

402. S. Piotrowski: Ueber die Addition von Chlor und von Halogenwasserstoffsäuren an Oel- und Elaïdinsäure.

(Eingegangen am 4. August.)

Von den Halogenadditionsproducten der Oel- und Elaïdinsäure sind bisher nur diejenigen, welche bei der Einwirkung von Brom entstehen, dargestellt worden. Ich habe daher, da die Oelsäure durch die stereochemischen Theorien gegenwärtig wieder an Interesse gewonnen hat, auf Anregung des Hrn. Prof. Liebermann die Chlor-, Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoff-Additionsproducte zu untersuchen begonnen. Hierbei war es namentlich von Wichtigkeit zu entscheiden, ob die gleich zusammengesetzten Additionsproducte der Oel- und der Elaïdinsäure mit einander identisch oder isomer sind.

Dichlorstearinsäure, $C_{17}H_{33}Cl_2CO_2H$. In eine Lösung der Elaïdinsäure in Chloroform wurde soviel trockenes Chlor eingeleitet, als zwei Atomen Chlor entsprach. Dabei schied sich alsbald am Boden des Gefäßes eine ölige Flüssigkeit aus, welche in einer Kältemischung erstarrte. Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Product ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{34}O_2Cl_2$
C	59.92	60.23 pCt.
H	10.06	9.94 »
Cl	19.07	19.88 »

Die Dichlorstearinsäure ist in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser sehr leicht löslich; aus Alkohol krystallisirt sie in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 32° . Von ihren Salzen wurden das Calcium- und Baryumsalz dargestellt.

Dichlorstearinsaurer Kalk, $(C_{17}H_{33}Cl_2CO_2)Ca$, wurde aus der Lösung der Dichlorstearinsäure in verdünntem Ammoniak durch Chlorcalcium als körniger Niederschlag gefällt. Seine hervorragende Eigenschaft ist, dass er in kaltem Alkohol unlöslich, dagegen in kaltem Aether löslich ist und daher durch Zusatz von Alkohol aus der ätherischen Lösung gefällt werden kann.

Aus heissem absoluten Alkohol krystallisirt das Calciumsalz in Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_{36}H_{66}O_4Cl_4Ca$
Ca	5.36	5.39 pCt.

Das Baryumsalz wurde in gleicher Weise erhalten und zeigte ähnliche Eigenschaften wie das Calciumsalz.

Dichlorstearinsäuremethylester, $C_{17}H_{33}Cl_2CO_2 \cdot CH_3$, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure erhalten, scheidet sich anfangs ölig aus, wurde aber in einer Kältemischung fest und krystallisirt in Nadelchen.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{36}O_2Cl_2$
C	62.12	62.13 pCt.
H	10.00	9.81 »
Cl	18.9	19.34 »

In analoger Weise wie aus der Elaïdinsäure wurde auch aus der Oelsäure ein Chloradditionsproduct erhalten. Dasselbe ist indessen, da es nicht zum Erstarren zu bringen war, bisher nicht analysirt worden.

Monochlorstearinsäure, $C_{17}H_{34}ClCO_2H$, lässt sich sowohl aus der Elaïdinsäure, als auch aus der Oelsäure darstellen. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung der betreffenden Säure in der vierfachen Gewichtsmenge Eisessig bei 0° mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und 3 bis 4 Tage sich selbst überlassen. Bei Zusatz von viel Wasser fiel dann ein Oel aus, das in einer Kältemischung erstarrte. Aus heissem Alkohol krystallisirte nur ein Theil des Productes in feinen Nadeln; die Hauptmenge schied sich ölig aus und erstarrte bald zu einer festen Masse. Die so aus Oelsäure erhaltene Monochlorstearinsäure glich der aus der Elaïdinsäure dargestellten vollständig. Beide Producte schmelzen bei 38° , sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser in Wasser leicht löslich.

	Gefunden bei der Monochlorstearinsäure		Berechnet
	I. Aus der Oelsäure	II. Aus der Elaïdinsäure	für $C_{18}H_{35}.ClO_2$
C	67.59	67.56	67.82 pCt.
H	11.00	11.03	10.99 »
Cl	10.75	10.68	11.15 »

Auch an den Salzen der nach den beiden Verfahren dargestellten Säuren konnten Verschiedenheiten nicht nachgewiesen werden.

Das Baryumsalz, durch Zusatz von Baryumchlorid zu der ammoniakalischen Lösung der Säure erhalten, ist in Aether löslich und wird aus dieser Lösung durch kalten absoluten Alkohol ausgefällt. Das Calciumsalz verhält sich ebenso.

Um zu prüfen, ob die Oelsäure bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure etwa zunächst in Elaïdinsäure übergehe, ähnlich wie bei der Einwirkung von salpetriger Säure, wurde sowohl direct in Oelsäure als auch in dessen eisessigsäure Lösung Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Es entstand jedoch keine Elaïdinsäure, die Oelsäure blieb unverändert.

Monobromstearinsäure, $C_{17}H_{34}BrCO_2H$, wurde analog der Monochlorstearinsäure sowohl aus Oel- wie aus Elaïdinsäure dargestellt. Auch hier erscheinen die Additionsproducte beider Säuren identisch. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 41° . Ihre Löslichkeit gleicht sehr der des Monochlorderivates.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{15}BrO_2$
C	59.16	59.50 pCt.
H	10.02	9.64 »
Br	22.53	22.99 »

Die Untersuchung wird fortgesetzt ¹⁾).

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

403. E. Mellin: Zur Kenntniss des Triphenylbenzols.

(Eingegangen am 4. August.)

Vom Triphenylbenzol sind bisher nur äusserst wenige Verbindungen, nämlich ein Monobrom-, ein Trinitro- und ein Perchlor-substitutionsproduct bekannt. Ich habe mich daher mit der weiteren Untersuchung des Triphenylbenzols beschäftigt, das ich mir in grösseren Mengen nach dem Verfahren von C. Engler und E. Berthold ²⁾ darstellte.

Oxydation des Triphenylbenzols. Dieselbe kann zur Entscheidung der Frage benutzt werden, ob zuerst der die 3 Phenyle tragende Benzolkern oder diese letzteren angegriffen werden. Im ersteren Falle musste man die Entstehung von Benzoësäure, im letzteren von Trimesinsäure erwarten.

Verschiedene Oxydationsmittel wurden erfolglos zur Anwendung gebracht.

Concentrirte Salpetersäure ergab nur Nitroverbindungen, verdünnte liess den Kohlenwasserstoff unverändert. Gleich erfolglos war mehr-tägiges Kochen mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure, die das Triphenylbenzol unangegriffen lassen.

¹⁾ Eine analoge Versuchsreihe habe ich von Hrn. stud. Elfeldt mit den Isomeren: Eruka- und Brassidinsäure in Angriff nehmen lassen. Auch hier waren, wie zu erwarten, die beiden Dichloride — Brassidinsäuredichlorid und Erukasäuredichlorid, $C_{22}H_{42}Cl_2O_2$ — verschieden, dagegen die beiden Salzsäureadditionsproducte — Monochlorbehensäuren, $C_{22}H_{43}ClO_2$ — welche sich übrigens erst beim Erwärmen der bei 0° mit Salzsäuregas gesättigten Lösungen der Eruka- bzw. Brassidinsäure in Eisessig auf 150° bilden, identisch. Diese Monochlorbehensäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 38°. Hr. Elfeldt wird seine Resultate später ausführlicher mittheilen.

Liebermann.

²⁾ Diese Berichte VII, 1123.