

auf Aldehyde und Ketone ein Theil der Salpetersäure in Ammoniak, resp. Hydroxylamin und andere Reductionsproducte der Salpetersäure verwandelt wird. Entsteht Hydroxylamin, so vermag sich dieses mit dem Aldehyd bezw. mit dem Ketonrest unter vorübergehender Bildung eines Aldoxims zu einem Nitril zu condensiren.

Als Bestätigung dieser Annahme können noch folgende Beobachtungen Erwähnung finden.

Erstens nimmt die Bildung der Nitrile mit dem Verdünnungsgrad der Salpetersäure zu, selbstverständlich darf eine gewisse Grenze nicht überschritten werden. Zweitens ist es uns gelungen, unter den Producten, die bei der Oxydation der von uns untersuchten Aldehyde und Ketone entstehen, nach der Entfernung des grössten Theils der überschüssigen Salpetersäure durch Verdampfen ganz erhebliche Mengen von Ammoniak nachzuweisen, so erheblich, dass sogar einmal beim Eindampfen auf dem Wasserbade deutliche Krystalle erhalten werden konnten, die sich als Ammoniumnitrat entpuppten. Ob sich auch Hydroxylamin gebildet hat, war allerdings bis jetzt nicht nachweisbar, dürfte auch unter den Bedingungen, unter denen wir bis jetzt gearbeitet haben, nämlich bei grossem Salpetersäure-Ueberschuss, kaum nachzuweisen sein. Aber schon das Auftreten von Ammoniak bei der Einwirkung der Salpetersäure auf leicht oxydable organische Substanzen, ist für uns ein Beweis, dass wasserstoffreiche Reductionsproducte der Salpetersäure sich bilden können, durch deren Condensation mit den unverändert gebliebenen Aldehydmolekülen die Bildung der Nitrile erklärbar wird. Wir sind im Begriff, das Verhalten weiterer Aldehyde und Ketone, sowie auch anderer leicht oxydabler organischer Stoffe gegen Salpetersäure genauer zu untersuchen.

Stuttgart, organ. Laborat. d. techn. Hochschule, März 1891.

## 172. Carl Hell und Christo Jordanoff: Ueber Cyanpalmitinsäure, Tetradekylmalonaminsäure und Tetradekylmalonsäure.

(Eingegangen am 3. April.)

Bei der grossen Reactionsfähigkeit, welche die  $\alpha$ -Brompalmitinsäure beim Austausch des Broms gegen die Hydroxyl- und Amidogruppe zeigte, lag es nahe, auch das Verhalten derselben gegen Cyankalium zu untersuchen. Es schien dies umsomehr geboten, als hierdurch auf dem einfachsten Wege die Constitution der Brompalmitinsäure und der andern daraus dargestellten Derivate als  $\alpha$ -Substitutionsproducte der Palmitinsäure nachgewiesen werden konnte.

Gewöhnlich nimmt man zwar an, dass der Eintritt des ersten Bromatoms bei der directen Substitution in der  $\alpha$ -Stellung erfolgt, wenigstens ist dies, besonders wenn die Bromirung unter Mitwirkung des amorphen Phosphors erfolgt, für die niederen Glieder der Fettsäuren mit grosser Sicherheit nachgewiesen.

Bei den höheren Repräsentanten dieser Reihe konnte jedoch auch die Möglichkeit in's Auge gefasst werden, dass bei der grossen Zahl von  $\text{CH}_2$ -Gruppen auch eine andere als gerade die der Carboxylgruppe benachbarte bei diesem Substitutionsprocess sich betheiligt. Die Einwirkung des Cyankaliums auf den Monobrompalmitinsäureester und die Bildung einer zweibasischen Säure durch Verseifung der zunächst entstehenden Cyanpalmitinsäure gab ein Mittel, um auf diese Frage eine entscheidende Antwort zu geben. Befand sich das Bromatom thatsächlich in der  $\alpha$ -Stellung, so musste bei dem Austausch desselben gegen die Cyangruppe und durch Umwandlung derselben in die Carboxylgruppe eine Tetradekylmalonsäure entstehen, welche durch das für alle Malonsäuren charakteristische Verhalten, beim Erhitzen Kohlensäure abzuspalten und in die entsprechende einbasische Fettsäure überzugehen, direct als solche gekennzeichnet werden konnte.

War dagegen das Bromatom an einer andern Stelle des Palmitinsäuremoleküls eingetreten, so musste eine Dicarbonsäure mit wesentlich anderen Eigenschaften sich bilden.

Zu einer alkoholischen Lösung des Brompalmitinsäureesters wurde etwas mehr als die theoretische Menge (auf 60 g Ester, 15 g 98 proc. Cyankalium, das vorher in möglichst wenig kaltem Wasser aufgelöst war) hinzugefügt und die Mischung längere Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Schon nach Verlauf einer Stunde färbt sich die zuerst schwach gelbliche Flüssigkeit braun, und nach 4 — 5 tägigem Kochen ganz dunkelschwarz, zugleich bemerkt man in der Kühlröhre einen reichlichen Absatz von Ammoniumcarbonat. Nachdem sich eine reichliche Menge Bromkalium am Boden abgesetzt hat, wird das Kochen unterbrochen und nach dem Erkalten die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Bromkalium und einer geringen Menge von Huminstoffen abfiltrirt und aus dem Filtrat der Alkohol abdestillirt; der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt und die in Aether unlösliche alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure zersetzt, die freigemachte organische Säure mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und die zurückbleibende gelbliche gegen  $70^\circ$  schmelzende Masse aus Alkohol umkrystallisirt. Besser als Alkohol eignet sich Petroleumäther zur Krystallisation und zur Trennung dieses aus einem Gemenge von Palmitin- und Cyanpalmitinsäure bestehenden Products. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus dem genannten Lösungsmittel wurden in dem schwerer löslichen und daher zuerst sich ausscheidenden Theil glänzende

Schuppen erhalten, welche sich vollständig stickstofffrei erwiesen, und durch ihren Schmelzpunkt, sowie durch eine Elementaranalyse:

0.1920 g Substanz gaben	0.5218 g Kohlensäure	und	0.2146 g Wasserstoff.
	Ber. für $C_{16}H_{32}O_2$		Gefunden
C	74.11	74.98	H 12.40 12.53 pCt.

trotz ihres etwas abweichenden Aussehens als nahezu reine Palmitinsäure sich erwiesen. In den leichter löslichen Partien der Ligroinkrystallisationen blieb nach dem Verdunsten des Petroleumäthers eine ebenfalls schuppig krystallisierende Verbindung zurück, welche sehr stark die Stickstoffreaction zeigte und beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge viel Ammoniak entwickelte. Zur weiteren Reinigung wurde diese Verbindung aus Eisessig wiederholt umkrystallisirt, wodurch es gelang, sie rein und von constantem Schmelzpunkt zu erhalten. Die beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung in Eisessig sich ausscheidenden fast farblosen seideglänzenden Blättchen schmolzen zwischen  $75^{\circ}$  und  $76^{\circ}$  und erstarrten zu einer concentrisch strahligen Masse. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0.3678 g Substanz gaben bei 744 mm Bar. u. $7.3^{\circ}$	16.2 ccm Stickstoff
0.3374 g Substanz gaben	0.8994 g Kohlensäure und 0.3430 g Wasserstoff.
	Ber. für $C_{17}H_{31}NO_2$
C	72.56
H	11.05
N	4.98
	Gefunden
	72.70 pCt.
	11.29 »
	5.22 »

Diese Verbindung ist somit die Cyanpalmitinsäure, was auch durch ihr ganzes Verhalten bestätigt wird.

Beim Erhitzen spaltet sie Kohlensäure ab und geht in das Palmitonitril über. Die Kohlensäureentwicklung beginnt schon gegen  $170^{\circ}$ , um bei  $200^{\circ}$  ein Maximum zu erreichen. Bei  $220^{\circ}$  ist die Zersetzung vollendet. Das so erhaltene Palmitonitril schmolz bei  $29^{\circ}$  während Krafft und Stauffer<sup>1)</sup> für das von ihnen aus Palmitinsäureamid mittels Phosphorperoxyd dargestellte Nitril den Schmelzpunkt  $31^{\circ}$  angeben. Beim Kochen mit alkoholischem Kali löst es sich allmählig unter Ammoniakentwicklung auf und aus der entstandenen Lösung wurde nach Beseitigung des Alkohols durch Salzsäure reine Palmitinsäure vom Schmelzpunkt  $62^{\circ}$  abgeschieden.

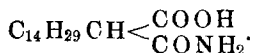
Die Umwandlung der Cyanpalmitinsäure in die zweibasische Tetradekylmalonsäure geht nicht in einer Phase von Statten, sondern es lässt sich deutlich noch eine intermediäre Verbindung, die Tetradekylmalonaminsäure, beobachten.

Zur Darstellung dieser Aminsäure wie auch der durch weitergehende Wasseranlagerung daraus entstehenden Dicarbonsäure ist es nicht erforderlich, die Cyanpalmitinsäure rein abzuschneiden. Man kann

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1730.

für diese Verbindungen die alkoholischen Lösungen verwenden, welche bei der ersten Behandlung des durch Salzsäure abgeschiedenen und durch Aether extrahirten rohen Säuregemisches resultiren, und aus welchem schon ein Theil der Palmitinsäure durch Herauskrystallisiren entfernt war. Wird diese alkoholische Lösung nur so lange mit concentrirter alkoholischer Natronlösung gekocht, ehe die Ammoniakentwicklung ganz beendet ist (etwa 2 Tage), dann der Alkohol abdestillirt und der alkalische Rückstand mit Wasser aufgenommen, nach dem Filtriren mit Säure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt, so erhält man eine Lösung der Dicarbonsäure, während in der wässrigen Flüssigkeit als auch in der ätherischen Lösung eine grössere Menge glänzender Blättchen suspendirt enthalten sind, die man durch Abfiltriren und Auswaschen mit Aether rein erhalten kann.

Diese in schönen, perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirende Substanz erwies sich als die Tetradekylmalonaminsäure,



Eine Elementaranalyse ergab:

0.2288 g Substanz gaben bei 730.5 mm Druck und 14.8° 9.8 ccm Stickstoff.

0.2124 g Substanz gaben 0.5294 g Kohlensäure und 0.2180 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{NO}_3$	Gefunden
C	67.52	67.96 pCt.
H	11.06	11.39 »
N	4.69	4.95 »

Ihr Schmelzpunkt liess sich nicht bestimmen, da schon unterhalb der Schmelztemperatur eine Abspaltung von Kohlensäure erfolgt, wodurch sie in das bei 104—105° schmelzende Palmitinsäureamid übergeführt wird. Bezüglich ihrer Löslichkeitsverhältnisse ist anzugeben, dass sie in Wasser und Aether nicht löslich ist, dagegen sich leicht in heissem Alkohol löst, woraus sie beim Erkalten zum grössten Theil in zarten Blättchen herauskrystallisirt.

Wie bei der Cyanpalmitinsäure haben wir auch hier die Temperatur, bei welcher die Zersetzung unter Kohlensäureabspaltung erfolgt, durch vorsichtiges Erhitzen im Schwefelsäurebade genauer festgestellt. Im Gegensatz zu der Cyanpalmitinsäure, bei welcher dieser Kohlenstoffaustritt erst gegen 170° beginnt und erst bei 200° lebhafter wird, findet bei der Malonaminsäure dieser Austritt schon sehr lebhaft bei 138—140° statt, und bei 142° kann derselbe als vollendet angesehen werden. Die Tetradekylmalonaminsäure ist dabei in das zuerst von Carlet<sup>1)</sup> aus Palmitinsäureester und Ammoniak, später auch von Krafft und Stauffer<sup>2)</sup> aus dem Palmitinsäurechlorid und Ammoniak

<sup>1)</sup> Jahresber. für Chem. 1859, 367.

<sup>2)</sup> loc. cit.

dargestellte Palmitinamid,  $C_{15}H_{31}.CONH_2$ , übergegangen. Der Rückstand im Röhrchen schmolz bei  $104-105^{\circ}$ , während Carlet für den Schmelzpunkt des Palmitinamids  $101.5^{\circ}$ , Krafft und Stauffer  $106-107^{\circ}$  angeben.

Durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali geht die Tetradekylmalonaminsäure unter Ammoniakentwicklung glatt in die zweibasische Tetradekylmalonsäure über. Erhitzt man daher das bei der Einwirkung von Cyankalium auf Brompalmitinsäureester entstehende Product gleich von Anfang an so lange mit alkoholischem Kali, bis keine Ammoniakentwicklung mehr wahrgenommen wird, was etwa 4—5 Tage dauert, so ist in dem Verseifungsproduct neben zurückgebildeter Palmitinsäure nur Tetradekylmalonsäure vorhanden. Die Trennung dieser beiden Säuren ist durch Lösungsmittel schwieriger zu erreichen als die Trennung der Palmitinsäure von der Cyanpalmitinsäure oder vollends von der Aminsäure. Am besten gelang uns die Trennung durch eine Art von Saigerungsprocess. Man bringt das aus Alkohol krystallisirte und getrocknete Säuregemenge auf einem Filter in einen mittels Wasserdampf erhitzten Raum. Die Palmitinsäure schmilzt und tropft in ein unten angebrachtes Fläschchen, während auf dem Filter die Dicarbonsäure zurückbleibt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig schliesslich von constantem Schmelzpunkt erhalten werden kann.

Die so erhaltene Tetradekylmalonsäure ist ein weisses Pulver von undeutlich krystallinischer Beschaffenheit, unlöslich in Wasser und im gereinigten Zustande auch kaum löslich in Aether. Mit Palmitinsäure verunreinigt, löst sie sich jedoch verhältnissmässig leicht in siedendem Aether auf. In kaltem Alkohol ist sie ebenfalls schwer löslich, in heissem Alkohol löst sie sich dagegen leicht und scheidet sich beim Erkalten in undeutlich krystallinischen, mehr gallertartigen Aggregaten ab. Sehr leicht löst sie sich auch in siedendem Eisessig auf, um beim Erkalten pulverförmig ohne deutliche krystallinische Structur sich abzuschneiden.

Eine Elementaranalyse gab folgendes Resultat:

0.2794 g Substanz gaben 0.7062 g Kohlensäure und 0.2780 g Wasser.

	Ber. für $C_{17}H_{32}O_4$	Gefunden
C	67.94	68.85 pCt.
H	10.60	11.00 »

Der zu hohe Kohlenstoffgehalt erklärt sich dadurch, dass beim Trocknen in Folge von Ueberhitzung Schmelzen und theilweiser Uebergang in Palmitinsäure stattgefunden hatte.

Das Silbersalz, ein weisser feinpulveriger Niederschlag, sowie eine Reihe anderer Salze lieferten bei der Analyse Zahlen, welche gut für die zweibasische Säure stimmten.

- I. 0.3316 g Silbersalz hinterliessen 0.1372 g Silber.  
 II. 0.2154 g Silbersalz hinterliessen 0.0892 g Silber.

Ber. für $C_{17}H_{30}O_4Ag_2$	Gefunden	
	I.	II.
Ag 41.99	41.38	41.41 pCt.

Das Calciumsalz, durch Fällen einer kochend heissen Lösung der Säure in Ammoniak mit Chlorcalcium erhalten, stellt im luft-trockenen Zustande ein körnig krystallinisches wasserfreies Pulver dar, das unlöslich in kaltem und warmem Wasser ist. Es zersetzt sich noch nicht beim Erhitzen auf  $230^{\circ}$ .

Calciumgehalt:

Ber. für $C_{17}H_{30}O_4Ca$	Gefunden
Ca 11.83	11.30 pCt.

Das Zinksalz scheidet sich erst nach und nach beim Erwärmen als weisser krystallinischer Niederschlag ab, der sich gegen  $215^{\circ}$  unter Kohlensäureentwicklung zersetzt.

Zinkgehalt:

Ber. für $C_{17}H_{30}O_4Zn$	Gefunden
Zn 17.90	17.56 pCt.

Das Cadmiumsalz wird ebenfalls als weisser körnig krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Die Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung beginnt erst oberhalb  $235^{\circ}$  bemerkbar zu werden.

Cadmiumgehalt:

Ber. für $C_{17}H_{30}O_4Cd$	Gefunden
Cd 27.32	26.94 pCt.

Das Kupfersalz ist ein hellgrüner Niederschlag, der getrocknet schon beim Erhitzen auf  $180^{\circ}$  deutliche Kohlensäureabsplattung erkennen lässt.

Kupfergehalt:

Ber. für $C_{17}H_{30}O_4Cu$	Gefunden
Cu 17.39	16.86 pCt.

Die Tetradekylmalonsäure schmilzt zwischen  $117$  und  $118^{\circ}$  und erstarrt porcellanartig ohne deutliche krystallinische Structur. Beim stärkeren Erhitzen im Schwefelsäurebad findet zwischen  $150$  und  $160^{\circ}$  eine lebhaftige Kohlensäureabsplattung statt, die gegen  $170^{\circ}$  beendet ist. Die Säure ist dadurch in die gewöhnliche Palmitinsäure vom Schmelzpunkt  $62^{\circ}$  übergegangen.

Von besonderem Interesse ist die verschiedene Temperatur, bei welcher die Zersetzung der drei zusammengehörenden Verbindungen Cyanpalmitinsäure, Tetradekylmalonaminsäure und Tetradekylmalonsäure unter Kohlensäureentwicklung eintritt und sich vollendet. Wir haben, um das verschiedene Verhalten genauer vergleichen zu können, die drei Säuren zugleich im selben Schwefelsäurebad erhitzt und so

auf's Schärfste constatiren können, dass die am leichtesten zersetzbare Verbindung die Tetradekylmalonaminsäure ist (Beginn der Kohlensäureentwicklung 138°, vollendete Zersetzung 142°), dann kommt die Tetradekylmalonsäure (Beginn der Zersetzung 150°, vollendete Zersetzung 173°) und zuletzt die Cyanpalmitinsäure (Beginn der Zersetzung 170°, vollendete Zersetzung 220°).

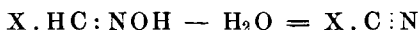
Eine analoge Reihe von Derivaten wird gegenwärtig auch aus der Stearinsäure dargestellt.

Stuttgart. Organisches Laboratorium der technischen Hochschule. März 1891.

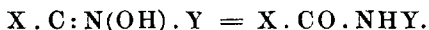
### 173. A. Wohl: Ueber Glukosoxim und Lävulosoxim.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 9. Februar vom Verfasser <sup>1)</sup>.]

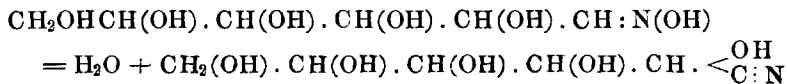
Umfassende Untersuchungen von V. Meyer, Beckmann u. a. haben gezeigt, dass die Oxime der Aldehyde und Ketone gegen wasserentziehende Mittel ein durchaus verschiedenes Verhalten zeigen, dass die ersteren hierbei nach dem Schema



in Nitrile verwandelt, die letzteren aber zumeist unter Lösung einer Kohlenstoffbindung in substituirte Säureamide übergeführt werden, entsprechend der Gleichung:



Es erschien von Interesse, beide Reactionen an den Oximen der einfachen Kohlehydrate zu verfolgen. Es war zu erwarten, dass Glucosoxim unter geeigneten Bedingungen durch Wasserabspaltung in ein Oxynitril übergehen würde, entsprechend der Gleichung:



und da Oxynitrile leicht Blausäure abspalten, konnte dies zu einer Umkehrung der Kiliiani-Fischer'schen Reaction des Aufbaus von Kohlehydraten durch Blausäureaddition führen. Von den Oximen der

<sup>1)</sup> Die beabsichtigte unmittelbare Weiterführung der Versuche und die Veröffentlichung des damaligen Vortrages ist durch längere Abwesenheit des Verfassers von Berlin bis jetzt verzögert worden; in der Zwischenzeit hat Jacobi (diese Berichte XXIV, 696) das auf einem etwas abweichenden Wege erhaltene Glukosoxim und Rhamnosoxim beschrieben.