

Im Verhalten gegen Salpetersäure zeigt das Gerhardt'sche Ammelid vom Liebig'schen grosse Verschiedenheit; denn ersteres giebt die genannte, leicht krystallisirende Verbindung, die in schwach saurem Wasser ohne Zersetzung löslich ist; die Lösung des letzteren in concentrirter Säure giebt gar keine oder nur undeutliche Anzeichen von Krystallisation, und lässt auf Zusatz einer ganz geringen Wassermenge das Ammelid wieder fallen. Die Annahme, dass Liebig's Ammelid ein Gemenge gleicher Molecule Ammelin $C_3 H_5 N_5 O$ und Melanurensäure $C_3 H_4 N_4 O_2$ sei, wodurch der obigen Formel Genüge geleistet würde, ist unhaltbar, weil beide supponirten Bestandtheile mit Salpetersäure leicht und schön krystallisirende Verbindungen eingehen, die selbst in schwach saurer Lösung beständig sind.

Weitere Versuche, einen Körper genau von der Zusammensetzung des Liebig'schen Ammelids zu erhalten, beschäftigen mich gegenwärtig.

344. A. Helms: Ueber einige Derivate der normalen Oenanthylsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXVI.)

(Eingegangen am 25. August.)

Das von Bussy¹⁾ aus den Producten der trockenen Destillation von Ricinusöl dargestellte Oenanthol, der Aldehyd der C_7 -Reihe, und die entsprechende Monocarbonsäure, von Laurent²⁾ in unreinem Zustande gewonnen und Azoleinsäure genannt, von Tilley³⁾ zuerst annähernd rein dargestellt und mit dem ihr seither verbliebenen Namen Oenanthylsäure belegt, sind so häufig Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, dass es fast zu verwundern ist, wie bisher in der 7. Reihe weder ein Homologon der Glycolsäure, noch des Glycocolls bekannt war, eine Lücke, deren Ausfüllung der Zweck der nachstehenden kleinen Untersuchung ist.

Die Frage, von welchem der vielen theoretisch möglichen Kohlenwasserstoffe $C_7 H_{16}$ das in Rede stehende Oenanthol ein Derivat sei, ist durch Schorlemmer's⁴⁾ Untersuchungen zu Gunsten des normalen Heptans

$CH_3 \text{ --- } CH_2 \text{ --- } CH_2 \text{ --- } CH_2 \text{ --- } CH_2 \text{ --- } CH_2 \text{ --- } CH_3$
entschieden worden.

Das Oenanthol wurde nach der bekannten Methode als farblose, bei $155 - 156^\circ$ siedende Flüssigkeit gewonnen, und zum Theil mit

¹⁾ Bussy, Ann. Chem. Pharm. LX, 246.

²⁾ Laurent, Ann. chim. phys. XXVIII, 257.

³⁾ Tilley, Ann. Chem. Pharm. XXXIX, 160.

⁴⁾ Schorlemmer, Ann. Chem. Pharm. CLXI, 280 und CLXX, 137.

Salpetersäure, zum Theil mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt; beide Methoden lieferten gleich gute Resultate. Die Säure siedete bei 220 — 222°.

Monobromönanthylsäure. Gleiche Mol. Oenanthylsäure und Brom wurden einige Stunden lang bei 140—160° digerirt.

Das dunkelbraune Reactionsproduct konnte nicht unzersetzt destillirt werden und widerstand auch anderen Reinigungsversuchen, so dass zu den weiteren Arbeiten die rohe, nur von nicht angegriffener Oenanthylsäure durch Destillation mit Wasserdampf befreite, gebromte Säure verwendet werden musste.

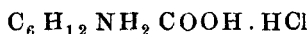
Amidoönanthylsäure. Monobromönanthylsäure in mit Ammoniak gesättigter alkoholischer Lösung wurde 3 bis 4 Stunden im Wasserbade digerirt; die nach dem Erkalten der Flüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Waschen mit Weingeist, Verwandeln in die Bleioxydverbindung, Entfernen des Blei's durch Schwefelwasserstoff und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt und stellten dann farblose, sechsseitige Tafeln oder ovale büschelig vereinigte Blättchen vor.

Die davon gemachten Analysen zeigen, dass der Körper nach der Formel $C_7H_{15}NO_2$ zusammengesetzt, also, wie seiner Entstehungsweise nach zu vermuthen, Amidoönanthylsäure ist.

| Theorie. | | | Versuch. | | | |
|----------|-----|---------|----------|-------|------|-------|
| | | | 1. | 2. | 3. | 4. |
| C_7 | 84 | 57.93 | 57.67 | 57.80 | — | — |
| H_{15} | 15 | 10.35 | 10.22 | 10.62 | — | — |
| O_2 | 32 | 22.07 | — | — | — | — |
| N | 14 | 9.65 | — | — | 9.79 | 9.76. |
| | 145 | 100.00. | | | | |

Das Glycocoll der C_7 -Reihe ist in kaltem Wasser schwer, leichter in beissem, auch in verdünntem Weingeist, nicht in absolutem Alkohol und Aether löslich. Beim Erhitzen sublimirt ein kleiner Theil unzersetzt, die Hauptmenge verkohlt unter Ausstossung alkalisch reagirender Dämpfe.

Das betreffende Kupfersalz, ein dunkelblauer amorpher, in Wasser, Alkohol und Ammoniak fast unlöslicher Körper, enthält 18.15 pCt. Cu; die Formel $Cu(C_7H_{14}NO_2)_2$ verlangt 18.06 pCt. Löst man Amidoönanthylsäure in Chlorwasserstoffsäure und lässt unter der Luftpumpe verdampfen, so erhält man ziemlich lange, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Prismen, welche nach völligem Austrocknen unter der Luftpumpe 19.17 pCt. Cl enthalten, also das Chlorhydrat der Amidoönanthylsäure, aus dessen Formel



19.55 pCt. Cl zu berechnen sind.

Das Chlorhydrat der Amidoönanthylsäure reagirt sauer und ist, völlig trocken, ein gelbliches, fettig anzuführendes Pulver, welches im Wasserbade Chlorwasserstoff verliert, so dass drei Proben derselben Substanz nach verschieden langem Trocknen bei 100° 15.12, 12.55 und 9.37 pCt. Cl enthielten.

Mit Platinchlorid giebt es ein in Wasser, Weingeist und Aether lösliches Doppelsalz.

Oxyönanthylsäure. Zu ihrer Darstellung wurde Amidoönanthylsäure in bekannter Weise mit salpetriger Säure behandelt. Die Ausbeute war gering.

Nicht viel günstigere Resultate wurden durch andauerndes Kochen einer wässrigen Lösung des monobromönanthylsauren Kaliums erzielt; die Umsetzung war nach 12 Stunden noch eine unvollständige.

Zum Ziele führte endlich ein etwa dreistündiges Erhitzen der erwähnten Lösung auf 140°. Die stark saure Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt, welcher beim Verdunsten eine ölige, bald krystallinisch erstarrende Substanz hinterliess.

Die von der reinen Verbindung gemachten Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen beweisen, dass dieselbe Oxyönanthylsäure ist. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

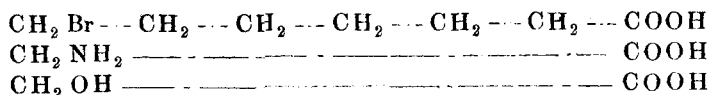
| | Theorie. | | Versuch. | |
|-----------------|----------|---------|----------|-------|
| C ₇ | 84 | 57.53 | 57.10 | 57.32 |
| H ₁₄ | 14 | 9.59 | 9.77 | 9.79 |
| O ₃ | 48 | 32.88 | — | — |
| | 146 | 100.00. | | |

Die Milchsäure der siebenten Reihe ist in Weingeist und Aether sehr leicht löslich, und hinterbleibt bei schnellem Abdampfen dieser Lösungen als farbloses, bald krystallinisch erstarrendes Oel; bei sehr langsamem Verdunsten krystallisirt sie in langen Prismen.

In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leicht in heissem, scheidet sich aber beim Erkalten ölig ab und erstarrt unter Wasser nicht.

Sie schmilzt bei 59—60°, wird bei 55—56° wieder fest, bei stärkerem Erhitzen sublimirt ein kleiner Theil unzersetzt.

Von Salzen derselben habe ich das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz (in Wasser leicht löslich, nicht krystallisirend), ferner eine Kupfer-, Silber-, Blei-, Barium- und Mercuriumverbindung dargestellt; nur das Kupfer- und Silbersalz habe ich krystallisirt erhalten können. Wird die Oxyssäure mit oxydirenden Agentien (K₂Cr₂O₇ u. H₂SO₄) behandelt, so erhält man eine körnige krystallinische Masse (Ausbeute sehr gering), deren Schmelzpunkt 130° auf Pimelinsäure und demnach darauf hindeutet, dass das Brom, resp. die OH- und NH₂-Gruppe ein H-Atom in der einzigen Methylgruppe der Oenanthylsäure ersetzt hat, die Formeln der Monobrom-, Amido- und Oxyönanthylsäure also



geschrieben werden müssen.

Der Oxyönanthylsäuremethyläther wurde durch Einwirkung von Jodmethyl auf Silberoxyönanthylat dargestellt.

Er ist eine farblose neutrale Flüssigkeit, siedet bei 160 — 165°, ist in Aether und Weingeist in allen Verhältnissen, in Wasser nicht löslich, wird aber durch letzteres allmählig zersetzt.

Eine Analyse ergab 59.77 pCt. C und 10.25 pCt. H, der Körper $\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{OHCOOCH}_3$ verlangt 60.0 pCt. C und 10.0 pCt. H.

Oxyönanthylamid erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf den eben beschriebenen Aether. Eine Verbrennung wies 57.81 pCt. C und 10.60 pCt. H, eine Stickstoffbestimmung 9.65 pCt. N nach; die Theorie verlangt für $\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{OHCONH}_2$ 57.93 C, 10.35 H, 9.65 N.

Es krystallisirt in sechsseitigen Tafeln, schmilzt bei 147°, ist in heissem Wasser leicht löslich, weit leichter als die isomere Amidoönanthylsäure, löslich auch in gewöhnlichem Weingeist. Mit Salzsäure verbindet es sich nicht, durch fixe Alkalien wird es in Ammoniak und Oxyönanthylsäure zerlegt.

345. C. Loring Jackson: Ueber die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Acetanilid.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXVII; eingegangen am 24. August.)

In seiner Inauguraldissertation hat Hr. Hans Brakebusch¹⁾ Versuche über die Einwirkung von Salzsäure auf Acetanilid beschrieben, in welchen er die Bildung von Tolunitril beobachtet hat.

Es schien mir nicht uninteressant, diese den angeführten Ergebnissen nach nicht unwichtige Reaction einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

Da eine in kleinerem Maassstabe ausgeführte Operation nicht zu dem erwarteten Resultate führte, sah ich mich veranlasst, den Versuch mit einer grösseren Menge Substanz auszuführen, indem ich mich bestrebte, auf das Genaueste nach der von Hrn. Brakebusch gegebenen Vorschrift zu arbeiten.

300 Grm. Acetanilid wurden unter gelindem Erwärmen in roher Salzsäure gelöst und die Lösung in einem Strom Salzsäuregas destillirt.

¹⁾ Hans Brakebusch, Ueber Derivate der acetylrirten Aminbasen der Benzolreihe. Inaug.-Dissert. der philos. Facultät der Univers. Göttingen. Hamburg 1873.