und lässt bei 0° krystallisiren. Die so gereinigte Erucasäure schmilzt bei 34° C. Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{22}H_{42}O_2$	Gefunden
C	78.10	78.43 pCt.
H	12.43	12.56 »

Darstellung der Brassidinsäure.

Nach der Vorschrift von Haussknecht soll man die Erucasäure mit verdünnter Salpetersäure so lange erhitzen, bis Gasentwicklung stattfindet, und dann rasch abkühlen, worauf die Umwandlung in Brassidinsäure vollendet ist. Da hierbei immer ein Theil der Erucasäure in Oxydationsproducte übergeht, so haben wir es zweckmässiger gefunden, dieselbe mit verdünnter Salpetersäure nur bis zum Schmelzen zu erhitzen und dann etwas Natriumnitrit einzutragen. Auf diese Weise kann man beliebig grosse Mengen von Erucasäure in wenigen Minuten in Brassidinsäure verwandeln. Den Schmelzpunkt der letzteren haben wir übereinstimmend mit früheren Angaben bei 60° gefunden.

Zur Darstellung von Brassidinsäure bedarf man übrigens keiner reinen Erucasäure, sondern kann das aus dem Rüböl abgeschiedene Fettsäuregemisch direct mit Salpetersäure und Natriumnitrit behandeln. Da die Brassidinsäure in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur ungemein schwerlöslich ist, so lässt sie sich aus dem Reactionsproduct durch zweimalige Krystallisation aus Alkohol leicht rein erhalten. Brassidinsäure sowohl wie Erucasäure lassen sich unter nur theilweiser Zersetzung destilliren.

Die Analyse der Brassidinsäure ergab:

	Ber. für $C_{22}H_{42}O_2$	Gefunden	
C	78.10	78.13	78.50 pCt.
H	12.43	12.37	12.49 »

Glyceride.

Glycerinäther der Erucasäure und Brassidinsäure waren bisher nicht bekannt. Wir haben versucht, das im Rüböl enthaltene Erucasäureglycerid durch Krystallisation in der Kälte abzuscheiden, konnten aber bisher kein reines Product auf diesem Wege gewinnen. Dagegen haben wir die entsprechende Brassidinsäureverbindung isolirt.

Tri-Brassidin.

100 Theile Rüböl wurden mit 5 Theilen Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. gemischt und 1 Theil Natriumnitrit allmählich zu-

gesetzt. Die Mischung wurde unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen, nach welcher Zeit das Oel krystallinisch erstarrt war. Nachdem die Masse durch Waschen mit heissem Wasser von Salpetersäure befreit war, wurde sie in Aether gelöst und unter 0° abgekühlt. Hierbei schieden sich kleine Kryställchen in reichlicher Menge ab, welche von der Mutterlauge durch Abpressen befreit und durch wiederholtes Auflösen in Aether und Ausfällen mit Alkohol gereinigt wurden. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 47°, erhitzt man aber die Verbindung über ihren Schmelzpunkt und lässt erkalten, so schmilzt sie bei nochmaligem Erhitzen bereits bei 36°. In diesem Verhalten gleicht sie also den Triglyceriden der Palmitinsäure, Stearinsäure und Myristinsäure. Die Analysen der Substanz lieferten der Formel des Tribassidins entsprechende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	78.71	78.35 pCt.
H	12.16	12.34 »

Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird das Tribassidin leicht verseift. Die daraus abgeschiedene Säure schmolz bei 60° und verhielt sich wie Brassidinsäure. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{72}H_{12}O_2$	Gefunden
C	78.10	78.30 pCt.
H	12.43	12.32 »

Das Tribassidin ist ein glanzloses, krystallinisches Pulver, es ist in Alkohol fast unlöslich, leicht löslich in Aether und Chloroform. In heissem Amylalkohol löst es sich ebenfalls, scheidet sich aber in gelatinöser Form wieder aus.

Di-Erucin.

Wie schon erwähnt, gelang es uns nicht, aus frischem Rüböl das normale Glycerid der Erucasäure zu isoliren. Ein basisches Glycerid derselben haben wir indessen aufgefunden. In Fässern mit Rüböl, die sehr lange ruhig gestanden haben, findet sich öfters am Boden eine gelblichweisse, talgartige Masse, welche von den Oelfabrikanten »Stearin« genannt wird.

Wir hatten Gelegenheit, mehrere Kilo von dieser Masse zu erhalten. Die Untersuchung derselben ergab, dass sie zum grösseren Theil aus einem prachtvoll krystallisirenden, bei 47° C. schmelzenden Fett bestand. Zur Reindarstellung des letzteren löst man die Masse in möglichst wenig Aether, filtrirt und versetzt die Lösung mit Alkohol, worauf sich allmählich farblose Krystalle abscheiden. Durch nochmalige Behandlung mit Aether und Alkohol erhält man dieselben völlig rein. Da dieses Fett beim Verseifen vollkommen reine Erucasäure lieferte, glaubten wir anfangs das Trierucin in Händen zu haben,

die damit angestellten Analysen ergaben aber unzweifelhaft, dass die nicht der Fall war:

	Gefunden			Berechnet auf Tri-Erucin
	I.	II.	III.	
C	76.79	77.04	77.03	78.71 pCt.
H	12.49	12.33	12.23	12.16 >

Um festzustellen, ob das Fett überhaupt ein Glycerinäther sei, wurden 10 g desselben mit 6 g Barythydrat kurze Zeit erhitzt, darauf durch Zusatz von Alkohol die Verseifung vervollständigt, der Alkohol verjagt und die Barytseife mit Wasser ausgekocht.

Die Lösung wurde mit Schwefelsäure übersättigt, mit kohlen-saurem Baryt digerirt, filtrirt und eingedampft. Es hinterblieb eine syrupartige, süßschmeckende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat Acroleingeruch entwickelte und bei der Oxydation mit Permanganat in kalter alkalischer Lösung Oxalsäure lieferte. Dieselbe war also ohne Zweifel Glycerin. Hiernach blieb nur die Annahme übrig, dass das Fett kein normales, sondern ein basisches Glycerid sei. Verbindungen des Glycerins mit 1 oder 2 Molekülen einer Fett-säure sind bisher in der Natur nicht aufgefunden, dagegen von Berthelot künstlich dargestellt worden. Das oben beschriebene Fett bildet den ersten Fall des natürlichen Vorkommens solcher Glyceride. Die Analysen desselben stimmen befriedigend auf einen zweisäurigen Erucasäureäther des Glycerins (Di-Erucin). Die Formel $C_3H_5(OH)(C_{22}H_{41}O_2)_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	77.04	77.03	77.04	76.79	76.52 pCt.
H	12.02	12.23	12.33	12.49	12.25 >

Zur Bestätigung dieser Formel haben wir die Menge der Erucasäure, welche beim Verseifen des Di-Erucins entsteht, nach der Hehner'schen Methode bestimmt. Gefunden wurden 91.56 pCt. Erucasäure, während sich für Di-Erucin 92.35, für Tri-Erucin 96.39 pCt. berechnen.

Das Di-Erucin bildet seidenglänzende Krystalle, ist leicht löslich in Aether und Ligroin, fast unlöslich in kaltem, dagegen ziemlich löslich in kochendem Alkohol. Die daraus dargestellte Erucasäure schmilzt bei 34°; sie wurde analysirt und ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	78.04	78.10 pCt.
H	12.61	12.43 >

Ob das Di-Erucin bereits im frischen Rüböl enthalten ist oder ob es sich erst beim Lagern des Oels aus Tri-Erucin unter gleichzeitiger Entstehung freier Erucasäure bildet, haben wir bisher nicht

mit Sicherheit feststellen können. Doch hat die letztere Annahme viel Wahrscheinlichkeit.

Di-Brassidin.

Behandelt man Di-Erucin in der mehrfach beschriebenen Weise mit Salpetersäure und Natriumnitrit, so geht es in die entsprechende Brassidinsäureverbindung über. Dieses Di-Brassidin unterscheidet sich von dem Tri-Brassidin durch seine geringere Löslichkeit in Aether, aus welchem es in schwach glänzenden Krystallen anschießt, sowie durch seinen Schmelzpunkt, welcher bei 65° liegt. Es besitzt keinen doppelten Schmelzpunkt. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali liefert es Brassidinsäure. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_3H_5(OH)(C_{22}H_{41}O_2)_2$		Gefunden	
C	77.04	77.10	77.39 pCt.
H	12.02	12.21	12.22 »

Aethyläther.

Die Aethyläther der Erucasäure und Brassidinsäure werden durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säuren gewonnen. Sie scheiden sich bei diesem Verfahren als auf dem Alkohol schwimmende Oelschicht ab, können durch einen Scheidetrichter abgehoben und zweckmässiger Weise so gereinigt werden, dass man ihre ätherische Lösung mit Barytwasser ausschüttelt, um etwa noch vorhandene freie Säure zu entfernen, dann die ätherische Lösung verdunstet und den rückständigen Aether destillirt. Der

Erucasäureäthyläther $C_{22}H_{41}O_2(C_2H_5)$

bildet ein farbloses, geruchloses Oel, das bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrt, über 360° unzersetzt siedet.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	78.68	78.57 pCt.
H	12.57	12.70 »

Beim Verseifen mit alkoholischem Kali wird Erucasäure zurückgebildet. Lässt man den Aether mehrere Tage in mässiger Wärme mit Salpetersäure und etwas Kaliumnitrit stehen, so geht er über in den

Aethyläther der Brassidinsäure $C_{22}H_{41}O_2(C_2H_5)$.

Diesen gewinnt man leichter aus Brassidinsäure in der vorstehend für den Erucasäureäther angedeuteten Weise als ein farbloses Oel, das im reinen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur fest wird und dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol in prachtvollen glas-

glänzenden Blättern erhalten werden kann, welche bei 29—30° schmelzen. Er siedet über 360° unzersetzt. Die Analyse ergab

Ber. für $C_{24}H_{46}O_3$		Gefunden	
		I.	II.
C	78.68	78.55	78.81 pCt.
H	12.57	12.88	12.66 »

Es schien von Interesse die Dampfdichten der beiden Aether zu ermitteln, da für die Aufklärung der merkwürdigen Isomerien die sichere Kenntniss des Molekulargewichts im Gaszustand Anhaltspunkte liefern konnte. Es gelang indess nicht brauchbare Zahlen zu erhalten. Im Schwefeldampf erhitzt, zersetzten sich die Aether auch in einer Stickstoffatmosphäre.

Anhydride $C_{44}H_{82}O_3$.

Zunächst wurde nun die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf beide Säuren studirt. Man erhält beim Zusammenschmelzen von Phosphorpentachlorid mit Erucasäure sowohl wie mit Brassidinsäure ölige Substanzen, aus welchen weder durch Aether noch durch Benzol einheitliche Körper isolirt werden konnten. Beim Kochen mit Alkohol entstehen daraus krystallisirte Producte, welche sich als chlorhaltig erwiesen und aus welchen keine reine Substanz gewonnen werden konnte. Bessere Resultate erhält man bei Einwirkung von Phosphortrichlorid. Gleiche Moleküle Erucasäure und Phosphortrichlorid schmelzen auf dem Wasserbade unter lebhafter Salzsäureentwicklung zu einer klaren Flüssigkeit zusammen. Auf Zusatz von Alkohol zu der erkalteten ölförmigen Masse scheidet sich ein auch in grossem Ueberschuss von siedendem Alkohol nur sehr langsam lösliches Oel ab. Die Analyse und die Eigenschaften zeigen, dass dasselbe aus einem Anhydrid der Erucasäure besteht.

Ber. für $C_{44}H_{82}O_3$		Gefunden	
C	80.24	80.20	pCt.
H	12.46	12.63	»

Der Körper ist sehr leicht in Aether, Benzol und Chloroform löslich, dagegen sehr schwer löslich in Alkohol. Kocht man ihn lange mit letzterem Lösungsmittel oder auch nur kurze Zeit mit alkoholischem Kali, so wird die Erucasäure zurückgebildet. In einer Kältemischung erstarrt das Anhydrid der Erucasäure zu einer blättrigen Krystallmasse.

Brassidinsäure mit Phosphortrichlorid zusammengeschmolzen giebt ein beim Erkalten erstarrendes Oel, das aus Alkohol in glänzenden Tafeln erhalten werden kann, welche bei 28—29° schmelzen. Es gleicht in seinem Verhalten dem Anhydrid der Erucasäure, ist unlöslich in

Wasser und Alkohol, leicht löslich in Aether und Benzol. Alkoholisches Kali führt es beim Kochen rasch in das Kalisalz der Brassidinsäure über.

Amide.

Leitet man in eine ätherische Lösung der Anhydride unter guter Kühlung Ammoniakgas ein, so erstarrt in kurzer Zeit die ganze Masse zu einem Krystallbrei, der im Wesentlichen aus den Amidn der betreffenden Säure besteht.

Erucasäureamid, $C_{22}H_{41}O(NH_2)$, wird rasch rein erhalten, wenn das abgepresste Product der Einwirkung von Erucasäureanhydrid und Ammoniak mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält dann bei 84° schmelzende, farblose Nadeln, die leicht in Aether und Benzol löslich sind, schwer in Alkohol und unlöslich in Wasser.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	78.33	77.96 pCt.
H	12.7	13.71 »
N	4.14	4.50 »

In gleicher Weise ist das

Amid der Brassidinsäure, $C_{22}H_{41}ONH_2$,

erhalten worden. Es schmilzt bei 90° und zeigt im Uebrigen alle Eigenschaften des Erucasäureamids, nur im Allgemeinen eine etwas geringere Löslichkeit. Die Amide wurden auch erhalten durch Erhitzen der Aethyläther beider Säuren mit sehr concentrirtem Ammoniak auf 230° im Einschlussrohr. Doch ist es in diesem Falle nicht ganz leicht, das Product rein zu erhalten.

Anilide.

Wie die Amide, so lassen sich auch die Anilide aus den Anhydriden oder den Säuren durch Kochen mit Anilin leicht darstellen. Erucasäureanilid ist eine bei 55° schmelzende Krystallmasse, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Brassidinsäureanilid schmilzt bei 78° . Die Analyse des letzteren ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	81.15	80.80 pCt.
H	12.09	11.59 »

Es wurde versucht, die Amide durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid in die entsprechenden Nitrile überzuführen. Vollzieht man diese Operation unter gewöhnlichem Druck, so erhält man ein Oel, dessen Analyse zwar auf die Zusammensetzung eines Nitrils stimmende Zahlen liefert, das aber bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali weder Ammoniak abspaltet, noch eine Rückbildung der

Säuren erfährt. Bekanntlich sind die Nitrile der höheren Reihen sehr beständig, indessen sollen weitere Versuche, namentlich unter Anwendung der Destillation im luftverdünnten Raume, die Frage entscheiden, ob hier wirklich Nitrile vorliegen.

Durch Destillation der Kalksalze, der Erucasäure und Brassidinsäure sind weiter die Ketone beider Säuren dargestellt worden. Man erhält sie durch Anskochen des Destillats mit Alkohol. Es sind krystallinische, in Alkohol sehr schwer lösliche Substanzen, welche trotz häufigen Umkrystallisirens noch nicht ganz rein erhalten werden konnten. Vorläufig sei nur angeführt, dass beide Säuren verschiedene Ketone liefern.

Zunächst beabsichtigen wir, den Abbau der Säuren durch Behandlung der Amide mit Brom in alkalischer Lösung nach Hofmann's Methode zu versuchen.