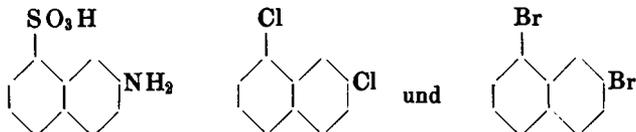


β -Naphthylamin- α -sulfosäure, das Dichlornaphtalin (Schmp. 62^o) und das Dibromnaphtalin (Schmp. 75^o) von der Constitution:



sind.

Upsala, im Februar 1889. Universitätslaboratorium.

131. Max Gröger: Ueber die Dioxystearinsäure.

(Eingegangen am 13. März.)

In einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte XVIII, 1268) beschrieb ich eine Säure, die bei der Oxydation von Talgfettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht, welcher ich die Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_6$ beilegte.

Zwei Monate später veröffentlichte A. Saytzeff (Journ. für prakt. Chem. 31, 541), dass er das Studium der Oxydationsproducte der Oelsäure schon vor mir begonnen und zu abweichenden Ergebnissen gelangt sei, über welche er dann ausführlich (Journ. für prakt. Chem. 33, 300) berichtete. Er erhielt bei der Oxydation der Oelsäure eine Dioxystearinsäure, deren Eigenschaften denen der von mir beschriebenen Säure so ähnlich sind, dass die Vermuthung ihrer Identität nahe liegt. Längere Zeit durch andere Arbeiten verhindert, habe ich erst jetzt die Untersuchung der aus Rindstalg dargestellten Säure wieder aufgenommen.

Die in Saytzeff's Abhandlung angeführten Analysen der aus Alkohol umkrystallisirten Dioxystearinsäure entsprechen viel besser der Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_6$, als der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4$; erst nach dem Waschen mit warmem Wasser, Trocknen, Ausziehen mit warmem Aether erhielt er eine Säure, die bei der Analyse auf die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4$ ziemlich gut stimmende Zahlen gab. Die von mir beschriebene Säure derselben Behandlung unterworfen und neuerdings analysirt gab:

| | I. | II. | III. | $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4$ verlangt | $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_6$ verlangt |
|---|-------|-------|-------|---|---|
| C | 68.02 | 68.14 | 68.24 | 68.35 | 67.82 |
| H | 11.38 | 11.37 | 11.30 | 11.39 | 11.30 |
| O | — | — | — | 20.25 | 20.87 |

Nochmals aus Alkohol umkrystallisirt:

| | I. | II. |
|---|-------|-------|
| C | 68.19 | 68.25 |
| H | 11.38 | 11.35 |
| O | — | — |

Zur Aufstellung der Formel $C_{26}H_{52}O_6$ hat mich hauptsächlich die genaue Uebereinstimmung zweier vollständiger Analysen des Silbersalzes von verschiedenen Darstellungen verleitet. Die von mir befolgte Darstellungsweise hat sich aber als unbrauchbar erwiesen. Versetzt man nämlich die ammoniakalische Lösung der Säure mit ammoniakalischer Silbernitratlösung und bringt durch Zutropfen verdünnter Salpetersäure das Silbersalz zur Ausfällung, so erhält man je nach dem grösseren oder geringeren Ammoniaküberschuss Niederschläge von sehr wechselndem Silbergehalte. Damals liess ich absichtlich einen geringen Ammoniaküberschuss, um die Bildung eines sauren Salzes, beziehungsweise die Abscheidung freier Säure zu verhindern; gerade dadurch aber gelangte ich zu falschen Ergebnissen, weil, wie ich jetzt nachgewiesen, mit dem Silbersalz ein schwer lösliches saures Ammoniumsalz der Säure mitfällt, dessen Menge mit dem Ammoniaküberschuss zunimmt. Ich erhielt so Niederschläge, deren Silbergehalt zwischen 11.86 bis 22.65 schwankte; alle gaben beim Erwärmen mit Kalilauge Ammoniak ab. Mit verdünnter Salpetersäure möglichst genau neutralisirt war der Silbergehalt des Niederschlages 25.13, ein geringer Salpetersäureüberschuss drückte ihn wieder herab auf 22.70. In letzterem Falle enthielt er freie Säure, die durch Alkohol ausgezogen werden konnte.

Das Silbersalz, durch Absättigen der Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit wasserfreiem Natriumcarbonat und Fällen der filtrirten Natriumsalzlösung mit überschüssigem Silbernitrat dargestellt, gab bei der Analyse:

| | I. | II. | III. | $C_{18}H_{35}AgO_4$ verlangt |
|----|-------|-------|-------|------------------------------|
| C | 50.90 | — | — | 51.06 |
| H | 8.27 | — | — | 8.27 |
| Ag | — | 25.35 | 25.47 | 25.53 |
| O | — | — | — | 15.13 |

Das Aequivalentgewicht der Säure wurde durch Titration der alkoholischen Lösung mit zehntel-normal-alkoholischer Kalilauge und Phenolphthaleïn als Indicator zu 314.9, 316.2, 315.4 gefunden, während $C_{18}H_{36}O_4$ 316 verlangt.

Der Erstarrungspunkt der Säure ist 120—121°. Der Schmelzpunkt wurde nach dem Piccard'schen Verfahren zu 125—125.5° gefunden. Im Haarröhrchen in geschmolzenem Zustande aufgesaugt und wieder erstarren gelassen zeigt die Säure bei 126.5—127° be-

ginnende, bei 128.5° völlige Durchsichtigkeit. Beim Erhitzen der nicht geschmolzen gewesenen Säure im Haarröhrchen tritt erst bei 130.5 — 131.5° vollständige Schmelzung ein. Auch nach wiederholtem Umkrystallisiren der Säure aus Alkohol erhielt ich keine anderen Zahlen.

Ich halte die Piccard'sche Methode, namentlich bei Anwendung eines Quecksilbertropfens als Absperrflüssigkeit, für die zuverlässigste, weil bei verschiedenen Bestimmungen Werthe gefunden werden, welche kaum um 0.5° von einander abweichen. Alle Bestimmungen wurden im Schwefelsäurebade bei möglichst allmählicher Temperaturänderung mit den neuen Geissler'schen Thermometern mehrmals ausgeführt.

Der Erstarrungspunkt stimmt mit dem von Saytzeff für die Dioxystearinsäure angegebenen (119 — 122°) überein, nicht so der Schmelzpunkt, für welchen er den Werth 136.5° ohne Angabe der Bestimmungsweise namhaft macht. Die Ursache dieser Abweichung vermag ich nicht anzugeben, aber ein Unterschied von 16° zwischen Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt scheint mir bei einem einheitlichen Stoffe unwahrscheinlich. Abgesehen davon lassen aber die angeführten Versuchsergebnisse keinen Zweifel, dass die zuerst von mir aus Rindstalg dargestellte Säure von der vermeintlichen Formel $C_{26}H_{52}O_6$ mit der von Saytzeff aus Oelsäure erhaltenen Dioxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_4$ identisch ist.

Brünn, 9. März 1889.

Laboratorium der deutschen Staatsgewerbeschule.

132. Otto Fischer und Leonhard Wacker: Ueber die Einwirkung von Nitrosobasen auf Phenylhydrazin. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. März.)

In unserer letzten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand wurden eingehend die eigenthümlichen Reactionen geschildert, welche bei der Einwirkung von Nitrosoanilin, Nitrosodimethylanilin, Nitrosodiphenylamin und Nitrosophenol auf Phenylhydrazin in neutraler und saurer Lösung eintreten.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 685.