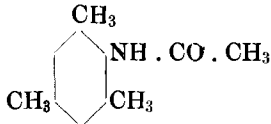
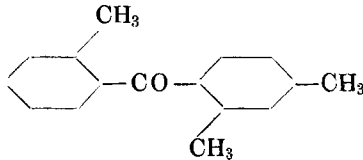


feststellten. Anstatt des erwarteten Oxims entsteht direct durch Beckmann'sche Umlagerung Acetylmessidin,



Nach einer privaten Mittheilung des Hrn. Prof. V. Meyer sind auch im Laboratorium des Hrn. Prof. Hantzsch in Zürich ganz entsprechende Beobachtungen an dem Keton



gemacht worden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

379. Carl Hell und Joseph Sadomsky: Ueber neue Derivate der Stearinsäure.

(Eingegangen am 13. Juli.)

In Fortsetzung der am hiesigen Laboratorium unternommenen Versuche¹⁾ über das Verhalten der bis jetzt noch wenig oder gar nicht bekannten Substitutionsproducte der höheren Fettsäuren theilen wir in Folgendem einige Resultate mit, die wir mit dem aus der Stearinsäure dargestellten Monobromsubstitutionsproduct erhalten haben.

Das Ausgangsmaterial, die reine Stearinsäure, stellten wir uns aus dem Illipe-Fett oder Bassiaöl dar, welches aus dem Samen von *Bassia latifolia*, eines am Himalaya wachsenden Baumes, durch Auspressen gewonnen wird.

Obwohl das Illipe-Fett ziemlich viel Stearinsäure, daneben aber auch Palmitinsäure und Oelsäure enthält, so ist die Gewinnung der reinen Stearinsäure mit Schwierigkeit verbunden.

Das Fett wurde zunächst mit verdünnter Natronlauge verseift, die Seife mit Kochsalz abgeschieden, abgepresst, in Wasser gelöst

¹⁾ Hell und Twerdomedoff, diese Berichte XXII, 331.

Hell und Jordanoff, diese Berichte XXIV, 162.

und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und der abgeschiedene Fettsäurekuchen wiederholt mit Wasser umgeschmolzen, bis das Wasser keine saure Reaction mehr zeigte.

Der Kuchen wurde hierauf zur Beseitigung der Oelsäure mit kaltem Alkohol angerieben und scharf abgepresst.

Die so erhaltene feste Fettsäure wurde in einer Retorte, deren oberer Theil mit Asbestpapier umwickelt war, mit eingesetzter Capillare der Destillation im luftverdünnten Raume zuerst bei 100 mm, später bei 15 mm unterworfen und die nach dreimaligem Fractioniren bei dem letzteren Druck zwischen 270—290° übergehende Säure für sich aufgefangen. Dieselbe bildete eine weiße, feinschuppig-krystallinische Masse, die bei 65° schmolz und ungefähr 80 pCt. Stearinsäure enthielt. Um daraus reine Stearinsäure zu erhalten, reichte die fractionirte Destillation im Vacuum nicht aus, weshalb wir die alte Heintz'sche Methode der fractionirten Fällung mit Magnesiumacetat zu Hülfe nehmen mussten. Das Destillat wurde in überschüssigem warmem Alkohol gelöst, mit etwas alkoholischem Ammoniak versetzt und eine heisse alkoholische Lösung von essigsauerm Magnesium hinzugefügt. Hierbei scheidet sich zuerst das Magnesiumsalz der Stearinsäure ab, das aus der noch warmen Lösung abfiltrirt, mit warmem Alkohol gewaschen, getrocknet und mit Schwefelsäure zersetzt wurde.

Es ist hierbei wesentlich, dass die Temperatur, bei welcher die Abscheidung und das Filtriren erfolgt, richtig gewählt wird.

In der Siedehitze löst sich das Magnesiumstearinat in dem noch freie Fettsäuren enthaltenden Alkohol vollständig auf, bei zu weit gehendem Erkalten wird nicht nur das Magnesiumsalz, sondern auch noch ein Theil der freien Fettsäuren abgeschieden.

Schon nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation war die aus dem Magnesiumsalz abgeschiedene Stearinsäure vollständig rein. Sie krystallisirte aus Alkohol in perlmutterglänzenden Nadeln und Blättchen, die einen constanten Schmelzpunkt von 69.2° zeigten.

Eine Elementaranalyse der freien Säure, ebenso wie der Silbergehalt ihres Silbersalzes, bestätigten die völlige Reinheit.

0.3120 g Säure gaben 0.8700 g Kohlensäure und 0.3560 g Wasser.

Ber für $C_{18}H_{35}O_2$	Gefunden
C 76.06	76.04 pCt.
H 12.68	12.70 »

0.3821 g Silbersalz hinterliessen 0.1048 g Silber.

Ber. für $C_{18}H_{35}O_2 Ag$	Gefunden
Ag 27.62	27.43 pCt.

Das Silbersalz wurde dargestellt, indem wir eine bestimmte Menge der Stearinsäure in Alkohol lösten, mit etwas Ammoniak ver-

setzten und eine Lösung von Silbernitrat in verdünntem Alkohol hinzusetzten. Es bildet sich ein voluminöser Niederschlag, der mit heissem Alkohol, dann mit heissem Wasser ausgewaschen und nachher getrocknet wurde.

α -Monobromstearinsäure.

Wie bei der Myristinsäure und Palmitinsäure gelingt es auch bei der Stearinsäure durch Anwendung von amorphem Phosphor nach der Gleichung: $3(R \cdot CH_2 \cdot COOH) + P + Br_{11} = 3(R \cdot CHBr \cdot COBr) + P_3O_4 + 5HBr$ ohne besondere Schwierigkeit ein Bromatom einzuführen.

Eine Bromstearinsäure ist schon von Oudemans aus Stearinsäure, Brom und Wasser bei $130-140^\circ$, jedenfalls nicht im reinen Zustande, erhalten worden. Der genannte Forscher erhielt eine Säure, die amorph war und den Schmp. 41° hatte, während wir, wie weiter folgt, eine Bromstearinsäure bekamen, die ganz andere Eigenschaften zeigte: Sie bildet schöne glänzende, deutlich ausgebildete Krystalle, die bei 60° schmelzen.

Auf 100 g Stearinsäure wurden 4.5 g Phosphor und 36 ccm Brom angewandt. Das Brom wurde wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure ausgeschüttelt, um das Wasser völlig zu entziehen, der Phosphor mit Wasser ausgewaschen, bis keine saure Reaction mehr zu bemerken war und im Wasserbade getrocknet. Nachher wurde die Stearinsäure mit dem Phosphor gut zusammengerieben und in einem Rundkolben, der mit einem Rückflusskühler und kleinem Scheidetrichter verbunden war, auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Bromdämpfe verschwunden waren. Nur ganz am Anfang ist die Einwirkung heftig, der weitere Verlauf derselben ist jedoch ruhig und regelmässig.

Das dunkelrothbraune, dicke, flüssige Reactionsproduct wurde in kaltes Wasser tropfenweise gegossen und durch Decantiren mit Wasser möglichst säurefrei gewaschen. Hierbei bemerkt man dieselbe Erscheinung wie bei der Brompalmitinsäure, das heisst, die zuerst bewegliche schwere Flüssigkeit verwandelt sich unter Emulgirung mit viel Wasser und starker Volumenvermehrung in eine undurchsichtige butterartige Masse. — Die Aufnahmefähigkeit für das Wasser wächst mit der Temperatur desselben. Um das mechanisch gebundene Wasser zu entfernen, erwärmt man die voluminöse Masse mit Petroläther. Die Bromstearinsäure löst sich darin völlig auf und schwimmt als klares Liquidum auf dem ausgeschiedenen Wasser. Mit Hülfe eines Scheidetrichters können die beiden Flüssigkeiten von einander getrennt werden. Die Petrolätherlösung wurde abfiltrirt und an der Luft stehen gelassen. Schon nach kurzer Zeit scheidet sich die Säure krystallinisch ab, und nach 2—3maligem

Auskrystallisiren aus dem genannten Lösungsmittel ist dieselbe vollkommen rein. Sie bildet dann schöne, farblose, glänzende Nadeln oder vierseitige Tafeln, welche bei 60° schmelzen.

Sie wirkt nicht reizend auf die Haut, wie die Bromsubstitutionsproducte der niederen Fettsäuren. In Wasser ist sie unlöslich, dagegen leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Alkohol; aus leicht flüchtigem Petroläther krystallisirt sie am besten.

Zwei Brombestimmungen ergaben folgende Zahlen:

- I. 0.3240 g Substanz gaben 0.167 g Bromsilber, entsprechend 21.94 pCt. Brom;
 II. 0.3020 g Substanz gaben 0.156 g Bromsilber, entsprechend 21.99 pCt. Brom.

Die Formel $C_{18}H_{35}BrO_2$ verlangt 22.04 pCt. Brom. Eine Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

0.3527 g Substanz gaben 0.7669 g Kohlensäure und 0.3121 g Wasser.

	Ber. für $C_{18}H_{35}BrO_2$	Gefunden
C	59.50	59.30 pCt.
H	9.64	9.83 »

α -Monobromstearinsäureester.

Der Aethylester wurde dargestellt, indem man die Bromstearinsäure in überschüssigem absolutem Alkohol löste, Salzsäuregas hineinleitete und gelinde erwärmte.

Nach 2—3 Stunden fängt der Ester an als Oel sich abzuscheiden, das beim Erkalten zu einem Magma weisser lockerer Krystallkörner erstarrt und nach dem Absaugen einige Mal aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man bekommt aus weissen, körnigen Krystallen bestehende, schwammartig oder warzig vereinigte Aggregate.

Der Schmelzpunkt des Esters liegt bei 35—36°. Der Monobromstearinsäureäthylester löst sich leicht in Aether, Benzol, Ligroin und ähnlichen Lösungsmitteln.

0.2920 g Substanz gaben 0.6550 g Kohlensäure und 0.2670 g Wasser.

	Ber. für $C_{20}H_{39}BrO_2$	Gefunden
C	61.38	61.18 pCt.
H	9.99	10.15 »

Eine Brombestimmung gab:

0.3040 g Substanz gaben 0.1445 Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet
Br	20.23	20.45 pCt.

α -Oxystearinsäure.

Die α Bromstearinsäure tauscht ziemlich leicht ihr Bromatom gegen andere Radicale aus. Kocht man Bromstearinsäure mit überschüssiger

alkolischer Natronlauge ungefähr 24 Stunden am Rückflusskühler, so scheidet sich das Natronsalz der Oxystearinsäure am Boden aus. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Alkohol und mit Wasser ausgewaschen, dann mit Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedene Oxystearinsäure mit Wasser ausgekocht und mit Aether ausgezogen. Die auffallende Erscheinung, wie sie bei der Oxymyristinsäure und Oxypalmitinsäure beobachtet werden kann, nämlich, dass die Säure beim Erwärmen mit dem Wasser eine Emulsion bildet, die mit Erhöhung der Temperatur in eine auf dem Wasser schwimmende, durchsichtige Masse übergeht und nach dem Abkühlen erstarrt, wurde bei der Oxystearinsäure nicht beobachtet.

Die α -Oxystearinsäure löst sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform und heissem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig; sie krystallisirt aus allen genannten Lösungsmitteln sehr langsam und flockig aus; aus einer Mischung von Petroläther und Benzol (Benzol zu Ligroin, wie 1 : 3) erhält man sie in Form eines schönen, weissen krystallinischen Pulvers. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 84—85°, der Erstarrungspunkt bei 71—70°. Eine Elementaranalyse gab folgendes Resultat:

0.3215 g Substanz gaben 0.8492 g Kohlensäure und 0.3525 g Wasser.

	Ber. für $C_{18}H_{36}O_2$	Gefunden
C	71.98	72.04 pCt.
H	12.03	12.18 »

Von Salzen der Oxystearinsäure wurden folgende dargestellt:

Das Silbersalz; zur Darstellung desselben wurde die heisse, alkoholische Säurelösung mit einer heissen Lösung von Silbernitrat ausgefällt, der Niederschlag noch heiss abgesaugt und mit reinem Alkohol und Wasser nachgewaschen. — Das Silbersalz stellt einen weissen körnigen Niederschlag dar, der am Licht sich allmählich schwärzte.

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

0.3221 g Salz gaben 0.0844 g Silber = 26.21 pCt. Silber.

	Ber. für $C_{18}H_{35}AgO_2$
Ag	26.53 pCt.

Das Baryumsalz fällt aus einer heissen alkoholischen Lösung des oxystearinsauren Ammoniums beim Versetzen mit Baryumacetat, das vorher in verdünntem Alkohol gelöst war, als weisser Niederschlag aus, der sogleich abfiltrirt, mit heissem Wasser und Alkohol nachgewaschen und nachher im Luftbad getrocknet und analysirt wurde.

Das oxystearinsaure Baryum stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar.

Baryumgehalt:

Ber. für $(C_{18}H_{35}O_3)_2Ba$	Gefunden
Ba 18.66	18.45 pCt.

Das Kupfersalz stellten wir durch Fällen der heissen alkoholischen Lösung der Oxystearinsäure mit einer heissen wässerigen alkoholischen Kupferacetatlösung dar; der erhaltene grüne Niederschlag wurde sofort abgesaugt und mit heissem Wasser und Alkohol ausgewaschen, getrocknet und als Kupferoxyd bestimmt.

Das oxystearinsäure Kupfer ist ein bläulichgrünes Pulver.

Kupfergehalt:

Ber. für $(C_{18}H_{35}O_3)_2Cu$	Gefunden
Cu 9.58	9.31 pCt.

Das Bleisalz wurde durch Fällen einer alkoholischen Lösung der freien Säure mit einer heissen alkoholischen Lösung von Bleiacetat als weisser, pulveriger Niederschlag erhalten; der Niederschlag wurde sofort abfiltrirt und mit heissem Alkohol und kochendem Wasser ausgewaschen und nachher getrocknet.

Bleigehalt:

Ber. für $(C_{18}H_{35}O_3)_2Pb$	Gefunden
Pb 25.71	25.41 pCt.

Das Cadmiumsalz wurde in analoger Weise als weisser, körniger oder pulveriger Niederschlag erhalten.

Cadmiumgehalt:

Ber. für $(C_{18}H_{35}O_3)_2Cd$	Gefunden
Cd 15.77	15.42 pCt.

Säuren von der Zusammensetzung der Oxystearinsäure sind schon auf verschiedenem Wege erhalten worden.

Der erste, welcher eine Oxystearinsäure erhielt, war Fremy¹⁾, der schon im Jahre 1836 bei dem Studium der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Oelsäure eine Säure erhielt, die er als Hydromargaritinsäure beschrieb, und die, wie sich später herausstellte, aus Oxystearinsäure bestand, indem voraussichtlich die Schwefelsäure mit der Oelsäure zu einer Aetherschwefelsäure sich verband, durch deren Zersetzung die Oxystearinsäure resultirte.

Seit jener Zeit ist die Einwirkung der Schwefelsäure auf Oelsäure noch von Müller-Jakobs²⁾, Liechti und Suida³⁾, Lukanow⁴⁾, Ssabanejeff⁵⁾ und besonders von M. K. und A. Saytzeff⁶⁾

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 19, 296; 20, 50; 33, 10, 15.

²⁾ Diese Berichte XV, 548.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2874.

⁴⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 16, 391 u. 405.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 239.

⁶⁾ Journ. für prakt. Chem. 35, 369—90.

studirt, die hierbei stattfindenden Vorgänge, besonders von den letzteren, genauer festgestellt und die entstehenden Producte näher untersucht worden.

Als Hauptproduct der Behandlung der Oelsäure mit Schwefelsäure resultirt eine Oxystearinsäure, die namentlich von M. K. und A. Saytzeff rein dargestellt wurde.

Dieselbe Oxystearinsäure erhielten M. K. und A. Saytzeff auch aus der durch Anlagerung von Jodwasserstoff an die Oelsäure entstehenden Jodstearinsäure mittels Silberoxyd. Da diese Jodstearinsäure bei der Abspaltung von Jodwasserstoff durch alkoholisches Kali neben der gewöhnlichen eine isomere Oelsäure liefert, so nehmen die genannten Forscher an, dass die von ihnen untersuchte Jodstearinsäure, sowie die damit in Zusammenhang stehende Oxystearinsäure β -Substitutionsproducte der Stearinsäure seien.

Die von uns aus der α -Bromstearinsäure dargestellte Oxystearinsäure muss somit trotz des fast übereinstimmenden Schmelzpunktes isomer mit der Fremy'schen und Saytzeff'schen Oxysäure sein. In der That lassen sich, soweit die vorhandenen Angaben eine Vergleichung gestatten, in vielerlei Beziehung Verschiedenheiten constatiren. — Abgesehen von dem nahe liegenden Schmelzpunkt zeigen die beiden Säuren die folgenden wesentlichen Unterschiede: Die β -Oxystearinsäure von Saytzeff krystallisirt aus Alkohol in Form sechsseitiger dachziegelförmig angeordneter Täfelchen oder gruppirter Blättchen, die bei 83—85° schmelzen und bei 68—65° wieder erstarren; von der β -Säure sind in 100 Theilen bei 20° gesättigter alkoholischer Lösung 8.77 Theile und bei derselben Temperatur in 100 Theilen einer Aetherlösung nur 2.3 Theile enthalten.

Die von uns dargestellte α -Oxysäure kann nicht in deutlich ausgebildeten Krystallen erhalten werden, sondern scheidet sich unter allen Umständen aus der alkoholischen Lösung in voluminösen Flocken aus, die auch unter dem Mikroskop keine deutlichen Krystallflächen erkennen lassen. 100 Theile einer alkoholischen Lösung von 20° enthalten nur 0.58 Theile Oxysäure, dagegen ist unsere Säure in Aether leicht löslich.

Dass die von uns dargestellte Oxysäure thatsächlich die α -Oxystearinsäure ist, geht namentlich auch daraus hervor, dass, wie wir in einer späteren Mittheilung noch nachweisen werden, wir durch Einwirkung von Cyankalium auf dieselbe Bromstearinsäure, welche bei der Behandlung mit Alkalihydrat die Oxystearinsäure liefert, eine Cyanstearinsäure erhalten haben, welche bei der Verseifung eine Dicarbonsäure giebt, welche ihrem ganzen Verhalten nach als Hexadecylmalonsäure betrachtet werden, das Cyanradical somit in der α -Stellung enthalten muss.

α-Amidostearinsäure.

Die Amidostearinsäure lässt sich aus der *α*-Monobromstearinsäure leicht erhalten, wenn man diese mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak 7—8 Stunden im geschlossenen Rohr auf 135—140° erhitzt. Im Wasserbade geht die Reaction nicht, oder jedenfalls sehr viel langsamer von statten. Der Röhreninhalt erstarrte fast vollständig zu einer krySTALLINISCHEN Masse, die man durch Erhitzen im Wasserbade vom überschüssigen Alkohol und Ammoniak befreit. Hierauf wird der Rückstand mit siedendem Wasser, dann mit heissem Alkohol und Aether ausgewaschen, schliesslich mit verdünnter Natronlauge behandelt, um die letzten Spuren von Brom zu beseitigen. Die so erhaltene Amidostearinsäure lässt sich aus heissem Eisessig umkrystallisiren. Die Amidostearinsäure ist ein weisses, krySTALLINISCHES Pulver, das in Alkohol, Aether, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, in heissem Eisessig sich löst und auch in alkoholischem Kali und Natronhydrat sehr leicht löslich ist, ihr Schmelzpunkt liegt bei 221—222°.

Die Elementaranalyse führte zu folgendem Resultat:

0.2910 g Substanz gaben 0.7692 g Kohlensäure und 0.3292 g Wasser.
0.3320 g Substanz gaben bei 740.7 mm Bar. und 18° 14.6 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{18}H_{37}NO_2$	Gefunden
C	72.21	72.09 pCt.
H	12.40	12.57 »
N	4.68	4.97 »

α-Anilidostearinsäure.

Noch einfacher lässt sich die Darstellung der Anilidosäure durch Erhitzen der *α*-Bromstearinsäure mit Anilin bewerkstelligen; die Reinigung des Reactionsproducts ist jedoch mit grösseren Schwierigkeiten und mit Verlusten verbunden, da neben der Anilidostearinsäure ein dunkles, an Stickstoff sehr reiches Harz sich abscheidet, dessen Trennung von der Säure bei gleichen Löslichkeitsverhältnissen sehr schwierig ist.

Erhitzt man Bromstearinsäure mit überschüssigem Anilin 5 bis 6 Stunden lang im Oelbade auf 180—185°, so bildet sich eine feste dunkelgraue Masse, welche mit dem erwähnten dunkel-rothbraunen Harz durchtränkt ist.

Nach der Abkühlung wird das überschüssige Anilin mittelst verdünnter Salzsäure völlig entfernt, der Rückstand mit Wasser, dann mit nicht zu viel Alkohol ausgewaschen und in heissem Eisessig gelöst.

Die beim Erkalten sich ausscheidende Anilidosäure ist durch die Beimengung noch dunkel gefärbt, und wiederholtes Lösen und Umkrystallisiren aus Aether, Benzol und Alkohol führte nicht zum Ziel;

auch ein Versuch, sie mittelst Thierkohle farblos zu erhalten, war erfolglos; selbst die Destillation unter vermindertem Druck (bei 15 mm geht die Anilidosäure zwischen 273 und 275° über) konnte diese Beimengung nicht völlig beseitigen.

Auf folgende Weise gelang es uns, die reine Anilidostearinsäure zu erhalten: Zu der Lösung in heissem Eisessig wurde so viel Wasser zugefügt, dass der entstehende Niederschlag beim Kochen sich wieder fast löste. Hierbei scheidet sich beim beginnenden Erkalten die Anilidosäure als weisse Trübung ab, während das dunkle Oel in Form kleiner Tropfen sich an der Oberfläche ansammelt. Die der ausgeschiedenen Anilidosäure noch beigemengten dunklen Tröpfchen ballen sich beim wiederholten Erwärmen und ruhigen Abkühlen zu grösseren Tropfen zusammen und sammeln sich gleichfalls auf der Oberfläche an. Nach dem Erkalten wird das fest gewordene Oel vorsichtig abgehoben, die zurückgebliebene Lösung mit der ausgeschiedenen Anilidosäure noch ein Mal erwärmt und abgekühlt, um das noch zurückgebliebene Harz vollständig von der Säure zu trennen. Diese Proceur wird so lange wiederholt, bis kein dunkles Oel mehr wahrnehmbar ist. Die so erhaltene reine weisse Säure wird dann abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält sie so in Form eines weissen körnigen Pulvers, das sich bei der Analyse als reine α -Anilidostearinsäure erwies.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 84.5°.

Eine Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0.3470 g Substanz gaben 0.9740 g Kohlensäure und 0.3490 g Wasser.

0.3840 g Substanz gaben bei 740.5 mm Bar. und 19.5° 14.2 ccm Stickstoff.

Die Formel $C_{24}H_{41}NO_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	76.80	76.55 pCt.
H	10.93	11.17 »
N	3.74	4.13 »

Die Anilidostearinsäure ist leicht löslich in Benzol, Aether, Alkohol, ziemlich schwer löslich in Petroläther.

Ueber die durch Einwirkung von Cyankalium auf α -Bromstearinsäure entstehenden Producte werden wir demnächst berichten.

Stuttgart, im Juli 1891.

Orgau. Laboratorium der techn. Hochschule.