

Nadeln. Sie ist in Wasser, Benzol und Aether ausserordentlich schwer löslich und selbst von heissem Alkohol verlangt sie ungefähr die 500fache Menge. Leichter löst sie sich in heissem Amylalkohol und noch viel besser in heissem Eisessig, woraus sie beim Erkalten rasch in feinen Nadeln ausfällt.

Wegen der leichten Isolirbarkeit ist diese Benzoylverbindung für die Erkennung der Base recht geeignet.

Die Aehnlichkeit der neuen Base mit dem Piperazin, welche aus den vorstehenden Beobachtungen deutlich hervorgeht, erstreckt sich auch auf die physiologische Wirkung.

Sie ist nicht giftig, denn nach einer gütigen Privatmittheilung des Hrn. Prof. von Mering verursacht 1 g des Hydrochlorats beim Kaninchen keine sichtbare Störung des Allgemeinbefindens.

Da endlich die freie Base genau so wie Piperazin bei gewöhnlicher Temperatur Harnsäure löst (in 1 proc. Lösung etwas mehr als die gleiche Menge in kurzer Zeit), so liegt der Gedanke an ihre therapeutische Verwendung nahe.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. Lorenz Ach für die Hülfe, welche er mir bei dieser Arbeit geleistet hat, herzlichen Dank.

33. J. Baruch: Ueber die Constitution der Stearolsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Auf demselben Wege, auf dem es mir vor Kurzem¹⁾ gelang, die Constitution der Behenensäure aufzuklären, habe ich dies jetzt auch für die Stearolsäure erreicht²⁾.

Für diese blieb, auch nachdem in ihrer Additionsfähigkeit zu Jod³⁾ eine neue Stütze für das Vorhandensein einer dreifachen Bindung gefunden war, immer noch die Frage nach dem Ort der dreifachen Bindung unerledigt, da aus ihren verschiedenen Spaltungsstücken in der Kalischmelze⁴⁾, bei der Oxydation⁵⁾ u. A. sich verschiedene Auffassungsmöglichkeiten ergaben.

Allerdings kann die Kalischmelze, wegen der vielfach nachgewiesenen Verschiebbarkeit mehrfacher Bindungen bei derselben, einen ausschlaggebenden Werth nicht mehr beanspruchen, und so kommen

¹⁾ Diese Berichte 26, 838, 1867.

²⁾ Die Ricinstearolsäure wird soeben in derselben Richtung in meinem Laboratorium von Hrn. A. Goldsobel untersucht. Derselbe hat bereits die Ketoricinstearinsäure und deren Oxim dargestellt. Liebermann.

³⁾ Liebermann und Sachse, diese Berichte 24, 4116.

⁴⁾ Manasse, diese Berichte 2, 359.

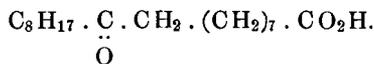
⁵⁾ Overbeck, Ann. d. Chem. 140, 49; Limpach, Ann. d. Chem. 190, 294.

denn V. Meyer und Jacobson in ihrem vortrefflichen Lehrbuch unter Berücksichtigung der Oxydationsproducte: Stearoxylsäure, Pelargonsäure und Azelaänsäure auch schon zu dem Schluss, dass die dreifache Bindung der Stearolsäure in der Mitte des Moleküls $C_3H_{17} \cdot C : C \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2H$ läge. Doch sind auch sie der Ansicht, dass diese Schlussfolgerung neuer Beweise bedürfe, welche im Folgenden gegeben sind.

Die Resultate meiner Versuche erklären sich ganz glatt unter Annahme der obigen Formel der Stearolsäure und unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Erfahrungen, welche von V. Meyer, Hantzsch u. A. bezüglich der Stereochemie und hauptsächlich von Beckmann bezüglich der Umlagerung derartiger Ketoxime gemacht worden sind.

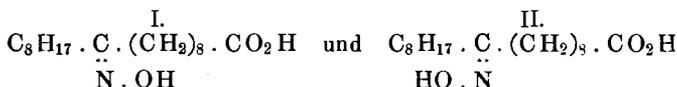
Der Gang meiner Versuche war folgender:

Stearolsäure nimmt bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure ein Molekül Wasser auf und giebt:



Ketostearinsäure

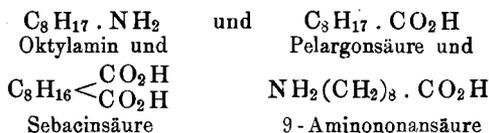
Ketostearinsäure geht mit Hydroxylamin in Ketoximstearinsäure, wahrscheinlich ein Gemisch der beiden Stereoisomeren



über.

Durch concentrirte Schwefelsäure bei 100° erleiden die Verbindungen die Beckmann'sche Umlagerung in:

$C_8H_{17} \cdot NH \cdot \overset{\overset{I.}{\parallel}}{CO} \cdot (CH_2)_3 \cdot CO_2H$ und $C_8H_{17} \cdot \overset{\overset{II.}{\parallel}}{CO} \cdot NH \cdot (CH_2)_3 \cdot CO_2H$,
welche mit rauchender Salzsäure bei 180—200° die Spaltproducte

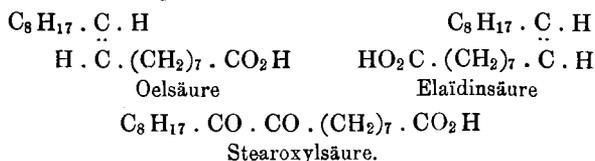


geben.

Die Isomeren sub I und II sind bisher nicht getrennt worden.

Die Ausbeute ist in allen Reactionen eine zufriedenstellende.

Aus der Formel $C_8H_{17} \cdot C : C \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2H$ für die Stearolsäure ergeben sich folgende Formeln für



Ketostearinsäure, $C_8H_{17} \cdot CO \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H$.

1 Theil Stearolsäure wird in 5 Th. concentrirter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur gelöst, wobei Selbsterwärmung und Entwicklung von viel schwefliger Säure stattfindet. Nach 3—4stündigem Stehen wird die Flüssigkeit in viel Wasser gegossen und das ausgeschiedene Product mit Wasser vollständig ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet weisse, glänzende Blättchen, schmilzt bei 76° und ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem dagegen leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{34}O_3$.

Procente: C 72.49, H 11.40,
Gef. » » 73.07, 72.15, » 11.49, 11.43.

Ketostearinsäureäthylester, $C_8H_{17} \cdot CO \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2C_2H_5$, entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt er in schönen, glänzenden, weissen Blättchen. Schmp. 41° .

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{38}O_3$.

Procente: C 73.62, H 11.64.
Gef. » » 73.72, » 11.96.

Ketoximstearinsäure.

Ein Molekül Ketostearinsäure wurde mit einem Molekül salzsaurem Hydroxylamin und drei Molekülen Aetznatron in alkoholischer Lösung 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Nach Abdestilliren des Alkohols wird die alkalische Masse in Wasser gelöst, kalt mit verdünnter Salzsäure versetzt und das ausgeschiedene ölige, stickstoffhaltige Product mit Aether aufgenommen. Das Oel erstarrt erst bei niedriger Temperatur zu einer weissen krystallinischen Masse. Die Reaction vollzieht sich fast quantitativ. Gegen Alkalien ist die Ketoximstearinsäure beständig, mit verdünnten Säuren spaltet sie sich beim Kochen in Hydroxylamin und Ketostearinsäure (Schmp. 76°).

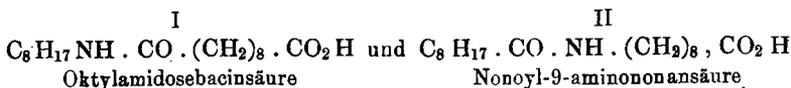
Beckmann'sche Umlagerung.

Beim Zusammenbringen der Ketoximstearinsäure mit der 3- bis 5fachen Menge concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur geht dieselbe unter Wärmeentwicklung in Lösung. Letztere wird eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und dann in viel Wasser gegossen. Das zuerst ölig ausgeschiedene Product erstarrt bei längerer Berührung mit Wasser zu einer weissen Masse, die man durch Waschen mit Wasser von Schwefelsäure befreit und aus Eisessig umkrystallisirt. Sie bildet dann weisse undeutliche Kryställchen und ist in Alkohol sehr leicht, im kalten Eisessig schwer, dagegen im heissen sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei $70-80^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{35}O_3N$.

Procente: C 69.00, H 11.18, N 4.47.
Gef. » » 68.93, » 11.35, » 4.83, 4.39.

Der unscharfe Schmelzpunkt dieser Substanz trotz völliger Analysenreinheit spricht dafür, dass sich aus dem die Stereoisomeren enthaltenden Ausgangsmaterial die beiden Verbindungen:



gebildet haben und gemischt vorliegen. Es gelang bisher nicht sie zu trennen.

Die Spaltung dieses Umlagerungsproductes erfolgt durch 3- bis 4stündiges Erhitzen desselben mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180—200°. Zur Trennung der dabei entstehenden 4 Spaltproducte verfährt man folgendermaassen:

Der Rohrinhalt wird in Wasser gegossen und darauf im Dampfstrom destillirt. Hierbei geht ein öliges Destillat über, welches sich als

Pelargonsäure

erwies. Dasselbe erstarrt beim Abkühlen zu einer sauer reagirenden, blättrig-krystallinischen Masse, die bei 12.5° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_9H_{18}O_2$.

Procente: C 68.36, H 11.39.

Gef. » » 68.22, » 11.52.

Der Inhalt des Destillirkolbens wird hierauf mit einem Ueberschuss von Natronlauge versetzt und im Dampfstrom weiter destillirt. In das Destillat geht jetzt ein in Wasser unlösliches, charakteristisch riechendes und stark alkalisch reagirendes Oel über, welches mit Aether ausgezogen wird. Durch Verdampfen desselben gewonnen, destillirt die Base bei 183—187°.

An der Luft zieht sie begierig Kohlensäure an, ein festes Carbonat bildend. In verdünnter Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt, giebt sie ein gelbes, krystallinisches Platindoppelsalz, dessen Analyse den Platingehalt des salzsauren Oktylaminplatinchlorids ergab.

Analyse: Ber. für $(C_8H_{17}NH_2 \cdot HCl)_2 + PtCl_4$.

Procente: Pt 29.13.

Gef. » » 28.88.

Der Rückstand im Kolben wird jetzt mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt, wodurch eine krystallinische Säure ausfällt. Aus Wasser umkrystallisirt zeigt dieselbe den Schmp. 134°, sie ist im kalten Wasser sehr schwer, im heissen leicht löslich und erweist sich hierin wie durch die

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O_4$.

Procente: C 59.28, H 8.86.

Gef. » » 59.00, » 8.99.

als Sebacinsäure.

Das Filtrat von der ausgeschiedenen Sebacinsäure wurde zur Trockne eingedampft und mit Aceton digerirt. Kochsalz bleibt hierbei ungelöst. Aus dem Aceton erhält man nach nochmaligem Umrückkristallisiren aus demselben Mittel einen weissen Körper der bei 115 bis 118° schmilzt.

Derselbe ist ein salzsaures Salz, in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich und giebt mit Platinchlorid ein gelbes krystallinisches Platindoppelsalz. Aus der Analyse ergibt sich für denselben die Formel $C_9H_{20}O_2N.HCl$; er ist somit das salzsaure Salz der 9-Aminononylsäure.

Analyse: Ber. $C_9H_{20}O_2N.HCl$.

Procente: C 51.07, H 9.54, N 6.68.

Gef. » » 50.77, » 9.73, » 7.36.

Die Ausbeute bei der Spaltung des Umlagerungsproductes ist eine recht gute. Aus 20 g der Ketoximstearinsäure wurden erhalten:

- ca. 4 g Pelargonsäure,
- » 3 g *n*-Oktylamin,
- » 5 g Sebacinsäure,
- » 4 g 9-Aminononylsäure.

Org. Laborat. der Technischen Hochschule zu Berlin.

34. J. Baruch: Nachtrag zur Spaltung der Behenolsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

In der diesbezüglichen früheren Abhandlung¹⁾ war es noch zweifelhaft gelassen worden, ob dem Product, welches bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Behenolsäure entsteht, die Formel $C_{22}H_{40}O_3$ oder $C_{22}H_{42}O_3$ zukäme. Der letzteren, welche ein Additionsproduct von Wasser an Behenolsäure wäre, stand die Analyse ihres Aethylesters entgegen.

Nachdem Fileti²⁾ darauf aufmerksam gemacht hat, dass manche dieser Substanzen sich nicht mit Kupferoxyd, sondern nur mit Bleichromat vollständig verbrennen lassen, habe ich die Analyse wiederholt und bin jetzt zu der Formel des Aethylesters als $C_8H_{17}.CO.(CH_2)_{12}.CO_2C_2H_5$ gelangt.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{46}O_3$.

Procente: C 75.39, H 12.04.

Gef. » » 75.40, » 12.34.

Die früher als Oxybrassidinsäure bezeichnete Säure erhält daher jetzt den rationellen Namen

¹⁾ Diese Berichte 26. 1868.

²⁾ Fileti, Journ. f. prakt. Chem. 48, 338 (1893).