

D) Einwirkung von NiCO₃ auf Chlor-stearinsäure
(aus 6.7-Oleinsäure).

10 g 7-Chlor-stearinsäure-(1) wurden in dem unter B) beschriebenen Gefäß mit 12 g NiCO₃ im Woodschen Bade 3 Stdn. auf 190—210° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde durch 20-proz. H₂SO₄ 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 NiCO₃ erhitzt. Die nun gewonnene Verbindung war halogenfrei und bildete nach 2 Umkrystallisationen und 3-maligem Auswaschen mit Petroläther weiße Krystalle vom Schmp. 51—52°.

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

MR für C₁₇H₃₃.CO₂H(=) ber. 86.39, gef. 86.93.

Analyse der bereiteten Salze:

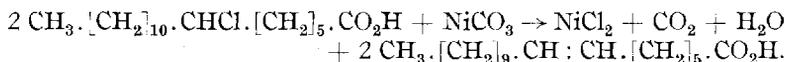
0.0905 g Sbst.: 0.0250 g Ag.

C₁₈H₃₃O₂Ag. Ber. Ag 27.76. Gef. Ag 27.62.

0.1021 g Sbst.: 0.0333 g BaSO₄.

(C₁₈H₃₃O₂)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 C₁₅H₁₈O₆N₂ aus Benzal-dihydro-brucin. (Über Strychnos-Alkaloide, XCIII. Mittel.)

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

(Eingegangen am 22. Februar 1937.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß das Benzal-dihydro-brucin durch Permanganat zu einer Säure C₂₃H₂₆O₇N₂ oxydiert werden kann, die weiter mit Chromsäure in die Verbindung C₁₅H₁₈O₆N₂ 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° im Vakuum verliert. Bei neuen Versuchen wurde nun auch die freie Aminosäure unmittelbar isoliert: sie bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche, bis 310° nicht schmelzende Krystalle. Ihre katalytische Reduktion gab uns unter Aufnahme von 2 H-Atomen die Säure C₁₅H₂₀O₆N₂ in Form von in Wasser schwer löslichen um 305° (unt. Zers.) schmelzenden Prismen: $\alpha = -53^\circ$. Das zugehörige Perchlorat war analog schon früher erhalten worden.

¹⁾ B. 67, 1577 [1934].

Die Reduktion dient als Nachweis der Gruppe .CO.CO.N:(a), für die auch die Bildung eines Semicarbazons aus $C_{15}H_{18}O_6N_2$ spricht, und daß die Anordnung CH(OH).CO.N:(a) entstanden ist, konnte durch Acetylierung bestätigt werden: Das so erhaltene Salz $C_{17}H_{22}O_7N_2$, $HClO_4$ zeigte die Drehung -8.7° . Andererseits war bei der Hydrierung die Ketogruppe verschwunden. Semicarbazid wirkte nicht mehr ein. Ester wurden von beiden Säuren gebildet, die die weiteren 4 O-Atome in 2 Carboxylen enthalten. Davon ließ sich nur eines titrieren, da das andere durch das (b)-N-Atom neutralisiert wird. Bei der Säure $C_{15}H_{18}O_6N_2$ krystallisierte aus alkohol. Salzsäure ein sauer reagierendes Chlorid, das bei 95° getrocknet, der Formel $C_{17}H_{22}O_6N_2$, $HCl + \frac{1}{2}C_2H_6O$ eines Monoesters am besten entsprach. Mit Methanol wurde ein Dimethylester $C_{17}H_{22}O_6N_2$, $HCl + \frac{1}{2}H_2O$ isoliert.

Der Äthylester der hydrierten Säure enthielt ebenfalls Krystallalkohol, aber bei 100° getrocknet, hatte er bis auf eine Abweichung von 0,8% im Äthoxyl nach oben die Zusammensetzung des Monoesters. Das zweite Carboxyl scheint auch hier durch Äthylalkohol nicht oder nur sehr schwer veresterbar zu sein. Ein Diäthylester war nicht zu fassen, mit Methanol entstanden keine krystallisierten Stoffe.

Bei der Darstellung der Säure $C_{15}H_{18}O_6N_2$ durch CrO_3 -Oxydation wurden bisweilen leichter lösliche Perchlorate von anderer Form in sehr geringer Menge beobachtet. Eine analysierte Probe schien nach C- und H-Gehalt die Formel $C_{17}H_{22}O_6N_2$, $HClO_4$ zu haben, in der als Vorstufe zu Gruppe CO.CO.N: noch $HO_2C.CH:C.CO.N$: anzunehmen wäre und aus der Ätherbrücke stammendes $CH_2(OH)$, das weiter das zweite Carboxyl liefert.

Beschreibung der Versuche.

Säure $C_{15}H_{18}O_6N_2$ aus Benzal-dihydro-brucin.

4.4 g Säure $C_{23}H_{26}O_7N_2$ gaben, mit 33 Äquival. CrO_3 oxydiert, nach Entfernung aller fremden Stoffe ein Harz, das in wenig Wasser aufgenommen, keilförmige Krystalle oder Polyeder lieferte. Aus 30 Tln. heißem Wasser kamen sie beim Einengen als Büschel 6-seitiger Tafeln: 0.7 g. Die Rohsäure schmolz bisweilen schon gegen 250° unter Aufschäumen, meist um 290° , die gereinigte selbst bis 310° nicht. Sie ist unlöslich in organischen Mitteln.

Verlust bei 15 mm, $100-140^\circ$: 10.2, 10.8%. Ber. für $2H_2O$ 10.06%.

$C_{15}H_{18}O_6N_2$ (322). Ber. C 55.90, H 5.59, N 8.69.

Gef. ,, 55.30, 55.25, ,, 5.91, 5.53 (M.), ,, 8.27 (M.).

Bei der Titration wurde 1 Mol. n_{10} -NaOH verbraucht (Lackmus).

$[\alpha]_D^{25} = -0.06^\circ \times 200/1.185 \times 1 = -10^\circ$ l., $-16^\circ \pm 5^\circ$ II.

Bei einer Aufarbeitung der Oxydations-Restlösung mit $n-HClO_4$ wurden nach 1.34 g Polyedern vom Zersetzungsgebiet $260-275^\circ$ (Linström-Block) noch einige cg Prismen erhalten, die viel mehr als die 2% Wasser der Polyeder enthielten.

Verlust bei $100-150^\circ$, 15 mm: 10%.

$C_{17}H_{22}O_6N_2$, $HClO_4$ (450.5). Ber. C 45.29, H 5.11.

Gef. ,, 44.99, ,, 5.10 (M.).

Ester der Säure $C_{15}H_{18}O_6N_2$.

Dimethylester: 0.12 g Säure kochte man mit 20 ccm 5-proz. methanolischer Salzsäure 0.5 Stdn. am Rückflußkühler, dampfte im Vak.-Kolben ein

und erhielt aus wenig Methanol bei 0° 4-seitige Blättchen und Lanzette. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in den Alkoholen, schwer in Aceton; Reaktion sauer. Schmp. 98—100°.

Verlust bei 75—120°, 20 mm: 9.8—11.2%.

$C_{17}H_{22}O_6N_2$, HCl + $\frac{1}{2} H_2O$ (395.5).			
Ber. C	51.58,	H 5.81,	$(OCH_3)_2$ 15.68.
Gef. „	51.78, 51.74,	„ 6.04, 6.25 (M.)	„ 14.71.

Mono-äthylester: Er wurde aus dem Perchlorat oder der freien Säure wie der Dimethylester dargestellt. Nur das Hydrochlorid krystallisierte; rhombische Blättchen, Reaktion sauer. Ausbeute gut. Sintern und Schmelzen von 180—220°, Aufschäumen bei 240—250°.

Für die Analyse wurde bei 95°, 15 mm getrocknet.

$C_{17}H_{22}O_6N_2$, HCl + 0.5 C_2H_6O (409.5).			
Ber. C	52.74,	H 6.37,	$(OC_2H_5)_{1.5}$ 16.48.
Gef. „	52.70,	„ 6.93 (M.),	„ 16.40.

$[\alpha]_D^{20} = +21.8^\circ$ (0.8% in Wasser).

Ein bei 110° getrocknetes Präparat hatte 14.9% verloren: Gef. C 53.43, H 6.22 (M.); (OC_2H_5) 15.5 (M.); ein auf 130° erhitztes 17.8%. Es enthielt: C 54.14, H 6.42 (M.), (OC_2H_5) 17. Demnach scheint ein Gemisch von Mono- und Di-ester (mit $\frac{1}{2} H_2O$) vorzuliegen oder der Krystallalkohol in der Hitze zum Di-ester reagiert zu haben.

Dihydrosäure $C_{15}H_{20}O_6N_2$.

1 M.M. ziemlich reine Ketosäure nahm in Wasser mit Platinoxid bei 20—60° etwa 21 ccm Wasserstoff auf. Man isolierte rechtwinklige Blättchen, die aus heißem Wasser als flache Prismen kamen. Unlöslich in organischen Mitteln. Reaktion sauer. Braunfärbung von 295° an, um 305° Aufschäumen (Linström-Block).

Verlust bei 100—140°, Hoch-Vak.: 5.1—6%.

Ber. für 1 H_2O : 5.26.

$C_{15}H_{20}O_6N_2$ (324). Ber. C 55.55, H 6.17, „ N 8.64.			
Gef. „	55.07,	„ 6.35 (M.),	„ 8.55 (M.).

$[\alpha]_D^{25} = -0.12 \times 200 / 0.44 \times 1 = -54.4^\circ$ I.) -52.1° II.).

Mit Semicarbazid-Salz war keine Umsetzung zu erzielen. Man gewann die Dihydrosäure als Perchlorat zurück: Säulen und sargdeckelartige Formen.

Verlust bei 100°, Hoch-Vak.: 6.7%. Gef. N 5.80 (M.). Ber. N 6.60.

Acetylierung: Man kochte 0,1 g Säure mit 10 oder 50 ccm Acetanhydrid 1.5 Stdn.; dampfte im Vak.-Kolben ein, zuletzt 2-mal mit Eisessig. 2-n. $HClO_4$ schied dann kurze, 6-seitige Säulen und Polyeder ab, die man mit wenig n-Säure wusch. Das Salz schmilzt von 150—160° schaumig.

Verlust bei 110°, 15 mm: 7.5%. Ber. für 2 H_2O 7.16.

$C_{17}H_{22}O_7N_2$, $HClO_4$ (466.5). Ber. C 43.73, H 4.9, N 6.00.			
Gef. „	43.94,	„ 5.14 (M.),	„ 5.15 (M.).

$[\alpha]_D^{25} = -0.06 \times 200 / 1.38 \times 1 = -8.7^\circ$.

Mono-äthylester: Aus 0.2 g Säure durch 1-stdg. Kochen mit 30 ccm 5-proz. alkohol. Salzsäure dargestellt, bildete das Hydrochlorid feine Nadeln

und Blättchen. Man löste aus HCl-haltigem Alkohol um: 0.16 g. Man analysierte zunächst das lufttrockne Salz.

$C_{17}H_{24}O_6N_2, HCl + 1 H_2O + 0.5 C_2H_6O$ (429.5).			
Ber. C 50.29, H 6.98,	$(OC_2H_5)_{1.5}$ 15.71,	1 $H_2O + 0.5 C_2H_6O$	9.54.
Gef. „ 50.28, „ 7.04 (H. M.),	„ 15.51, 15.36,	Verlust 100%,	15 mm 10.2
$C_{17}H_{24}O_6N_2, HCl$ (388.5).			
Ber. C 52.51, H 6.43,	N 7.20,	$(OC_2H_5)_1$	11.58.
Gef. „ 52.45, „ 6.70 (M.),	„ 7.57 (M.),	„	12.33, 12.39.

$[\alpha]_D^{20} = -0.15^\circ \times 200/1.61 \times 1 = -18.2^\circ$ (Wasser).

Mit Methanol entstand kein krystallisiertes Ester-Salz.

118. W. Voß und J. Pfirschke: Ein Halbmikro-Verfahren zur Bestimmung von Hexuronsäuren.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität u. d. Techn. Hochschule Breslau.]
(Eingegangen am 24. Februar 1937.)

Bei der bekannten Methode von B. Tollens und K. U. Lefèvre¹⁾ zur Bestimmung von Hexuronsäuren wird die nach der Gleichung: $C_6H_{10}O_7 = C_5H_4O_2 + 3 H_2O + CO_2$ erfolgende quantitative Entwicklung von Kohlendioxyd beim Kochen mit 12-proz. Salzsäure ausgenutzt. Zur vollständigen Erfassung des gravimetrisch bestimmten Kohlendioxyds sind ein Spülgas anzuwenden und weiter auch Maßnahmen, um Dämpfe oder Nebel der zur Zersetzung verwandten Salzsäure den für das Kohlendioxyd bestimmten Adsorptionsgefäßen fernzuhalten. Die Apparatur ist daher trotz der einfachen Reaktion recht kompliziert, und zur Gewinnung einwandfreier Werte ist das sorgfältige Einhalten bestimmter Vorschriften notwendig²⁾. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, das Verfahren zu verbessern und zu vereinfachen. Eine Zusammenstellung findet sich in einer Arbeit von A. D. Dickson, H. Otterson und K. T. Link³⁾. Diese Autoren bestimmen das Kohlendioxyd titrimetrisch mit $n/5$ -Baryt. In apparativer Beziehung bringt dieses Verfahren keine Vereinfachung gegenüber der alten von Tollens und Lefèvre beschriebenen Anordnung; die Einwaagen bewegen sich ebenfalls zwischen 0.2 und 0.5 g. F. Ehrlich und F. Schubert⁴⁾ haben bei Anwendung der Methode von Lefèvre festgestellt, daß die *d*-Galakturonsäure anscheinend wegen der langsamer erfolgenden Zersetzung zu niedrige Kohlendioxyd-Werte liefert; es wird daher von ihnen vorgeschlagen, die von Lefèvre angegebene Reaktionszeit von $3\frac{1}{2}$ —4 Stdn. auf 8—10 Stdn. heraufzusetzen. Aber auch bei dieser ungewöhnlich langen Reaktionszeit wurden für die α - und β -*d*-Galakturonsäure bei Einwaagen zwischen 0.3 und 0.5 g nur Kohlendioxyd-Werte erhalten, die noch um 0.4% nach unten abweichen. Die von K. P. Link und Mitarbeitern angeführten Beleganalysen zeigen für die Galakturonsäure eine Differenz von -0.27% bei einer Reaktionszeit von 3—4 Stdn.

Nachteile der Methode von Lefèvre oder auch der später angegebenen Änderungen sind außer der umständlichen Apparatur und der langen Versuchs-

1) B. **25**, 2569 [1892]; B. **40**, 4153 [1907].

2) van der Haar, Anleitung z. Nachweis usw., 1920, S. 71.

3) Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 775 [1930].

4) B. **62**, 2021 [1929].