

369. F. Krafft und L. Grosjean: Ueber einige Derivate  
des Hexadecylenbromids,  $C_{16}H_{32}Br_2$ .

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bereits im Jahre 1867 wurde das Hexadecylenbromid (Cetenbromid) im Laboratorium von Wurtz durch Chydenius zu mehreren Versuchen benutzt<sup>1)</sup>. Derselbe hatte indessen sein Ausgangsmaterial nicht rein zur Verfügung, denn er beschreibt das »Cetenbromid« als »eine gelbliche Flüssigkeit von grösserem specifischen Gewicht als das des Wassers, welche nicht, weder in der Luft noch im leeren Raume, unzersetzt destillirt werden kann«. Nach den Angaben des Einen von uns ist aber dieses Bromid eine aus Weingeist gut krystallisirende, völlig farblose Substanz vom Schmelzpunkt  $13.5^{\circ}$ <sup>2)</sup>. An der weiteren Bemerkung von Chydenius, wonach das Bromid unter keinen Umständen unzersetzt flüchtig sein soll, zu zweifeln lag jedoch kein Grund vor: und so wurde die Beobachtung, dass das Hexadecylenbromid  $C_{16}H_{32}Br_2$ , entgegen jener Angabe von Chydenius im stark luftverdünnten Raume ohne Zersetzung kocht, unlängst nur durch einen Zufall gemacht. Unter einem Druck von 15 mm ging eine grössere Menge desselben vollständig zwischen  $225-227^{\circ}$  über. Nach wiederholter Destillation des Präparats gab eine Brombestimmung noch die für die Formel  $C_{16}H_{32}Br_2$  verlangten Zahlen (Gefunden 41.9 pCt., berechnet 41.6 pCt. Brom). Diese Wahrnehmung, dass selbst das hochmolekulare Hexadecylenbromid noch destillirbar ist, kann bei Bearbeitung der höheren Glieder der Aethylenreihe von grossem Nutzen werden. Jedenfalls muss man dann immer die Vacuumdestillation anwenden; wird doch beispielsweise angegeben, dass schon Octylenbromid,  $C_8H_{16}Br_2$ , unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt flüchtig ist; selbstverständlich wird aber auch dieses Bromid ebenso wie sein höheres Homologon im luftverdünnten Raume ohne jede Veränderung destilliren.

Reines Hexadecylenbromid, wie es als Ausgangsmaterial zu den nachstehenden Versuchen diene, lässt sich leicht gewinnen, indem man reines Hexadecylen mit Schwefelkohlenstoff verdünnt, durch eine Kältemischung abkühlt und die berechnete Brommenge, gleichfalls durch Schwefelkohlenstoff verdünnt, langsam zufließen lässt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bleibt das reine Dibromid zurück. Anstatt ganz reinen Kohlenwasserstoff zu benutzen, kann man vorthellhaft auch das aus Wallrath gewonnene und nur durch Rectificiren und die Behandlung mit Alkali (aber nicht durch Auspressen bei

<sup>1)</sup> Compt. rend. 64, 180; Ann. Chem. Pharm. 143, 267.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1373.

starker Kälte) gereinigte Hexadecylen unter den nämlichen Vorsichtsmaassregeln mit Brom vereinigen und erst das rohe Dibromid durch scharfes Auspressen von den anhaftenden öligen Beimengungen befreien; aus 100 g rohem wurden so 75 g reines Hexadecylenbromid (Schmelzpunkt  $13.5^{\circ}$ ) gewonnen. Bei der Destillation im luftverdünnten Raume gehen die Präparate dann, wie oben angegeben, bis auf einen sehr geringfügigen Rückstand vollständig constant über.

Hexadecylenglycol,  $C_{16}H_{32}(OH)_2$ .

Um in Anschluss an die klassische Entdeckung der Glycole durch Wurtz auch einen höheres Glycol zu gewinnen, schlug schon Chydenius mit Cetenbromid den nächstliegenden Weg ein, vermochte aber die Schwierigkeiten dieses Unternehmens nicht zu überwinden. Durch Erhitzen seines Cetenbromids mit Silberacetat erhielt er eine halbflüssige Masse, aus welcher beim Schmelzen mit Kalihydrat — offenbar in Folge einer zu weit gehenden Einwirkung — sich unter Wasserstoffentwicklung nur Fettsäuren vom Geruch der unteren Homologen bildeten.

Mit reinem Hexadecylenbromid, freilich aber auch nur mit einem solchen, sind wir bei Wiederholung jener Versuche unter den passenden Bedingungen bald zum Ziele gelangt.

Während Hexadecylenbromid und Silberacetat in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler erhitzt noch nicht auf einander einzuwirken scheinen, vollzieht sich die Wechselwirkung dieser beiden Körper leicht und glatt, wenn man sie mit Eisessig während fünf bis sechs Stunden im Oelbad zum gelinden Sieden der Mischung erhitzt. Es wurden jedesmal 10 Theile Hexadecylenbromid, 11.5 Theile Silberacetat und 25 Theile Eisessig zusammengebracht. Nach beendigter Reaction wurde vom Bromsilber an der Saugpumpe abfiltrirt und der Eisessig im stark luftverdünnten Raume fast vollständig verjagt. Sobald der Rückstand erkaltet ist, gesteht er zu einer krystallinischen Masse von Hexadecylendiacetat, welcher indessen noch ölige Beimengungen anhaften.

Da das Diacetat von den meisten der üblichen Lösungsmittel sehr leicht aufgenommen wird, so wurde es zu seiner Reinigung in der Kälte ausgepresst; auch durch Aufstreichen der Masse auf poröse Platten lässt sich das beigemengte Oel fast vollständig entfernen. Schliesslich wurde die Substanz in wenig Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz in glänzenden Krystallblättchen wieder ausgefällt. Abfiltrirt und im Vacuum getrocknet, sind dieselben farb- und geruchlos; der Schmelzpunkt lag bei  $55-56^{\circ}$ .

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{38}O_4$
C	69.69	70.17 pCt.
H	11.62	11.11 »

Durch zweistündiges Kochen mit alkoholischem Kali (auf 1 Theil Acetat 1.5 Theile Kalihydrat und 15 Theile Alkohol) wird das Hexadecylenbiacetat vollständig verseift. Die resultirende klare Lösung wird in der Kälte in viel Wasser gegossen, wobei das entstandene Glycol sich flockig ausscheidet; man filtrirt es ab, wäscht mit sehr viel Wasser, presst aus und trocknet im Vacuum.

Aus heissem Alkohol oder auch aus tiefsiedendem Ligroïn lässt sich das Hexadecylenglycol leicht umkrystallisiren. Nach einer Krystallisation aus Alkohol schmolz dasselbe bei 72—73°; durch eine weitere Krystallisation aus Ligroïn stieg der Schmelzpunkt auf 75 bis 76° und änderte sich nach nochmaliger Krystallisation aus Ligroïn nicht. Die geschmolzene und wiedererstarrte Masse verflüssigte sich dagegen wiederum bei 72—73° und dieser tiefere Schmelzpunkt trat aufs Neue ein, als das bei 75—76° schmelzende Präparat nochmals aus Alkohol krystallisirt worden war. Erst eine weitere Untersuchung kann diese kleine Anomalie aufklären oder beseitigen.

Die Analyse des Hexadecylenglycols führt zur Zusammensetzung  $C_{16}H_{34}O_2$ .

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{34}O_2$
C	74.27	74.41 pCt.
H	13.32	13.17 »

In kleinen Mengen lässt sich das Hexadecylenglycol im luftverdünnten Raume ohne merkliche Zersetzung destilliren. Unter einem Druck von 9 mm wurde der Siedepunkt bei 210—211°, unter 15 mm bei 220—221° beobachtet; derselbe liegt also unter diesen Pressionen nicht viel höher, als derjenige des gewöhnlichen Aethylen-glycols unter normalem Druck (bei 197°). Vergleichshalber sei ferner bemerkt, dass Hexadecylalkohol  $C_{16}H_{33}.OH$  nach den Beobachtungen des Einen von uns unter 15 mm bei 189.5° siedet, also nur etwa 31° tiefer wie der correspondirende Glycol, während im Beginn der beiden homologen Reihen die entsprechenden Differenzen zwischen ein- und zweiwerthigem Alkohol viel grösser sind. Das destillirte Glycol, welcher unverändert bei 72—73° schmolz, wurde nochmals der Elementaranalyse unterworfen:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{34}O_2$
C	74.55	74.41 pCt.
H	13.41	13.17 »

#### Hexadecylen-dicarbon-säure, $C_{16}H_{32}(CO_2H)_2$ .

Wenn sich die beiden Bromatome des Hexadecylenbromids noch durch Carboxylgruppen ersetzen lassen, so kommt man zu einer Dicarbon-säure, welche auch als Tetradecylenbernsteinsäure aufgefasst werden darf. Hr. C. Coates hatte diese Aufgabe auf Veranlassung

des einen von uns in Angriff genommen und deren experimentelle Schwierigkeiten verhältnissmässig rasch überwunden; da er indessen seine Versuche bald abbrechen musste, haben wir dieselben weiter geführt.

Zur Darstellung der Säure wurden 18 g Hexadecylenbromid mit 15 g reinem Cyankalium und etwa 25 g Alkohol während 30 Stunden auf 160—190° erhitzt. Das in Aether aufgenommene Product wurde mit Wasser geschüttelt und nach dem Abheben der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen. Alles was unter ca. 15 mm zwischen 230—280° übergang, wurde durch 2—3 stündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120—130° verseift. Aus der Lösung der gebildeten Seife in Wasser fiel auf Chlorbaryumzusatz ein Barytsalz aus, welchem die Verunreinigungen anhafteten. Deshalb wurde dasselbe abfiltrirt, getrocknet, ausgepresst und mit Aether behandelt, welcher die Beimengungen aufnahm. Verdünnte Salzsäure zerlegte das Barytsalz beim Erwärmen und hierbei schied sich die in Wasser schwer lösliche Säure aus. 18 g Bromid gaben 3.5 g Säure, welche indessen noch nicht den Eindruck eines reinen Körpers machte und unscharf bei ca. 98° schmolz.

Dieses Präparat wurde, um es zu reinigen, unter vermindertem Druck destillirt, wobei unter 15 mm alles bei 245—248° übergang. Das erstarrte Destillat ist völlig farblos, krystallinisch, schmilzt ohne weitere Reinigung gegen 73—74° und besitzt annähernd die Zusammensetzung eines Anhydrids  $C_{18}H_{32}O_3$ .

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{32}O_3$
C	72.39	72.97 pCt.
H	11.11	10.81 »

In verdünntem Ammoniak löst sich das Anhydrid vollständig auf; aus dieser Lösung wurde die neue Säure durch Salzsäure in gelinder Wärme ausgefällt, abfiltrirt, gewaschen und im Vacuum getrocknet. Der Schmelzpunkt lag nunmehr bei 116°; eine Krystallisation aus stark abgekühltem Alkohol erhöhte denselben auf ca. 119°, und eine nochmalige Umkrystallisation auf 121°, wo er sich einzustellen schien. Die Elementaranalyse führte zur Formel  $C_{16}H_{32}(CO_2H)_2$ .

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{34}O_4$
C	68.99	68.79 pCt.
H	11.51	10.83 »

Die Zusammensetzung der neuen Säure wird auch bestätigt durch die Analyse des krystallinischen Silbersalzes.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{32}O_4Ag_2$
Ag	40.80	40.83 pCt.

Die Hexadecylendicarbonsäure  $CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2(CO_2H)$  charakterisirt sich als eine »Tetradecylbernsteinsäure«

auch durch die grosse Leichtigkeit, mit welcher sie 1 Molekül Wasser verliert, um in ihr Anhydrid überzugehen. Zu dieser Umwandlung bedarf es keineswegs der Destillation bei hoher Temperatur; schon nach dem Schmelzen bei  $121^{\circ}$  liegt der Schmelzpunkt der wiedererstarren Substanz bei  $89^{\circ}$  und man hat dann das Anhydrid vor sich. Eine Bestimmung des Gewichtsverlustes ergab nach 3 stündigem Erhitzen auf  $130^{\circ}$  (im offenen Gefäss, wobei sich schon sehr kleine Mengen der Substanz verflüchtigen) = 6.42 pCt., während dem Austritt von 1 Molekül Wasser eine Gewichtsabnahme von 5.73 pCt. entspricht; das zurückgebliebene Anhydrid schmolz bei  $89^{\circ}$ .

Wenn auch die hier mitgetheilten Beobachtungen in mehrfacher Hinsicht nur als vorläufige gelten können, so lösen sie doch die Aufgabe, welche wir uns gestellt hatten, indem sie zeigen, dass das Hexadecylenbromid dem Aethylenbromid in jeder Beziehung zur Seite gestellt werden kann.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

**370. H. Noerdlinger: Ueber Dekamethyldicarbonsäure,**  
 $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

(Eingegangen am 12. Juli; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Einige Versuche über Siedepunkte in der Oxalsäure- und Oelsäurereihe<sup>1)</sup> legten den Gedanken zur Synthese des ersten in der Reihe der normalen Dicarbonsäuren fehlenden Gliedes, einer Dekamethyldicarbonsäure, nahe.

Das Verhalten der von F. Krafft<sup>2)</sup> unter den Producten der trockenen Destillation des Ricinusöls aufgefundenen Undecylensäure  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  — von den Gliedern der Oelsäurereihe die am leichtesten rein darstellbare Säure — lässt sich sehr gut durch die Formel  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  wiedergeben. Zu dieser Säure sollte sich nun der Analogie nach Halogenwasserstoff in der Art hinzuaddiren, dass das Halogenatom an das endständige Bromatom tritt, also z. B. der bei  $35^{\circ}$  schmelzenden Monobromundecylsäure die Formel  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  zukommt. Ersetzt man weiter das Brom durch Cyan und verseift das Cyanid, so hat man eine Dekamethyldicarbonsäure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  zu erwarten, welche mit ihren

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 816.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 2035.