

Die Kurve A mit einer Passivierungszeit von 187 Sek. erhält man mit einer frisch auf der 00-Scheibe abgeschliffenen Elektrode. Die Kurve B mit einer auf 221 Sek. verlängerten Passivierungszeit erhält man mit einer, in 5-n. Salzsäure-Elektrolyten mit 4 Volt und 5 Sek. lang anodisch abgebeizten und rasch abgewaschenen Elektrode; die Kurve C entspricht dem Verhalten des Versuchsstückes, nachdem es 69 Stdn. der Atmosphäre ausgesetzt war. Die Passivierungszeit ist entsprechend der kleinen bleibenden freien Goldoberfläche auf etwa 2 Sek. gesunken.

Durch diese Versuche ist also die Existenz einer Oxyd-Schicht auf Gold, welches längere Zeit der Luft ausgesetzt war, nachgewiesen. Die offenbar langsame Bildung dieser Oxyd-Schicht und ihr günstiges Verhalten für die Beobachtung im Reflexions-Polarisationsmikroskop werden wohl geeignet sein, das Studium der Bildung derartiger Oxyd-Schichten zu erleichtern und weitere Aufschlüsse über die Bildung derartiger Oxyd-Schichten zu geben.

Wien, im April 1935. Institut für chem. Technologie anorgan. Stoffe
an d. Techn. Hochschule in Wien.

196. Mitizo Asano und Tiaki Azumi: Über die Reduktion der Dihydro-proto-lichersterinsäure und der Lichersterinsäure, (V. Mitteil.¹) über Bestandteile des isländischen Moores).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Medical College Kanazawa, Japan.]

(Eingegangen am 23. April 1935.)

Trotz ihrer ungesättigten Natur absorbiert die Lichersterinsäure (II) unter den gewöhnlichen Bedingungen in Gegenwart von Platin oder Palladium keinen Wasserstoff, während die isomere Proto-lichersterinsäure (I) dabei leicht zu einem Dihydro-Derivat hydriert wird. Bei der Reduktion von Lichersterinsäure mittels Jodwasserstoffsäure hat Boehm²) eine Fettsäure $C_{18}H_{36}O_2$, die er λ -Iso-stearinsäure nannte, erhalten, deren Konstitution aber noch unaufgeklärt geblieben ist.

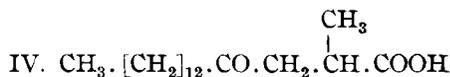
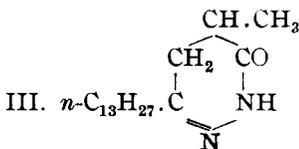
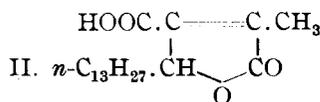
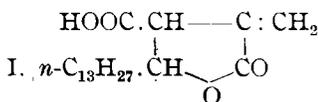
Wird die Lichersterylsäure¹) (IV) mit Hydrazin-Hydrat behandelt, so liefert sie das 4-Methyl-6-*n*-tridecyl-pyridazinon (III), welches, mit Natriumäthylat im Rohr erhitzt, glatt λ -Iso-stearinsäure liefert. Andererseits haben wir durch Kuppeln von *n*-Pentadecyljodid mit Natrium-iso-bernsteinsäure-ester die λ -Iso-stearinsäure synthetisiert; es kann deshalb keinem Zweifel unterliegen, daß man diese Säure nunmehr als α -Methyl-*n*-heptadecansäure zu bezeichnen hat.

Wenn man die Dihydro-proto-lichersterinsäure mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im Rohr erhitzt und die Reaktionsprodukte mit Zink und Eisessig reduziert, so erhält man eine Dicarbonsäure $C_{19}H_{36}O_4$, die sich als identisch mit der α -Methyl- α' -*n*-tetradecyl-bern-

¹) I. Mitteil.: Journ. pharmac. Soc. Japan **539**, 1 [1927]; II.: ebenda **51**, 390 [1931]; III.: ebenda **51**, 395 [1931]; IV.: B. **65**, 1175 [1932].

²) Arch. Pharmaz. **241**, 1 [1903].

steinsäure erwies, deren Anil Asano und Ohta³⁾ auch aus Nor-caperat-säure dargestellt haben.



Beschreibung der Versuche.

λ -Iso-stearinsäure.

1 g Lichesterinsäure, 0.15 g amorpher Phosphor und 2 g Jodwasserstoffsäure ($d = 1.7$) wurden 7 Stdn. im Rohr auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt ausgeäthert, mit Wasser gewaschen und mittels Natriumsulfats getrocknet. Beim Verdampfen des Äthers blieb ein gelbliches, öliges Produkt zurück, das etwa 1 g wog und in Eisessig mittels Zinkstaubs entjodet wurde. Man filtriert überschüssiges Zink ab, verdünnt mit Wasser, nimmt das ausgefällte Produkt in Äther auf, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und verdampft. Der krystallinische Rückstand siedet beim Rektifizieren unter vermindertem Druck gegen 170° (1 mm). Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet er farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 48—49°.

5.700 mg Sbst.: 15.90 mg CO₂, 6.52 mg H₂O. — 0.2530 g Sbst. neutralisiert. 8.95 ccn 0.1-n. KOH.

C₁₈H₃₆O₂. Ber. C 75.98, H 12.76, Mol.-Gew. 284.2.
Gef. „ 76.08, „ 12.80, „ 282.6.

Amid: Das mit Thionylchlorid dargestellte Säure-chlorid liefert mit konz. Ammoniak das Säure-amid. Aus Essigester umgelöst, bildet es kleine Prismen vom Schmp. 104—104.5°.

4.550 mg Sbst.: 12.65 mg CO₂, 5.27 mg H₂O. — 5.133 mg Sbst.: 0.231 ccn N (19°, 763 mm).

C₁₈H₃₇ON. Ber. C 76.24, H 13.17, N 4.94.
Gef. „ 75.83, „ 12.96, „ 5.18.

Anilid: Die λ -Iso-stearinsäure wird mit Anilin im Röhrchen 7 Stdn. auf 200° erhitzt. Das so erhaltene Anilid stellt aus Methanol weiße Nadelchen vom Schmp. 86—86.5° dar.

5.203 mg Sbst.: 15.21 mg CO₂, 5.21 mg H₂O. — 4.584 mg Sbst.: 0.148 ccn N (18°, 767 mm).

C₂₄H₄₁ON. Ber. C 80.14, H 11.50, N 3.89.
Gef. „ 79.73, „ 11.21, „ 3.75.

p-Toluidid: Wird die Säure, wie beim Anilid beschrieben, mit *p*-Toluidin im Röhrchen erhitzt, so resultieren weiße Nadeln vom Schmp. 82—83° (aus Methanol).

5.470 mg Sbst.: 16.08 mg CO₂, 5.66 mg H₂O. — 5.16 mg Sbst.: 0.163 ccn N (12°, 755 mm).

C₂₅H₄₃ON. Ber. C 80.35, H 11.61, N 3.75.
Gef. „ 80.17, „ 11.58, „ 3.71.

³⁾ B. 66, 1020 [1933].

Darstellung von λ -Iso-stearinsäure aus Lichesterylsäure.

4-Methyl-6-*n*-tridecyl-pyridazinon: Man löst 0.25 g Hydrazin-Hydrat und 1 g Lichesterylsäure in etwa 30 ccm Alkohol und erhitzt die durch Wasser-Abspaltung getrübe Lösung $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß auf dem Wasserbade. Dampft man den Alkohol ab und äthert den Rückstand aus, so erhält man eine krystallinische Masse. Aus Aceton umgelöst, bildet sie ein weißes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 66°, das in Soda unlöslich ist.

5.930 mg Sbst.: 15.95 mg CO₂, 6.07 mg H₂O. — 3.539 mg Sbst.: 0.284 ccm N (14°, 763 mm).

C₁₈H₃₄ON₂. Ber. C 73.40, H 11.64, N 9.52.
Gef. „ 73.36, „ 11.45, „ 9.44.

α -Methyl-heptadecansäure: 3 g 4-Methyl-6-*n*-tridecyl-pyridazinon werden mit Natriumäthylat (0.5 g Na, in 6 g Alkohol gelöst) 7 Stdn. im Rohr auf 170—180° erhitzt. Der Rohr-Inhalt wird dann mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Dampft man den Äther ab, so bleibt eine ölige Masse zurück, die nach längerem Stehen erstarrt. Ausbeute 3 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bildet das Produkt farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 49—49.5° und Sdp.₂ 180°. Der Misch-Schmp. mit λ -Iso-stearinsäure (Schmp. 48—49°) liegt ebenfalls bei 48—49°.

Die Anilid dieser Säure schmilzt bei 85—86°. Eine Mischprobe mit λ -Iso-stearinsäure-anilid zeigt keine Depression des Schmelzpunktes.

Synthese der λ -Iso-stearinsäure (α -Methyl-*n*-heptadecansäure).

Das aus Palmitinsäure nach Simonini⁴⁾ dargestellte *n*-Pentadecanol (Sdp.₄ 160—163°; Schmp. 41—43°) wird in üblicher Weise in *n*-Pentadecyljodid (Sdp.₅ 160—165°; Schmp. 23—24°) übergeführt.

Methyl-*n*-pentadecyl-malonsäure-ester: 0.6 g Na werden in 8 ccm absol. Alkohol gelöst, unter Ausschluß von Feuchtigkeit 6.8 g Methylmalonsäure-ester (in 10 ccm Alkohol) zugetropft, 4.4 g *n*-Pentadecyljodid zugefügt und am Rückflußkühler 5 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Man säuert mit Essigsäure an und destilliert den Alkohol ab. Das durch weiteren Zusatz von Wasser abgeschiedene Öl wird ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers verbleibt ein gelbliches Öl, das unter vermindertem Druck destilliert wird. Die so erhaltene Substanz bildet ein etwas gelbliches Öl (3.8 g), das unter 2 mm Druck zwischen 197—207° siedet.

Methyl-*n*-pentadecyl-malonsäure: Der Methyl-*n*-pentadecylmalonester wird durch 20-proz. alkohol. Kali verseift und die freie Säure mit Äther extrahiert. Ausbeute 3 g. Aus Eisessig umgelöst, bildet sie farblose Nadeln vom Schmp. 95.5—96.5° und Zers.-Pkt. gegen 175° unter Schäumen. Sie ist in Alkohol, Methanol, Essigester und Aceton etwas, in Benzol schwer löslich.

6.479 mg Sbst.: 16.46 mg CO₂, 6.36 mg H₂O. — 0.0937 g Sbst.: neutralisiert. 5.52 ccm 0.1-*n*. KOH.

C₁₉H₃₆O₄. Ber. C 69.45, H 11.05, Mol.-Gew. 328.3.
Gef. „ 69.29, „ 11.08, „ 339.5.

⁴⁾ Monatsh. Chem. 14, 85 [1894].

α -Methyl-*n*-heptadecansäure: Werden 2.2 g Methyl-pentadecylmalonsäure im Ölbad 1 Stde. auf 170—180° erhitzt, so entsteht unter CO₂-Abspaltung eine fettige Masse (1.8 g), die zwischen 180—190° (1.2 mm) siedet und farblose Blättchen vom Schmp. 48.5—49.5° (aus Eisessig) bildet. Der Misch-Schmp. mit λ -Iso-stearinsäure aus Lichesterinsäure zeigt keine Depression.

5.237 mg Sbst.: 14.61 mg CO₂, 5.86 mg H₂O.

C₁₈H₃₆O₂. Ber. C 75.98, H 12.76. Gef. C 76.08, H 12.52.

Das α -Methyl-*n*-heptadecansäure-anilid wurde in der üblichen Weise dargestellt. Es schmolz bei 83.5—84.5° und wurde durch Misch-Schmp.-Bestimmung mit λ -Iso-stearinsäure-anilid identifiziert.

Reduktion der Dihydro-*d*-proto-lichesterinsäure.

Die aus europäischem isländischem Moos extrahierte *d*-Proto-lichesterinsäure vom Schmp. 104—106° liefert bei der katalytischen Hydrierung eine Dihydro-*d*-proto-lichesterinsäure vom Schmp. 104—106°, die gegen Permanganat beständig ist.

Methylester der Dihydro-*d*-proto-lichesterinsäure: Die Säure wird durch Diazo-methan methyliert. Nadeln vom Schmp. 51.5—52.5°.

5.847 mg Sbst.: 15.08 mg CO₂, 5.63 mg H₂O.

C₂₀H₃₆O₄. Ber. C 70.53, H 10.66. Gef. C 70.34, H 10.77.

1.4 g Dihydro-*d*-proto-lichesterinsäure, 0.25 g roter Phosphor und 3 g Jodwasserstoffsäure (*d* = 1.7) werden 7 Stdn. im Bombenrohr auf 190—200° erhitzt. Der Rohr-Inhalt wird ausgeäthert und mit Wasser gewaschen, der Äther-Rückstand in Eisessig gelöst und mittels Zinkstaubs entjodet. Filtriert man den Zinkstaub ab und verdünnt mit Wasser, so scheiden sich Krystalle ab, die mit Äther extrahiert werden. Wird der Verdampfungsrückstand des Äther-Auszuges aus Eisessig umgelöst, so bilden sich weiße Blättchen vom Schmp. 133—135°, die mit synthetischer α -Methyl- α' -*n*-tetradecyl-bernsteinsäure keine Schmp.-Depression ergeben.

6.030 mg Sbst.: 15.29 mg CO₂, 5.93 mg H₂O.

C₁₈H₃₆O₄. Ber. C 69.45, H 11.05. Gef. C 69.16, H 11.00.

Der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der Naturwissenschaften (Nippon-Gakuzyutu-Sinkokwai) danken wir ganz ergebenst für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.