

## Zur Kenntniss der Arachinsäure

von

**Max Baczewski.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1896.)

Gelegentlich der Untersuchung der Samen von *Nephelium lappaceum*<sup>1</sup> war aus dem in denselben enthaltenen Fette Arachinsäure gewonnen worden, und unternahm ich es, auf Herrn Prof. G. Goldschmiedt's Veranlassung, Derivate dieser noch wenig studirten Säure darzustellen. Gössmann, der Entdecker derselben, beschreibt diese sowie ihren Äthylester,<sup>2</sup> dann einige Salze, das Amid und ein Glycerid;<sup>3</sup> Berthelot stellte die übrigen Glyceride dar,<sup>4</sup> Caldwell den Methylester,<sup>5</sup> Tassinari eine Nitro-, die zugehörige Amidosäure und das Arachylchlorür nebst dem Arachinacetanhydrid.<sup>6</sup> Fileti und Ponzio wiederholten die Darstellung des Amids,<sup>7</sup> und Schweizer wies endlich die normale Structur der Arachinsäure nach, indem er sie aus Octodecylacetessigester durch Verseifen mit Kali darstellte.<sup>8</sup>

Behufs Darstellung der Säure in grösserer Menge wurde der gemahlene Samen mit Äther extrahirt und das Extract zur Entfernung der flüssigen Glyceride über einem Büchner'schen

<sup>1</sup> Monatshefte, 16 (1895), S. 866.

<sup>2</sup> Annalen der Chemie, 89, S. 1.

<sup>3</sup> Ebenda, 97, S. 265.

<sup>4</sup> Annales de chimie, [3], 47, 355.

<sup>5</sup> Annalen der Chemie, 101, S. 97.

<sup>6</sup> Berliner Berichte, 11, S. 2031; Gazzetta chimica, 8 (1879), S. 306.

<sup>7</sup> Journal für prakt. Chemie, 48, S. 330.

<sup>8</sup> Jahresberichte, 1884, S. 1193.

Nutschenfilter abgesaugt, der Rückstand mit kaltem Weingeist verrieben und wieder aufs Filter gebracht. 600 g des so präparirten Fettes wurden mit 500 *cm*<sup>3</sup> vierprocentiger Kalilauge in einem Kupferkessel verseift, der klare Seifenleim mit Schwefelsäure zersetzt und die ausgeschiedenen Fettsäuren zweimal mit schwefelsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser umgeschmolzen. Bei dem nun folgenden oftmaligen Umkrystallisiren aus Alkohol wurde beobachtet, dass der Schmelzpunkt der Säure nicht über etwa 68° gebracht werden konnte. Änderung der Concentration der Lösung und der Stärke des Lösungsmittels — es wurde anfangs mit 90-, dann mit 70%igem Alkohol gearbeitet — hatten nicht den gewünschten Erfolg. Trotz des niedrigen Schmelzpunktes gab die Substanz sowohl bei der Titration mit Kalilauge, als auch bei der Analyse des Barytsalzes die von der Arachinsäure verlangten Zahlen.

3·1250 g Substanz brauchen zur Neutralisation 0·56161 g KOH.

Dem entspricht das Moleculargewicht:

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{40}O_2$
312·1	312

0·2908 g bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0·0885 g  $BaSO_4$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ba(C_{20}H_{39}O_2)_2$
Ba . . . . .	17·89	18·05

Der Grund des niedrigen Schmelzpunktes dürfte darin liegen, dass der Alkohol eine partielle Esterification bewirkt hat, worauf schon Scheven und Gössmann aufmerksam gemacht haben;<sup>1</sup> allerdings wäre die gebildete Menge Esters so gering, dass sie analytisch nicht nachweisbar ist. Ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Petroleumäther erhöhte den

<sup>1</sup> Annalen der Chemie, 97, S. 257.

Schmelzpunkt auf  $75^{\circ}$ , wie er noch in den neueren Handbüchern angegeben ist.<sup>1</sup> Tassinari gibt ihn in seiner vorhin citirten Arbeit zu  $76^{\circ}$  an. Um in dieser Richtung eine Entscheidung zu treffen, wurde wiederholt aus Petroleumäther bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt und dieser schliesslich zu  $77^{\circ}$  gefunden. Diese Zahl fügt sich gut in die homologe Reihe der Fettsäuren ein, denn nach Saytzev<sup>2</sup> liegt der Schmelzpunkt der Stearinsäure bei  $71-75.5^{\circ}$ , nach Talanzew<sup>3</sup> der der Behensäure bei  $83-84^{\circ}$ .

#### $\alpha$ -Bromarachinsäure.

Die Darstellung geschah nach der Heil-Volhard-Zelinsky'schen Methode,<sup>4</sup> indem die mit amorphem Phosphor gemischte Säure mit trockenem Brom zusammengebracht wurde. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Broms wurde in Wasser gegossen und die ausgeschiedene Substanz mit Wasser decantirt. Um die letzten Reste Broms zu entfernen, wurde die Säure in verdünntem Alkali gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Diese Methode erwies sich jedoch als unbrauchbar, da selbst bei geringem Erwärmen mit Alkali ein Theil der bromirten Säure in Oxysäure umgewandelt wird. Hingegen gelang es, durch Anwendung geringer Mengen von schwefeliger Säure die letzten Reste des Broms zu entfernen und ein rein weisses Bromproduct zu erhalten, welches nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus Petroläther constant bei  $62-64^{\circ}$  schmolz. Diese Substanz stellt rein weisse, seidig glänzende Kryställchen dar, welche sich in Alkohol, Äther, Petroläther und Chloroform leicht lösen. Die Ausbeute war quantitativ.

I.  $0.2432\text{ g}$  Substanz lieferten  $0.2181\text{ g H}_2\text{O}$  und  $0.5456\text{ g CO}_2$ .

II.  $0.2709\text{ g}$  Substanz ergaben bei der Brombestimmung  $0.1290\text{ g AgBr}$ .

<sup>1</sup> Meyer und Jacobson, Lehrbuch der anorgan. Chemie, 1, S. 312.

<sup>2</sup> Journal der russischen chem. Gesellschaft, 17, S. 425.

<sup>3</sup> Journal für prakt. Chemie, 50, S. 71.

<sup>4</sup> Berliner Berichte, 14, S. 891; 21, S. 1726, 1904; 20, 2026. — Annaler der Chemie, 242, S. 141.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{20}H_{39}BrO_2$
C.....	61·18	—	61·38
H.....	9·96	—	9·97
Br.....	—	20·26	20·46

$\alpha$ -Bromarachinsäureäthylester. In eine Lösung von 10 g der Säure in absolutem Alkohol wurde unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet, die Reaktionsmasse, gleichfalls unter Kühlung, in Wasser gegossen und das sich Abscheidende abgesaugt. Das trübe Filtrat wurde mit Äther ausgeschüttelt und das so in Lösung Gegangene mit der Hauptfraction vereinigt. Der Schmelzpunkt der aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Substanz lag bei 33° und erhöhte sich nach dreimaligen Umkrystallisiren aus Alkohol auf 37—39°. Der Ester ist in Äther, Petroleumäther und Chloroform sehr leicht löslich.

0·2814 g Substanz gaben 0·2597 g H<sub>2</sub>O und 0·6471 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{22}H_{43}BrO_2$
C.....	62·72	63·00
H.....	10·25	10·26

$\alpha$ -Bromarachinsäuremethylester. Zur Esterification wurden 3 g Säure in absolutem Methylalkohol gelöst und in analoger Weise behandelt, wie dies behufs Darstellung des Äthylesters geschehen war. Der Schmelzpunkt des Rohproductes lag bei 33—35° und erhöhte sich auch nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Methylalkohol nicht. Dieser Ester besteht aus zarten, schon dem freien Auge sichtbaren Krystallnadeln, welche sich bezüglich der Löslichkeit dem Äthylester ähnlich verhalten.

0·2279 g Substanz lieferten 0·2072 g H<sub>2</sub>O und 0·5190 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{21}H_{41}BrO_2$
C.....	62·11	62·22
H.....	10·10	10·12

Natriumsalz. Die alkoholische Lösung der Säure wurde mit dreifach normaler Natronlauge neutralisirt, das ausgefallene Natriumsalz abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt; es bildet weisse Krystallnadeln und gibt mit Wasser eine seifenartige Emulsion.

1·4080 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·1872 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{BrO}_2\text{Na}$
Na . . . . .	5·69	5·56

Kalksalz. Es wurde durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Chlorcalcium in alkoholischer Lösung als weisses, krystallinisches, in Alkohol lösliches Pulver erhalten, welches beim Erhitzen auf 100° zu einer durchscheinenden Masse sintert.

0·4084 g der getrockneten Substanz gaben 0·0698 g  $\text{CaSO}_4$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{BrO}_2)_2\text{Ca}$
Ca . . . . .	5·02	5·07

Kupfersalz. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit neutraler alkoholischer Kupferacetatlösung fiel ein lichtblauer, flockiger Niederschlag. Das  $\alpha$ -bromarachinsäure Kupfer ist in Alkohol schwer löslich, lufttrocken hellblau, bei 100° getrocknet grasgrün gefärbt.

1·6900 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·1650 g  $\text{CuO}$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Cu}(\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{BrO}_2)_2$
Cu . . . . .	7·79	7·47

Silbersalz. Die Säure wurde in Alkohol gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt. Es fiel alsbald ein gelblicher pulveriger Niederschlag,

der in Alkohol sehr schwer löslich ist. Das  $\alpha$ -bromarachinsaure Silber zeigt im Aussehen einige Ähnlichkeit mit Bromsilber und wird, entgegengesetzt dem arachinsäuren Silber, durch Sonnenlicht bald verändert.

0·5430 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·2031 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{38}BrO_9Ag$
Ag . . . . .	21·48	21·69

$\alpha$ -Jodarachinsäure. 2 g Bromarachinsäure wurden mit 1 g Jodkalium, beide in alkoholischer Lösung, fünf Stunden gekocht, wobei Ausscheidung von Bromkalium auftrat. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand unter Umrühren in Wasser gegossen und das Ausgeschiedene abfiltrirt. Es wurde so lange gewaschen, bis im Filtrate die Halogenreaction verschwunden war, dann abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt so weisse Kryställchen, welche sich unter dem Mikroskope als Prismen darstellen und die bei 70° schmelzen.

0·3440 g Substanz lieferten 0·1818 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{39}JO_2$
J . . . . .	28·55	28·91

Das aus  $\alpha$ -Jodarachinsäure dargestellte Silbersalz bildet ein schwefelgelbes Pulver, das am Sonnenlicht nicht verfärbt wird.

#### **Einwirkung von Brom auf Arachinsäure im geschlossenen Rohr.**

Ein Gemenge aus Arachinsäure, Brom und Wasser blieb, fünf Stunden auf 140—150° erhitzt, unverändert. Nach zehnstündigem Erhitzen auf 170° war das freie Brom verschwunden; die Reaktionsmasse wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei die ersten Ausscheidungen als unveränderte Arachinsäure erkannt wurden. Aus den Mutter-

laugen schieden sich nach längerem Stehen braune Schmieren aus. In diesen ist Brom qualitativ nachweisbar, und enthalten dieselben eine ungesättigte Säure, da Brom addirt und alkalische Permanganatlösung in der Kälte momentan reducirt wird.<sup>1</sup> Arachinsäure verhält sich demnach gegen Brom im Einschmelzrohr ähnlich wie nach Krafft und Beddies<sup>2</sup> die anderen höheren Fettsäuren.

#### $\alpha$ -Oxyarachinsäure.

Um eine gegebene Menge  $\alpha$ -Bromarachinsäure in Oxy-säure zu verwandeln, wurde erstere in Alkohol gelöst und mit concentrirter alkoholischer Natronlauge 20 Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Zur Constatirung, ob Umsetzung erfolgt sei, wurde eine Probe des Reaktionsgemisches in Calciumnitratlösung gegossen, filtrirt und das Filtrat auf Brom geprüft. Da diese Probe positiv ausfiel, wurde der ganze Kolbeninhalt erkalten lassen, das Ausgeschiedene abgesaugt und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Nach mehrmaligem Umschmelzen mit Wasser — die erstenmale unter Schwefelsäurezusatz — wurde aus Chloroform wiederholt umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt 91—92° erreicht war, der durch weiteres Umkrystallisiren sich nicht mehr erhöhen liess. Gelegentlich einer zweiten Darstellung der Oxy-säure ergaben sich aus den Mutterlauge des Natriumsalzes, nach dem Ansäuern, Säurefractionen von dem auffallend niedrigen Schmelzpunkte 59—60°. Nach einer Angabe von Benedikt<sup>3</sup> ist es wahrscheinlich, dass bei dem vorhergegangenen Kochen mit Alkohol, trotz der Gegenwart von Ätznatron, Esterbildung stattgefunden hat.

Diese Partien wurden mit wässriger Natronlauge verseift und dann wieder die Säure abgeschieden. Aus Chloroform umkrystallisirt schmolz sie bereits bei 81—86°. Im ferneren Verlaufe der Untersuchungen stellte sich heraus, dass ein Gemisch gleicher Theile Benzol und Petroläther, wie dies Hell und

<sup>1</sup> Baeyer, *Annalen der Chemie*, 245, S. 148.

<sup>2</sup> *Berliner Berichte*, 25, S. 482.

<sup>3</sup> *Analyse der Fette und Wachsarten*, 2. Aufl., S. 44.

Sadomsky<sup>1</sup> zum Umkrystallisiren der  $\alpha$ -Oxystearinsäure anwendeten, auch im vorliegenden Falle mit Vortheil benützt werden könne; und mit diesem Lösungsmittel konnten auch diese Fractionen auf die Schmelztemperatur 91—92° gebracht werden.  $\alpha$ -Oxyarachinsäure stellt im reinen Zustande äusserst zarte, lebhaft seidenglänzende Krystallblättchen dar, die sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther, leicht lösen.

0·2052 g Substanz gaben 0·2237 g H<sub>2</sub>O und 0·5493 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>3</sub>
C . . . . .	73·00	73·17
H . . . . .	12·11	12·19

$\alpha$ -Oxyarachinsäureäthylester. Zur Darstellung dieses Esters wurde zuerst unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung der Säure eingeleitet, dann eine Stunde am Rückflusskühler erwärmt, hierauf wieder in der Kälte Salzsäuregas eingeleitet und schliesslich das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurde der Schmelzpunkt 62—66° beobachtet, der auch bei weiterem Umkrystallisiren constant blieb. Die Analyse und die Äthoxylbestimmung nach Zeisel zeigte, dass Esterification erfolgt war.

I. 0·1854 g Substanz gaben 0·2040 g H<sub>2</sub>O und 0·4988 g CO<sub>2</sub>.

II. 0·4813 g Substanz lieferten 0·3093 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>3</sub>
	I	II	
C . . . . .	73·77	—	74·15
H . . . . .	12·22	—	12·35
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . .	—	12·39	12·64

<sup>1</sup> Berliner Berichte, 24, 2, S. 2391.

Der  $\alpha$ -Oxyarachinsäureäthylester bildet mikroskopische, zu Büscheln und Drusen angeordnete Nadeln und löst sich in Alkohol, Äther, Petroleumäther und Chloroform.

$\alpha$ -Oxyarachinsäuremethylester. Bei der Darstellung desselben wurde wie bei der analogen Äthylverbindung verfahren. Er zeigt zuerst den Schmelzpunkt  $56\text{--}60^\circ$ , der sich beim Umkrystallisiren auf  $62\text{--}64^\circ$  erhöhte. Der Körper bildet feine weisse Nadeln, die sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösen.

0.4410 g Substanz lieferten bei der Methoxylbestimmung 0.2979 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{42}O_3$
$OCH_3$ . . . . .	8.92	9.06

Natriumsalz. Seine Darstellung erfolgte in ähnlicher Weise wie die des  $\alpha$ -bromarachinsäuren Natriums. Es bildet feine alkohollösliche Nadeln.

0.2882 g Substanz gaben 0.0599 g  $Na_2SO_4$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{39}O_3Na$
Na . . . . .	6.73	6.57

Barytsalz. Die alkoholische Lösung von oxyarachinsäurem Natrium gab beim Versetzen mit alkoholischer Baryumacetatlösung einen flockigen, in viel Alkohol löslichen Niederschlag.

0.3342 g bei  $100^\circ$  getrockneter Substanz lieferten 0.0977 g  $BaSO_4$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{39}O_3)_2Ba$
Ba . . . . .	17.19	17.31

$\alpha$ -Äthoxyarachinsäure.

Da bisher noch keine Angabe über ein Äthoxysubstitutionsproduct einer höheren Fettsäure vorlag, so schien es nicht ohne Interesse, einen Versuch zur Darstellung eines solchen vorzunehmen. 8 g Bromarachinsäure (1 Molekül) wurden in absolutem Alkohol gelöst, mit 0·9 g Natrium (2 Atome) fünf Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann der Alkohol abdestillirt, die Flüssigkeit in salzsäurehaltiges Wasser gegossen und das Ausgeschiedene aufs Filter gebracht. Weil das Absaugen schlecht vonstatten ging, wurde in Natronlauge gelöst, die Säure mittelst Schwefelsäure abgeschieden, mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Äthers schmolz die Substanz bei 45—49°. Sie war in den für Fettkörper anwendbaren Solventien löslich, schied sich aus einer verdünnten Lösung in Eisessig in Form feiner, bei 53—56° constant schmelzender Nadelchen aus und ergab bei der Analyse die von der Äthoxyarachinsäure verlangten Zahlen.

0·2399 g Substanz lieferten 0·2661 g H<sub>2</sub>O und 0·6525 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>3</sub>
C . . . . .	74·18	74·15
H . . . . .	12·32	12·35

$\alpha$ -Äthoxyarachinsäureäthylester. Abweichend von dem gewöhnlichen Verfahren wurde dieser nicht aus Säure dargestellt, sondern indem auf ein Molekül  $\alpha$ -Bromarachinsäureäthylester ein Molekül Natriumäthylat in alkoholischer Lösung einwirken gelassen wurde. Es wurde fünf Stunden gekocht und im Übrigen analog wie bei der  $\alpha$ -Äthoxyarachinsäure verfahren und resultirte eine durchscheinende hornartige Masse vom Schmelzpunkt 35—37°; aus Alkohol fiel sie in Form von äusserst feinen, kurzen Nadeln. Behufs Vorbereitung zur Analyse wurde sie im Wasserstoffstrome bei 100° zur Gewichtsconstanz gebracht.

0·2525 g Substanz lieferten 0·2839 g H<sub>2</sub>O und 0·6951 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>3</sub>
C .....	75·08	75·00
H .....	12·49	12·50

Natriumsalz. Eine alkoholische Lösung der Säure wurde mit Natronlauge neutralisirt und das ausgefallene krystallinische Salz aus Alkohol umkrystallisirt.

0·4718 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0892 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> NaO <sub>3</sub>
Na .....	6·13	6·08

Barytsalz. Die mit Ammoniak neutralisirte alkoholische Lösung der Säure gab mit Chlorbaryumlösung einen amorphen Niederschlag, der sich in Alkohol schwer löst.

0·4673 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·1150 g BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für Ba(C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Ba .....	16·26	16·17

Bleisalz. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des  $\alpha$ -äthoxyarachinsäuren Natriums mit neutraler alkoholischer Bleiacetatlösung fiel ein blendend weisser, mikrokrystallinischer Niederschlag. Das Bleisalz ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt beim Erwärmen allmähig zu einer klaren Flüssigkeit.

0·2190 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0757 g PbSO<sub>4</sub>.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für Pb(C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Pb .....	23·63	22·60

**$\alpha$ -Amidoarachinsäure.**

Der Plan, diese Säure durch Reduction von  $\alpha$ -Nitroarachinsäure zu erhalten, scheiterte an der Erfolglosigkeit der Versuche zur Erlangung der letzteren.  $\alpha$ -Bromarachinsäure-äthylester und Silbernitrit, beide in alkoholischer Lösung, wirken in der Kälte aufeinander nicht ein, und schon bei mässigem Erwärmen entwickeln sich braune Dämpfe.

Endlich wurde  $\alpha$ -Bromarachinsäure mit einem Überschuss von concentrirtem alkoholischem Ammoniak sechs Stunden im Einschlussrohr auf  $140^\circ$  erhitzt. Der harte gelbliche Rohrinhalt wurde zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks und Alkohols am Wasserbade erhitzt, dann mit heissem Wasser verrieben und abgesaugt.

Von den gebräuchlichen Lösungsmitteln erwiesen sich alle bis auf Eisessig als ungeeignet. Aus diesem krystallisirt die Substanz in kleinen Blättchen, welche in heissem Alkohol sehr schwer löslich sind, leichter in heissem Eisessig, nicht hingegen in Äther, Petroleumäther, Benzol und Chloroform, sowie in concentrirter Salzsäure. Beim Erhitzen bräunt sie sich und schmilzt bei  $212\text{--}214^\circ$  unter Gasentwicklung; der Rückstand im Capillarröhrchen wird schon bei  $40^\circ$  flüssig.

- I.  $0\cdot2002\text{ g}$  Substanz gaben  $0\cdot2237\text{ g H}_2\text{O}$  und  $0\cdot5344\text{ g CO}_2$ .  
 II.  $0\cdot2379\text{ g}$  Substanz lieferten  $9\cdot2\text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff, gemessen bei  $19^\circ\text{ C.}$  und  $748\text{ mm}$  Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{NO}_2$
	I	II	
C . . . . .	72·80	—	73·39
H . . . . .	12·41	—	12·53
N . . . . .	—	4·37	4·28

Wie aus obigen Angaben ersichtlich, ist die in Rede stehende Amidoarachinsäure nicht identisch mit der von Tassinari<sup>1</sup> durch Reduction einer durch directes Nitriren von

<sup>1</sup> Gazzetta chimica, 8 (1878), p. 306; Berliner Berichte, Ref. 11, 2, 2031.

Arachinsäure erhaltenen Nitroarachinsäure hervorgegangenen Amidoarachinsäure, welche bei  $59^{\circ}$  schmilzt.

$\alpha$ -Amidoarachinsäure gibt keine Verbindungen mit Säuren, wohl aber konnten Salze dargestellt werden, in denen sie selbst als Säure fungirt, während Tassinari's Amidosäure keine solchen Salze gibt.

Natriumsalz. Wegen der Löslichkeitsverhältnisse der Säure wurde es durch Auflösen derselben in starker alkoholischer Natronlauge dargestellt; es bildet ein weisses, krystallinisches, in Alkohol schwer lösliches Pulver.

0·3946 g bei  $100^{\circ}$  getrockneter Substanz gaben 0·0801 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{NO}_2\text{Na}$
Na . . . . .	6·58	6·59

Kalksalz. Es fiel beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit alkoholischem Chlorcalcium als amorpher Niederschlag aus.

0·2781 g Substanz gaben 0·0531 g  $\text{CaSO}_4$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{NO}_2)_2$
Ca . . . . .	5·61	5·78

#### $\alpha$ -Anilidoarachinsäure und $\alpha$ -Anilidoarachinsäureanilid.

$\alpha$ -Bromarachinsäure wurde mit einem Überschuss von Anilin sieben Stunden im Ölbad auf  $180^{\circ}$  erhitzt. Das schwarzbraune Reaktionsgemisch wurde in salpetersäurehaltiges Wasser gegossen, das Ausgeschiedene abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Hiebei waren relativ bedeutende Mengen dunklen Harzes sehr störend, umsomehr als sie in Alkohol etwa in demselben Masse löslich sind, wie die Substanz und daher letztere durch einfaches Umkrystallisiren nicht zu reinigen ist. Besser gelang dies, indem nach dem

Lösen in heissem Alkokol der Flüssigkeit so viel heisses Wasser zugesetzt wurde, dass die Flüssigkeit in der Wärme eben noch klar blieb. Bei geringer Abkühlung schied sich zuerst Harz aus, welches abfiltrirt wurde. Weitere Abkühlung bewirkte eine weniger gefärbte Ausscheidung, welche durch öftere Wiederholung des oben beschriebenen Verfahrens gereinigt wurde. Die so gewonnene Substanz schmolz bei  $82^{\circ}$ , bildete weisse amorphe Körnchen, löste sich leicht in Alkohol, Benzol, Petroleumäther, Chloroform und Eisessig, hingegen nicht in Alkali. Letztere Eigenschaft legte die Vermuthung nahe, dass  $\alpha$ -Anilidoarachinsäureanilid vorliege, was auch die Analyse bestätigte.

- I.  $0\cdot1739$  g Substanz gaben  $0\cdot1662$  g  $H_2O$  und  $0\cdot5090$  g  $CO_2$ .  
 II.  $0\cdot2322$  g Substanz lieferten  $12\cdot2$   $cm^3$  feuchten Stickstoff, gemessen bei  $21^{\circ}$  C. und  $744$  mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{32}H_{50}N_2O$
C . . . . .	79 82	—	80·33
H . . . . .	10·61	—	10·46
N . . . . .	—	5·85	5·86

Ein anderes Resultat lieferte die Behandlung der Bromarachinsäure mit frisch destillirtem Anilin bei  $140^{\circ}$ . Anfangs war die Säure im Anilin gelöst, nach 10 Minuten langem Erwärmen wurde der Kolbeninhalt breiig. Eine kleine Probe wurde in Wasser gegossen; im Filtrat war bereits Bromwasserstoff deutlich nachweisbar. Zur Vervollständigung der Reaction wurde mit dem Erhitzen noch zwei Stunden fortgefahren. Das hellgelbe Reactionsgemisch wurde in Wasser gegossen, das mit Salpetersäure versetzt war. Die entstandene Ausscheidung wurde auf ein Filter gebracht, erwies sich nach sorgfältigem Waschen als halogenfrei und schmolz bei circa  $130^{\circ}$ . Die Substanz war kaum gefärbt, frei von harzigen Beimengungen und konnte schon nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol auf den constant bleibenden Schmelzpunkt von  $138$ — $139^{\circ}$  gebracht werden.  $\alpha$ -Anilidoarachinsäure löst sich schwer in

Alkohol, leicht in Benzol, Äther, Eisessig und Chloroform, nicht aber in Petroleumäther.

Die Schwerlöslichkeit in Alkohol und die Unlöslichkeit in Petroleumäther unterscheiden sie scharf von ihrem Anilid. In den alkoholischen Mutterlaugen wurde wieder letzteres angetroffen. Als aber bei einem letzten Versuche nur eine Stunde lang auf  $140^{\circ}$  erwärmt wurde, war die ganze angewandte Bromarachinsäure in Anilidosäure übergeführt worden und konnte kein Anilidoarachinsäureanilid nachgewiesen werden.

- I.  $0\cdot2155$  g Substanz gaben  $0\cdot2249$  g  $H_2O$  und  $0\cdot6090$  g  $CO_2$ .  
 II.  $0\cdot3093$  g Substanz lieferten  $10\cdot2$   $cm^3$  Stickstoff, gemessen bei  $22^{\circ}$  C. und  $746$  mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{26}H_{45}NO_2$
	I	II	
C .....	77·08	—	77·42
H .....	11·59	—	11·17
N .....	—	3·70	3·47

Aus Vorstehendem ist ersichtlich, dass kürzeres Erhitzen auf niedrigere Temperatur geeigneter zur Darstellung der  $\alpha$ -Anilidoarachinsäure ist als das von Hell und Sadomsky<sup>1</sup> bei der  $\alpha$ -Anilidostearinsäure angewendete 6—8stündige Erhitzen auf  $180^{\circ}$ , welches ja nach der Angabe obiger Autoren auch in dem von ihnen bearbeiteten Falle reichliche Bildung stickstoffreicher harziger Nebenproducte bewirkte. Der höhere Stickstoffgehalt derselben dürfte, nach den bei der Arachinsäure gemachten Erfahrungen zu schliessen, von einem Gehalte an  $\alpha$ -Anilidostearinsäureanilid herrühren.

#### $\alpha$ -Cyanarachinsäure, Octodecylmalonaminsäure und Octodecylmalonsäure.

Eine alkoholische Lösung von  $\alpha$ -Bromarachinsäureäthylester wurde mit einem Überschuss von Cyankalium, das in wenig Wasser gelöst war, versetzt und fünf Tage am Rück-

<sup>1</sup> Berliner Berichte, 24, 2. S. 2395.

flusskühler gekocht. Das Reactionsgemisch färbte sich hiebei weingelb. Der Alkohol wurde abdestillirt und der Rückstand in Wasser gegossen, dem etwas Salzsäure zugesetzt war. Nach dem Absaugen der entstandenen gelatinösen Ausscheidung wurde diese mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und erreichte den constant bleibenden Schmelzpunkt von  $88^{\circ}$ . Über diesen erhitzt, tritt bei  $170^{\circ}$  Gasentwicklung ein, welche bei  $218^{\circ}$  beendigt ist. Der Rückstand im Capillarröhrchen schmolz bei  $44^{\circ}$ . Vorstehende Eigenschaften, sowie das im Folgenden zu besprechende Verhalten beim Kochen mit Kali sprechen dafür, dass die in Rede stehende Substanz, ein weisses krystallinisches Pulver, als  $\alpha$ -Cyanarachinsäure anzusehen ist. Die alkoholische Lösung derselben entwickelte beim Kochen mit überschüssigem Kalihydrat Ammoniak. Nach viertägiger Dauer wurde die Reaction unterbrochen, der Alkohol grösstentheils abdestillirt, der Rückstand in angesäuertes Wasser gegossen, scharf abgesaugt und im Vacuum getrocknet. Letzteres geschah zu dem Zwecke, die Substanz zu der Behandlung mit Äther vorzubereiten, welche eine Trennung der Octodecylmalonaminsäure von Octodecylmalonsäure bewirken soll — ein Verfahren, welches sich auf die Schwerlöslichkeit der Aminsäuren in Äther gründet und das Hell und Sadowsky<sup>1</sup> für die entsprechenden Derivate der Stearinsäure mit Erfolg anwendeten. Der in Äther ungelöst gebliebene Theil schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig bei  $126^{\circ}$ . Gleichzeitig mit dem Schmelzen trat Gasentwicklung ein, die bis  $150^{\circ}$  anhielt. Der Rückstand im Capillarröhrchen schmolz bei  $100^{\circ}$ , während der Schmelzpunkt des reinen Arachinamids bei  $108^{\circ}$  liegt. Dies, sowie die Analyse zeigen, dass Octodecylmalonaminsäure,  $C_{18}H_{37}CH \begin{cases} CONH_2 \\ COOH \end{cases}$ , vorliegt.

I.  $0\cdot1889\text{ g}$  Substanz gaben  $0\cdot1930\text{ g H}_2\text{O}$  und  $0\cdot4913\text{ g CO}_2$ .

II.  $0\cdot2460\text{ g}$  Substanz lieferten  $9\cdot1\text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff, gemessen bei  $22^{\circ}\text{ C.}$  und  $737\cdot5\text{ mm}$  Barometerstand.

<sup>1</sup> Berliner Berichte, 24, 2, S. 2778.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{21}H_{11}NO_3$
C . . . . .	70·94	—	70·98
H . . . . .	11·35	—	11·55
N . . . . .	—	4·05	3·94

Kalksalz. Die alkoholische Lösung der Säure wurde mit Ammoniak neutralisirt und mit alkoholischer Chlorcalciumlösung gefällt. Das Kalksalz ist amorph.

0·2240 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0395 g  $CaSO_4$ .

In 100 Theilen:

Ca . . . . .	Gefunden	Berechnet für
	5·18	$Ca(C_{21}H_{10}NO_3)_2$
		5·34

Zur Gewinnung der Octodecylmalonsäure wurde von der ätherischen Lösung, welche neben dieser auch Octodecylmalonaminsäure enthielt, der Äther abdestillirt und der Rückstand sieben Tage mit alkoholischem Kali gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde mit Schwefelsäure die Säure abgeschieden, mehrmals mit Wasser ausgekocht, wobei sie nicht schmolz, wohl aber erweicht, und aus Eisessig umkrystallisirt. Beim Behandeln mit Petroläther ging eine Substanz in Lösung, deren Schmelzpunkt zwischen 70 und 80° lag.

Reine Octodecylmalonsäure,  $C_{18}H_{37}CH \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , ist in Petrol-

äther fast unlöslich. Sie bildet weisse krystallinische Körnchen, die bei 109—110° schmelzen und von 124—170° Kohlensäure entwickeln, unter Hinterlassung eines bei 73° schmelzenden Rückstandes. Reinste Arachinsäure schmilzt bei 77°.

0·2241 g Substanz gaben 0·2361 g  $H_2O$  und 0·5822 g  $CO_2$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{21}H_{40}O_4$
C . . . . .	70·85	70·78
H . . . . .	11·70	11·23

**Arachinamid.**

Da die zwei über den Schmelzpunkt desselben vorliegenden Angaben von Scheven und Gössmann<sup>1</sup> einerseits, von Fileti und Ponzio<sup>2</sup> anderseits um 10° differiren, so wurde es nochmals, und zwar nach der bei anderen höheren Fettsäuren bewährten Methode von Krafft und Stauffer<sup>3</sup> dargestellt. Die fein zerriebene reine Arachinsäure wurde mit der molecularen Menge Phosphorpentachlorid gemengt, die Mischung auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung erwärmt und nach dem Abkühlen in gekühltes, concentrirtes, wässriges Ammoniak gegossen, wobei fleissig gerührt wurde.

Unter heftigem Zischen schied sich das weisse Amid ab, welches abgesaugt wurde. Der Schmelzpunkt wurde nach fünfmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 108° gefunden, was mit der Beobachtung von Fileti und Ponzio übereinstimmt. Das Amid bildet feine, weisse, glänzende Krystallnadeln. Die Löslichkeitsverhältnisse derselben betreffend, wurden die Angaben von Fileti und Ponzio bestätigt gefunden.

- I. 0·2207 g Substanz lieferten 0·2581 g H<sub>2</sub>O und 0·6204 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0·2699 g Substanz gaben 10·6 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff, gemessen bei 22° C. und 740·5 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C <sub>20</sub> H <sub>41</sub> NO
C. ....	76·56	—	77·17
H . . . . .	13·44	—	13·18
N. ....	—	4·33	4·49

**Arachinsäureanilid.**

Angeregt durch eine auf die Darstellung des Valerianilids bezügliche Notiz von Spiszichino und Conti<sup>4</sup> wurde

<sup>1</sup> Annalen der Chemie, 97, S. 257.

<sup>2</sup> Journal für praktische Chemie, 48, S. 330.

<sup>3</sup> Berliner Berichte, 15, 1, S. 1728.

<sup>4</sup> Chemisches Centralblatt, 1896, S. 37.

versucht, das Arachinsäureanilid durch Einwirkung von Anilin und Phosphortrichlorid auf Arachinsäure zu erhalten. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser bis zum Ausbleiben der Salzsäurereaction gewaschen und aus Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkte von  $97\text{--}100^\circ$  umkrystallisirt. Es bildete ein gelbliches, mikrokrySTALLINISCHES Pulver, gab jedoch bei drei Analysen derart differirende Zahlen, dass es nicht als homogene Substanz angesehen werden kann.

Siebenstündiges Erhitzen von Arachinsäure und Anilin auf  $200^\circ$  lieferte das gewünschte Product. Das Reactions-gemisch wurde mit Wasser verrieben, das überschüssige Anilin durch Salzsäure entfernt und die schwärzliche Substanz aus Alkohol umkrystallisirt. Die dunkle Lösung wurde durch Thierkohle entfärbt. Das Anilid fiel in Gestalt schöner, langer, verfilzter, rein weisser Nadeln, die sich in Äther, Petroleumäther, Benzol, Chloroform und Aceton lösen und bei  $96^\circ$  schmelzen.

- I.  $0\cdot2023\text{ g}$  Substanz gaben  $0\cdot2152\text{ g H}_2\text{O}$  und  $0\cdot5955\text{ g CO}_2$ .  
 II.  $0\cdot3423\text{ g}$  Substanz lieferten  $12\cdot6\text{ cm}^3$  Stickstoff, gemessen bei  $21^\circ\text{ C.}$  und  $748\text{ mm}$  Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{NO}$
C.....	80·28	—	80·62
H .. . . .	11·82	—	11·63
N.....	—	4·09	3·01.