

Bei der Spaltung dieses Olefins mit 1.5 g Katalysator wurden nach mehrfacher Fraktionierung erhalten:

Gasförmiges Produkt 3 l: Isobutylene.

- I. Frakt., 40—50°, 1 g;  $n_D^{18}$  1.3950.  
 II. „ „, 65—92°, 4.5 „;  $n_D^{18}$  1.4085.  
 III. „ „, 92—97°, 2 „;  $n_D^{18}$  1.4155.  
 IV. „ „, 98—137°, 7 „;  $n_D^{18}$  1.4245.  
 V. „ „, 138—142°, 11 „;  $d_4^{13}$  0.747,  $n_D^{18}$  1.4300.

Rückstand, >142°, 5 g.

Die Spaltung begann bei 175°.

Die V. Frakt., 138—142°, ist  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ - $\beta$ -dipropyl-äthylen<sup>13)</sup>.

0.1632 g Sbst.: 0.5116 g CO<sub>2</sub>, 0.2080 g H<sub>2</sub>O. — 0.1136 g Sbst. in 15.24 g Benzol:  $\Delta = 0.30^\circ$ .

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29; Mol.-Gew. 126

Gef. „, 85.30, „, 14.22; „, 127.6.

Mit konz. Salzsäure entstand Äthyl-dipropyl-carbinchlorid<sup>14)</sup> vom Sdp.<sub>10</sub> 62—64°,  $d_4^{16}$  0.884,  $n_D^{20}$  1.4438. Die Anlagerung von HCl ging nur langsam vor sich.

Der Umstand, daß bei der Spaltung eine größere Anzahl Zwischenfraktionen entsteht, zeigt an, daß in diesem Falle der Prozeß bedeutend komplizierter ist, als nach dem gewöhnlichen Schema dieser Reaktionen.

Moskau, 27. August 1936.

## 116. I. I. Wanin und A. A. Tschernojarowa: Zur Frage der Verschiebung der doppelten Bindung bei 6.7- und 9.10-Oleinsäuren.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Novotscherkassker Industrie-Institutes, U. d. S. S. R.]  
 (Eingegangen am 28. Dezember 1936.)

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Studium der Verschiebung der Doppelbindung bei den Oleinsäuren und im Zusammenhange damit mit der Untersuchung der Anwendbarkeit der von uns ausgearbeiteten Methode zur Darstellung ungesättigter Verbindungen mittels NiCO<sub>3</sub> aus Halogen-Derivaten der Fettsäure-Reihe.

Als Ausgangsmaterial dienten die 6.7-Oleinsäure, die aus Coriander-Fettöl gewonnen wurde, und die 9.10-Oleinsäure von Kahlbaum<sup>1)</sup>. Um befriedigende Ergebnisse zu erzielen, erwies es sich als notwendig, die Säuren unter Luftabschluß aufzubewahren.

Über die Darstellungsweise der Chlor-stearinsäure fanden wir in der Literatur widersprechende Angaben. Albitzky<sup>2)</sup> weist darauf hin, daß man die Chlor-stearinsäure aus der Olein- und Flaidinsäure nach der Methode von Piotrowsky nicht erhält, obwohl dieser die Säure dennoch erhalten und beschrieben hat<sup>3)</sup>. Ferner verlangen die nicht ganz klaren

<sup>13)</sup> vergl. Church, Whitmore u. Grew, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 176 [1934].

<sup>1)</sup> reinst, für wissenschaftliche Zwecke.

<sup>2)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 100 [1899].

<sup>3)</sup> B. **23**, 2532 [1890].

Angaben von Fokin<sup>4)</sup>, der die Einwirkung von HCl auf Oleinsäure studierte, unserer Meinung nach weitere Prüfung.

Unsere Versuche ergaben:

- 1) Die Chlor-stearinsäure kann aus 9.10-Oleinsäure nach der Methode von Piotrowsky in guter Ausbeute und in reiner Form gewonnen werden. Diese ist wertvoller als das Verfahren von Albitzky, während das Fokinsche sich als unanwendbar erwies.
- 2) Die Petroselinssäure (6.7-Oleinsäure) liefert eine entsprechende Chlor-stearinsäure.
- 3) Bei der Behandlung mit NiCO<sub>3</sub> lieferte die Chlor-stearinsäure aus 9.10-Oleinsäure eine ungesättigte feste Säure, die mit der Iso-oleinsäure von Saizew (Schmp. 43—44°)<sup>5)</sup> identisch ist; die Chlor-stearinsäure aus 6.7-Oleinsäure lieferte eine entsprechende Säure vom Schmp. 51—52°.
- 4) Die Verschiebung der Doppelbindung in bezug auf die ursprünglichen Oleinsäuren erfolgt bei der Entfernung der Salzsäure aus den Chlor-Säuren nach der Richtung zum Methyl, nicht zum Carboxyl.

### Beschreibung der Versuche.

#### A) Darstellung der Chlor-stearinsäure aus der 9.10-Oleinsäure.

Piotrowsky erhielt die Chlor-stearinsäure aus Olein- oder Elaidinsäure, indem er die in 4 Tln. Eisessig gelösten Säuren mit HCl bei 0° sättigte. Nach Albitzky, der die Versuche Piotrowskys wiederholte, soll die Addition von HCl unter diesen Bedingungen nicht erfolgen, da solche Lösungen bei 0° krystallisieren; selbst wenn man das Gemisch zuerst schmilzt und bei gewöhnlicher Temperatur sättigt, erhält man nach Albitzky negative Ergebnisse. Er schlägt vor, die in 4 Tln. Eisessig gelöste Oleinsäure mit HCl zu sättigen und in zugeschmolzenen Röhren 6—7 Std. auf 140—150° zu erhitzen. Aber auch dann sei „die Säure in krystallinischer Form schwer zu gewinnen“<sup>2)</sup>. Es gelang uns indessen die Chlor-stearinsäure unter Einhaltung bestimmter Bedingungen aus der 9.10-Oleinsäure krystallinisch darzustellen.

Nach S. A. Fokin erwärmt man Oleinsäure und sonstige ungesättigte Fettsäuren mit HCl (*d* 1.19) in zugeschmolzenen Röhren oder in Littners-Glasgefäßen.

Aus den Angaben über das Reaktionsprodukt gewinnt man den Eindruck, daß S. A. Fokin keine krystallinische, d. h. keine reine Chlor-stearinsäure erhalten hatte. Unsere Versuche zeigten, daß nach Fokin praktisch keine Reaktion erfolgt.

Der Versuch gelingt auch bei Verwendung von 2 anstatt 4 Tln. Eisessig auf 1 Tl. Ölsäure und ohne besondere Kühlung. Es ist aber notwendig, sofort, nachdem man das Gemisch von Oleinsäure und Eisessig in ein Bad von 0° gebracht hat, mit dem Durchleiten des Chlorwasserstoffs zu beginnen, da die Lösung sonst schnell krystallisiert. Bei weiterem Durchleiten aber kommt keine Krystallisation mehr zustande.

Bei der Wiederholung der Versuche von Piotrowsky und Albitzky ergab sich, daß die Chlor-stearinsäure vom Schmp. 39—40° nach dem Verfahren von Piotrowsky mit guter Ausbeute krystallisiert zu gewinnen ist.

0.1172 g Sbst.: 0.0520 g AgCl.

C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 11.15. Gef. Cl 11.01.

Die Reaktion nach Albitzky in zugeschmolzenen Röhren gelingt auch beim Erhitzen auf 100°, nicht aber auf 150°.

<sup>4)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. **44**, 155 [1912].

<sup>5)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. **20**, 388 [1888].

Nachdem man die mit HCl gesättigte Oleinsäure in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, 2—3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt und den Eisessig sowie den Überschuß an HCl ausgewaschen hat, gießt man die Chlor-stearinsäure in viel kaltes Wasser und läßt in der Kälte stehen. Am nächsten Tag ist die Säure gewöhnlich vollkommen krystallinisch geworden.

Einer unserer Versuche sei näher beschrieben: 62 g 9.10-Oleinsäure, gelöst in der doppelten Menge Eisessig, wurden mit trockenem HCl bei Zimmertemperatur 7 Stdn. gesättigt (am 1. Tag 3 Stdn., am 2. Tag 4 Stdn.) und in zugeschmolzenen Röhren 7 Stdn. bei 140—150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt blieb 2 Tage in den Röhren liegen, darauf wurde es mit Wasser gewaschen, vom Wasser getrennt, auf dem Wasserbade erwärmt und bei 9—10° im Vakuum-Exsiccator aufbewahrt. Am nächsten Tag hatte sich das Ganze in Nadeln verwandelt. Die ausgeschiedene Chlor-säure wurde auf Ton getrocknet; dabei wurde sie ganz fest und nahm gelbliche Färbung an. Nach 2 Umkrystallisationen aus Äther stellte die Chlor-stearinsäure weiße Krystalle, Schmp. 38—41°, dar.

0.1470 g Subst.: 0.0653 g AgCl.

$C_{18}H_{33}O_2Cl$ . Ber. Cl 11.15. Gef. Cl 10.99.

#### B) Einwirkung von $NiCO_3$ auf Chlor-stearinsäure (aus 9.10-Oleinsäure).

40 g Chlor-stearinsäure erhitzte man 3 Stdn. bei 190—210° mit 40 g  $NiCO_3$  (kobalt-frei bei 105° getrocknet) im Woodschen Bade am Rückflußkühler, der mit einer Wasser-Auffangvorrichtung versehen war, die im Prinzip an den Marcussonschen Apparat zur quantitativen Feuchtigkeitsbestimmung erinnerte. Dann wurde das Produkt durch 20-proz.  $H_2SO_4$  zersetzt und mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen der Hauptmenge des Äthers begann die Krystallisation. Da das gewonnene Produkt noch halogenhaltig war, wurde es nochmals 2 Stdn. mit 22 g  $NiCO_3$  erhitzt. Nunmehr war es chlorfrei und zeigte nach dem Trocknen auf Ton und 2-maligem Umkrystallisieren aus Äther den Schmp. 43—44° und den Erstarrungs-Pkt. 37—38°.

$d_4^{20}$  0.8757,  $n_D^{20}$  1.44946.

MR für  $C_{17}H_{33}.CO_2H$  ( $\frac{1}{2}$ ) ber. 86.39, gef. 86.44.

Analyse der bereiteten Salze:

0.1547 g Subst.: 0.0350 g  $Na_2SO_4$ .

$C_{18}H_{33}O_2Na$ . Ber. Na 7.56. Gef. Na 7.32.

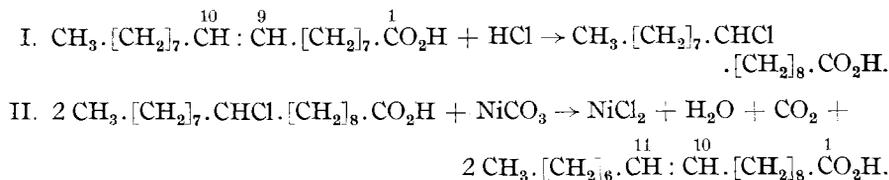
0.1842 g Subst.: 0.0508 g Ag.

$C_{18}H_{33}O_2Ag$ . Ber. Ag 27.76. Gef. Ag 27.57.

Auf Grund dieser Ergebnisse muß eine ungesättigte Säure entstanden sein, die nach ihrem Schmelzpunkt mit der Iso-oleinsäure von A. M. Saizew<sup>5)</sup> identisch ist, deren Struktur als Octadecen-(10)-säure-(1) von Jegorow<sup>6)</sup> endgültig festgestellt und von Bauer und Panagoulis<sup>7)</sup> nochmals bestätigt wurde. Infolgedessen können die beschriebenen Umsetzungen durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

<sup>5)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **86**, 539 [1911].

<sup>7)</sup> Fettchem. Umschau **37**, Heft 13 [1930].



C) Petroselinssäure (6.7-Oleinsäure) und ihre Umwandlung in Chlor-stearinsäure.

Die zur Untersuchung verwendete Petroselinssäure stellten wir im Jahre 1933 aus dem fetten Öl von Coriander-Samen aus dem Nord-Kaukasus dar. Da das Verfahren von Afanassijewsky<sup>8)</sup>, der von Petersilienöl ausging, sehr mühsam ist, bedienten wir uns einer anderen Darstellungsmethode. 130 g der bei der Verseifung ausgeschiedenen Fettsäuren, die bei 14—15° zu einer ziemlich festen, grüngrauen Masse erstarrten, wurden bei 3000 Umdrehungen in 1 Min. zentrifugiert. Nach 20—25 Min. hatten sich 47 g Petroselinssäure in Form weißer Plättchen, Schmp. 29—30°, und 76 g flüssiger Säure abgeschieden; Verlust 7 g. Die Ausbeute an roher Petroselinssäure betrug 36.1%, in bezug auf das fette Öl 34.3%. Durch wiederholtes geringes Abkühlen und Zentrifugieren des flüssigen Teils konnten nochmals geringe Mengen Petroselinssäure gewonnen werden.

Im ganzen wurden 750 g Coriander-Fettöl mit 32% Ausbeute an roher Petroselinssäure verarbeitet. Nach 2-maliger Umkrystallisation aus Alkohol und Trocknen auf Ton schmolz die Säure bei 32—33°.

$$d_D^{25} 0.8824, d_4^{10} 0.8794, n_D^{17} 1.45357.$$

MR für  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{Cl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (—) ber. 86.39, gef. 86.76. — Jodzahl 88.75.

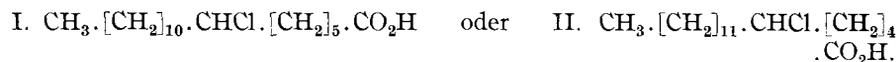
Bei der Destillation unter 2—3 mm Druck geht die Säure zwischen 215° bis 217° über und nimmt eine gelbliche Färbung an. Sie krystallisiert aus Alkohol in weißen Schuppen.

Addition von HCl: 50 g Petroselinssäure wurden in 100 g Eisessig gelöst und 7 Stdn. mit trockenem HCl bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Darauf wurde 7 Stdn. in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Nach dem Trocknen auf Ton wurden 28.3 g, d. h. 50.2%, krystallinisches Produkt erhalten, das mit Petroläther gewaschen wurde.

0.0875 g Sbst.: 0.0391 g AgCl.

$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{Cl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Ber. Cl 11.15. Gef. Cl 11.05. Jodzahl 0.12.

2-mal aus Petroläther umkrystallisiert, schmolz die Chlor-stearinsäure bei 38—39°. Der gewonnenen Säure muß Formel I oder II zukommen.



Wir halten die Formel I für die wahrscheinlichere, da Saizew eine feste Oleinsäure vom Schmp. 44—45° gewonnen hat, deren Struktur von Jegorow und Bauer als 10.11-Oleinsäure festgestellt wurde (vergl. unter D).

<sup>8)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. **47**, 2124 [1915].

D) Einwirkung von  $NiCO_3$  auf Chlor-stearinsäure  
(aus 6.7-Oleinsäure).

10 g 7-Chlor-stearinsäure-(1) wurden in dem unter B) beschriebenen Gefäß mit 12 g  $NiCO_3$  im Woodschen Bade 3 Stdn. auf  $190-210^\circ$  erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde durch 20-proz.  $H_2SO_4$  zersetzt und mit Äther extrahiert. Nach teilweiser Entfernung des Äthers krystallisierte es in Kältemischung und blieb bei gewöhnlicher Temperatur fest, gab aber noch positive Beilstein-Reaktion. Es wurde wiederum 2 Stdn. mit 10 g  $NiCO_3$  erhitzt. Die nun gewonnene Verbindung war halogenfrei und bildete nach 2 Umkrystallisationen und 3-maligem Auswaschen mit Petroläther weiße Krystalle vom Schmp.  $51-52^\circ$ .

$d_4^{50}$  0.87302,  $n_D^{50}$  1.45076.

MR für  $C_{17}H_{33}.CO_2II$ ( $\square$ ) ber. 86.39, gef. 86.93.

Analyse der bereiteten Salze:

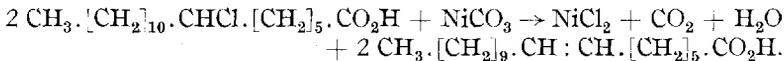
0.0905 g Sbst.: 0.0250 g Ag.

$C_{18}H_{33}O_2Ag$ . Ber. Ag 27.76. Gef. Ag 27.62.

0.1021 g Sbst.: 0.0333 g  $BaSO_4$ .

$(C_{18}H_{33}O_2)_2Ba$ . Ber. Ba 19.64. Gef. Ba 19.19.

Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß wir Octadecen-(7)-säure-(1) nach folgendem Schema erhalten haben:



Wir beabsichtigen, die angegebene Struktur der Iso-petroselinensäure in nächster Zeit durch die Ozonisierungsmethode zu bestätigen.

### 117. Hermann Leuchs und Hans Beyer: Weitere Versuche mit der Säure $C_{15}H_{18}O_6N_2$ aus Benzal-dihydro-brucin. (Über Strychnos-Alkaloide, XCIII. Mittel.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. Februar 1937.)

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß das Benzal-dihydro-brucin durch Permanganat zu einer Säure  $C_{23}H_{26}O_7N_2$  oxydiert werden kann, die weiter mit Chromsäure in die Verbindung  $C_{15}H_{18}O_6N_2$  übergeht. In die gleiche Säure wird das Benzal-dihydro-strychnin durch analoge Oxydationen verwandelt. Sie ist bisher nur als Perchlorat gewonnen worden, das 0.5 Mol. Krystallwasser erst bei  $120-150^\circ$  im Vakuum verliert. Bei neuen Versuchen wurde nun auch die freie Aminosäure unmittelbar isoliert: sie bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche, bis  $310^\circ$  nicht schmelzende Krystalle. Ihre katalytische Reduktion gab uns unter Aufnahme von 2 H-Atomen die Säure  $C_{15}H_{20}O_6N_2$  in Form von in Wasser schwer löslichen um  $305^\circ$  (unt. Zers.) schmelzenden Prismen:  $\alpha = -53^\circ$ . Das zugehörige Perchlorat war analog schon früher erhalten worden.

<sup>1)</sup> B. 67, 1577 [1934].