

stellung des Condensationsproduktes aus reinem Isobutylaldehyd zur Gewinnung grösserer Mengen seiner Oxydationsprodukte ich eben beschäftigt bin.

Stuttgart, Polytechnisches Laboratorium, 20. Januar 1879.

### 53. Carl Hell und Paul Schoop: Ueber Dibromcaprinsäure.

(Eingegangen am 31. December.)

Gelegentlich einer in Gemeinschaft mit Hrn. Medinger veröffentlichten Untersuchung über „Oxydation der Säuren des Rohpetroleums“<sup>1)</sup> hatte der eine von uns die Mittheilung gemacht, dass die bei der Oxydation des condensirten Valeraldehyds entstehende, und in ihrer Zusammensetzung der Petroleumsäure nahekommende Säure  $C_{10}H_{18}O_2$  von dieser sich wesentlich dadurch unterscheidet, dass sie mit Brom ein krystallisirbares Additionsprodukt giebt. Herr Gäss<sup>2)</sup>, welcher die Condensationsprodukte des Valeraldehyds genauer untersucht hatte, befand sich damals nicht im Besitz einer genügenden Menge der erwähnten Säure, um die Eigenschaften und Zusammensetzung ihres Bromadditionsprodukts genauer festzustellen. Bei der grossen Wichtigkeit welche die genauere Kenntniss desselben für die Beurtheilung der Constitution des condensirten Valeraldehyds und der daraus gebildeten Säure besitzt, schien es uns wünschenswerth, dasselbe in grösserer Menge darzustellen und so die noch fehlende Lücke auszufüllen. Zur Herstellung der als Ausgangspunkt dienenden Säure  $C_{10}H_{18}O_2$ , die man vielleicht passend — um ihre Abstammung aus Amylaldedyd anzudeuten — als Amydecylensäure bezeichnet, verfahren wir, wie früher angegeben; nur in Beziehung auf die Reinigung der Säure haben wir uns eines modificirten Verfahrens bedient. Statt die aus dem Oxydationsprodukte des condensirten Valeraldehyds abgeschiedene, rohe Säure durch öfters wiederholte und stets mit Verlust verbundene Fractionirung zu reinigen, haben wir die durch einmalige Rectification erhaltene Säure vom Siedepunkt 235—245° in das Kalksalz verwandelt und dieses aus Alkobol umkrystallisirt.

Das so erhaltene Calciumsalz bildet farblose, glänzende Nadelchen oder Blättchen, welche beim Reiben in der Acbatschale stark elektrisch werden. Es verlor beim Trocknen zwischen 105—110° 2.9 pCt., der Calciumgehalt wurde zu 9.95 pCt. bestimmt. Die Formel  $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ca + \frac{1}{2}H_2O$  verlangt 2.4 pCt.  $H_2O$  und 10.2 pCt. Ca. Es ist fast unlöslich in Wasser und wird getrocknet von demselben gar nicht mehr benetzt, was bei der Abscheidung der freien Säure

1) Diese Berichte X, 461.

2) Inauguraldissertation, Freiburg 1876.

durch Salzsäure hinderlich ist. Auf Zusatz von etwas Aether geht jedoch die Zersetzung des Salzes rasch von Statten. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Säure war ein fast farbloses, schwach riechendes Oel. Sie verband sich in der Kälte mit Brom unter merkbarer Wärmeentwicklung so vollständig zu einer schwach röthlich gefärbten Krystallmasse, dass selbst beim Pressen zwischen Filtrirpapier keine flüssigen Produkte an dasselbe abgegeben wurden. Bromwasserstoff trat, wenn man für gute Abkühlung Sorge trug, nur in höchst unbedeutender Menge auf. Durch Umkrystallisiren aus Benzol lässt sich der Körper in vollkommen farblosen, zum Theil mit gut ausgebildeten Flächen versehenen Krystallen erhalten.

Es empfiehlt sich, diesen etwas umständlichen Weg einzuschlagen, da erstens die Ausbeute an reiner Säure eine grössere ist, zweitens, wenn das Brom nicht auf ganz reine Säure einwirkt, leicht lebhaftere Bromwasserstoffentwicklung eintritt und ein dunkleres Produkt erhalten wird. Mit Hülfe des Benzols als Lösungsmittel gelingt es zwar auch, was bei Anwendung von Alkohol oder Aether vergeblich versucht wurde, aus solchen oft ganz dunkelbraun gefärbten Produkten farblose Krystalle darzustellen, aber immerhin wird die zuerst angegebene Methode vorzuziehen sein.

Die Dibromcaprinsäure,  $C_{10}H_{18}Br_2O_2$ , bildet stark glasglänzende Prismen, dem monoklinen System angehörend, von nebenstehender Form mit den

Combinationsen:

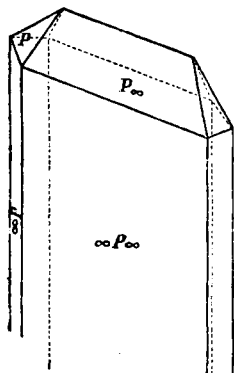
$P, \infty P\infty, mP\infty, P.$

Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $135^0$  (uncorr.). In kleiner Menge lässt sie sich unzersetzt sublimiren, in grösserer tritt jedoch Schwärzung und Bromwasserstoffentwicklung ein, so dass sich der Siedepunkt nicht feststellen lässt.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}Br_2O_2$
C	36.7 pCt.	36.36 pCt.
H	5.6 -	5.45 -
Br	47.3 -	48.48 -

In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, beim Kochen damit findet Zersetzung statt, und mit den Wasserdämpfen geht ein neutrales, in Wasser untersinkendes, bromhaltiges Oel von sehr angenehmem, gleichzeitig an Pfeffermünze und Amylverbindungen erinnernden Geruch und nicht brennenden Geschmack über. Dieselbe Zersetzung findet, wie es scheint, auch durch Alkalien und Ammoniak statt, wenigstens gelang es uns in allen Fällen das Auftreten dieses wohl-



riechenden, bromhaltigen Körpers zu constatiren. Um über diese eigenthümliche Zersetzung weiteren Aufschluss zu erhalten, haben wir gewogene Mengen reiner Dibromcaprinsäure mit überschüssiger verdünnter Natronlauge (I), Barytwasser (II) und Ammoniak (III) in Röhren eingeschmolzen und längere Zeit im Wasserbad erhitzt. Die nach Entfernung des bromhaltigen Oels durch Füllen mit Silbernitrat ermittelte Menge ausgetretenen Bromwasserstoffs resp. Brommetalls betrug bei I 43.6 pCt. Br, bei II 33.2 pCt. Br, bei III 41.0 pCt. Br.

Da der Gesamtbromgehalt der Dibromcaprinsäure 48.5 pCt. beträgt, so geht daraus hervor, dass bei Anwendung von Natronlauge und Ammoniak die Entbromung eine nahezu vollständige ist, während durch Barytwasser nur etwa  $\frac{2}{3}$  des in der ursprünglichen Verbindung enthaltenen Broms herausgenommen werden. Mit diesem Ergebniss der Bromwasserstoffermittelung stimmt auch die Thatsache überein, dass die Menge des durch Barytwasser erhaltenen, wohlriechenden Oels eine ungleich grössere war, als in den beiden andern Fällen.

Die Natur dieses bromhaltigen Zersetzungsprodukts näher zu charakterisiren, ist uns bis jetzt noch nicht möglich gewesen, da die im Ganzen erhaltene Menge nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium nur wenige Decigramme betrug, welche gerade zu einer Brombestimmung hinreichten. Dieselbe ergab:

34.6 pCt. Br.

Ueber die Zersetzungsprodukte der durch Bromaddition zu ungesättigten Oelsäuren entstehenden, zweifach gebromten Fettsäuren unter dem Einfluss des Wassers und der Alkalien liegen bis jetzt nur wenig bestimmte Angaben vor.

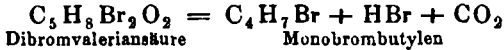
Die meisten der auf diesem Gebiete thätig gewesenen Autoren<sup>1)</sup> begnügen sich damit, auf die Zersetzbarkeit der Dibromsäuren beim Kochen mit Wasser oder Alkalien hinzuweisen, ohne jedoch über die entstandenen Produkte mehr als Vermuthungen zu äussern. Dass der Vorgang bei Anwendung von Barytwasser oder verdünnter Natronlauge ein anderer sein wird, als ihn Tollens und Wagner<sup>2)</sup> bei der Spaltung der Dibrompropionsäure durch alkoholisches Kali beobachteten, liegt auf der Hand und findet auch in der Menge des ausgetretenen Broms und dem Auftreten eines nicht sauren Oels einen thatsächlichen Beleg. Am ehesten scheint die Zersetzung der Dibromcaprinsäure mit derjenigen übereinzustimmen, wie sie von Jaffe<sup>3)</sup> für

<sup>1)</sup> Körner, Dibrombuttersäure, Ann. Chem. 137, 234; Wichelhaus, Dibrompropionsäure und Barytwasser, Jahresbericht 1867, 408; Stahl, Dibromcaprinsäure Inauguraldissertation Tübingen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 542.

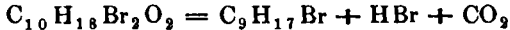
<sup>3)</sup> Ann. Chem. 135, 302.

die Dibromvaleriansäure (Angelikasäuredibromid) angegeben ist, und die sich durch die Gleichung



wiedergeben lässt.

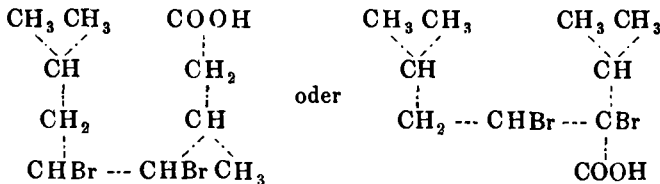
Danach müsste unsere Dibromcaprinsäure entsprechend der Gleichung



Monobromnylen und Kohlensäure resp. kohlen-saures Salz ergeben, und das beobachtete, bromhaltige Oel müsste die Zusammensetzung des Monobromnylens besitzen. Dies ist nun allerdings der Fall. Wie oben angegeben, wurde der Bromgehalt desselben zu 34.6 pCt. bestimmt, während die Formel  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{Br}$  39.0 pCt. verlangt. Wir sind zwar geneigt, dieser Differenz nur untergeordnete Bedeutung beizulegen, da ja immerhin keine einheitliche Substanz sondern ein Gemenge vorliegen konnte, wovon wir uns wegen der so ausserordentlich geringen Quantität nicht zu überzeugen vermochten. Gewichtiger jedoch als diese Nichtübereinstimmung im gefundenen und berechneten Bromgehalt scheint uns gegen die oben angenommene Zersetzungsgleichung der Umstand zu sprechen, dass es uns niemals gelang, das Auftreten von Kohlensäure zu beobachten. Weder beim Kochen mit reinem Wasser, noch beim Erhitzen mit überschüssigem Barytwasser im zugeschmolzenen Rohr, konnte Kohlensäure oder Bariumcarbonat wahrgenommen werden, obgleich wir Mengen von 0.6 bis 1.0g Dibromcaprinsäure zur Zersetzung anwendeten, und somit das Auftreten von Kohlensäure unmöglich übersehen werden konnte.

Dass besonders bei Anwendung von Natronlauge gleichzeitig noch ein anderer Zersetzungsvorgang, wobei hydroxylirte Säuren oder etwas Aehnliches gebildet worden, nebenhergeht, scheint uns ebenfalls, wenn man die Menge des ausgetretenen Broms berücksichtigt, erwiesen zu sein. Leider sind wir auch hier nicht im Stande gewesen, die gebildeten Produkte zu isoliren und ihre Zusammensetzung festzustellen.

Ein anschauliches Bild über die eigenthümliche Zersetzung der Dibromcaprinsäure, deren Constitution wohl zweifellos als



angenommen werden muss, gewähren auch unsere Versuche nicht. Es sind dazu vor allen Dingen grössere Mengen von Material erforderlich. Ueberhaupt erscheint es uns zweckmässig, diese Zersetzungs-

erscheinungen zunächst an einfacher zusammengesetzten Dibromsäuren genauer zu studiren, und wir beabsichtigen daher, in dieser Richtung einige orientirende Versuche zu unternehmen.

Stuttgart, chem. Laborat. des Polytechnicums, Januar 1879.

**54. J. W. Brühl: Ueber die Grenzen der Anwendbarkeit der Methode der Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere.**

(Eingegangen am 24. Januar 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den letzten Jahren sind zur Vervollkommnung keines analytischen Hilfsmittels so vielseitige und, man kann sagen, so erfolgreiche Versuche angestellt worden, als zur Ausbildung des Verfahrens der Dampfdichtebestimmung. — Namentlich werden die so genial erdachten und einfachen Methoden des Hrn. Victor Meyer sich ohne Zweifel raschen Eingang in die chemischen Laboratorien verschaffen. Dieselben sind in den meisten Fällen anwendbar, und wo es sich um die Ermittlung der specifischen Gewichte der Dämpfe sehr hoch siedender Körper handelt, werden sie das von Deville und Troost modificirte Dumas'sche Verfahren, welches bis dahin allein hier anwendbar war, gewiss verdrängen. Neben jenen jüngsten Concurrentinnen wird jedoch die ältere Gay-Lussac-Hofmann'sche Methode, welche heut allen Chemikern geläufig ist und es überdies ebenfalls gestattet die Dampfdichte ziemlich hoch siedender Körper zu bestimmen, im Gebrauch bleiben, zumal unter Umständen, bei welchen die Victor Meyer'schen Methoden überhaupt den Dienst versagen. Es sind das diejenigen Fälle, wo man es mit leicht dissociirbaren oder sonst zersetzlichen Körpern zu thun hat, und ein Verdampfen unter dem Luftdruck nicht ohne partielles Zerfallen der Substanzen bewirkt werden kann. In solchen, häufig genug vorkommenden Fällen wird man nach wie vor ausschliesslich zu der Bestimmung im Vacuum zurückgreifen müssen.

Demnach erschien es nicht ohne Interesse, zu ermitteln, bis zu welchen Grenzen diese Methode dann anwendbar sei.

In einer schon vor mehr als zwei Jahren in diesen Berichten<sup>1)</sup> erschienenen Abhandlung habe ich nachgewiesen, dass es gelingt, durch dieses Verfahren bei 100° Substanzen, welche erst bei 250° siedend, in Gase zu verwandeln, und dass man durch Anwendung von Anilindampf als Erwärmungsmittel die Gasdichte von bis ca. 300° siedenden Körpern mit hinreichender Genauigkeit bestimmen kann. — Es blieb hiernach nur übrig zu ermitteln, ob es durch Anwendung höherer Temperaturen möglich sei, Substanzen in Dampfform zu ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1368.