

2 Stunden und einem Gesamtverbrauch von 250 g Amalgam war die Reduction beendet; denn die Flüssigkeit veränderte die Fehling'sche Lösung nicht mehr. Sie wurde jetzt vom Quecksilber getrennt, mit Schwefelsäure neutralisirt, durch Thierkohle geklärt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, bis eine reichliche Krystallisation von Natriumsulfat eingetreten war. Dann goss man die Flüssigkeit sammt den ausgeschiedenen Krystallen in die 8fache Menge heissen absoluten Alkohols. Das Filtrat hinterliess beim Verdampfen einen Syrup, welcher mit heissem absolutem Alkohol ausgelaugt wurde. Dabei blieb ein organisches Natriumsalz ungelöst und die alkoholische Flüssigkeit gab nun beim Verdampfen einen Syrup, welcher nach einiger Zeit krystallisirte. Da es nicht leicht war, dieses Product durch Umkrystallisiren ganz aschenfrei zu erhalten, so wurde der Adonit auf die zuvor beschriebene Weise in die Benzalverbindung übergeführt. Dieselbe schmolz nach dem Umkrystallisiren bei 164—165° (uncorr.) und lieferte bei der Zersetzung durch Schwefelsäure den reinen Pentit. Derselbe zeigte den Schmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften des Productes aus Adonis vernalis.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. E. Merk für die gütige Zusendung des Präparates, sowie Hrn. Dr. Lorenz Ach für die bei obigen Versuchen geleistete Hülfe besten Dank zu sagen.

127. Oskar von Grossmann: Ueber die Oxydationsproducte der Behenolsäure.

[Aus der Dissertation des Verfassers, Leipzig 1890, mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 13. März.)

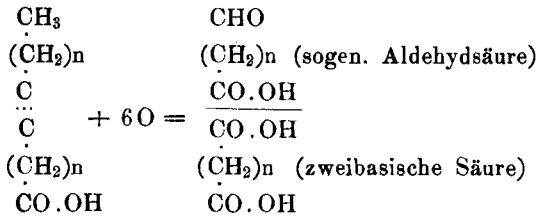
Die höheren Glieder der Propiolsäurereihe, die Palmitolsäure¹⁾, Stearolsäure²⁾ und Behenolsäure³⁾ werden bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure angeblich theilweise unter Aufnahme von 2 At. Sauerstoff zu Palmitoxylsäure, Stearoxylsäure und Behenoxylsäure oxydirt, anderentheils aber — und zwar angeblich gleichmässig in der Mitte ihrer Kohlenstoffkerne — in eine zweibasische Säure der Bernsteinsäurereihe und der sogen. Aldehydsäure gespalten.

Die drei genannten ungesättigten Säuren würden danach in der Mitte ihres Kernes ein dreiwertig gebundenes Kohlenstoffpaar enthalten:

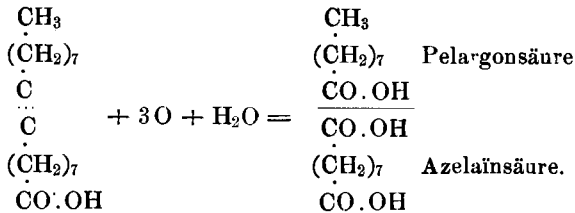
1) Schröder, Ann. d. Chem. 143, 27.

2) Overbeck, Ann. d. Chem. 140, 49.

3) Haussknecht, Ann. d. Chem. 143, 41.



Im Jahre 1877 fand Limpach¹⁾ bei dem Versuche, die sogen. Azelaldehydsäure nach den Angaben von Overbeck in grösseren Mengen darzustellen, um sie als Ausgangsmaterial für weitere Studien zu benutzen, dass die Stearolsäure beim Erwärmen mit Salpetersäure zwar Stearoxylsäure und Azelaänsäure liefert, dass aber in dem zweiten öligen Oxydationsproduct die Azelaldehydsäure nicht existirt, sondern das Oel im Wesentlichen Pelargonsäure ist, der gewisse Mengen von Nitrosopelargonsäure und — in Folge der Behandlungsweise — von Estern der beiden beigemischt sind. Die Oxydationspaltung der Stearolsäure verläuft demnach gemäss der Gleichung:



Auf Wunsch von Hrn. Prof. Johannes Wislicenus, in dessen Laboratorium auch Limpach seine Arbeit ausgeführt hatte, unternahm ich eine Revision der Haussknecht'schen Untersuchung über den Verlauf der Oxydation der Behenolsäure, welche gleichfalls abweichende, und zwar sehr auffallend abweichende Resultate ergab. Es wurde zwar die Entstehung der Behenolsäure beobachtet, aber als Spaltungsproducte wurden weder eine Brassylsäure von der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$, noch auch ihr Halbaldehyd, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$, aufgefunden.

Zur Darstellung der Behenolsäure verwendete ich bei 33° schmelzende Erucasäure, welche von C. A. F. Kahlbaum bezogen worden war, und führte dieselbe nach dem Verfahren von Otto²⁾ durch Zusammenreiben mit kleinen Brommengen unter Wasser in ihr Dibromür über. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die Dibrombehensäure in reinem Zustande, bei 42 — 43° schmelzend, gewonnen und durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Monobromerucasäure verwandelt, welche in gereinigtem Zustande den von Haussknecht angegebenen Schmelzpunkt 34° besass. Aus letzterer endlich wurde durch Erhitzen mit Aetzkali die Behenolsäure dar-

¹⁾ Ann. d. Chem. 190, 297.

²⁾ Ann. d. Chem. 135, 227.

gestellt. Um das lästige Arbeiten in zugeschmolzenen Glasröhren zu vermeiden, schlug ich mit bestem Erfolg ein etwas verändertes Verfahren ein. In offener Porcellanschale wurde 1 Mol. Bromerucasäure mit einer höchst concentrirten wässrigen Lösung von 4 Mol. Aetzkali bis zum dicken Brei verdampft und dieser in nur bis zur Hälfte damit gefüllten Porcellanbechern im Oelbade zehn Stunden lang auf 180° erhitzt. Die fest gewordene erkaltete Masse, in der noch immer etwas unveränderte Bromerucasäure aufgefunden werden konnte, wurde fein zerrieben, mit etwas concentrirtester Kalilauge zum steifen Brei angerührt und nochmals 10 Stunden lang in gleicher Weise erhitzt. Das in Wasser gelöste Reactionsproduct liess jetzt beim Uebersättigen mit Salzsäure einen grauen flockigen Niederschlag fallen, der aus Alkohol in farblosen Nadeln anschoss, welche bei 55.5° , nach zweimal wiederholtem Umkrystallisiren aber constant bei 57.5° , wie auch Haussknecht fand, schmolzen.

Die Ausbeute betrug ca. 75 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Um der Reinheit meines Materiales vollkommen sicher zu sein, wurde die Säure für sich und in Form ihres aus der neutralen Ammonsalzlösung gefällten Silbersalzes analysirt.

Behenolsäure:

Analyse:	Ber. für $C_{22}H_{40}O_2$		
	Procente: C 78.57,	H 11.91.	
Gef.	» » 78.27, 78.34,	» 12.18, 12.07.	

Behenolsaures Silber:

Analyse:	Ber. für $C_{22}H_{39}AgO_2$.		
	Procente: C 59.59,	H 8.80,	Ag 24.38.
Gef.	» » 59.51, 59.49,	» 8.74, 8.82,	» 24.11, 24.19.

Die Oxydation der Behenolsäure wurde nach dem Vorgange von Haussknecht durch rothe rauchende Salpetersäure, und zwar theils ohne Anwendung äusserer Wärme, theils mit nachträglichem Erhitzen auf dem Wasserbade bewerkstelligt. In einem geräumigen, in einem Kältegemische stehenden Kolben wurde zunächst immer die Säure in fein gepulvertem Zustande mit der Salpetersäure übergossen. Anfangs fand keine bemerkbare Einwirkung statt, nach einiger Zeit aber trat plötzlich heftiges Aufschäumen ein, wobei die Temperatur auf 70° stieg. Sobald die stürmische Reaction beendet war, wurde der Kolben aus dem Kältebade herausgenommen; trotzdem sank die Temperatur in kurzer Zeit, da die Oxydation der nun nicht mehr auffindbaren Behenolsäure beendet war. Bei einigen Versuchen wurde das durch die erste spontane Salpetersäurewirkung entstandene Gemenge noch eine Viertelstunde lang am Rückflusskühler gekocht, wobei die Producte die gleichen blieben und nur die Mengen der Behenoxylsäure stark vermindert, die ihrer Spaltungsproducte entsprechend ver-

mehrt erschienen. Durch Wasserzusatz wurde schliesslich eine talgartige, schwach gelb gefärbte Schicht an der Oberfläche abgeschieden, dieselbe hierauf von der wässrigen Säure getrennt, einigemal mit wenig lauwarmem Wasser gewaschen und schliesslich mit Wasserdampf alles Flüchtige abdestillirt.

1. Das flüchtige Oel.

Die Destillation im Wasserdampfströme wurde unterbrochen, sobald die übergegangene anfänglich stark getrübe Flüssigkeit klar wurde. Beim Stehen derselben sammelte sich an der Oberfläche ein ranzig riechendes Oel, das von Sodalösung mit gelber Farbe aufgenommen wurde. Es zeigte keinerlei Aldehydreaction und ich vermuthete deshalb, dass es im Wesentlichen aus Undecylsäure bestehen möchte.

Bei den ersten Oxydationen hatte ich versucht, das salzartige Gemenge zunächst aus Alkohol umzukrystallisiren. In diesen Fällen blieb ein Theil des flüchtigen Oeles beim Behandeln mit Natriumcarbonat ungelöst und besass den angenehmen Geruch des Pelargonsäureesters. Ich glaubte den Ester der Undecylsäure in Händen zu haben und suchte ihn durch Destillation zu reinigen. Bei bis auf 100 mm Quecksilberhöhe vermindertem Drucke destillirte er fast vollständig bei 149° , unter gewöhnlichen Luftdruck bei 215° (uncorrig.). Die auffallende Tiefe des Siedepunktes sprach unbedingt gegen das Vorhandensein des vermutheten Undecylsäure-Aethylesters; die Elementaranalyse gab die Aufklärung, denn sie lieferte Zahlen, die dem Pelargonsäureäthylester zukommen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{17}O$.

Procente: C 70.97, H 11.83,

Gef. » » 70.67, 70.77, 70.65, » 11.71, 11.85, 11.66.

Die Analysen I und II wurden mit dem bei genau 215° siedenden Hauptproducte, III mit einem der Menge nach sehr geringen Vorlaufe ausgeführt.

Der Ester wurde nun mit Aetzkali verseift, die Lösung zur Verjagung des Alkohols eingedampft und die Seifenlösung mit Schwefelsäure zersetzt. Es schied sich eine ölige, schwach ranzig riechende Säure aus, die beim Abkühlen auf 0° erstarrte und nachher bei 11.5° (Schmelzpunkt der reinen Pelargonsäure $12-12.5^{\circ}$) sich wieder verflüssigte. Sie wurde durch Schütteln mit etwas Aether in diesen übergeführt, durch den Scheidetrichter von der Salzlösung getrennt, nach dem Verdunsten des Aethers durch genaues Neutralisiren mit Ammoniakflüssigkeit in das Ammonsalz verwandelt und aus diesem mittels Silbernitrat das äusserst voluminöse, farblose und sehr lichtbeständige Silbersalz gefällt. Letzteres wurde gesammelt, mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse zeigte, dass pelargonsaures Silber vorlag:

Analyse: Ber. für $C_9H_{17}AgO_2$.

Procente:	C 40.75,	H 6.42,	Ag 40.75,
Gef.	» » 40.53, 40.41,	» 6.57, 6.64,	» 40.62, 40.70.

Die Lösungen der Natriumsalze der sauren Oelbestandtheile wurden auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol ausgekocht, bis reines kohlen-saures Natrium zurückblieb. Nach theilweisem Abdunsten des Alkohols erstarrte das Ganze zu einer gallertartigen gelben Masse. Da eine Trennung etwa vorhandener verschiedener Salze auf diese Weise nicht ausführbar war, so wurde der Weingeist vollständig verjagt und die wässrige Lösung des neutralen Natriumsalzes mit Chlorbaryum ausgefällt. Der getrocknete gelbliche Niederschlag wurde darauf so oft mit Kalium ausgekocht, bis der grösste Theil etwa vorhandenen nitrosopelargonsauren Baryums in Lösung gegangen und der Rückstand fast farblos geworden war. Er wurde dann in viel kochendem Wasser aufgenommen. Beim Erkalten schieden sich intensiv gelb gefärbte Kryställchen ab, worauf die farblos gewordene Mutterlauge beim Eindampfen ein fast weisses Baryumsalz hinterliess, das noch einmal aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurde. Es bildete dann schneeweisse perlmutterglänzende Blättchen, von denen 100 Theile Wasser von 15° 0.14 Theile, bei 100° aber 0.4 Theile lösten.

Die Elementaranalysen ergaben sehr gut zu den für pelargonsaures Baryum berechneten stimmende Werthe.

Analyse: Ber. für $(C_9H_{17}O_2)_2Ba$.

Procente:	C 47.89,	H 7.54,	Ba 30.38.
Gef.	» » 47.68,	» 7.55,	» 30.37, 30.41.

Die aus den Baryumsalzen wieder abgeschiedene Säure erstarrte bei 0° krystallinisch und schmolz wieder bei $11.5-12^{\circ}$ statt bei 12.5°

Der gelbe alkoholische Baryumsalz-Auszug schied beim Verdunsten ein intensiv gefärbtes Pulver ab, das beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser glänzend gelbe Krystallblättchen gab, welche bei zwei Bestimmungen 29.58 pCt. und 29.65 pCt. Baryum lieferten. Nitrosopelargonsaures Baryum würde 23.99 pCt. erfordern, so dass das Salz augenscheinlich zum grössten Theile aus pelargonsaurem Baryum bestand. Uebrigens ergab eine qualitative Prüfung einen deutlichen Stickstoffgehalt.

Ogleich ich nach und nach 400 g Behenolsäure oxydirt habe, war die Menge der gesammelten gelben Baryumsalze so gering, dass eine Reindarstellung derselben unmöglich war.

Der mit Wasserdämpfen destillirbare Antheil der Oxydationsproducte der Behenolsäure besteht daher fast vollständig aus Pelargonsäure.

2. Die nichtflüchtigen Oxydationsproducte.

Die Bildung der Pelargonsäure aus Behenolsäure zeigte, dass die letztere durch Oxydation keineswegs, wie es die Stearolsäure thatsächlich thut, in der Mitte des Kernes gespalten wird. Ich war daher auf die Natur und Zusammensetzung der gebildeten zweibasischen Säure in höchstem Grade gespannt. Nach Haussknecht besteht der nicht flüchtige Antheil der Oxydationsproducte hauptsächlich aus Behenoxylsäure, welche schon aus der noch nicht mit Wasserdampf destillirten Masse durch Krystallisiren aus Alkohol in schuppigen gelben Kryställchen von 90—91° Schmp. gewonnen werden soll.

Ich erhielt bei genauer Wiederholung dieses Verfahrens, und ebenso durch Umkrystallisiren des von Pelargonsäure bereits befreiten Productes, die beschriebenen Krystalle, welche indessen selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 89° schmolzen und bei der Analyse zu viel Kohlenstoff und Wasserstoff lieferten. Auch andere Lösungsmittel führten nicht zu besseren Ergebnissen, bis ich zu Petroläther griff. Dieser löste nahezu die Hälfte der Dioxybehenolsäure auf und hinterliess eine gelbliche Masse, welche aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, in fast farblosen Schuppen von 93.5° Schmp. erhalten wurde. Diese Krystalle sind die reine Dioxybehenol- oder Behenoxylsäure, $C_{22}H_{40}O_4$.

Analyse: Ber. Procente: C 71.74, H 10.87.
 Gef. » » 71.51, 71.63, » 11.13, 11.02.

Die durch Petroläther von der Behenoxylsäure getrennte feste Substanz zeigte nach dem Verdunsten der Lösung den Schmelzpunkt 75°. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aceton wurde er zu 73.5° gefunden. Die Säure bildet dann schneeweisse schwachschimmernde Blättchen, die sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Petroläther und heissem absolutem Alkohol, schwer in kaltem Weingeist und Aceton lösen. Sie bestehen nach der Analyse aus Arachinsäure, welche nach Schröder¹⁾ den Schmelzpunkt 73.5° besitzt.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{40}O_2$.
 Procente: C 76.92, H 12.82.
 Gef. » » 76.80, 77.01, 76.70, » 13.04, 12.97, 13.03.

Grosse Schwierigkeit machte mir die Isolirung und Reindarstellung der Brassylsäure. Dieselbe ist zum grössten Theile in der salpetersauren Oxydationsflüssigkeit und dem zum Auswaschen der talgartigen Schicht verwendeten Wasser enthalten und scheidet sich nach dem Verdampfen des Gemisches beider grossentheils krystallinisch ab. Weitere Quantitäten finden sich in der wässrigen Lösung, welche beim Abdestilliren der Pelargonsäure im Wasserdampfstromen neben

¹⁾ Ann. d. Chem. 143. 24.

dem Gemenge von Behenoxylsäure und Arachinsäure zurückbleibt, ja durch wiederholtes Auskochen mit Wasser kann diesem Gemenge noch eine weitere Quantität entzogen und durch Verdampfen abgeschieden werden. Man gewinnt sie so stets in zu lockeren Flocken verwachsenen Nadelchen, die verschiedene Schmelzpunkte, und zwar 102° , 106° und 108.5° zeigten. Ich habe mir ausserordentliche Mühe gegeben, diese verschiedenen Producte durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Aether, Umwandlung in Salze und Wiederabscheiden aus diesen nach ihrer Reinigung etc. auf gleichen Schmelzpunkt zu bringen, indessen vergeblich. Auch die Ergebnisse der zahlreich ausgeführten Elementaranalysen gaben keine befriedigenden Resultate. Sie unterschieden sich zwar nur unbedeutend von einander und führten alle zur Formel $C_{13}H_{24}O_4$, wichen doch aber von den für diese berechneten Werthen noch um Beträge ab, die sich nicht auf die unvermeidlichen Versuchsfehler zurückführen lassen. Gegenüber der von Haussknecht aufgestellten Formel $C_{11}H_{20}O_4$ zeigten alle Analysen viel zu hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt.

Ich kam endlich auf den Gedanken, dass der Brassylsäure hartnäckig etwas Behenoxylsäure beigemengt geblieben sein möge, und glaubte schon auf die vollständige Reinigung verzichten zu müssen, als ich mich entschloss, die sehr bestimmte Angabe Haussknecht's, dass die Behenoxylsäure von Salpetersäure unter gewöhnlichem Luftdruck nicht verändert werde, einer Revision zu unterwerfen. Dieselbe zeigte bald, dass diese Angabe unrichtig ist, da concentrirte Salpetersäure die reine Behenoxylsäure recht wohl zu spalten im Stande ist, namentlich wenn man letztere mit sogen. grüner rauchender Salpetersäure erhitzt. Geschieht dies in einem Destillationsapparate, so geht mit den sauren Wasserdämpfen ölförmige Pelargonsäure über, der geringe Mengen der gelben Nitrosoverbindung beigemischt sind. Allmählich löst sich die Behenoxylsäure vollständig auf und ist dann in Brassylsäure vom Schmelzpunkt 108° verwandelt.

Hierdurch ergab sich das Mittel zur Reinigung der Brassylsäure in wiederholtem Umkrystallisiren aus siedender sogen. grüner rauchender Salpetersäure. Alle früher erhaltenen Portionen nahmen dabei übereinstimmend schliesslich den Schmelzpunkt 112° an, der sich nun nicht mehr weiter veränderte.

Die Brassylsäure, welche nach Haussknecht bei 108.5° schmelzen soll, hat also thatsächlich den Schmelzpunkt 112° und ist erst dann vollkommen rein. Uebrigens geben schon bei 108° schmelzende, aus Salpetersäure wiederholt umkrystallisirte Präparate bei der Analyse Werthe, die sehr genau zur Formel $C_{13}H_{14}O_2$ stimmen. Die Resultate unter I und II sind aus verschiedenen solchen noch nicht vollkommen reinen Präparaten, unter III dagegen aus der Säure von 112° Schmp. erhalten worden:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{24}O_4$.

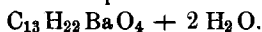
Procente: C 63.93, H 9.84.

Gef. » » 63.76, 63.75, 63.72, » 10.05, 9.91, 10.07.

Haussknecht scheint die Schwierigkeiten der Reinigung der Brassylsäure nicht überwunden zu haben. Es geht dies daraus hervor, dass er die der Formel $C_{11}H_{20}O_4$ entsprechende Zusammensetzung nur an einem Präparate fand, welches er aus den von ihm für den Halbaldehyd, $C_{11}H_{20}O_3$, gehaltenen Oelen durch Oxydation mit Brom und Wasser gewonnen hatte. Es ist jedoch keine Frage, dass in diesen Oelen die krystallinische Säure schon enthalten war, da ich mich leicht überzeugen konnte, dass sich die Pelargonsäure, welche einzig neben Brassylsäure, Behenoxylsäure und Arachinsäure in den Oxydationsproducten der Behenolsäure vorhanden ist, durch Brom und Wasser auch bei längerem Durchschütteln nicht verändert.

Um die von der Haussknecht'schen wesentlich abweichende Formel der Brassylsäure weiter zu controliren, habe ich noch einige ihrer Salze dargestellt und analysirt.

Brassylsaureres Baryum wird als weisses, in Wasser unlösliches Pulver gefällt, wenn man eine neutrale Lösung von Brassylsäure in Ammoniakflüssigkeit mit Chlorbaryum versetzt. Bei 100° verliert es an Gewicht, eine weitere Abnahme findet bei 150° statt. Bei 185° beginnt es sich zu bräunen. Die Bestimmung dieser Gewichtsverluste, des Baryumgehaltes bei verschiedenen Temperaturen getrockneter Salze und die Verbrennungsanalyse des bis zur Gewichtsconstanz auf 150° erhitzten Präparates führten zur Formel



Analyse: Berechnet für letztere.

Procente: Ba 33.01.

Gef. » » 33.21, 33.27.

Dasselbe verliert bei 100° ein Molekül Wasser

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{22}BaO_4 + 2H_2O$.

Procente: $1H_2O$ 4.33.

Gef. » » 4.43, 4.41.

In dem jetzt zurückbleibenden Salze wurde das Baryum bestimmt

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{22}BaO_4 + H_2O$.

Procente: Ba 34.51.

Gef. » » 34.74, 34.81.

Bei 150° verlor es noch $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser:

Analyse: Ber. für $2(C_{13}H_{22}BaO_4) + H_2O$.

Procente: H_2O 2.27.

Gef. » » 2.41.

Das bei stärkerem Erhitzen sich bräunende Salz gab bei der Verbrennung und drei Baryumbestimmungen zur Formel $(C_{13}H_{22}BaO_4)_2 + H_2O$ gut stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. Procente: C 40.21, H 5.93, Ba 35.31.
 Gef. » » 40.11, » 5.72, » 35.20, 35.25, 35.10.

Brassylsaures Calcium wurde genau wie das Baryumsalz dargestellt. Es ist ein weisses Pulver, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 100° nicht an Gewicht verliert, bei 170° aber alles Krystallwasser entlässt. Die Analyse ergab die Formel



Ber. Procente: Ca 13.33, H₂O 6.00.
 Gef. » » 13.40, 13.34, » 6.01.

Das wasserfreie Salz endlich

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{CaO}_4$.

Procente: Ca 14.18.
 Gef. » » 14.19.

Brassylsaures Kupfer, aus der Ammonsalzlösung durch Kupferniträt gefällt, ist ein blaugrünes Pulver von der Formel $(\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{CuO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$, welches das Krystallwasser bei 100° nicht, wohl aber bei 160° abgiebt.

Analyse: Berechnet für obige Formel.

Procente: Cu 20.19, H₂O 2.86.
 Gef. » » 20.16, 20.21, 20.13, » 2.70.

Das entwässerte Salz ist in der That $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{CuO}_4$

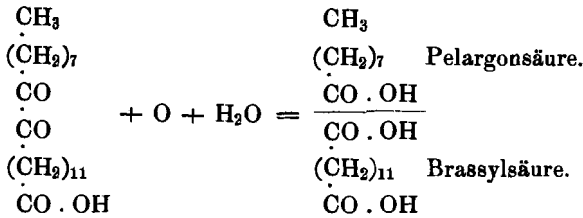
Analyse: Ber. Procente: C 51.08, H 7.20, Cu 20.76.
 Gef. » » 50.72, » 7.39, » 20.68, 20.57.

Brassylsaures Silber bildet ein in Wasser ganz unlösliches weisses, sehr lichtbeständiges Pulver. Bei der Verbrennung erhielt ich stets um ca. 1 pCt. zu niedrige Metallmengen, dagegen gab das Salz bei Zersetzung durch Salzsäure und Auswaschen des Chlorsilbers mit Weingeist Zahlen, die der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{Ag}_2\text{O}_4$ entsprachen:

Analyse: Ber. Procente: C, 34.06, H 4.81,
 Gef. » » 34.01, 34.04, 34.18. » 4.85, 4.83, 4.95,
 Ber. Procente: Ag 47.16,
 Gef. » » (46.04), (46.18), (46.15). 46.80.

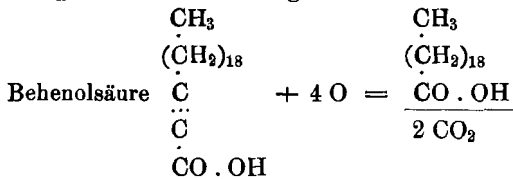
Die Brassylsäure, in welcher Haussknecht einen Kohlenstoffgehalt von 11 Atomen annehmen zu müssen glaubte, ist demnach unzweifelhaft nach der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4$ zusammengesetzt und ergänzt damit das andere Product der Oxydationsspaltung, die Pelargonsäure, zum Kohlenstoffgehalte der Behenolsäure.

Die Behenoxylsäure muss danach eine etwas andere Constitution und zwar die der ersten Formel der folgenden Gleichung entsprechende besitzen:



Neben dieser Spaltung geht noch eine zweite vor sich, welche Arachinsäure liefert, so dass eine Gruppe von 2 Kohlenstoffatomen wegoxydirt werden muss. Ich habe daher zunächst auf Oxalsäure gefahndet, indessen von dieser keine Spur in der wässrigen Oxydationsflüssigkeit auffinden können. Dafür aber lässt sich in den bei der ersten heftigen Einwirkung von Salpetersäure auf Behenolsäure stürmisch entweichenden Gasen Kohlensäure leicht in reichlichen Mengen auf dem gewöhnlichen Wege durch Einleiten in Barytwasser nachweisen.

Bei der Oxydation der Behenolsäure findet demnach noch ein zweiter Process gemäss der Gleichung:



statt. Trotzdem darf die bei 57.5⁰ schmelzende Behenolsäure nicht wohl als ein Gemenge zweier Isomeren angesehen werden, sondern die letztere Formel wird immer noch als die richtige anzusehen sein, die ja auch ihrer Spaltung durch schmelzendes Alkali in Arachinsäure und Essigsäure entspricht. Bei der Oxydation durch Salpetersäure scheint nun die Bildung der Behenoxylsäure unter einer Verschiebung der Wasserstoffatome am Kohlenstoffkerne zu verlaufen.

Um die ungefähren Mengenwerthe beider Zersetzungsweisen kennen zu lernen, habe ich einen Oxydationsversuch durch sog. grüne rauchende Salpetersäure mit möglichst sorgfältiger Ermittlung der Ausbeuten an reinen Producten durchgeführt. Nach der ersten stürmischen Reaction, während welcher die übergelassenen Dämpfe bereits möglichst condensirt wurden, wurde noch eine Weile gekocht, dann Wasser hinzugegeben und alle Pelargonsäure überdestillirt. Sie wurde den Destillaten durch Aether entzogen und ergab, möglichst vollständig vom Aether befreit, 32.3 pCt. vom Gewichte der angewandten Behenolsäure. Durch Destillation verminderte sich das Gewicht allerdings nicht unbedeutend, betrug aber doch mehr als 25 pCt. Die talgartigen Producte wurden dann mit Wasser wiederholt ausgekocht, sämtliche wässrigen Lösungen zur Trockne verdampft und

nach Umkrystallisiren des Rückstandes aus siedender starker Salpetersäure 31 pCt. vom Gewichte der Behenolsäure an Brassylsäure gewonnen. Die talgartige Masse wurde dann mit Petroläther erschöpft und die Lösung in letzterem eingedampft. Es resultirten 33.3 pCt. Arachinsäure und blieben nur 3 pCt. Behenoxylsäure übrig.

Es waren also:

in der Brassylsäure (und Pelargonsäure) die Producte von	42.6	pCt.
» » Arachinsäure	»	» 35.9 »
» » Behenoxylsäure	»	» 2.7 »

oder im Ganzen von 81.2 pCt. Behenolsäure

gewonnen worden. Vom Gewichte der gereinigten Pelargonsäure aus gerechnet, stellen sich die Zahlen dagegen wie folgt:

in der Pelargonsäure (und Brassylsäure) das Product von	53.2	pCt.
» » Arachinsäure	»	» 35.9 »
» » Behenoxylsäure	»	» 2.7 »

oder im Ganzen von mindestens 91.8 pCt. Behenolsäure.

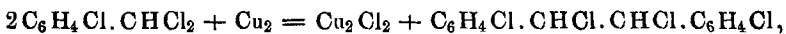
Andere als die genannten Verbindungen habe ich nie auffinden können.

128. Augustus Herman Gill: Ueber Condensation des Ortho-Chlorbenzalchlorides durch Metalle.

[Aus der Dissertation des Verfassers, Leipzig 1890, mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 13. März.)

Onufrowicz¹⁾ erhielt bei der Behandlung von Benzalchlorid mit fein zertheiltem Kupfer durch Austritt von zwei Chloratomen Stilbenchlorid. Die im Benzolkerne gechlorten Benzalchloride müssen dementsprechend zur Bildung gechlorter Stilbenchloride führen:



aus welchen durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung zunächst gechlorte Monochlorstilbene, möglicherweise je in zwei geometrisch-isomeren Modificationen, und schliesslich gechlorte Tolane entstehen werden. Zersetzt man dagegen die gechlorten Stilbenchloride weiter mit Metallen, so müssen zunächst zwei geometrisch-isomere gechlorte Stilbene entstehen, von denen das Ortho-Dichlorstilben möglicherweise durch weitere Entchlörung in Phenanthren übergeht:

¹⁾ Diese Berichte 17, 835.