

Drei fractionirt gefällte Magnesiumsalze gaben:

I. 5.08 pCt., II. 4.94 pCt., III. 5.45 pCt. Magnesium.

Die Formel $(C_{14}H_{27}O_2)_2Mg$ verlangt 5.02 pCt. Magnesium.

Vier fractionirt gefällte Bleisalze gaben:

I. 31.45 pCt., II. 31.20 pCt., III. 31.23 pCt., IV. 31.21 pCt. Blei als Bleisulfat bestimmt.

Die Formel $(C_{14}H_{27}O_2)_2Pb$ verlangt 31.31 pCt. Blei.

Von einem Bleisalz führten wir ausserdem noch eine Elementaranalyse aus und erhielten dabei als Resultat:

Gefunden: 50.90 pCt. Kohlenstoff und 8.70 pCt. Wasserstoff.

Berechnet: 50.87 » » » 8.17 » »

Zwei Kupfersalze gaben uns:

I. 12.21 pCt., II. 12.30 pCt. Kupfer.

Die Formel $(C_{14}H_{27}O_2)_2Cu$ erfordert 12.26 pCt. Kupfer.

Die Säure besass somit die Zusammensetzung der Myristinsäure, womit auch der Schmelzpunkt, sowie der Siedepunkt bei 25 mm Druck gut übereinstimmt.

Nach diesen Beobachtungen besteht das fette Oel von *Cyperus esculentus* im Wesentlichen aus Oelsäureglycerid, dem noch Myristinsäureglycerid beigemischt ist. Das Auftreten von höheren Fettsäureglyceriden liess sich nicht constatiren, jedenfalls treten dieselben gegenüber dem Myristin in untergeordneter Menge auf.

Stuttgart. Organisches Laboratorium des Polytechnikums.
Juni 1889.

331. Carl Hell und S. Twerdomedoff: Ueber einige neue Derivate der Myristinsäure.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Durch die vorstehende Untersuchung des fetten Oels von *Cyperus esculentus* hatten wir nach und nach eine grössere Menge von reiner Myristinsäure in die Hand bekommen, mit welcher wir noch einige weitere Versuche anstellten, um die Kenntniss dieser Säure in der Richtung einiger noch nicht bekannter Substitutionsproducte zu vervollständigen.

Wir gingen dabei von ihrem Bromsubstitutionsproduct aus.

Die Bromirung der Myristinsäure durch blosse Einwirkung des Broms im zugeschmolzenen Rohr ist, wie bei anderen Fettsäuren, eine sehr langsame und unvollständige, indem auch bei überschüssigem Brom ein grosser Theil der Säure unverändert bleibt. Sehr glatt und

vollständig verläuft dagegen die Einwirkung des Broms bei Anwendung des Phosphors, indem man der gepulverten Myristinsäure den amorphen Phosphor innig beimengt und nur das nöthige Brom langsam durch einen Scheidetrichter hinzuffliessen lässt.

Die Reaction ist nur ganz am Anfang heftig, nachher verläuft dieselbe ruhig und regelmässig. Nach 3—4stündigem Erwärmen im Wasserbade ist die Bromirung vollendet.

Das Reactionsproduct stellte dann eine braune, dickflüssige Masse dar, die nach mehrmaligem Waschen mit heissem Wasser eine weisse Farbe annimmt und allmählich erstarrt. Dieselbe wird in der Kälte zwischen Papier abgepresst. Diese Operation lässt sich nur in einem kalten Raume vornehmen, da schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ein Schmelzen der feuchten und unreinen Substanz eintritt. Das abgepresste Bromproduct wird aus Alkohol, oder besser noch, aus Benzol umkrystallisirt. Die so erhaltene Monobrommyristinsäure stellt eine in weissen, fettglänzenden, warzenartig vereinigten mikroskopischen Nadelchen krystallisirende Verbindung dar, welche sich, mit Ausnahme des Wassers, in allen sonstigen Lösungsmitteln löst. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 31° . Der Erstarrungspunkt zwischen 30 und 29° .

Zwei Brombestimmungen ergaben folgende Zahlen:

- I. 0.5738 g Substanz gaben 0.362 Bromsilber = 26.6 pCt. Brom.
- II. 0.3659 g Substanz gaben 0.223 Bromsilber = 25.96 pCt. Brom.

Die Formel $C_{14}H_{27}BrO_2$ verlangt 26.05 pCt. Brom.

Die Monobrommyristinsäure tauscht mit Leichtigkeit ihr Brom gegen andere Radicale aus. Dargestellt und näher untersucht haben wir bis jetzt die Oxymyristinsäure, Amido- und Anilidomyristinsäure.

Oxymyristinsäure.

Zur Darstellung der Oxymyristinsäure wird die Brommyristinsäure in überschüssiger Natronlauge gelöst und diese Lösung 20—24 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das sich abscheidende Natriumsalz wird abfiltrirt, mit Wasser, worin es sich kaum löst, ausgewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Die ausgeschiedene Säure wurde mit Wasser ausgekocht. Hierbei zeigte sich die auffallende Erscheinung, dass dieselbe in der Hitze undurchsichtig und nahezu fest wird, während sie beim Erkalten wieder durchsichtiger und ölartiger wird. Dieses Product wurde mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterliess beim Abdestilliren eine weisse, krystallinische Masse, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether den Schmelzpunkt 51° bis 51.5° zeigte.

Die Säure ist in kaltem wie in heissem Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol und anderen Lösungsmitteln leicht löslich. Am besten krystallisirt sie aus Benzol.

Die Analyse der dargestellten Salze zeigte, dass wir es mit der Oxysäure zu thun hatten. Das auf üblichem Wege dargestellte Baryumsalz ist ein weisser, flockiger Niederschlag, der in kaltem Wasser wenig löslich, in heissem noch schwerer löslich ist.

Zwei Baryumbestimmungen ergaben folgendes Resultat:

- I. 0.2462 g Baryumsalz gaben 0.0921 g Baryumsulfat = 22.00 pCt. Baryum.
 II. 0.4210 g Baryumsalz gaben 0.1571 g Baryumsulfat = 21.92 pCt. Baryum.

Die Formel $(C_{14}H_{27}O_3)_2Ba$ verlangt 21.99 pCt. Baryum.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die heisse, alkoholische Säurelösung mit einer heissen Lösung von Silbernitrat ausgefällt, der Niederschlag noch heiss abgesaugt und mit reinem Alkohol nachgewaschen. Das Silbersalz stellt einen weissen, voluminösen Niederschlag dar, der am Licht sich schwärzte.

Es wurde bei Ausschluss des Lichtes im Exsiccator bis zu constantem Gewichte getrocknet und analysirt.

- I. 0.358 g Salz gaben 0.142 g Chlorsilber = 29.83 pCt. Silber.
 II. 0.326 g Salz gaben 0.132 g Chlorsilber = 30.47 pCt. Silber.

Die Formel $C_{14}H_{27}AgO_3$ verlangt 30.76 pCt. Silber.

Diese Oxymyristinsäure scheint, soweit die vorhandenen Angaben eine Vergleichung gestatten, identisch mit der von R. Müller¹⁾ in dem ätherischen Oel der Frucht von Angelika Archangelika nachgewiesenen und näher untersuchten Oxymyristinsäure zu sein. Besonders ist es die vollständige Uebereinstimmung des Schmelzpunktes, welche eine solche Annahme als fast zweifellos erscheinen lässt.

Amidomyristinsäure.

Die Amidomyristinsäure lässt sich aus der Brommyristinsäure leicht erhalten, wenn man die letztere mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak 5—6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Der fast vollständig krystallinisch erstarrte Röhreninhalt wird mit Wasser versetzt und die in kleinen, weissen Nadelchen ungelöst zurückbleibende Amidosäure abgesaugt und aus heissem Eisessig umkrystallisirt.

Die Amidomyristinsäure ist ein weisses, krystallinisches Pulver unlöslich in verdünnten Säuren, Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 253°.

Zwei Stickstoffbestimmungen, nach der Dumas'schen Methode ausgeführt, gaben: 6.12 und 5.85 pCt. Stickstoff. Eine Elementaranalyse: 69.12 pCt. Kohlenstoff und 12.06 pCt. Wasserstoff.

Nach der Formel $C_{14}H_{27}(NH_2)O_2$ berechnen sich: 5.7 pCt. Stickstoff, 11.93 pCt. Wasserstoff, 69.54 pCt. Kohlenstoff.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2480.

Anilidomyristinsäure.

Ebensoleicht wird die Anilidomyristinsäure erhalten, wenn man die Brommyristinsäure mit überschüssigem Anilin im Wasserbade 2—3 Stunden lang erwärmt. Nach Entfernung des Anilinüberschusses mit verdünnter Salzsäure hinterbleibt die Anilidosäure als eine weisse, voluminöse, krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol gereinigt wird und dann eine talkähnliche, weisse Masse darstellt. Der Schmelzpunkt liegt bei 143° C. Sie löst sich nicht in Wasser, auch nicht in conc. Salzsäure, leicht dagegen in heissem Aether, Alkohol, schwer in Benzol. Sie löst sich leichter in Alkalien und Ammoniak beim Erwärmen.

Beim Versetzen der heissen, alkoholischen Lösung mit Kupferacetat entsteht eine dunkelgrüne Fällung, welche sich beim Trocknen dunkel färbt.

In ähnlicher Weise lässt sich auch das Magnesiumsalz erhalten.

Zwei Stickstoffbestimmungen, mit der freien Säure ausgeführt, ergaben: 5.99 und 4.37 pCt. Stickstoff.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergab: 75.16 pCt. Kohlenstoff und 10.32 pCt. Wasserstoff, während aus der Formel $C_{14}H_{27}(NHC_6H_5)O_2$ 4.38 pCt. Stickstoff, 75.20 pCt. Kohlenstoff und 10.61 pCt. Wasserstoff sich berechnen.

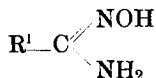
Wir beabsichtigen, unsere Versuche auch noch auf die Substitutionsproducte anderer höherer Fettsäuren auszudehnen, und hoffen in Bälde darüber weitere Mittheilungen machen zu können.

Stuttgart. Organisches Laboratorium des Polytechnikums,
im Juni 1889.

332. J. A. Bladin: Ueber Amidoxime und Azoxime in den Triazol- und Tetrazolreihen.

Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die schönen Untersuchungen F. Tiemann's und seiner Schüler hat man eine neue Klasse organischer Verbindungen kennen gelernt, die sich durch Einwirkung des Hydroxylamins auf Nitrile bilden und welche Amidoxime genannt worden sind. Diese besitzen die allgemeine Formel:



und gehen mehr oder weniger leicht durch Einwirkung der Chloride