

Von den bisher bekannten, abweichend constituirten Diphenylpropionsäuren ist diese Säure verschieden.

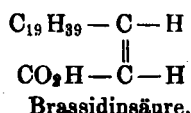
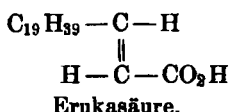
In der Schwefelsäureschicht befand sich noch eine weitere, harzige und daher noch nicht näher untersuchte Substanz.

Organisches Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin.

#### 142. A. Holt: Zur Stereochemie der Erukasäure und Brassidinsäure (II.)

(Eing. am 17. März.)

In Uebereinstimmung mit der Theorie von J. Wislicenus haben die Versuche von Haussknecht<sup>1)</sup> und mir<sup>2)</sup> den leichten Uebergang der Dihalogenadditionsproducte der Erukasäure in Behenolsäure bei der Einwirkung von alkoholischem Kali dargethan, und dadurch eine weitere Stütze für die Anschauung geliefert, dass der Erukasäure und Brassidinsäure folgende Raumformeln zukommen:



Ist diese Formulirung richtig, so sollte man von der Behenolsäure<sup>3)</sup> aus durch Umwandlung der dreifachen Bindung mittels Addition in die zweifache zur Brassidinsäure und deren Derivaten (nicht zur Erukasäure und deren Substitutionsproducten) gelangen. Diese Schlussfolgerung bestätigen die folgenden, durch Addition von Wasserstoff und Bromwasserstoffsäure an Behenolsäure erhaltenen Resultate.

#### Verhalten der Behenolsäure gegen nascirenden Wasserstoff.

Natriumamalgam wirkt auch bei achtstündigem Kochen auf eine absolut alkoholische Lösung der Behenolsäure nicht ein, ebenso wenig Natrium in siedender absolut alkoholischer Lösung. Man erhält lediglich unveränderte Behenolsäure in einer Ausbente von 90 bis 95 pCt. zurück. Analysirt wurde die mit Natrium behandelte Probe.

<sup>1)</sup> Haussknecht, Ann. Chem. Pharm. 143, 40.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 4128.

<sup>3)</sup> Vergl. Friedrichs, Ann. Chem. Pharm. 219, 322 u. 370. (Tetrolsäure.)

| Gefunden |       | Ber. für $C_{22}H_{40}O_2$ |
|----------|-------|----------------------------|
| C        | 78.45 | 78.57 pCt.                 |
| H        | 12.12 | 11.90 »                    |

Dagegen wirkt Zinkstaub (oder Zinkfeile) und Eisessig unter Zusatz weniger Tropfen starker Salzsäure schon nach zweistündigem Kochen reduzierend ein. Das Reactionsproduct erwies sich als reine Brassidinsäure vom Schmelzpunkt  $59^{\circ}$ .

| Gefunden |       | Ber. für $C_{22}H_{42}O_2$ |
|----------|-------|----------------------------|
| C        | 77.06 | 78.10 pCt.                 |
| H        | 12.72 | 12.42 »                    |

Dass diese Verbindung wirklich nichts Anderes ist als Brassidinsäure, ergibt sich ausserdem aus ihrem Verhalten zu Brom, von dem die in Chloroform gelöste Verbindung glatt ein Molekül unter Bildung des bekannten Dibromids (Schmelzpunkt  $54^{\circ}$ ) addirt.

- I. Titer der Bromlösung 0.187 g Br. per ccm Chloroform. 3.24 g Säure erforderten 8.1 ccm entsprechend 1.52 g Br.; berechneter Verbrauch: 1.53 g Br.
- II. Titer der Bromlösung 0.243 g Br. per ccm Chloroform. 4.51 g Säure erforderten 8.7 ccm entsprechend 2.11 g Br.; berechneter Verbrauch: 2.13 Br.

Um aus der Bildung von Brassidinsäure einen sicheren Schluss ziehen zu können, war es erforderlich, nachzuweisen, dass unter den Bedingungen dieser Reaction Erukasäure sich nicht etwa zu Brassidinsäure umlagert. Bei der Einwirkung von Zink und Eisessig blieb Erukasäure sowohl wie Brassidinsäure vollständig unverändert: es trat weder weitergehende Reduction noch Umlagerung ein. Man ist daher berechtigt, die Entstehung der Brassidinsäure aus Behenolsäure als einen einfachen Reductionsprozess anzusehen.

#### Verhalten der Behenolsäure gegen Halogenwasserstoffsäure.

Bei  $0^{\circ}$  gesättigte Bromwasserstoffsäure bleibt auch bei 14tägigem Stehen mit Behenolsäure ohne Einwirkung auf dieselbe. Wird diese Mischung dagegen auf  $100^{\circ}$  erhitzt, so kann schon nach zwei Stunden reichlich Monobrombrassidinsäure isolirt werden. Die Ausbeuten steigen mit der Dauer des Erhitzens; nach achtstündiger Einwirkung wurden 80 pCt. des Ausgangsmaterials an Monobrombrassidinsäure erhalten. Als solche giebt sich die entstandene Säure durch den Schmelzpunkt  $34^{\circ}$ , sowie durch den Uebergang in Brassidinsäure bei der Einwirkung von Natrium und Alkohol<sup>1)</sup> zu erkennen.

| Gefunden |                | Ber. für $C_{22}H_{41}BrO_2$ |
|----------|----------------|------------------------------|
| Br       | 18.33    18.99 | 19.17 pCt.                   |

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 4127.

Die glatte Anlagerung von Salzsäure an die Behenolsäure ist mir bisher noch nicht gelungen, da stets beim Erhitzen von Behenolsäure mit bei 0° gesättigter Salzsäure secundäre Reactionen zu verlaufen scheinen. Neben öligen Körpern konnte in mässiger Ausbeute nur eine Monoxyssäure  $C_{22}H_{41}(OH)O_2$  vom Schmelzpunkt 80° isolirt werden.

|   | Gefunden | Ber. für $C_{22}H_{41}(OH)O_2$ |
|---|----------|--------------------------------|
| C | 73.66    | 74.58 pCt.                     |
| H | 11.91    | 11.87 »                        |

Das Silbersalz derselben, erhalten durch Fällen der alkoholischen, schwach ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat, stellt ein schweres, weisses, lichtbeständiges Krystallpulver dar.

|    | Gefunden    | Ber. für $C_{22}H_{41}O_3Ag$ |
|----|-------------|------------------------------|
| Ag | 23.38 23.56 | 23.42 pCt.                   |

Ob die Säure als Oxybrassidinsäure oder Oxeryukasäure zu betrachten ist, lässt sich vor der Hand nicht feststellen.

Auch das Bromadditionsproduct der Behenolsäure mit 1 Mol. Brom erweist sich als Derivat der Brassidinsäure, wenn man es der Reduction unterwirft.

Behenolsäurebibromid (Bibrombrassidinsäure)  $C_{27}H_{40}Br_2O_2$  wird in siedender, absolut alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam in Behenolsäure übergeführt<sup>1)</sup>, Schmp. 58°. Letztere wurde daran

<sup>1)</sup> Das vor Kurzem (diese Berichte XXIV, 4116) von mir beschriebene Behenolsäuredijodid verhält sich ganz ebenso. Kocht man seine alkoholische Lösung einige Stunden mit 2procentigem Natriumamalgam, so geht es vollständig in Behenolsäure über. Der Verlauf der Reaction ist übrigens sehr charakteristisch. Nach einigem Kochen färbt sich nämlich die Lösung braun von freiem Jod, wie durch Stärkepapier leicht nachzuweisen; später wird die Lösung wieder farblos. Es findet also, offenbar im Zusammenhang mit dem

stereochemischen Bau 
$$\begin{array}{c} J-C-C_{19}H_{39} \\ || \\ J-C-CO_2H \end{array}$$
 der Verbindung, zuerst eine Jodabspaltung statt.

Die so erhaltene Behenolsäure wurde durch ihre Eigenschaften (Schmp. 58°, Ueberführung in ihr Tetrabromid, sowie in ihr Dijodid durch Zusammenschmelzen mit 1 Mol. Jod im Wasserbade) sowie durch die Analyse identificirt.

|   | Gefunden | Ber. für $C_{22}H_{40}O_2$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 78.45    | 78.57 pCt.                 |
| H | 12.12    | 11.90 »                    |

In derselben Weise geht auch das Stearolsäuredijodid, wie ich gemeinsam mit Herrn Stud. Luchmann constatirt habe, mit Natriumamalgam in Stearolsäure über.

|   | Gefunden | Ber. für $C_{18}H_{32}O_2$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 76.83    | 77.14 pCt.                 |
| H | 11.60    | 11.43 »                    |

Liebermann.

erkannt, dass sie Brom in Chloroform nicht entfärbt und mit überschüssigem, flüssigen Brom sich zum Tetrabromid vom Schmelzpunkt  $83^{\circ}$  vereinigt.

|    | Gefunden | Ber. für $C_{22}H_{40}O_2Br_4$ |
|----|----------|--------------------------------|
| Br | 48.45    | 48.78 pCt.                     |

Ausbeute 88 pCt. der Theorie.

Auch Behenolsäuretetrabromid  $C_{22}H_{40}O_2Br_4$  geht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf seine siedende alkoholische Lösung in Behenolsäure (Schmp.  $58^{\circ}$ ) über.

|   | Gefunden | Ber. für $C_{22}H_{40}O_2$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 78.34    | 78.57 pCt.                 |
| H | 12.03    | 11.91 „                    |

Ein weiteres Reactionsproduct konnte nicht isolirt werden, namentlich wurde, im Gegensatz zur Beobachtung von Haussknecht (loc. cit.) keine Erukasäure gefunden, welche nach ihm das Hauptproduct der Resubstitution von Behenolsäuretetrabromid durch Wasserstoff bilden soll.

Zum Schluss füge ich noch einige beiläufige Beobachtungen über die Behenolsäure und ihre Bromderivate an.

Zur Darstellung grösserer Mengen von Behenolsäure hat v. Grossmann<sup>1)</sup> ein Verfahren vorgeschlagen, welches sich ohne Anwendung von zugeschmolzenen Röhren ausführen lässt. Ich habe dasselbe mit Vortheil dahin modificirt, dass Erukasäurebibromid im Glaskolben nach Zugabe der doppelten Menge festen Aetzkalis mit dem sechs- bis achtfachen Gewicht 96 procentigen Alkohols etwa 9 Stunden am Rückflusskühler gekocht wird. Auch bei Anwendung grösserer Mengen Bibromid (150 g) ist die Reaction alsdann beendet. Die Ausbeuten sind gut und betragen im Mittel 83 pCt. der Theorie.

Der von mir durch Einleiten von Salzsäuregas in die methyl-alkoholische Lösung der Behenolsäure dargestellte Behenolsäuremethylester  $C_{22}H_{39}O_2CH_3$  krystallisirt in langen derben Nadeln vom Schmelzpunkt  $22^{\circ}$ .

|   | Gefunden <sup>2)</sup> | Ber. für $C_{23}H_{42}O_2$ |
|---|------------------------|----------------------------|
| C | 78.30                  | 78.86 pCt.                 |
| H | 12.00                  | 12.00 „                    |

<sup>1)</sup> v. Grossmann, Inauguraldissertation Leipzig 1890.

Ich habe stets gefunden, dass entgegen v. Grossmann's Angaben die Ausbeuten an Behenolsäure nach der Methode von Haussknecht recht gute waren und durchschnittlich 90 pCt. der Theorie betragen.

<sup>2)</sup> Bezüglich der Analysen der Substanzen aus dieser Säuregruppe möchte ich hervorheben, dass scharfe Analysenzahlen nur nach sehr andauerndem Trocknen der Substanzen erhalten werden. Letzteres gelingt am besten durch etwa vier- bis sechstägiges Stehenlassen über Phosphorsäureanhydrid im Vacuumexsiccator.

Behenolsäurebibromid  $C_{22}H_{40}O_2Br_2$  Schmelzpunkt  $46^{\circ}$  und Behenolsäuretetrabromid  $C_{22}H_{40}O_2Br_4$  Schmelzpunkt  $83^{\circ}$  sind schon von Haussknecht dargestellt. Der Behenolsäuretetrabromidmethylester ist eine wachsartige Masse von geringem Krystallisationsvermögen. Schmelzpunkt  $29^{\circ}$ .

|    |          |                                |
|----|----------|--------------------------------|
|    | Gefunden | Ber. für $C_{23}H_{42}O_2Br_4$ |
| Br | 47.23    | 47.76 pCt.                     |

Organisches Laboratorium der kgl. techn. Hochschule zu Berlin.

#### 143. Carl Hell und Robert Poliakoff:

#### Ueber die Einwirkung des $\alpha$ - und $\beta$ -Naphthylamins auf Monobrombernsteinsäureäthylester.

(Eingegangen am 7. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um die Einwirkung der aromatischen Aminbasen auf Monobrombernsteinsäureäthylester noch näher zu charakterisiren, haben wir auch noch das Verhalten desselben gegen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin und Phenylhydrazin untersucht und bei allen diesen Basen entsprechend der Einwirkung des Anilins je nach der Art der Versuchsbedingungen verschiedene Producte erhalten.

Bringt man 1 Mol. reinen Monobrombernsteinsäureester mit etwas mehr als der auf 2 Mol. berechneten Menge  $\alpha$ -Naphthylamin zusammen, so löst sich das letztere schon in der Kälte nach kurzer Zeit beim Umschütteln vollständig in dem flüssigen Ester auf und beim Erhitzen auf dem Wasserbade scheidet sich nach einigen Minuten eine reichliche braune Krystallmasse aus, die nach dem Waschen mit Aether auf dem Filter leicht als bromwasserstoffsäures  $\alpha$ -Naphthylamin zu erkennen ist, dem noch ein grünlichgraues Pulver beigemengt ist, das sich in dem Maasse vermehrt, je mehr Naphthylamin zugegen ist und je länger die Einwirkung dauert.

Das ätherische Filtrat wird nach dem Verdunsten des Aethers, um es von überschüssigem Naphthylamin zu befreien, gut mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, das zurückbleibende dunkelbraune Oel stehen gelassen bis es erstarrt, wonach es nach dem Anreiben mit Alkohol eine reichliche graue Krystallmasse hinterlässt. Dieses Product wird aus heissem Alkohol mehrmals umkrystallisirt und so ohne Schwierigkeit rein in Form schöner sternförmig gruppirter Krystallnadeln vom constanten Schmelzpunkt  $150^{\circ}$  erhalten. Die damit ausgeführten