

Aromatische Isonitrosoketone und Semicarbazid.

Rupe und Schlochoff¹⁾, sowie Rupe und Hinterlach²⁾ haben schon gezeigt, daß ungesättigte Ketone keine Semicarbazid-Semicarbazone zu liefern imstande sind, sobald ein Phenylrest sich in der Kette befindet.

Ebenso reagieren die Isonitrosoketone der aromatischen Reihe entweder gar nicht oder nur sehr schwierig mit Semicarbazid.

Isonitroso-acetophenon gibt unter keinen Umständen, wie man auch die Versuchsbedingungen wählt, ein Semicarbazon.

Isonitroso-benzalacetone, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH:N.OH$, liefert, wenn man es mehrere Wochen mit Semicarbazid und Kaliumacetat in alkoholisch-wäßriger Lösung stehen läßt, eine kleine Menge eines neuen Körpers, der aus Alkohol umkrystallisiert weiße, winzige Nadelchen bildet vom Schmp. 197° (Zersetzung). Wie die Analyse zeigt, liegt hier vermutlich das gesuchte Semicarbazon vor: $C_6H_5.CH:CH:C.CH:N.OH$.



0.1055 g Subst.: 23.6 ccm N (15° , 738 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_4$. Ber. N 25.68. Gef. N 25.21.

Die Bildung eines Bisemicarbazons unter Verdrängung der Isonitrosogruppe konnte nicht erreicht werden. Es liegt nahe, diese Reaktion der Verdrängung der Isonitrosogruppe noch auf andere Verbindungen auszudehnen (Hydroxamsäuren, Amidoxine usw., ferner auf Nitrosochloride, Nitrosite, Methazonsäure u. dgl.); solche Versuche sind jetzt im Gange.

Basel, Universitätslaboratorium II.

**691. Augustin Bistrzycki und August Landtwing:
Das Verhalten der Chloride einiger höheren Fettsäuren beim Erhitzen.**

(Eingegangen am 2. Dezember 1909.)

Vor kurzem haben wir gezeigt³⁾, daß die Chloride einiger tertiären Säuren beim Erhitzen quantitativ Kohlenoxyd abgeben, während ein sekundäres Acylchlorid, das Diphenylacetylchlorid, nur die Hälfte der berechneten Menge Kohlenoxyd abspaltet und das Chlorid einer

¹⁾ Rupe und Schlochoff, diese Berichte **36**, 4377 [1903].

²⁾ Rupe und Hinterlach, diese Berichte **40**, 4764 [1907].

³⁾ Diese Berichte **41**, 686 [1908]; vergl. auch Schmidlin und Hodgson, ebenda S. 439 und 443.

primären Säure, das Palmitylchlorid, kaum Spuren von Kohlenoxyd entwickelt.

Bei dieser Gelegenheit bemerkten wir aber, daß manche jener Acylchloride gleichzeitig oder bei Steigerung der Temperatur auch Salzsäuregas abspalteten, so das Diphenyl-*p*-tolyl-acetylchlorid, das Methyl-di-*p*-tolyl-acetylchlorid, das Diphenyl-acetylchlorid und auch das Palmitylchlorid. An letzterem interessierte uns die Abspaltung von Chlorwasserstoff, die hier, wie erwähnt, von keiner nennenswerten Kohlenoxyd-Entwicklung begleitet war, ganz besonders. Wir haben sie daher eingehender zu untersuchen begonnen und teilen unsere bisherigen Resultate — obwohl sie noch der Ergänzung bedürfen — schon jetzt mit, weil der eine von uns verhindert ist, an diesen Studien weiter teilzunehmen.

Palmitylchlorid.

Wird Palmitylchlorid¹⁾ (bis zu 5 g) in einem Strome von sorgfältig getrocknetem Kohlendioxyd langsam erhitzt, so färbt es sich von etwa 210° an bräunlich, indem bald darauf eine Entwicklung von Chlorwasserstoff sichtbar wird, die sich bei etwa 250° ziemlich stürmisch gestaltet. Nach etwa 4-stündigem Erhitzen auf 250—275° ist die Reaktion beendet. Sie verläuft quantitativ.

0.3418 g Sbst.: 0.1743 g AgCl.

$C_{16}H_{31}OCl - HCl$. Ber. HCl 13.29. Gef. HCl 12.97.

Es hinterbleibt eine dunkelbraune Flüssigkeit, die beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Das Produkt wurde zunächst mit kalter, verdünnter Kalilauge verrieben, wobei nur sehr wenig in Lösung ging, sodann gut ausgewaschen, auf Ton abgepreßt und wiederholt aus viel absolutem Alkohol umkristallisiert. So wurden weiße, meist zu dichten, halbkugeligen Aggregaten vereinigte, mikroskopische, rundliche Blättchen erhalten. Ihr Schmelzpunkt ist, wie bei so manchen hochmolekularen Fettsäurederivaten, unscharf. Sie erweichen stark von 60° an, sind aber meist erst bei 72° ganz klar geschmolzen. In Benzol oder Chloroform sind sie schon in der Kälte leicht löslich; von Alkohol, Aceton, Ligroin, Eisessig werden sie erst in der Siedehitze ziemlich leicht aufgenommen. In kaltem Äther sind sie ziemlich schwer löslich, noch viel weniger in kaltem Äthyl- oder Methylalkohol.

Die Ausbeute an *reiner* Substanz ließ noch zu wünschen übrig, dürfte sich aber verbessern lassen.

¹⁾ Wir haben uns natürlich davon überzeugt, daß das verwendete Präparat (Kahlbaum) kein Salzsäuregas gelöst enthielt.

0.1762 g Sbst.: 0.5230 g CO₂, 0.2070 g H₂O. — 0.1983 g Sbst.: 0.5865 g CO₂, 0.2322 g H₂O. (Verbrannt mit Bleichromat.)

(C₁₆H₃₀O)₃. Ber. C 80.67, II 12.60.
Gef. » 80.95, 80.67, » 13.05, 13.01.

Die Analysen entsprechen der beobachteten Abspaltung von einem Mol. Salzsäuregas aus einem Mol. Acylchlorid; doch ist das Produkt nicht mono-, sondern trimolekular.

(C₁₆H₃₀O)₃. Ber. M 714.

Gef. » 679 in Benzol, kryoskopisch nach Beckmann,
» » 726 » Phenol, » » Eykman¹⁾,
» » 707 » Äthylalkohol, ebulliosk. » Landsberger²⁾,
» » 705 » Benzol, » » » .

Vielleicht ist das primäre Reaktionsprodukt ein Keten, CH₃. [CH₂]₁₃.CH:CO, das sich sogleich trimerisiert.

Ähnliches haben nämlich Wedekind und seine Mitarbeiter³⁾ bei der Einwirkung von tertiären Aminen auf gewisse Acylhalogenide beobachtet. Z. B. erhielten Wedekind und Haeussermann aus Propionylchlorid und Tripropylamin unter quantitativer Abspaltung von Chlorwasserstoff kleine Mengen eines Körpers von der Formel (C₃H₇O)₃, den sie als α' -Äthyl- β , β' -dimethyl-pyronon ansprechen.

Ob auch unser, auf einem anderen Wege erhaltenes Produkt als Pyrononderivat zu betrachten ist, steht noch dahin. Wir wollen es vorläufig *Tris-tetradecylketen* nennen.

Es wäre erwünscht, festzustellen, ob es auch bei der Behandlung von Palmitylchlorid mit tertiären Basen entsteht. Wir haben diesen Versuch bisher nicht ausgeführt, um nicht in das Arbeitsgebiet des Hrn. Wedekind einzugreifen. Dagegen haben wir uns davon überzeugt, daß das Tris-tetradecylketen durch 4-stündiges Erhitzen von Palmitinsäure selbst auf 280° (im Kohlendioxyd-Strome) nicht entsteht. Die Säure bräunte sich dabei, blieb aber in verdünnter Kalilauge löslich.

Das Tris-tetradecylketen ist wenig reaktionsfähig. Beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin blieb es unverändert, ebenso bei einem Reduktionsversuche mittels Zink und Eisessig. Alkoholisches Kali wirkte erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 150° ein, indem eine Verbindung vom Schmp. 89° entstand, die

¹⁾ Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 964 [1888]; **4**, 497 [1889].

²⁾ Diese Berichte **31**, 458 [1898].

³⁾ E. Wedekind, Ann. d. Chem. **323**, 246 [1902]. E. Wedekind und Weisswange, diese Berichte **39**, 1631 [1906]. E. Wedekind und Haeussermann, ebenda **41**, 2297 [1908]. E. Wedekind und M. Miller, ebenda **42**, 1269 [1909].

wir noch nicht näher untersucht haben. Dagegen haben wir die Reaktion bereits auf zwei andere Acylchloride übertragen.

Laurylchlorid¹⁾

lieferte, im Kohlendioxidstrom 2¹/₂—3 Stunden auf 250—280° erhitzt, gleichfalls die äquimolekulare Menge Chlorwasserstoff, dessen Entwicklung hier aber kaum sichtbar war.

2.6566 g Sbst.: 1.6324 g AgCl. — 2.8583 g Sbst.: 1.7745 g AgCl.

$C_{12}H_{23}OCl-HCl$. Ber. HCl 16.70. Gef. HCl 15.63, 15.79.

Der geschmolzene braune Erhitzungsrückstand erstarrte beim Erkalten. Er wurde mit verdünnter Kalilauge verrieben und aus absolutem Alkohol umkristallisiert, aus dem er sich in mikroskopischen, farblosen, meist zu kugeligen Aggregaten verfilzten Nadeln ausschied. Sie erweichen sehr stark von etwa 49° an, sind aber meist erst bei 58° klar geschmolzen. Auch aus Aceton läßt sich der Körper gut umkristallisieren.

0.1581 g Sbst.: 0.4599 g CO₂, 0.1798 g H₂O. — 0.1867 g Sbst.: 0.5400 g CO₂, 0.2108 g H₂O.

$C_{12}H_{22}O$. Ber. C 79.12, H 12.08.

Gef. » 79.33, 78.89, » 12.63, 12.54.

Molekulargewichts-Bestimmungen wurden bei dieser Verbindung noch nicht ausgeführt. Höchst wahrscheinlich kommt auch ihr — wie dem Produkt aus Palmylchlorid — die verdreifachte Formel zu. Ist die oben gemachte Annahme über den Reaktionsverlauf richtig, so kann die vorliegende Substanz als Tris-decylketen bezeichnet werden.

Pelargonylchlorid.

Wird dieses Chlorid²⁾ mehrere Stunden (im Kohlendioxidstrom) auf seiner Siedetemperatur (220° bei 749 mm Druck) gehalten, so spaltet es Salzsäuregas ab. Die Reaktion wird vollständig, wenn man das Produkt schließlich auf 260—280° erhitzt.

0.7047 g Sbst.: 0.5595 g AgCl.

$C_9H_{17}OCl-HCl$. Ber. HCl 20.67. Gef. HCl 20.19.

Auch in diesem Falle erstarrt der Rückstand beim Erkalten kristallinisch. Seine nähere Untersuchung steht noch aus.

Freiburg (Schweiz). I. Chem. Laboratorium der Universität.

¹⁾ Dargestellt nach Krafft und Bürger, diese Berichte **17**, 1378 [1884].

²⁾ Dargestellt nach Krafft und G. Koenig, diese Berichte **23**, 2384 [1890].