

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{19}N_2O$.

Procente: N 10.29.

Gef. » » 10.32.

Das Safranon löst sich etwas in heissem Wasser mit fuchsinrother Farbe, sehr leicht in Alkohol, aber ohne Fluorescenz, wie alle monosubstituirten Phenylphenazine, löst sich mit braunrother Farbe und grünem Ueberschein (Dichroismus) in concentrirter Schwefelsäure.

Untersuchungen der Safraninderivate folgender Formel sind im Gange.



In dieser Formel bezeichnet R einen Alkyl- oder Benzylrest.

R. Università di Roma — Istituto Chimico, Januar 1895.

61. A. Spieckermann: Ueber Stearoxyl- und Behenoxylsäure.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Für die bei der Oxydation von Stearol- und Behenolsäure mit Salpetersäure entstehende Stearoxyl-¹⁾ bzw. Behenoxylsäure²⁾, $C_{18}H_{32}O_4$ und $C_{22}H_{40}O_4$, sind die Constitutionsformeln noch nicht ganz sicher festgestellt. Um zu entscheiden, ob sie, wie es nach den neuerdings ermittelten Constitutionsformeln der Stearol- und Behenolsäure³⁾ wahrscheinlich ist, und wie es auch V. Meyer und P. Jacobson⁴⁾ in ihrem Lehrbuch der organischen Chemie annehmen, Orthodiketoverbindungen sind, bei denen die Atomgruppe $\cdot\text{C}:\text{C}\cdot$ der Ausgangssäuren durch die Gruppe $\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot$ ersetzt ist, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. C. Liebermann einige Versuche unternommen und zunächst die gesuchten Oximverbindungen erhalten. Hiernach können die beiden Säuren jetzt als 9,10-Diketostearin- bzw. 13,14-Diketo-behensäure bezeichnet werden.

Die als Ausgangsmaterial verwendete Stearoxyl- und Behenoxylsäure wurde nach einem etwas veränderten Verfahren nach Overbeck⁵⁾ und Haussknecht⁶⁾ durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten. Es empfiehlt sich, diese Operation wiederholt in zahlreichen kleinen

¹⁾ Ann. d. Chem. 140, 63.

²⁾ Ann. d. Chem. 143, 46 und diese Berichte 26, 644.

³⁾ Diese Berichte 27, 172 u. 176.

⁴⁾ Bd. I, 519.

⁵⁾ loc. cit.

⁶⁾ loc. cit.

Portionen auszuführen, da beim Verarbeiten grösserer Mengen auf einmal die Ausbeute erheblich verringert wird.

Je ca. 3 g fein gepulverte Stearol- bzw. Behenolsäure werden daher im Kölbchen mit abgeblasener Salpetersäure vom spec. Gew. 1.45 zur breiigen Consistenz durchgefeuchtet und dann unter Umschütteln etwa eine Minute vorsichtig erwärmt, bis der Kolbeninhalt eine gelbe, klare Flüssigkeit bildet. Wenige Augenblicke nach dem Entfernen der Flamme beginnt unter starker Erwärmung und heftiger Entwicklung brauner Dämpfe die Oxydation, die man durch sofortiges Kühlen des Kolbens unterbricht.

Das feste, gelbe Reactionsproduct wird zur Entfernung der salpetrigen Säure mit Wasser ausgeknetet, getrocknet und aus 95procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die Stearoxylsäure erhält man schon nach zweimaligem Umkrystallisiren völlig rein als schwach hellgelb gefärbte Blättchen vom Schmp. 86°. Sie ist in kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Ligroïn schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{32}O_4$.

Procente: C 69.23, H 10.26.

Gef. » » 69.31, » 10.64.

Die Behenoxyssäure ist durch Krystallisiren aus 95procentigem Alkohol nicht absolut rein zu erhalten, da sie geringe Mengen von Arachinsäure hartnäckig festhält. Man schüttelt daher das aus 95procentigem Alkohol einmal umkrystallisirte Rohproduct mit warmem Ligroïn aus, in dem sich nur die Arachinsäure löst, und krystallisirt den Rückstand noch einige Male aus Alkohol um. Reine Behenoxyssäure krystallisirt in schwach gelblichen Blättchen, die bei 93° schmelzen und dieselben Lösungsverhältnisse wie Stearoxylsäure zeigen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{40}O_4$.

Procente: C 71.74, H 10.87.

Gef. » » 72.03, » 11.32.

Die Ausbeute bleibt auch bei vorsichtigem Arbeiten ziemlich gering. Man erhält Stearoxylsäure in einer Ausbeute von 20—25 pCt., Behenoxyssäure in einer solchen von ca. 18 pCt. der angewendeten ungesättigten Säure.

Diketoximstearinsäure,



1 Mol. Stearoxylsäure wird in möglichst wenig 95procentigem Alkohol mit 4 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 6 Mol. Natronhydrat 3—4 Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Die beim Erkalten gallertartig gerinnende Masse wird mit etwas Wasser verdünnt, dann unter möglichster Vermeidung von Erwärmung mit einem grossen Ueberschuss kalter Salzsäure versetzt und die in weissen Flocken

ausfallende Diketoximstearinsäure auf dem Filter mit Wasser gewaschen. Aus dem in quantitativer Ausbeute erhaltenen getrockneten Rohproduct gewinnt man die Diketoximstearinsäure durch zweimaliges Umkrystallisiren aus 95 procentigem Alkohol als weisse, mikroskopische Nadelchen, die bei 153—154° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{34}N_2O_4$

Procente: N 8.19.

Gef. » » 8.45.

Diketoximbehensäure,



Rohe Diketoximbehensäure wurde ebenfalls nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten. Sie wird durch Ausschütteln mit warmem Benzol, in dem sie kaum löslich ist, von geringen Mengen Ketoximketobehensäure getrennt und durch Umkrystallisiren aus 95 procentigem Alkohol als weisse, verfilzte Nadelchen gewonnen, die bei 144—145° schmelzen und mit Ausnahme von Ligroin und Benzol in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

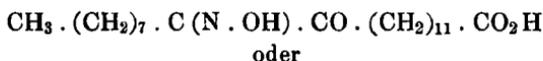
Analyse: Ber. für $C_{22}H_{42}N_2O_4$.

Procente: C 66.33, H 10.55, N 7.04.

Gef. » » 66.73, » 10.82, » 7.29.

Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lässt sich von der Diketoximbehensäure das Hydroxylamin z. Th. wieder abspalten. Die Beckmann'sche Umlagerung dieser Verbindung ist mir bisher noch nicht gelungen.

Ketoximketobehensäure,



Um zu einer Säure zu kommen, in der nur die eine Ketogruppe der Behenoxylsäure oximirt ist, wurde 1 Mol. Behenoxylsäure mit $1\frac{1}{10}$ Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 3 Mol. Natronhydrat in möglichst wenig 95 proc. Alkohol 3—4 Stunden auf dem Wasserbade digerirt.

Die alkalische, gelbgefärbte Flüssigkeit wird wie die der Diketoximbehensäure weiter behandelt. Aus dem getrockneten, weissen Rohproduct wurden drei Verbindungen isolirt: eine stickstofffreie Säure, die Diketoximbehensäure und die neue Ketoximketobehensäure.

Zur Trennung wird das Säuregemisch in siedendem Aceton gelöst. Beim Erkalten scheidet sich eine stickstofffreie Säure in weissen, atlasglänzenden Blättchen aus, die mehrmals aus Alkohol oder aus Aceton umkrystallisirt, bei 74—75° schmelzen. Die Eigenschaften wie die Analysenzahlen stimmen mit denen der Behensäure gut überein.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{44}O_2$.

Procente: C 77.65, H 12.94.

Gef. » » 77.70, » 13.12.

Die Entstehungsart dieser in zwei Versuchen aus reiner Behenoxylsäure mit ca. 20 proc. Ausbeute erhaltenen Säure ist bisher noch nicht genügend aufgeklärt.

Nach dem Verdunsten des Acetons wird der aus Diketoimbehensäure und Ketoximketobehensäure bestehende Rückstand mit warmem Benzol ausgeschüttelt, die unlösliche Diketoimbehensäure abfiltrirt und durch Verjagen des Benzols die Ketoximketobehensäure erhalten. Sie krystallisirt aus 95 proc. Alkohol in weissen, mikroskopischen Nadelchen, die auch nach öfterem Umkrystallisiren unscharf bei 83—88° schmolzen und möglicherweise noch ein Gemenge zweier, sehr schwer trennbaren Isomeren darstellen.

Die Ketoximketobehensäure ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{41}NO_4$.

Procente: C 68.93, H 10.70, N 3.66.

Gef. » » 68.81, » 10.73, » 4.09.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

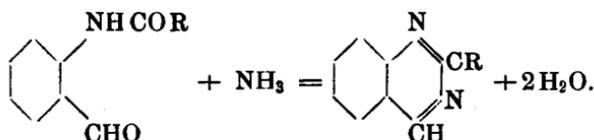
Organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin.

62. Aug. Bischler und M. Lang: Zur Kenntniss der Phen- miazinderivate.

[V. Mittheilung¹⁾: Phen- β -alkylmiazine.]

(Eingegangen am 11. Februar.)

Die Phen- β -alkylmiazine entstehen aus den Acidylverbindungen des *o*-Amidobenzaldehyds beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak entsprechend der Gleichung:



In vorliegender Untersuchung werden Miazine von obiger Constitution beschrieben, wo R gleich Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Phenyl und Benzyl ist.

Die Phen- β -alkylmiazine, welche Alkyle der Fettreihe enthalten, sind unzersetzt siedende Körper von charakteristischem, mäuseharn-

¹⁾ Diese Berichte 24, 506, 25, 3080, 26, 1349, 1384, 1891.