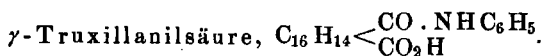


der in der Tabelle (diese Berichte 23, 2516) als No. 1, 3 oder 10 bezeichneten Stereoformeln zu.

Einige vergleichende Versuche mit der γ -Säure folgen noch hierunter, für die α - und δ -Säure werden die Versuche fortgesetzt. Diese Versuche sind auch darin von Interesse, dass sie immer von Neuem die Truxillsäure als die Dimolecularen der Zimmtsäure bestätigen.



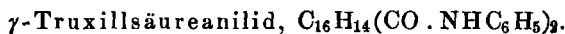
Kocht man γ -Truxillsäureanhydrid mit Anilin, so wird keine Wasserabspaltung sichtbar, und die Masse erstarrt beim Erkalten nicht. Nach Entfernung des überschüssigen Anilins mit Salzsäure bleibt die neue Substanz als weisses Pulver zurück, das in kalter Sodalösung löslich, demnach eine Säure ist. Aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, stellt es sich in schönen Nadeln dar, die bei 220° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{21}NO_3$.

Procente: C 77.63, H 5.66, N 3.77.

Gef. » » 78.01, » 5.95, » 3.63, 3.77.

Beim Kochen mit Wasser und Baryumcarbonat erhält man aus der Säure das Baryumsalz, welches in Wasser mässig lösliche Nadeln bildet.



Der rohen γ -Truxillanilidsäure ist bisweilen eine kleine Menge einer in Soda unlöslichen Substanz beigemischt, welche auf diese Weise leicht abgetrennt, und dann aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt werden kann, aus dem sie in schönen, bei 255° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Dieselbe ist nicht das Anil, sondern das Dianilid.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{26}N_2O_2$.

Procente: C 80.72, H 5.83, N 6.28.

Gef. » » 81.46, » 6.19, » 6.31, 6.38.

Organ. Laborat. der Techn. Hochschule zu Berlin.

162. A. Holt und J. Baruch: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Behenolsäure.

(Eingegangen am 30. März.)

Behenolsäure wird von reiner conc. Schwefelsäure sofort unter Erwärmung und unter lebhafter Entwicklung von schwefliger Säure tiefbraun gelöst¹⁾. Nach etwa dreistündigem Stehen wird das Reac-

¹⁾ Das gleiche Verhalten zeigt auch die Stearolsäure.

tionsgemisch in viel kaltes Wasser gegossen, und das ausgeschiedene graugrüne Gerinnsel mit Wasser gewaschen, bis die Farbe hellgelb geworden ist. Die Substanz wird hierauf in Alkohol gelöst, von geringen Mengen gleichzeitig entstandener Dioxybehensäure (Schmelzp. 132°) filtrirt und zur Krystallisation gebracht. Sie scheidet sich in schönen weissen Blättchen aus, die in kaltem Alkohol wenig löslich sind. Schmp. 83° . Die Analyse, sowie die weitere Untersuchung ergab, dass eine Säure von der Formel $C_{22}H_{40}O_3$ vorlag, welche also ein Atom Sauerstoff mehr enthält als die Behenolsäure, und aus dieser durch Oxydation entstanden ist, wobei die Schwefelsäure den Sauerstoff lieferte. Letzterer ist jedenfalls an die dreifach gebundenen Kohlenstoffatome getreten, sodass der Säure die Constitution $C_{19}H_{39} \cdot C = C \cdot CO_2H$ zukommen muss¹⁾. Sie enthält dann eine



äthlenoxydartige Bindung und muss der Theorie von Wislicenus zufolge als Oxybrassidinsäure bezeichnet werden, weil nach dieser aus einer Verbindung mit dreifacher Bindung zweier Kohlenstoffe durch Lösen eines Valenzenpaares nur eine Substanz von plansymmetrischer Configuration entstehen kann.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{40}O_3$.

Proc.: C 75.00, H 11.36.

Gef. » » 74.58, » 11.79.

Oxybrassidinsäures Silber, $C_{22}H_{39}O_3Ag$, wird erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung des oxybrassidinsäuren Ammoniaks mit alkoholischem Silbernitrat in der Siedhitze. Es ist ein weisses, lichtbeständiges Krystallpulver, welches in kaltem Alkohol schwer löslich ist. Zur Analyse wurde es bei 105° getrocknet.

Analyse: Ber. f. $C_{22}H_{39}O_3Ag$.

Proc.: Ag 23.52.

Gef. » » 23.49.

Bei gewöhnlicher Temperatur addirt die Oxybrassidinsäure kein Brom, woraus jedoch nicht auf die Abwesenheit der Doppelbindung geschlossen werden kann. Eine Hydroxylgruppe liess sich nicht nachweisen, weder durch Acetyliren, noch durch Einwirkung von Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid.

Concentrirte Schwefelsäure ist auf die Verbindung ohne jede Einwirkung, auch bei andauerndem Erhitzen auf dem Wasserbade: eine weitere Oxydation findet hierbei also nicht statt.

Wird das Reaktionsgemisch von Behenolsäure und conc. Schwefelsäure in absoluten Alkohol eingegossen, oder wird die fertige Mono-

¹⁾ Dass die 3fache Bindung in der Behenolsäure zwischen dem α - und β -Kohlenstoff liegt, ist keineswegs bewiesen und hier nur der einfacheren Schreibweise wegen vorläufig angenommen.

oxybrassidinsäure in alkoholischer Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas esterificirt, so entsteht in beiden Fällen der Aethylester der Dioxybrassidinsäure¹⁾, $C_{19}H_{39}.C(OH) = C(OH).CO_2.C_2H_5$, welcher in schönen farblosen Krystallblättchen vom Schmp. 54° krystallisirt:

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{46}O_4$.

Proc.: C 72.37, H 11.55.

Gef. » » 72.26, 72.90, 72.11, » 11.78, 11.88, 11.78.

Auch diese Verbindung addirt bei gewöhnlicher Temperatur kein Brom und lässt sich weder acetyliren noch benzoyliren. Durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali wird der Ester verseift, unter Rückbildung der Monoxybrassidinsäure vom Schmp. 83° .

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{40}O_3$.

Proc.: C 75.00, H 11.36.

Gef. » » 74.71, » 11.74.

Essigsäures Phenylhydrazin oder freies Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung ist auch bei mehrstündigem Kochen ohne Einwirkung auf die Oxybrassidinsäure. Lässt man dagegen im Oelbade bei 150° reines Phenylhydrazin auf Oxybrassidinsäure einwirken, so geht unter Aufschäumen und Ammoniakentwicklung 1 Molekül Phenylhydrazin in Reaction. Das in Aether gelöste Product wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und nach Verjagen des Aethers aus Alkohol krystallisirt. Das entstandene Oxybrassidinsäurephenylhydrazid, $C_{19}H_{39}.C : C.CO.N_2H_2C_6H_5$, hat den Schmelzpunkt 111° .



Analyse: Ber. für $C_{28}H_{46}N_2O_2$.

Procente: C 76.02, H 10.40, N 6.33.

Gef. » » 76.14, » 10.60, » 6.44, 6.27.

Ein weiteres Molekül Phenylhydrazin lässt sich nicht einführen. Dass nicht ein Hydrason, sondern ein Säurehydrazid vorlag, liess sich durch Kochen mit Fehling'scher Lösung nachweisen, wobei die Verbindung den gesammten Stickstoff abspaltet²⁾.

Oxybrassidinsäure und Hydroxylamin.

Nach dem Vorschlag von Auwers³⁾ zur Darstellung schwer zugänglicher Oxime wurden ein Molekül Monoxybrassidinsäure mit einem Molekül salzsaurem Hydroxylamin und 3 Molekülen Aetznatron in alkoholischer Lösung 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Die

¹⁾ Die sichere Entscheidung, ob diese Säure sowie ihre Derivate der Erukasäure oder Brassidinsäurereihe angehören, konnte bisher nicht erbracht werden.

²⁾ Strache, Wien. akad. Berichte, December 1892.

³⁾ Diese Berichte 22, 604.

Seife wurde nach dem Abdestilliren des Alkohols in Wasser gelöst und kalt mit verdünnter Säure versetzt, und das ausgeschiedene stickstoffhaltige Product aus Alkohol krystallisirt.

Den Analysen zufolge liegt das Monoxybrassidinsäureoxim¹⁾, $C_{19}H_{39} \cdot C : C \cdot CO_2H$, vor.



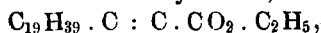
Analyse: Ber. für $C_{22}H_{41}NO_3$.

Procente: C 71.94, H 11.20, N 3.81.

Gef. » » 71.84, 72.01, » 12.04, 12.13, » 4.19, 3.96.

Der Schmelzpunkt liegt bei 44 — 45°.

Gegen Alkalien ist das Oxim beständig, mit verdünnten Säuren spaltet es aber beim Kochen Hydroxylamin ab unter Rückbildung von Monoxybrassidinsäure vom Schmelzpunkt 83°. Ebenso verhält sich der Oxybrassidinsäureoximäthylester,



den man durch Einleiten von Salzsäuregas in die gut gekühlte äthylalkoholische Lösung des Oxims erhält. Schmelzpunkt 28 — 29°.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{45}NO_3$.

Procente: C 72.91, H 11.39, N 3.54.

Gef. » » 72.57, » 11.73, » 3.76.

Eine sehr eigenthümliche Umwandlung erleidet Monoxybrassidinsäureoxim, wenn man es mit der fünffachen Menge reiner concentrirter Schwefelsäure übergießt. Es geht dabei unter Erwärmung, aber ohne Entwicklung von schwefliger Säure in Lösung. Nach einstündigem Digeriren auf dem Wasserbade wurde die Lösung in Wasser gegossen, und das ausgeschiedene Product aus Alkohol krystallisirt. Es ist stickstoffhaltig, besitzt den Schmelzpunkt 84 — 85°, und zeigt dieselbe procentische Zusammensetzung wie das angewandte Oxim.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{41}NO_3$:

Procente: C 71.91, H 11.22, N 3.81.

Gef. » » 71.23, 72.08, » 11.14, 11.77, » 3.93.

Dass nicht ein Zusammentreten zweier Moleküle stattgefunden ergab eine Molecularbestimmung nach Raoult.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{41}NO_3$:

Procente: 367.

Gef. » 335.4.

Da das Product mit Phenolphthaleïn sauer reagirt, da ferner ein raumisomeres Oxim bei der hier angenommenen Constitution des

¹⁾ Zur Erkennung der sauren Reaction dieser Verbindungsgruppen ist Lakmus zu unempfindlich. Als sehr zweckmässig hat sich Prüfung der alkoholischen Lösungen mit sehr verdünntem alkoholischem Kali mit Phenolphthaleïn als Indicator erwiesen. Die Lösungen der Salze und Ester werden durch den ersten Tropfen Alkali roth gefärbt.

Oxims ausgeschlossen ist, ist es wahrscheinlich, dass eine Umlagerung von $C_{19}H_{39} \cdot C \cdot C \cdot CO_2H$ etwa in $C_{19}H_{39} \cdot C \cdot CO \cdot CO_2H$ oder



$C_{19}H_{39} \cdot C : CH \cdot CO_2H$ stattgefunden hat. Dafür spricht, dass diese

Verbindung, sowie ihr, von dem Ester des Oxybrassidinsäureoxims verschiedener Aethylester beim Kochen mit Säuren kein Hydroxylamin mehr abspaltet. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf $130-140^\circ$ wird dies Umlagerungsproduct vorwiegend in Mono-oxybrassidinsäure vom Schmelzpunkt 83° übergeführt. Daneben entstehen geringe Mengen noch nicht untersuchter basischer Verbindungen.

Der diesem Umlagerungsproduct zugehörige Aethylester $C_{22}H_{40}NO_2 \cdot OC_2H_5$ wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung erhalten oder direct durch Eingiessen der schwefelsauren Lösung des Oxybrassidinsäureoxims in absoluten Alkohol. Schmelzpunkt 54° .

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{45}NO_3$:

Proc.: C 72.91, H 11.39, N 3.54.

Gef. » » 72.26, 72.15, 72.61, 73.01, » 11.10, 11.94, 11.79, 11.84, » 3.30, 3.55.

Zur genaueren Unterscheidung der hier beschriebenen stickstoffhaltigen Verbindungen wurden ihre Löslichkeitsverhältnisse in der Kälte untersucht. Die Unterschiede sind aus der folgenden kleinen Tabelle ersichtlich.

Löslichkeit in kaltem	Oxybrassidinsäureoxim (Schmp. 54°)	Oxybrassidinsäureoxim-äthylester (Schmp. $28-29^\circ$)	Product aus Oxim und Schwefelsäure (Schmp. 84°)	Aethylester des Productes aus Oxim und Schwefelsäure (Schmp. 54°)
Methylalkohol	leicht	mässig	schwer	leicht
Aethylalkohol	wenig	leicht	wenig	sehr leicht
Eisessig	leicht	leicht	schwer	sehr leicht
Aceton	sehr leicht	leicht	schwer auch in der Wärme	leicht
Chloroform	äusserst leicht	leicht	leicht	äusserst leicht
Aether	leicht	mässig	schwer auch in der Wärme	mässig

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.