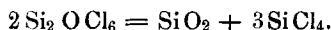


Die Chlorhydrine wurden durch Erhitzen des Dikieselsäureäthyläthers mit einem Ueberschusse von Siliciumtetrachlorid auf 200°—230° erhalten. Die Reaction verläuft in der Weise, dass Orthotrichlorhydrin und ein Gemisch von Dikieselsäurechlorhydrinen entstehen. Das Orthotrichlorhydrin wurde durch fractionirte Destillation beseitigt. Die Dikieselsäurechlorhydrine dagegen wurden nicht getrennt, weil dieses für den Zweck des Versuches nicht nöthig war, sondern deren Gemenge, welches bei 170° — 220° siedete, wurde direct mit einem Ueberschuss von Phosphoroxychlorid bei 180° behandelt. Die Untersuchung der Reactionsproducte zeigte, dass kein Siliciumoxychlorid gebildet war. Das feste Product, welches hierbei entstanden war, löste sich nur theilweise in Alkohol unter Zurücklassung eines Rückstandes von freiem Kieselsäureanhydrid, dessen Menge einer äquivalenten Quantität Siliciumtetrachlorid im Destillate entsprach. Daraus kann gefolgert werden, dass das Oxychlorid, wenn es überhaupt entsteht, sofort zersetzt wird:



Ob die Reaction wirklich in diesem Sinne verläuft, ist zweifelhaft, da das Oxychlorid keine Zersetzung sogar bei Temperaturen, die weit höher als 180° liegen, erleidet. Auch liegt kein plausibler Grund vor, weshalb Phosphoroxychlorid eine derartige Zersetzung hervorrufen sollte.

Ein ausführlicher Bericht über diese Untersuchung wird demnächst im American Chemical Journal erscheinen.

Washington, im März 1891.

Laboratorium des U. S. Geological Survey.

162. Carl Hell und Christo Jordanoff: Ueber neue Derivate der Palmitinsäure.

(Eingegangen am 1. April.)

Während bei den niederen Gliedern der Fettsäurereihe die verschiedenartigsten Abkömmlinge, welche durch Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch Halogene, Amido-, Hydroxylgruppen u. s. w. entstehen, ziemlich vollständig dargestellt und untersucht sind, treten bei den höheren Gliedern dieser Reihe zahlreiche Lücken auf und selbst bezüglich der einfachsten Halogensubstitutionsproducte ist ausser einigen durch Anlagerung von Brom resp. Jod an die um

2 Wasserstoffatome ärmeren Säuren der Oelsäurereihe, so gut wie gar nichts bekannt.

Eine vereinzelte Angabe von Oudemans aus dem Jahre 1863 bezieht sich auf eine Monobromstearinsäure, welche derselbe durch Erhitzen der Stearinsäure mit Brom und Wasser auf 140° erhalten hat.

Erst vor einigen Jahren wurde in dem hiesigen Laboratorium mit Versuchen¹⁾ begonnen, welche bezweckten, diese Lücke auszufüllen. In Fortsetzung dieser Versuche über Brom-, Oxy-, Amido- und Anilidomyristinsäure haben wir nun auch die Palmitinsäure einem analogen Studium unterworfen.

Das Ausgangsmaterial, die reine Palmitinsäure, verschafften wir uns zunächst durch Verseifen von reinem Palmöl, von dem uns eine grössere Quantität zur Verfügung stand. Das Fett wurde mit wässriger Natronlauge (auf 1 Theil Palmöl $\frac{1}{4}$ Theile Natronhydrat) verseift, die Seife ausgesalzen, abgepresst, wieder in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt. Der nach dem Erkalten abgeschiedene Fettsäurekuchen wurde abgehoben und wiederholt mit warmem Wasser umgeschmolzen, schliesslich zur möglichsten Beseitigung der Oelsäure mit kaltem Alkohol verrieben und scharf abgepresst. Die so erhaltene halbharte körnige Fettsäure wurde nach dem Vorgang von Krafft der Destillation im Vacuum mit eingesetzter Capillare unterworfen. Es geschah dies zuerst in Retorten von ca. $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt, deren oberer Theil mit Asbestpapier umwickelt war und die in einem Graphitbad erhitzt wurden. Retorten von grösserem Inhalt anzuwenden, erwies sich als unzweckmässig, da dieselben gewöhnlich gleich beim Beginn der Destillation zersprangen und erheblichen Verlust an Material verursachten. Später wandten wir statt der Retorte gewöhnliche Destillirkolben von $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt mit angeblasener, kurzer und nicht zu enger Röhre an, welche sowohl dem Druck als auch der Temperatur besser widerstanden. Auch empfiehlt es sich, die zu einer Capillaren ausgezogene Röhre, welche auch zur Aufnahme des Thermometers dienen kann, durch eine besondere Klammer festzuhalten, indem es uns wiederholt vorgekommen ist, dass die Glasröhre während der Destillation in Folge des Erweichens des Kautschukkorkes in die Retorte hineingepresst wurde, wodurch die Capillare abgebrochen und die im schönsten Gange befindliche Destillation auf das Störendste unterbrochen wurde.

Die Destillation wurde zuerst unter einem Druck von 95—97 mm vorgenommen, weil hierbei das Aufschäumen und Uebersteigen geringer ist; bei der späteren Rectification, nachdem die Oelsäure grössten-

¹⁾ Hell und Twerdomedoff, Ueber einige neue Derivate der Myristinsäure, diese Berichte XXII, 1745.

theils beseitigt ist, kann die Destillation auch bei niederem Druck vorgenommen werden.

Durch 4 malige fractionirte Destillation wurde so eine zwischen 262—265° unter 97 mm Druck übergehende, ganz farblose, in perlmutterglänzenden Schuppen erstarrende Säure erhalten, welche bei 61.5° schmolz, und somit den für die Palmitinsäure gewöhnlich angegebenen Schmelzpunkt von 62° nicht ganz erreichte. Die Elementaranalyse der freien Säure sowie der Silbergehalt eines Silbersalzes gaben jedoch so befriedigende Resultate, dass an der Reinheit dieser Säure nicht gezweifelt werden konnte.

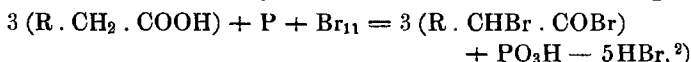
0.2620 g Säure gaben 0.7206 g Kohlensäure und 0.2955 g Wasser.

Berechnet für C ₁₆ H ₃₂ O ₂		Gefunden.
C	74.97	75,01 pCt.
H	12.52	12,54 »

Das Silbersalz durch Fällen einer heissen mit etwas Ammoniak versetzten alkoholischen Lösung der Palmitinsäure mit Silbernitrat, Auswaschen des Niederschlags zuerst mit heissem Alkohol und dann noch mit heissem Wasser dargestellt, ergab 30.23 pCt. Silber statt der für C₁₆H₃₁O₂Ag berechneten 29.8 pCt. Silber. Da die Darstellung der Palmitinsäure aus dem Palmöl wegen der vorhandenen grossen Menge von Oelsäure ziemlich umständlich ist und die Ausbeute an reiner Palmitinsäure nicht befriedigte, so wandten wir das von Krafft und Schmidlin¹⁾ zur Darstellung von Palmitinsäure empfohlene japanesische Wachs an, deren Angaben wir in jeder Weise bestätigen können. Das erste, unter einem Druck von 18 mm bei 223° übergehende Destillat schmolz schon bei 60°, und nach nochmaliger Destillation unter demselben Druck konnte eine Säure von genau dem Schmelzpunkt 62° erhalten werden. Aus 1000 g japanesischem Wachs erhielten wir fast 500 g reine Palmitinsäure, während dieselbe Menge Palmöl kaum 200 g einer weniger reinen Palmitinsäure lieferte.

α-Brompalmitinsäure.

Die Einführung eines Bromatoms in die Palmitinsäure gelingt leicht unter Anwendung von amorphem Phosphor nach der Gleichung:



Auf 175 g Palmitinsäure wurden 7.1 g Phosphor und 65 ccm Brom angewandt. Nachdem die Bromdämpfe verschwunden waren, wurde das dunkel rothbraune, flüssige Reactionsproduct in kaltes

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2265.

²⁾ Die von Volhard Ann. Chem. Pharm. 242, 61 angegebene Gleichung $3\text{RCH}_2 \cdot \text{COOH} + \text{P} + \text{Br}_6 = 3\text{RCHBr} \cdot \text{COBr} + 2\text{HBr}$ ist nicht ganz richtig, sie enthält zu wenig Brom.

Wasser gegossen und nachdem die ziemlich energische Einwirkung vorüber war, durch Dekantiren mit Wasser möglichst säurefrei gewaschen. Dabei bemerkt man, dass die zuerst bewegliche, schwere Flüssigkeit unter Emulgirung mit viel Wasser und starker Volumenvermehrung in eine undurchsichtig gelbliche Masse von salbenartiger Consistenz sich verwandelt. Bei Anwendung von eiskaltem Wasser ist die Aufnahmefähigkeit für das Wasser nicht so bedeutend, wie bei Anwendung von lauem Wasser, von welchem, wie ein directer Versuch ergab, von 175 g Brompalmitinsäure ca. 2300 ccm aufgenommen wurden. Durch blosses Absaugen oder Abpressen ist man nicht im Stande, dieses mechanisch gebundene Wasser zu entfernen. Leicht gelingt dies jedoch durch Anwendung von Aether oder Ligroïn. Erwärmt man die voluminöse Masse mit etwa $\frac{2}{10}$ ihres Volumens Ligroïn, so löst sich die Brompalmitinsäure darin vollständig auf, und diese Lösung schwimmt als klares gelbes Liquidum auf dem gleichfalls klar ausgeschiedenen Wasser, von dem sie mit Hilfe des Scheidetrichters getrennt werden kann. Die Ligroïnlösung überlässt man nach vorhergehendem Filtriren durch Papier der freiwilligen Verdunstung, wobei sich die Brompalmitinsäure in glänzenden Krystalschuppen abscheidet, die bei 51.5—52° schmelzen und beim Erstarren in strahlig angeordneten schönen Prismen oder Pyramiden erstarren. Die Brompalmitinsäure ist unlöslich in Wasser und besitzt, einmal im reinen Zustand abgeschieden, nicht mehr die Fähigkeit, Wasser aufzunehmen und damit die oben erwähnte Emulsion zu geben. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Sie wirkt nicht reizend auf die Haut, wie die Bromsubstitutionsproducte der niederen Fettsäuren.

Zwei Brombestimmungen ergaben 24.02 und 24.05 pCt. Brom die Formel $C_{16}H_{31}BrO_2$ verlangt 23.87 pCt.

Der Aethylester, besser und reiner durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der reinen Säure, als durch Zersetzen des Products der Einwirkung von Brom und Phosphor auf die Palmitinsäure zu erhalten, ist eine röthlich gefärbte, fruchtartig riechende Flüssigkeit, welche unter 18 mm Druck bei 221.5, unter 38 mm bei 241.5° unter geringer Zersetzung siedet, und dann nur noch schwach gelblich gefärbt ist.

Brombestimmung:

Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{31}BrO_2$
21.72	22.02 pCt.

α -Oxypalmitinsäure.

Kocht man Brompalmitinsäure mit überschüssiger weingeistiger Kalilauge, so scheidet sich nach einiger Zeit das Kalisalz der Oxypalmitinsäure am Boden aus, das man durch Abgessen der alkalischen

Lösung und Waschen mit Weingeist ziemlich rein erhalten kann. Aus der Mutterlauge lässt sich nach Abdestilliren des Weingeistes und Zersetzen mit Säure noch eine weitere Menge Oxypalmitinsäure erhalten, die durch Auskochen mit Wasser gereinigt wird. Hierbei bemerkt man dieselbe auffallende Erscheinung, wie bei der Oxymyristinsäure, nämlich, dass die Säure beim gelinden Erwärmen mit dem Wasser eine Emulsion bildet, die mit Erhöhung der Temperatur in eine auf dem Wasser schwimmende, gelbliche, durchsichtige, gallertige Masse übergeht und nach dem Abkühlen erstarrt. Durch Lösen in Aether und Umkrystallisiren des nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibenden pulverigen Rückstandes aus Alkohol erhält man sie in kleinen schuppigen, glänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 82 bis 83°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und anderen organischen Lösungsmitteln.

I. 0.3568 g Substanz gaben 0.9190 g Kohlensäure und 0.3742 g Wasser.

II. 0.2798 g Substanz gaben 0.7174 g Kohlensäure und 0.2982 g Wasser.

	Ber. für $C_{16}H_{32}O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	70.58	70.16	69.91 pCt.
H	11.73	11.65	11.84 »

Von Salzen der Oxypalmitinsäure wurden die folgenden näher untersucht:

Das Kupfersalz wurde durch Fällen einer alkoholischen Lösung der freien Säure mit einer heissen alkoholischen Lösung von Kupferacetat als grüner Niederschlag erhalten, der, getrocknet, ein gelbgrünes Pulver darstellt. Kupfergehalt: Berechnet für $(C_{16}H_{31}O_3)_2Cu = 10.42$ pCt., gefunden wurde 10.14 pCt. Kupfer.

Das Bleisalz wurde in analoger Weise als weisser, pulveriger Niederschlag erhalten. Bleigehalt: Berechnet für $(C_{16}H_{31}O_3)Pb = 27.62$ pCt. Gefunden wurde 27.42 pCt. Blei.

Das Baryumsalz fällt aus einer heissen alkoholischen Lösung des oxypalmitinsauren Ammons beim Versetzen mit Chlorbaryum in unendlich krystallinischen Flocken aus. Der Niederschlag, mit Wasser und heissem Alkohol gewaschen, ist getrocknet ein weisses, krystallinisches Pulver.

Baryumgehalt: Berechnet für $(C_{16}H_{31}O_3)_2Ba = 20.19$ pCt., gefunden wurde 20.41 pCt. Barium.

Das Acetylderivat, $C_{16}H_{31}O_3 \cdot C_2H_3O$, wurde durch längeres Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid, bis vollständige Lösung eingetreten war, erhalten. Nachdem das überschüssige Acetylchlorid abdestillirt war, wurde das zurückbleibende Reactionsproduct in Wasser gegossen und die sich abscheidenden kleinen Oeltröpfchen mit Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaction mehr zeigte. Die ausgeschiedene Säure wurde mit Aether aufgenommen,

nach dessen Verdunsten sie als harzige Masse zurückblieb. Aus Alkohol krystallisirte sie in weissen Schuppen, welche leicht in Aether, schwerer in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln sich lösen. Sie schmolz bei 62.5° und erstarrte zu einer etwas gelblich gefärbten, harten, porzellanartigen Masse.

Zwei Elementaranalysen lieferten gut übereinstimmende Resultate.

I. 0.2498 g Substanz gaben 0.6324 g Kohlensäure und 0.2502 g Wasser.

II. 0.2698 g Substanz gaben 0.6794 g Kohlensäure und 0.2656 g Wasser.

		Gefunden	
		I.	II.
$C_{18}H_{34}O_4$	verlangt		
C	68.76	69.02	68.68 pCt.
H	10.85	11.12	10.92 »

Zur weiteren Feststellung ihrer Zusammensetzung haben wir eine abgewogene Menge mit überschüssiger Natronlauge verseift.

Die nach der Gleichung $C_{18}H_{34}O_4 + 2NaOH = C_{16}H_{31}O_3Na + C_2H_3O_2Na + H_2O$ verlangte Menge NaOH ist 25.54 pCt., gefunden wurden 26.46 pCt.

α -Amidopalmitinsäure.

Erhitzt man α -Brompalmitinsäure mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak einige Stunden im geschlossenen Rohr im Wasserbade, so wandelt sich schliesslich die ganze Brompalmitinsäure in eine krystallinische Masse um. Wird nun der Röhreninhalt mit Wasser versetzt und, da sich in Folge des überschüssigen Ammoniaks eine schleimige, nicht filtrirbare Lösung des Ammoniumsalzes gebildet hatte, mit Schwefelsäure neutralisirt, so bleibt schliesslich ein weisses, krystallinisches Pulver zurück, das von der unverändert gebliebenen Monobrompalmitinsäure durch Auskochen und Auswaschen mit heissem Alkohol, von beigemengtem schwefelsaurem Ammon durch Wasser befreit und schliesslich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig und Waschen mit Alkohol und Aether gereinigt werden kann.

Eine bessere Ausbeute erzielt man, wenn man die Lösung der Monobrompalmitinsäure im alkoholischen Ammoniak auf $130-140^{\circ}$ erhitzt und, statt das überschüssige Ammoniak mit Schwefelsäure abzustumpfen, durch Destillation im Wasserbade vom überschüssigen Ammoniak und Alkohol befreit und hierauf die Amidosäure durch Wasser vollends abscheidet. Durch Waschen mit Wasser, hierauf mit Alkohol und Aether, wird der grösste Theil des Bromammoniums und etwa noch vorhandene unveränderte Brompalmitinsäure beseitigt. Da sich das so gereinigte Product immer noch halogenhaltig erwies, so wurde es noch mit verdünnter Natronlauge behandelt, wodurch die letzten Spuren von Halogen beseitigt werden konnten.

Die so erhaltene reine Amidopalmitinsäure ist ein weisses, krystallinisches Pulver, in Alkohol, Aether, Benzol und ähnlichen Lösungs-

mitteln unlöslich, schwer in kaltem, leicht in heissem Eisessig löslich, woraus sie auch undeutlich krystallisirt erhalten werden kann. Sehr leicht löst sie sich auch in einer alkoholischen Lösung der Alkali-hydrate auf. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Stehen schöne fettglänzende Blättchen ab, welche aus dem Alkalisalz der Amidopalmitinsäure bestehen, bis jetzt jedoch noch nicht näher untersucht worden sind.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat.

0.3124 g Substanz gaben 0.8094 g Kohlensäure und 0.3552 g Wasser.

0.3522 g Substanz gaben bei 731.4 mm Bar. u. 19.5° 15.4 ccm Stickstoff.

$C_{16}H_{33}NO_2$ verlangt	Gefunden
C 70.81	70.67 pCt.
H 12.20	12.63 »
N 5.18	4.94 »

Das Acetylderivat wurde auf dieselbe Weise dargestellt wie das der Oxypalmitinsäure. Nach 3—4stündigem Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid war die im Acetylchlorid unlösliche Amidopalmitinsäure verschwunden, wodurch die stattgehabte Umsetzung angezeigt wurde. Das Acetylchlorid färbte sich hierbei röthlich, und nach dem Abdestilliren des Ueberschusses blieb im Kolben ein dunkelrothes, dickes Liquidum zurück, welches mit Wasser ausgewaschen und mit Aether ausgezogen wurde. Die Acetylverbindung ist im Gegensatz zu der freien Amidosäure in Aether und Alkohol löslich, konnte jedoch bis jetzt nur als harzige Masse erhalten werden.

α -Anilidopalmitinsäure.

Die Darstellung dieser Säure lässt sich sehr leicht bewerkstelligen, wenn man Brompalmitinsäure mit überschüssigem Anilin 3—4 Stunden lang zum Kochen erhitzt. Nach der Abkühlung erstarrt die Mischung zu einer festen grauen Masse, aus welcher das überschüssige Anilin mittelst verdünnter Salzsäure entfernt werden kann. Die hinterbleibende unreine Anilidosäure scheidet sich aus siedender alkoholischer Lösung als pulveriger Niederschlag aus, der keine eigentlich krystallinische Form erkennen lässt. Leichter als in Alkohol löst sie sich in Aether und Benzol, aber auch aus diesen Lösungsmitteln konnte sie nicht krystallisirt erhalten werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 141—142°.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0.3024 g Substanz gaben 0.8406 g Kohlensäure und 0.2944 g Wasser.

0.6290 g Substanz gaben bei 739.5 mm Bar. und 16° 21.6 ccm Stickstoff.

Die Formel $C_{22}H_{37}NO_2$ verlangt	Gefunden wurde
C 76.05	75.80 pCt.
H 10.68	10.82 »
N 4.03	3.97 »

Palmitinsäureanilid.

Zum Vergleich mit der Anilidosäure haben wir auch noch das Palmitinsäureanilid, das bis jetzt noch nicht bekannt zu sein scheint, durch längeres Kochen der Palmitinsäure mit überschüssigem Anilin dargestellt. Man fährt mit dem Erhitzen so lange fort, bis die Mischung ein ganz gleichförmiges Aussehen angenommen hat, und beim Herausnehmen kleiner Proben der Mischung nicht mehr die schuppenförmigen Krystalle der Palmitinsäure wahrzunehmen sind, auch die bei der Umsetzung auftretenden Wasserdämpfe sich nicht mehr bemerklich machen, was nach unseren Beobachtungen nach etwa 5stündigem Kochen der Fall ist.

Der Ueberschuss von Anilin wurde wieder mit Salzsäure entfernt und die zurückbleibende graue Masse gut mit Wasser ausgewaschen und, da es durch Umkrystallisiren nicht ganz weiss erhalten werden konnte, der Destillation unter 17 mm Druck unterworfen. Hierbei ging es ohne Zersetzung zwischen 232—284° über und sammelte sich in der Vorlage als wasserklare, farblose Flüssigkeit an, die nach dem Erkalten strahlig krystallinisch erstarrte. Aus alkoholischer Lösung wird es in langen, zarten, seideglänzenden Nadeln erhalten, welche bei 90.5 schmelzen, leicht löslich in Alkohol sind, noch leichter in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff sich lösen.

Die Elementaranalyse führte zu dem Resultat:

0.3492 g Substanz gaben 1.0192 g Kohlensäure und 0.3544 g Wasser.

0.3326 g Substanz gaben unter 737.5 mm Bar. und 17° 13.4 ccm Stickstoff.

Die Formel $C_{22}H_{37}NO$ verlangt		Gefunden wurde
C	79.72	79.61 pCt.
H	11.20	11.08 »
N	4.24	4.62 »

Ueber die durch Einwirkung von Cyankalium auf die α -Brompalmitinsäure entstehenden Verbindungen werden wir demnächst berichten.

Stuttgart. im März 1891.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.