

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{23}BrO_2$
C	50.81	51.61 pCt.
H	8.71	8.24 »
Br	31.20	28.62 »

Analyse und Eigenschaften des Productes vermögen jedoch in einem Falle wie dem vorliegenden kaum darüber zu entscheiden, ob ein »gemischter Ester« oder bloss ein Gemenge von annähernd gleichen Molekülen Diacetat und unangegriffenem Bibromid vorlag. Zu Gunsten des gemischten Esters, $C_{10}H_{20}Br(O \cdot CO \cdot CH_3)$, spricht indessen sehr bestimmt das Verhalten der Flüssigkeit bei ihrer Verseifung. Verfährt man dabei ganz wie bei der obigen Zerlegung des Diacetats mit verdünntem alkoholischem Kali, dann erhält man ein Gemenge von Decylglycol mit Decylenoxyd, $C_{10}H_{20}O$. Dieses letztere siedet unter 10—11 mm bei 85—86°, bildet eine im Verhältniss zum zähflüssigen Glycol leicht bewegliche Flüssigkeit und besitzt einen penetranten Geruch.

0.1541 g gaben 0.4322 g Kohlendioxyd und 0.1801 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}O$
C	76.49	76.92 pCt.
H	12.98	12.82 »

Die Leichtigkeit der Bildung von Chlor- oder Bromhydrinestern und die Beständigkeit derselben können vielleicht zur Erklärung der oben erwähnten Schwierigkeiten dienen, die sich der für die Gewinnung des reinen Glycols freilich überflüssigen Reindarstellung eines Diacetats entgegenstellten.

Heidelberg. Laborat. des Prof. F. Krafft.

73. F. Krafft und A. Beddies: Ueber die Einwirkung des freien Broms auf höhere Fettsäuren.

(Eingegangen am 9. Februar).

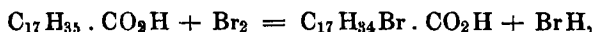
Unter den Hilfsmitteln, deren man sich bedient, um durch Synthese zu den zahlreichen Substanzen zu gelangen, die vom Organismus auf einfacheren aber meistens noch unbekanntem Wegen erreicht werden, ist die Chlorirung oder Bromirung der Kohlenstoffverbindungen von ganz besonderem Werthe. Man muss daher die neuerdings aufgefundene und nach allen Angaben glatt verlaufende Methode der Bromirung von Fettsäuren in Gegenwart von Phosphor als eine schätzbare Bereicherung unseres Könnens in dieser Richtung be-

trachten. Schon vor dem Bekanntwerden dieses Verfahrens nahm der Eine von uns gelegentlich wahr, dass die Einwirkung des freien Broms auf höhere Fettsäuren sich in einer von der vorgenannten einfachen Bromirung durchaus abweichenden, sowie angesichts des gewöhnlichen Verlaufs von Substitutionsvorgängen vollständig eigenthümlichen und unerwarteten Weise vollzieht. Im Nachfolgenden gestatten wir uns die Mittheilung einiger Versuche, welche jene bisher noch nicht veröffentlichte Beobachtung bestätigen und den Weg andeuten, auf dem dieselbe weiter nutzbar gemacht werden kann.

Bromirung der Stearinsäure.

Als der Eine von uns zur Wiederholung einer Arbeit von Oudemans — dessen Resultate nach seiner eigenen Angabe der Bestätigung bedürftig sind — 20 g Stearinsäure mit Brom (1 Mol.) bis zum Verschwinden dieses letzteren im Einschmelzrohr auf 130 bis 140° erhitzte und nach dem Erkalten und Entweichen des Bromwasserstoffs den Röhreninhalt näher prüfte, gewahrte er sofort, wie übrigens schon der Genannte, eine beträchtliche Menge unveränderter Stearinsäure. Die Unlöslichkeit des stearinsäuren Bleis in Aether, welcher das Bleisalz des bromirten Antheils sehr leicht aufnimmt, bot ein Mittel zur scharfen Trennung der Producte und es wurde so bei wiederholten Versuchen der Art stets überraschend genau die Hälfte der angewandten Stearinsäure wiedergewonnen: von 20.0 g Stearinsäure waren 10.0 g unverändert geblieben.

Die Einwirkung des freien Broms auf Stearinsäure erfolgt mithin nicht, wie man hätte erwarten können, nach der Gleichung:



sondern es wird bei der Wechselwirkung gleicher Moleküle dieser Fettsäure und Brom nur die Hälfte derselben angegriffen und in weitergehende Substitutionsproducte übergeführt, während die andere Hälfte völlig intact bleibt. Ein der Stearinsäure ähnliches Verhalten zeigten auch deren benachbarte Homologen.

Wir haben diese Versuche wieder aufgenommen und die Barytsalze als sehr geeignet zur scharfen Trennung des nach der Reaction vorhandenen Säuregemisches befunden.

Es wurden in drei Röhren je 15 g Stearinsäure mit 8.4 g Brom etwa drei Stunden auf 130—140° erhitzt. Durch Wägung der starkwandigen, in äusserst feine Spitzen ausgezogenen Röhren vor dem Versuch, sowie nach dem Entweichen des Bromwasserstoffs (zuletzt unter Absaugen an der Luftpumpe und Erwärmen auf 90—100°) ergab sich, dass von den zusammen $3 \times 8.4 = 25.2$ g Brom mindestens 17.5 g Bromwasserstoff gebildet und hierzu mithin annähernd Dreivierteltheile des Broms verbraucht waren. Der Röhreninhalt wurde

hierauf in Alkohol gelöst, die Lösung ammoniakalisch gemacht, schwach erwärmt und alsbald unter kräftigem Schütteln mit heisser wässriger Chlorbaryumlösung versetzt; nach dem Erkalten wurde noch eine zur vollständigen Abscheidung der ausfallenden Barytsalze genügende Wassermenge zugefügt. Die abfiltrirten, ausgewaschenen und vorsichtig getrockneten Barytsalze wurden schliesslich in einem Extractionsapparat durch etwa zwanzigstündige Behandlung mit Aether in ein unlösliches und ein gelöstes Salz zerlegt. Aus dem in Aether unlöslichen Barytsalz setzte kurzes Kochen mit mässig verdünnter Salzsäure die Fettsäure in Freiheit: die Wägung der unverändert wiedergewonnenen, trockenen und nahezu völlig reinen Stearinsäure ergab 22.35 g, also fast genau die Hälfte der zur Bromirung verwendeten 45 g.

Das bei der Extraction in Aether gelöste Barytsalz liess sich durch Alkohol aus dieser Lösung als leicht filtrirbarer flockiger Niederschlag abscheiden, der nach einigem Verweilen an der Luft oder im Exsiccator eine harte, zerreibliche Masse bildete. Die Analyse des Salzes spricht zu Gunsten der Formel $(C_{18}H_{33}BrO_2)_2Ba$, also eines bromstearylensauren Baryts; für die Zugehörigkeit zu den Salzen der Oelsäurereihe lässt sich auch seine Aetherlöslichkeit geltend machen (s. unten).

0.379 g gaben 0.101 SO_4Ba ; 0.3905 g gaben 0.1755 g Bromsilber.

	Gefunden	Ber. für $(C_{18}H_{33}BrO_2)_2Ba$
Br	19.12	18.67 pCt.
Ba	15.66	15.99 »

Suspendirt man dieses Barytsalz in Alkohol und leitet Chlorwasserstoff ein, so wird die anscheinend gebildete Monobromstearylensäure $C_{18}H_{33}BrO_2$ zunächst in Freiheit gesetzt und hierauf esterificirt. Der entstandene flüssige Ester siedet indessen selbst unter stark vermindertem Druck nicht unzersetzt; das erste Mal unter ca. 13 mm unscharf von 242—250° und höher, unter deutlichen Anzeichen der Zersetzung übergehend, destillirt er bei einer dritten Rectification grösstentheils bei 225—227° (13 mm) und scheint seinen Bromgehalt in Form von Bromwasserstoff ganz abgegeben zu haben. Mit der Untersuchung dieses Esters beschäftigten wir uns indessen vorläufig nicht weiter, sondern verseiften ihn alsbald durch vorsichtiges Erwärmen mit alkoholischem Kali. Die aus der Seifenlösung abgeschiedene bromfreie Säure ging unter 10 mm bei 223—225° über (Oelsäure siedet unter 10 mm bei 223°, Elaëdinsäure bei 225° und die gesättigte Stearinsäure ebenso; ein Mehr oder Weniger von zwei und selbst von vier Wasserstoffatomen ist nach den Beobachtungen des Einen von uns von äusserst geringem Einfluss auf die Siedetemperatur der hochmolecularen Fettkörper); die Säure erstarrte in der Vorlage

blättrig krystallinisch, schmolz ohne weiteres gegen 47—48° und lieferte bei der Verbrennung Zahlen, die mit den von der Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ sowie deren Isomeren geforderten zusammenfallen.

0.231 g gaben 0.6515 Kohlendioxyd und 0.2403 Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{32}O_2$
C	76.91	77.14 pCt.
H	11.55	11.42 „

Im Hinblick auf die wenigen Gramme Material, die zunächst verfügbar waren, die Nothwendigkeit an diesen erst nach Reinigungsmethoden zu suchen, und die Unmöglichkeit, letztere jetzt schon völlig anzuwenden, machen wir diese Angaben über die Producte der directen Bromirung der Stearinsäure, die von Oudemans' Resultaten¹⁾ wesentlich abweichen, nur als vorläufige und unter aller Reserve. Obwohl wir keinen Grund haben, irgendwie an der Bestätigung derselben zu zweifeln, wollen wir diese Bemerkung auch auf die nachstehend mitgetheilten, übrigens ganz analogen Beobachtungen ausdehnen.

Bromirung der Palmitinsäure.

Die Palmitinsäure bildete, wegen gerade reichlich vorhandenen Materials aus japanischem Wachs, das erste Object unserer Bromirungsversuche, die an ihr mehrere Male mit gleichbleibendem Ergebniss ausgeführt wurden.

Je 15 g Palmitinsäure wurden mit 9.38 g reinem Brom, also wiederum im Verhältniss gleicher Moleküle, einige Stunden in starkwandigen Röhren auf 130—140° erhitzt. Der Röhreninhalt bildete nach halbtägiger Abkühlung eine schwach grau gefärbte, perlmutterglänzende Krystallmasse, die nur geringe Spuren von Verkohlung aufwies. Der Druck in den Röhren ist ausserordentlich stark, weshalb man auf den Austritt des Bromwasserstoffgases Sorgfalt zu verwenden hat; bei fein ausgezogener Spitze erfordert derselbe oft einige Stunden. Nicht ganz Dreiviertel (69—70 pCt.) des angewandten Broms traten, indem schliesslich die Röhren unter Schmelzung ihres Inhalts evacuirt wurden und so fast alles gelöste Gas abgeben mussten, in Form von Bromwasserstoff aus, sodass also auch hier nur etwa ein Viertel des Broms in der bromirten Hälfte der Palmitinsäure verbleiben konnte. Aus der Lösung des festen Röhreninhalts in Alkohol wurde wiederum die gesammte Fettsäure durch Zusatz von Ammoniak und Chlorbaryumlösung in der Wärme als Barytsalz ausgefällt, und letzteres nach dem Abfiltriren und Trocknen im Extractionsapparat in einen in Aether unlöslichen, sowie einen löslichen Antheil zerlegt. Nachdem

¹⁾ Journ. für prakt. Chemie, 89, 193. — Vgl. dagegen Hell, diese Berichte XXIV, 2390.

das in Aether unlösliche Barytsalz durch heisse Salzsäure zersetzt war, wurde bei einem der mit Palmitinsäure angestellten Versuche aus ($2 \times 15 =$) 30 g innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen genau die Hälfte, nämlich 15.1 g unveränderte Säure wiedergewonnen; in einem zweiten Falle erhielten wir ebenso aus 30 g Palmitinsäure 15.25 g intacte Substanz zurück.

Ein Theil des ätherlöslichen Barytsalzes wurde aus seiner ätherischen Lösung, nach dem Zusatz von einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff, der ölige Beimengungen in der Lösung hält, durch Alkohol in festen, blendendweissen Flocken niedergeschlagen und bildete dann nach dem Trocknen im gewöhnlichen Exsiccator eine körnige Masse. Die Analyse dieses Salzes lässt sich kaum anders als auf die Formel $(C_{16}H_{28}BrO_2)_2Ba$ deuten.

0.0805 g gaben 0.1415 g Kohlendioxyd und 0.0535 g Wasser.

0.270 g gaben 0.078 g Baryumsulfat; 0.640 g gaben 0.290 Bromsilber.

	Gefunden	Ber. für $(C_{16}H_{28}BrO_2)_2Ba$
C	47.89	47.94 pCt.
H	7.35	6.99 »
Br	19.28	19.92 »
Ba	16.96	17.10 »

Die aus dem Barytsalz frei gemachte bromhaltige Säure wurde vorläufig nicht näher untersucht, sondern wiederum durch Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung esterificirt und der bromhaltige Ester wiederholt unter stark vermindertem Druck destillirt. Dabei ging er zuerst unter reichlicher Bromwasserstoffabspaltung bis etwa 235° (12 mm) über, indem ein geringer Rückstand verblieb; sodann siedete die erhaltene Flüssigkeit unter demselben Druck bei 210—212°. Verseifung dieses Esters mit alkoholischem Kali bei 60°, Lösen der Seife in Wasser und Zusatz von Salzsäure lieferte eine feste Säure. Der Siedepunkt derselben lag unter ca. 12.5 mm bei 212—213° (die wasserstoffreichere Palmitinsäure siedet nach den Angaben des Einen von uns unter 15 mm bei 215°). Das grossblättrig-krystallinische, jedoch schwach ölige Destillat schmolz unscharf gegen 42°; durch fortgesetztes systematisches Auspressen etc. liessen sich demselben geringe Mengen einer bei 70—71° schmelzenden Säure entziehen. Die Verbrennungsergebnisse des Destillats, das sich durch seine Fähigkeit Brom aufzunehmen sofort als eine ungesättigte Säure kennzeichnete, lassen sich sehr wohl mit der Annahme, dass in diesem Falle Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$ oder ein Isomeres derselben vorliegt, in Einklang bringen.

0.1701 g gaben 0.4735 g Kohlendioxyd und 0.1692 g Wasser.

0.2330 g gaben 0.6495 g Kohlendioxyd und 0.241 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{28}O_2$
C	75.91	76.00	76.19 pCt.
H	11.05	11.49	11.11 »

Bromirung der Myristinsäure.

Diese Säure wurde gleichfalls mit einem Molekül Brom — auf je 15 g Säure 10.5 g Brom — in Einschmelzröhren einige Stunden auf 130—140° erhitzt. Die Erscheinungen waren die nämlichen wie in den vorherbeschriebenen Fällen und die Zerlegung des Productes führte in gleicher Weise zu einem in Aether unlöslichen und einem ätherlöslichen Barytsalz. Aus 35 g Myristinsäure wurden, durch das in Aether nicht lösliche Barytsalz hindurch, 17.8 g nahezu reine Myristinsäure, also wiederum fast genau die Hälfte, zurückerhalten.

Das ätherlösliche Barytsalz enthielt 17.87 pCt. Baryum ($(C_{14}H_{24}BrO_2)_2Ba$) gaben 0.103 g Baryumsulfat, während die Formel $(C_{14}H_{24}BrO_2)_2Ba = 18.38$ pCt. Baryum verlangt. Der aus diesem Barytsalz gewonnene flüssige Aethylester siedete unter 15 mm ganz unscharf bei etwa 202°; er wurde mit alkoholischem Kali verseift und so eine feste Säure erhalten, die unter 13 mm zwischen 200—205° vollständig destillierte, ohne weitere Reinigung bei ca. 36° schmolz, jedoch kleine Mengen (einer isomeren oder polymeren?) Säure vom vorläufig beobachteten Schmelzpunkt 56—57° enthielt. Die weitere Untersuchung dieses Productes soll, wie auch diejenige seiner Homologen, später ausgeführt werden.

0.1125 g der festen Säure gaben 0.3100 g Kohlendioxyd und 0.1120 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{24}O_2$
C	75.15	75.00 pCt.
H	11.05	10.71 »

Bromirung der Laurinsäure.

Wie die Myristinsäure wurde die Laurinsäure noch in das Bereich der Untersuchung hereingezogen, um die allgemeine Uebereinstimmung des eigenthümlichen Reactionsverlaufs mit den obenstehenden Wahrnehmungen auch in diesem Falle darzuthun. Das Bromirungsproduct, aus 30 g Laurinsäure und 24 g Brom (gleichen Molekülen) nach mehrstündigem Erhitzen auf 130—140° erhalten, erstarrte erst nach dem Entweichen des Bromwasserstoffs und der Abkühlung durch Eis zu einer blättrig - krystallinischen Masse. Aus dieser wurden 14.95 g Laurinsäure unverseht zurückgewonnen. Das ätherlösliche Barytsalz, aus Aether mit Alkohol gefällt, gab auf die Formel $(C_{12}H_{20}BrO_2)_2Ba$ stimmende Zahlen.

0.354 g gaben 0.119 g Baryumsulfat; 0.364 g gaben 0.202 g Bromsilber

	Gefunden	Ber. für $(C_{12}H_{20}BrO_2)_2Ba$
Br	23.59	23.22 pCt.
Ba	19.77	19.88 »

Der aus diesem Salze hergestellte Aethylester, nach wiederholter Destillation unter 14 mm von 168—173° siedend und dann fast völlig bromfrei, wurde verseift und lieferte eine unter 13 mm grossentheils von 182—185° siedende ungesättigte Säure, von der vorläufig nur angegeben werden kann, dass sie, in der Vorlage grosskrystallinisch erstarrt, gegen 30° schmolz und kleine Mengen einer zwischen ca. 49—50° schmelzenden Säure enthielt. Die Verbrennung dieses Präparats lässt indessen kaum einen Zweifel, dass auch hier als bromfreies Endproduct ein Glied der Stearolsäurereihe, von der Formel $C_{12}H_{20}O_2$, auftrat.

0.1020 g gaben 0.274 g Kohlendioxyd und 0.098 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{20}O_2$
C	73.26	73.46 pCt.
H	10.66	10.20 >

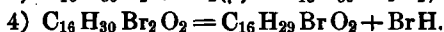
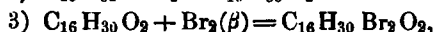
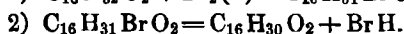
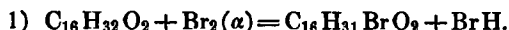
Stellt man sich Monobrompalmitinsäure nach den Angaben von Hell¹⁾ dar und führt dieselbe zum Vergleich in ihr Barytsalz über, so kann man sich leicht davon überzeugen, dass der monobrompalmitinsäure Baryt $(C_{16}H_{30}BrO_2)_2Ba$ in Aether nicht löslich ist. Es scheint sonach, dass Aetherunlöslichkeit resp. -löslichkeit nicht nur die einfachen, sondern auch die substituirten Fettsäuren von den einfachen wie von den substituirten Oelsäuren trennt. Zugleich bestätigt diese Beobachtung die Zusammensetzung der bei der Bromirung mit freiem Brom erhaltenen ätherlösliche Barytsalze liefernden Säuren als monosubstituierter Oelsäuren.

Um die Entstehung derartiger Substitutionsproducte, namentlich aber das Unangegriffenbleiben der einen Hälfte der angewandten Fettsäuren ganz befriedigend zu deuten, bedarf es natürlich weiterer Versuche; wenn auch dieselben vermuthlich die Vorstellung des Mechanismus der Reaction in einer Weise gestalten werden, die eben so wenig vorauszusagen ist, wie es der ganz eigenartige Substitutionsprocess selbst war, soll doch in Kürze das Bild der Reaction, wie es sich einstweilen bietet, hier angedeutet werden.

Die Hälfte (α) des angewandten Broms wirkt vermuthlich auf die Hälfte der Fettsäure, beispielsweise der Palmitinsäure, so ein, dass eine Monobrompalmitinsäure von unbekannter Constitution (auch die Bildung von Substanzen wie $C_{15}H_{31}\cdot CO_2Br$ ist nicht ausgeschlossen, obwohl a priori wenig wahrscheinlich) neben Bromwasserstoff gebildet wird (Gleichung 1). Nachdem nun aus der bei der Reactionstemperatur und in statu nascendi unbeständigen Monobrompalmitinsäure sich BrH abgespalten hat (Gl. 2), würde die so erzeugte Palmitylensäure sofort die andere Hälfte (β) des Broms unter

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 938.

Bildung einer Bibrompalmitinsäure aufnehmen (Gl. 3), letztere jedoch in Folge ihrer Zersetzlichkeit gleichfalls im Augenblick des Entstehens ein (drittes) Molekül Bromwasserstoff abspalten (Gl. 4):



Derart würde man verstehen, warum bei den angewandten molecularen Mengen die Hälfte der Fettsäure unversehrt bleibt, ferner etwa drei Vierteltheile des angewandten Broms als Bromwasserstoff entweichen und die gebromten Producte als Monobromölsäuren erscheinen, die beim Austritt des letzten Bromwasserstoffs in Stearolsäuren übergehen. — Dass genau die Hälfte der Fettsäuren intact bleibt, könnte übrigens auch deshalb geschehen, weil die Fettsäuren, deren anomale Moleculargrösse ja bekannt ist, aus polymerisirten oder Doppelmolekülen bestehen, die bei der Bromirung nur an dem einen Ende der Kette angegriffen worden, so dass die Hälfte des Broms zunächst disponibel bleibt.

Wie dem auch sei, erscheint jedenfalls die weitere Verfolgung vorstehender Beobachtungen von Interesse; desgleichen die Einwirkung des freien Broms in molecularen Mengen auf andere Säuren, vornehmlich die niederen Fettsäuren und einzelne höhere Glieder der Oxalsäurereihe.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

74. Edv. Hjelt: Allyläthyl- und Allylmethylbernsteinsäuren.

(Eingegangen am 8. Februar.)

Vor zwei Jahren habe ich in diesen Berichten¹⁾ eine kurze Notiz über Allyläthylbernsteinsäuren veröffentlicht. Obgleich die beabsichtigte Untersuchung der aus diesen dargestellten stereoisomeren Lactonsäuren nicht günstige Resultate gegeben hat, erlaube ich mir doch die Mittheilung zu vervollständigen, sowie über die später dargestellten Allylmethylbernsteinsäuren zu berichten.

Allyläthylbernsteinsäuren.

Theils aus Butenyltricarbonsäureester, Allyljodid und Natrium, theils aus Allylmalonsäureester, Brombuttersäureester und Natrium wurde zuerst Allylbutenyltricarbonsäureester dargestellt. Der zwischen

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2906.