

werden musste. Im Ganzen musste so 20 Stunden mit Zink und Alkohol gekocht werden ¹⁾).

Die schliesslich so gewonnene Säure erwies sich fast vollständig als Zimmtsäure, Allozimmtsäure war daneben nicht mehr sicher nachzuweisen. Ein Schluss lässt sich aus diesem Versuch aber deshalb nicht ziehen, weil sehr wohl erstgebildete Allozimmtsäure bei dem langen Kochen mit Zink und Alkohol in Zimmtsäure übergegangen sein kann.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

396. A. Holt: Zur Stereochemie der Erukasäure und Brassidinsäure (III).

(Eingegangen am 11. August.)

Da die Brom- und Jodadditionsproducte der Behenolsäure mit Natriumamalgam Behenolsäure regeneriren ²⁾, und sich somit als Derivate der Brassidinsäure zu erkennen geben, war es interessant, auch die bisher unbekanntenen Chloradditionsproducte der Behenolsäure der gleichen Reaction zu unterwerfen.

Chloradditionsproducte der Behenolsäure.

Leitet man in eine gut durch Eis und Kochsalz gekühlte Lösung der Behenolsäure in Chloroform einen langsamen Chlorstrom ein, so wird annähernd ein Molekül Chlor glatt, und ohne bedeutendere Salzsäureentwicklung absorbiert. Nach dem Abblasen des Chlors und Abdestilliren des Chloroforms hinterbleibt ein dickflüssiges, schwach gelbliches Oel, welches der Analyse zufolge als Behenolsäuredichlorid (Dichlorbrassidinsäure) $C_{22}H_{40}Cl_2O_2$ angesehen wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{40}Cl_2O_2$
Cl	16.98	17.44 pCt.

Die Einwirkung von Natriumamalgam zeigte indessen, dass ein Gemenge vorlag, denn es konnte neben wenig Behenolsäure nur ein

¹⁾ Der gleichen Schwierigkeit begegnet man auch bei der in derselben Weise vorgenommenen Resubstitution des Jods in der α, β -Dijodzimmtsäure (Phenylpropionsäuredijodid, diese Berichte XXIV, 4112). Beim Kochen mit Alkohol und Zink scheidet sich hier z. Th. auch freies Jod ohne Ersatz ab. Zum Schluss erhielt ich statt der erwarteten Allozimmtsäure ein Säuregemisch, das wesentlich aus Zimmtsäure und Phenylpropionsäure bestand.

Liebermann.

²⁾ Diese Berichte XXV, 963 Anmerk.

nicht näher identificirtes, chlorfreies Oel und, in geringer Menge Behensäure, vom Schmelzpunkt 76° isolirt werden. Behensäurechlorid erhält man dagegen rein, wenn man vom Behensäuredibromid ausgeht, und dieses durch zehnstündiges Kochen mit einem Molekül Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung in das Chlorid umsetzt. Das Reactionsproduct wird in viel salzsäurehaltiges Wasser gegossen, und bis zum Verschwinden der Bromreaction mit Wasser ausgewaschen. Durch Umlösen aus Alkohol erhält man das Behensäuredichlorid rein als ein hellgelbes, dickes Oel, welches in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in warmem Alkohol, sowie den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{40}Cl_2O_2$
Cl	17.35	17.44 pCt.

Wird das so erhaltene Dichlorid in siedender absolut alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so resultirt in guter Ausbeute (90 pCt. der Theorie) lediglich Behensäure. Letztere wurde durch ihren Schmelzpunkt (56°), ihre Indifferenz gegen Brom in Chloroformlösung, sowie durch das mit flüssigem Brom entstehende Tetrabromid vom Schmp. 82° identificirt. Das

Behensäuretetrachlorid $C_{22}H_{40}O_2Cl_4$

durch directes Chloriren der Behensäure zu erhalten, gelang trotz vielfacher Versuche nicht. Es kann indessen auf analogem Wege, wie das vorstehende Dichlorid leicht gewonnen werden, indem man das Behensäuretetrabromid durch zehnstündiges Kochen mit zwei Molekülen Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung in Behensäuretetrachlorid überführt. Die Reaction verläuft quantitativ. Das wie das Dichlorid isolirte Product fällt aus Alkohol zunächst als Oel aus, das bald zu langen schönen Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 41° erstarrt.

	Gefunden		Ber. für $C_{22}H_{40}O_2Cl_4$
	I.	II.	
Cl	29.09	29.40	29.71 pCt.

Auch das Tetrachlorid geht bei der Einwirkung von Natriumamalgam in siedender alkoholischer Lösung völlig in Behensäure über. Letztere schmolz bei 57° und gab mit flüssigem Brom das charakteristische Tetrabromid vom Schmelzpunkt 83° .

Gelegentlich der Versuche, weitere Additionsproducte der Behensäure darzustellen und möglicherweise als Derivate der Brassidinsäure zu erkennen, wurden einige Verbindungen erhalten, welche im Folgenden kurz beschrieben werden sollen.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Behenolsäure.

Behenolsäure löst sich in reiner concentrirter Schwefelsäure mit schwach bräunlicher Farbe und unter geringer Erwärmung klar auf. Schon nach kurzer Zeit findet eine geringe Ausscheidung statt. Nach zwölfstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, oder auch nach einstündigem Verweilen auf dem Wasserbade wurde die nunmehr tiefdunkle, nach schwefliger Säure riechende Masse in kaltes Wasser gegossen, und die ausgeschiedene feste, graugrüne Substanz durch Waschen mit Wasser von aller Schwefelsäure befreit. Aus Alkohol krystallisirt, bildet das Reactionsproduct ein weisses, schwefelfreies, sehr leichtes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 83° . Die Verbindung ist als eine Oxysäure $C_{22}H_{41}(OH)O_2$ anzusehen.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{42}O_3$
C	74.58	74.58 pCt.
H	11.79	11.86 »

und wohl identisch mit der früher ¹⁾ aus Behenolsäure mittels starker Salzsäure erhaltenen Oxysäure vom Schmelzpunkt 80° . Ob sie als Oxyerukasäure oder Oxybrassidinsäure anzusehen ist, lässt sich noch nicht entscheiden, doch spricht ihre Entstehung aus Behenolsäure für letztere Auffassung.

Behenolsäureanilid, $C_{21}H_{39} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Wird Behenolsäure mit überschüssigem Anilin 4 Stunden auf 220° erhitzt, und der Rohrinhalt mit heisser, stark verdünnter Salzsäure ausgekocht, so erhält man das Behenolsäureanilid. Aus Alkohol krystallisirt es als farblose, sehr voluminöse Krystallmasse vom Schmelzpunkt 73° . Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{45}NO$
C	81.77	81.75 pCt.
H	11.27	10.95 »
N	3.83	3.65 »

Durch Halogenwasserstoffsäure wird das Anilid sehr leicht in seine Componenten gespalten; so reagirt es schon beim Uebergiessen mit starker Bromwasserstoffsäure unter Erwärmung. Gegen Kali ist es dagegen ziemlich widerstandsfähig. Erst bei zehnstündigem Kochen mit alkoholischem Kali war (bei 2 g Substanz) die Zerlegung vollständig, und es konnte alsdann Anilin, sowie Behenolsäure nachgewiesen werden.

Behenolsäurephenylhydrazid, $C_{21}H_{39}CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Werden moleculare Mengen Behenolsäure und Phenylhydrazin auf $140-145^{\circ}$ erwärmt, so tritt eine energische Reaction ein, ver-

¹⁾ Diese Berichte XXV, 963.

bunden mit Temperaturerhöhung, Ammoniakentwicklung unter starkem Aufschäumen, und Rothfärbung der Masse. Nach kurzer Zeit ist die Reaction beendet. Man kocht das Product mit viel salzsäurehaltigem Wasser aus, und krystallisirt aus Alkohol um. Das so erhaltene farblose, leichte Krystallpulver, aus kleinen Nadelchen bestehend, schmilzt bei 86.5°.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{46}N_2O$
C	78.79	78.87 pCt.
H	10.95	10.80 »
N	6.85	6.57 »

In kaltem Alkohol ist die Verbindung ziemlich schwer löslich. Die alkoholische Lösung reducirt alkoholisch-ammoniakalische Silbernitratlösung unter Spiegelbildung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung farblos, und wird auf Zusatz von wenig Kaliumbichromat vorübergehend dunkelroth. Dass der Phenylhydrazinrest nicht, wie ja a priori denkbar, in die dreifache Bindung eingegriffen hatte, liess sich durch die Oxydation mit Kupferacetat in alkoholischer Lösung zeigen, wobei nach J. Tafel aus einem Säurehydrazid die Bildung eines Diphenylhydrazids¹⁾ zu erwarten ist. In der That wurden aus dem Oxydationsproduct zwei Verbindungen isolirt, nämlich Behenolsäure, sowie ein körnig krystallisirendes Product vom Schmelzpunkt 104—105°, welches sich durch die Analyse als Behenolsäurediphenylhydrazid, $C_{21}H_{39} \cdot CO \cdot NH \cdot N(C_6H_5)_2$ erwies:

	Gefunden	Ber. für $C_{34}H_{50}N_2O$
C	81.02	81.27 pCt.
H	10.17	9.96 »

Dies Diphenylhydrazid löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, welche auf Zusatz von wenig Kaliumbichromat rein blau wird.

Da diese Verbindungen eventuell auch zur Identifizirung der hochmolecularen, ungesättigten Säuren brauchbar sein konnten, habe ich bei dieser Gelegenheit noch die Phenylhydrazide der Eruka-, Brassidin- und Stearolsäure untersucht. Sie entstehen sämmtlich leicht durch Erhitzen molecularer Mengen Säure und Phenylhydrazin auf ca. 140° im Oelbade.

Stearolsäurephenylhydrazid, $C_{17}H_{31}CO \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$, krystallisirt in weissen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 81.5 bis 82°. Die Analyse ergab:

¹⁾ Diese Berichte XXV, 413 ff.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{38}N_2O$
C	77.74	77.83 pCt.
H	10.30	10.27 „
N	8.45	7.57 „

Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe, welche auf Zusatz von Kaliumbichromat in ein vergängliches Rosenroth umschlägt.

Erukasäurephenylhydrazid, $C_{21}H_{41} \cdot CO \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$, bildet ein weisses, leichtes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 82° .

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{48}N_2O$
N	6.75	6.54 pCt.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist farblos und wird durch Kaliumbichromat blutroth, dann braun gefärbt.

Brassidinsäurephenylhydrazid, $C_{21}H_{41} \cdot CO \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$ hat den Schmelzpunkt 95° und bildet eine weisse, leichte Krystallmasse.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{48}N_2O$
N	7.10 6.90	6.59 pCt.

Die Farbreaction in concentrirter Schwefelsäure entspricht der der vorigen Verbindung.

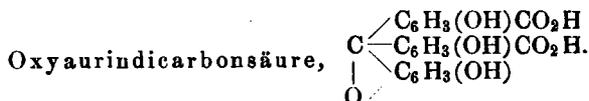
Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

397. N. Caro: Ueber Oxyaurine und Oxyaurincarbonsäuren.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. August.)

Vor Kurzem habe ich in diesen Berichten¹⁾ eine grössere Anzahl von Oxyaurinen und Oxyaurincarbonsäuren beschrieben und auf ihre beizenfärbenden und spectroscopischen Eigenschaften untersucht. Im Folgenden theile ich noch einige ergänzende Versuche mit.



1 Mol. Methylendisalicylsäure und 1 Mol. Resorcin werden in 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst und das Auflösen event.

¹⁾ Diese Berichte XXV, S. 939.