γ -Bromsulfobenzolamid, $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix}\right. \text{NH}_2$. — Aus heissem Wasser in langen spröden sehr feinen Nadeln, aus Weingeist in gezackten soliden Prismen anschliessend. Schwer löslich in Wasser und auch in heissem Weingeist nicht leicht löslich. Schmelzpunkt 186°.

Das γ -bromsulfobenzolsäure Kalium liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydrat *Resorcin*, das nach mehrmaligem UmkrySTALLISIREN aus Toluol vollkommen rein war und alle charakteristischen Reactionen zeigte.

Die γ -Amidosulfobenzolsäure ist nicht leicht in gröfserer Menge zu gewinnen, weshalb wir nicht mehr als die beschriebenen Versuche und diese auch immer nur in kleinem Mafsstabe ausführen konnten. Wir hoffen mit der Zeit aus den Mutterlaugen der Nitrosulfobenzolsäuren so viel der γ -Säure zu sammeln, dafs die Untersuchung dieser Amidosulfobenzolsäure mit mehr Erfolg wieder aufgenommen werden kann.

Greifswald, den 4. April 1875.

Ueber die Hydroxycaprylsäure (Octylactinsäure) und deren Nitril und Amid;

von *E. Erlenmeyer* und *O. Sigel*.

Nachdem es uns gelungen war, aus dem Oenantholammoniak die Amidocaprylsäure darzustellen, war es natürlich von Interesse zu versuchen, ob sich nicht aus dem Oenanthol selbst eine der Aethylidenmilchsäure analoge Hydroxysäure der Octangruppe durch die folgenden Prozesse gewinnen lasse.

Wir stellten den Versuch in folgender Weise an und gelangten in der That zu der erwarteten Säure :

Reines vollkommen trockenes Oenanthol wurde mit dem gleichen Volum absoluter Blausäure allmählig zusammengebracht. Es findet bedeutende Erwärmung statt, die durch Eintauchen in kaltes Wasser zu mäßigen ist, damit sich nicht zu viel Blausäure verflüchtigt. Die beiden Flüssigkeiten mischen sich sofort und bilden ein vollständig homogenes ziemlich dünnflüssiges Liquidum, das nach 24 stündigem Stehen noch vollkommen farblos ist *). Nach dieser Zeit wurde das erhaltene Product mit 2 bis 3 Vol. Salzsäure von 1,1 spec. Gewicht 6 Stunden lang am aufsteigenden Kühler gekocht. Es bilden sich bald zwei Schichten, eine obere ölige von Hydroxycaprylsäure und eine untere wässerige, aus welcher beim Erkalten Salmiak auskrystallisirt. Später fanden wir, dafs man denselben Zweck erreicht, wenn man das Product der Wechselwirkung von Blausäure und Oenanthol in dem andert-halbfachen Gewicht concentrirter Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht auflöst und $\frac{1}{4}$ Stunde am aufsteigenden Kühler kocht.

Nachdem man den beim Erkalten auskrystallisirten Salmiak durch Zusatz von Wasser wieder in Lösung gebracht

*) Man kann auch mit wasserhaltiger Blausäure, wenn man die Mischung längerer Zeit bei 30° stehen läßt, ein zur Darstellung von Hydroxycaprylsäure brauchbares Product erhalten.

hat, trennt man die beiden Schichten in einer Scheidebürette. Die ölige Schicht löst man um allen Salmiak zu entfernen in Aether, destillirt von dem Filtrat den Aether ab und stellt den Rückstand über Schwefelsäure. Die Hydroxycaprylsäure scheidet sich dann in noch etwas gelblich gefärbten grossen Krystallblättern aus. Auch aus der salmiakhaltigen wässrigen Schicht erhält man manchmal nach längerem Stehen noch eine geringe Menge grossblättriger Krystalle der Säure.

Will man ein vollständig reines farbloses Präparat haben, so löst man die gelblichen Krystalle in einer verdünnten Soda-lösung auf, filtrirt von den wenigen ungelöst gebliebenen Oel-tröpfchen ab, versetzt die Natronsallz-lösung mit verdünnter Salzsäure, wodurch der grösste Theil der Säure als schwere ölige Schicht ausgeschieden wird und zieht das Gemisch von Neuem mit Aether aus. Nach dem Verjagen des Aethers bleibt ein farbloser Syrup, der nach einigem Stehen über Schwefelsäure grosse farblose Krystallplatten absetzt, welche im Exsiccator getrocknet bei der Analyse folgende Resultate ergaben :

1. 0,1629 Grm. Substanz gaben 0,3564 CO_2 und 0,1498 H_2O .
2. 0,1434 Grm. Substanz gaben 0,3162 CO_2 und 0,1338 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	Gefunden	
		1.	2.
C	60,00	59,66	60,13
H	10,00	10,09	10,36.

Es ist hiernach kein Zweifel, dass die erhaltene Säure die Hydroxycaprylsäure ist, welche zu dem Oenanthol in derselben genetischen Beziehung steht wie die α -Hydroxypropionsäure zu dem Aethylaldehyd.

Eigenschaften. — Die Hydroxycaprylsäure krystallisirt in grossen farblosen, fettig anzufühlenden Platten von unbestimmbarer Form, die sich wie Seife schneiden lassen. Sie schmilzt bei $69,5^\circ$. In Wasser sinkt sie unter und löst sich darin sehr

schwer. Schmilzt man sie unter Wasser, so nimmt sie Wasser auf und bildet damit ein nicht wieder erstarrendes Oel, das aber über Schwefelsäure unter Abgabe des Wassers wieder krystallisirt. In Alkohol und in Aether ist sie leicht, man kann sagen in jedem Verhältniß löslich. Ihr Geschmack ist sauer und anfangs kühlend, später scharf und etwas brennend, bei gewöhnlicher Temperatur ist sie geruchlos. Beim Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 120° spaltet sie sich sehr leicht in Oenanthol, das sich zum Theil polymerisirt und in Ameisensäure, die zum Theil in Wasser und Kohlenoxyd zerfällt.

Mit den Alkalien bildet die Hydroxycaprylsäure in Wasser und in Alkohol, selbst in absolutem, leicht lösliche Salze *). Das Natronsalz wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether als Krystallmehl gefällt. Die Salze der alkalischen Erden und der Schwermetalle entstehen als schwerlösliche krystallinische Ausscheidungen, wenn man die Lösung des hydroxycaprylsauren Natrons mit den betreffenden Salzlösungen zusammenbringt.

Das Silbersalz löst sich in heißem Wasser weit leichter als in kaltem und gab bei einer Bestimmung 40,33 statt der berechneten 40,44 pC. Silber.

Hydroxycaprylsäureester wurde gebildet, indem eine Lösung von 2 Th. Säure in 1 Th. absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und die Flüssigkeit 6 Stunden sich selbst überlassen wurde. Durch vorsichtiges Waschen mit Wasser unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron wurde die überschüssige Salzsäure fortgenommen, der Ester in gewöhnlichem Aethyläther gelöst und diese Lösung mit entwässertem Glaubersalz getrocknet.

*) Mit der näheren Untersuchung der hydroxycaprylsauren Salze ist Herr Brand in meinem Laboratorium beschäftigt. E.

Chlorcalcium konnte nicht angewandt werden, da sowohl der reine Ester, als auch seine ätherische Lösung erhebliche Mengen davon auflöst. Nach der Entfernung des Aethers wurde der Ester der Destillation auf dem Asbestbad unterworfen.

Der Siedepunkt wurde bei 229 bis 230° unter 715 MM. Druck beobachtet. Die letzten Antheile des Esters erlitten in Folge von Ueberhitzung eine Zersetzung, das Destillat reagirte dann sauer und roch nach Oenanthol.

Die Analyse des bei 229 bis 230° übergegangenen Products lieferte folgende Resultate :

0,1204 Grm. Substanz gaben 0,2804 CO₂ und 0,1184 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₁₄ O ₂ C ₂ H ₅	Gefunden
C	63,80	63,51
H	10,66	10,92.

Hydroxycaprylonitril.

Bekanntlich haben Simpson und Gautier*) das erste Nitril einer Hydroxysäure (der Aethylidenmilchsäure) durch Vereinigung von Aethylaldehyd mit Blausäure dargestellt. Da wir nun bei der Reaction von Oenanthol und Blausäure ein vollkommen farbloses Product erhalten hatten, das sich so zu sagen ganz glatt unter Aufnahme von Wasser und Ausgabe von Ammoniak in Hydroxysäure verwandelte, so durften wir hoffen, das Hydroxycaprylonitril im reinen Zustand isoliren zu können.

Wir suchten das Product **) aus Blausäure und Oenanthol zunächst durch Waschen mit Wasser von der überschüssig vorhandenen Blausäure zu reinigen. Der Zweck

*) Diese Annalen **1-43**, 254.

**) Ein leichtes Erkennungsmittel der vollendeten Bildung dieses Products ist in dem Abschnitte : Hydroxycaprylamid angegeben.

wurde zwar vollständig erreicht, aber mit theilweisem Verlust an Material, da die Verbindung in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Leichter kommt man zum Ziel, wenn man die Hauptmenge der freien Blausäure auf dem Wasserbad abdestillirt und den Rest in einer offenen Schale bei Wasserbadwärme verjagt. Um vollständiger Trockenheit sicher zu sein wurde das so gewonnene Product mit einem Stückchen geschmolzenen Chlorcalciums einige Zeit in Berührung gelassen. Beim Verdampfen eines Tropfens der sonst klaren und farblosen Flüssigkeit auf Platinblech zeigte sich, dafs eine geringe Menge Chlorcalcium in Lösung gegangen war. Die Analyse wurde deshalb in einem Platinschiffchen vorgenommen, um die Menge des aufgelösten Chlorcalciums ermitteln zu können.

1. 0,2943 Grm. Substanz hinterliessen 0,0015 CaCl_2 und gaben 0,7276 CO_2 und 0,2916 H_2O .
2. 0,2538 Grm. Substanz gaben bei 722 MM. Barometerstand und 22°C . 23,8 CC. feuchten Stickstoff.
3. 0,2609 Grm. Substanz gaben mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 120° zersetzt 0,4297 Platinsalmiak.

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	68,08	67,77	—	—
H	10,63	11,06	—	—
N	9,92	—	10,49	10,33.

Es ist hiernach keine Frage, dafs wir Hydroxycaprylonitril in möglichst reinem Zustand in Händen hatten. Die Eigenschaften dieses Körpers sind derart, dafs sie eine ganz vollkommene Reinigung kaum gestatten.

Wie schon bemerkt stellt das Hydroxycaprylonitril eine farblose klare ölige Flüssigkeit dar. Es wird selbst bei -16° nicht fest und besitzt bei -17° ein spec. Gewicht von 0,9048 auf Wasser von derselben Temperatur bezogen. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich vollkommen indifferent. In Wasser ist es etwas löslich, die Lösung zeigt aber keine

Reaction auf Blausäure, wenn man sie in der Kälte mit salpetersaurem Silber versetzt. Kocht man das Nitril aber mit einer Höllensteinlösung, so scheidet sich alsbald Cyansilber aus, indem zugleich der Geruch des Oenanthols bemerkbar wird. In Alkohol und Aether löst es sich leicht. Es läßt sich nicht destilliren; denn schon bei 110 bis 115° fängt es an sich in Oenanthol und Blausäure zu spalten. Auch bei einem Versuch es mit Wasserdampf zu destilliren wurde es in gleicher Weise zersetzt.

Beim Behandeln mit Kalilauge in der Kälte wird Blausäure abgespalten. Mit einer Lösung von kohlensaurem Natron geht das Hydroxycaprylonitril allmählig in das zugehörige Amid über, das sich krystallinisch ausscheidet. Kalte Salzsäure von 1,1 spec. Gewicht bewirkt dieselbe Umwandlung, aber nur sehr langsam. Sehr rasch dagegen und so zu sagen ganz glatt findet der Uebergang des Nitrils in Amid bei Anwendung von rauchender Salzsäure statt.

Hydroxycaprylamid.

Beim Zusammenbringen von 1 Theil Hydroxycaprylonitril mit $1\frac{1}{2}$ Theilen rauchender Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht tritt sehr starke Erwärmung ein. 20 Grm. des Nitrils und 30 Grm. rauchende Salzsäure, welche beide eine Temperatur von 16° hatten, erwärmten sich beim Vermischen bis auf 86°. Da sich bei dieser Temperatur schon eine gewisse Menge Hydroxycaprylsäure bildet, so muß die Mischung der beiden Flüssigkeiten unter Abkühlung von aussen derart vorgenommen werden, daß die Temperatur im Inneren nicht über 40° steigt. Man erhält so anfangs eine vollkommen klare homogene Flüssigkeit, nach kurzer Zeit erstarrt aber das Ganze zu einem Brei von Krystallen, die sich beim Vermischen mit Wasser noch erheblich vermehren. (Dieses Verhalten des Hydroxycaprylonitrils läßt sich sehr vorthellhaft benutzen, um den

Verlauf der Reaction von Blausäure auf Oenanthol zu verfolgen. Löst sich die Flüssigkeit vollkommen klar in rauchender Salzsäure auf, so ist alles Oenanthol in Nitril übergeführt, bleiben noch Oeltröpfchen ungelöst, so muß man noch länger stehen lassen.)

Die Krystalle des Amids werden durch Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser von anhängender Salzsäure befreit und dann durch einmaliges Umkrystallisiren aus heißem Wasser vollkommen rein erhalten.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung lieferte folgende Resultate :

1. 0,0998 Grm. Substanz gaben 0,2212 CO₂ und 0,0996 H₂O.
2. 0,0920 Grm. Substanz gaben 0,2034 CO₂ und 0,0925 H₂O.
3. 0,2027 Grm. Substanz gaben bei 723,7 MM. Barometerstand und 23° C. 17 CC. feuchten Stickstoff.

	Berechnet für C ₈ H ₁₇ NO ₂	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	60,36	60,45	60,29	—
H	10,69	11,06	11,14	—
N	8,80	—	—	8,87.

Es ist hiernach klar, daß das Hydroxycaprylonitril unter dem Einfluß der rauchenden Salzsäure zunächst nur die Bestandtheile von 1 Moleculargewicht Wasser in sich aufnimmt und es ist wohl am wahrscheinlichsten, daß diese Aufnahme so stattfindet, wie es die folgende Gleichung erläutert :

und daß in der That das Amid der Hydroxycaprylsäure gebildet wird. Freilichwohl darf man nicht außer Acht lassen, daß möglicherweise der Eintritt der Wasserbestandtheile auch in folgender Ordnung von Statten gehen könnte :

Eine solche Verbindung wäre als Hydroxycaprylsäure aufzufassen, in welcher das Sauerstoffatom des Carboxyls durch das äquivalente Radical Imid repräsentirt ist; sie könnte eben sowohl wie das eigentliche Amid durch Wasser unter Austritt von Ammoniak in die wahre Hydroxycaprylsäure übergeführt werden, denn es bedarf nur der Substitution von NH durch O.

Da es sich nach unseren bis jetzt angestellten Versuchen nicht entscheiden läßt, ob wir die eine oder die andere Verbindung unter den Händen hatten, das wahre Amid aber nach den bisherigen Erfahrungen mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat, so gebrauchen wir einstweilen den Namen Hydroxycaprylamid für die von uns dargestellte neue Verbindung. Dieselbe besitzt folgende

Eigenschaften. — Sie krystallisirt in weissen atlasglänzenden Blättchen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser weit leichter löslich sind. Auch in Alkohol und Aether lösen sie sich auf, und die alkoholische Lösung wird durch Zusatz von Wasser krystallinisch gefällt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 150°. Beim Erhitzen mit Salzsäure zersetzt sie sich sehr rasch und vollständig glatt in Hydroxycaprylsäure und Salmiak.

Ich behalte mir vor, über die Constitution des eben beschriebenen Amids, sowie über die weiteren chemischen Metamorphosen der Hydroxycaprylsäure, Ueberführung des Nitrils in ein Amin u. s. w. in meinem Laboratorium Versuche anstellen zu lassen.

E.