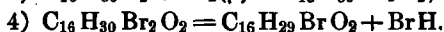
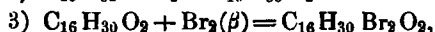
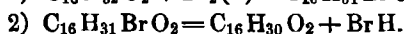
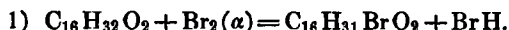


Bildung einer Bibrompalmitinsäure aufnehmen (Gl. 3), letztere jedoch in Folge ihrer Zersetzlichkeit gleichfalls im Augenblick des Entstehens ein (drittes) Molekül Bromwasserstoff abspalten (Gl. 4):



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.

282°—291° übergehende Antheil des Destillats wurde mit Kalilauge verseift und aus der Lösung die Säure mit Salzsäure freigemacht.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{14}O_6$
C	52.7	52.8	52.2 pCt.
H	6.8	6.6	6.1 »

Die Allyläthyltricarbonsäure schmilzt bei 123°. Zur Darstellung der zweibasischen Säure wurde sie bei 150° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte. Die rückständige Masse wurde in kochendem Wasser gelöst. Aus der Lösung wurden zwei Allyläthylbernsteinsäuren, eine schwerer lösliche und höher schmelzende und eine leichter lösliche und niedriger schmelzende erhalten. Die erste ist als die Para-, die zweite als die Meso-Säure anzusehen.

	Gefunden		Ber. für $C_9H_{14}O_4$
	Parasäure	Mesosäure	
C	57.85	57.9	58.1 pCt.
H	8.0	8.0	7.5 »

Die Paraallyläthylbernsteinsäure krystallisirt in rhombischen Blättern und schmilzt bei 163—166°. Sie löst sich in 110 Th. Wasser bei 20°.

Die Mesoäthylallylbernsteinsäure bildet kleine asymmetrische Tafeln, schmilzt bei 108—111° und löst sich in 37 Th. Wasser.

Das Leitvermögen der Säuren ist von Hrn. U. Collan hier bestimmt worden. Die Zahlen sind schon von P. Walden¹⁾ veröffentlicht. Als Affinitätsgrößen haben sich ergeben für die Parasäure: $K = 0.0269$ ($\mu_\infty = 350$), für die Mesosäure: $K = 0.0359$ ($\mu_\infty = 350$).

Wenn die Parasäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird, anhydrisirt sie sich. Aus dem Product erhält man Mesosäure neben wenig Parasäure. Die Mesosäure geht leichter in Anhydrid über und daraus wird dieselbe wieder regenerirt. Von Acetylchlorid wird die Parasäure in der Wärme gelöst. Aus der Lösung wird nach Zusatz von Wasser die ursprüngliche Säure wieder unverändert gewonnen. Die Ueberführung der Mesosäure in Parasäure durch Erhitzen mit Salzsäure gelingt nicht. Es entsteht hierbei ein gummiartiges, nicht krystallisirendes Product.

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. VIII, S. 433.

Allylmethylbernsteinsäuren.

Diese Säuren wurden von Dr. C. E. Wiklund hier untersucht. Aus Propenyltricarbonsäureester, Allyljodid und Natrium wurde der Allylpropenyltricarbonsäureester dargestellt. Die Hauptportion siedet zwischen 283—285°. Das zwischen 278—288° übergegangene wurde mit Alkali verseift und aus der Seife die Säure freigemacht und wiederholt umkrystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}O_6$
C	50.4	50.0 pCt.
H	5.9	5.6 »

Die Allylmethyltricarbonsäure schmilzt bei circa 140°. Wenn die Säure auf 150° erhitzt und das Product in Wasser gelöst wurde, enthielt die Lösung ein Säuregemisch. Es wurden folgende Krystallisationen erhalten: I. Schmp. 142—145°; II. Schmp. circa 135°; III. Schmp. 128—135°; IV. Schmp. 90—115°; V. Schmp. 90 bis 100°; VI. Schmp. 88—89°. Durch wiederholte Krystallisation wurde zwei Fractionen erhalten, von denen die eine bei 147—148°, die andere bei 86—87° schmolz, und welche sich als die Para- resp. Mesoallylmethylbernsteinsäuren erwiesen.

	Gefunden			Ber für $C_9H_{12}O_4$.
	Parasäure	Mesosäure		
C	55.7	56.1	55.6	55.8 pCt.
H	7.1	7.2	7.1	7.0 »

Die Paraallylmethylbernsteinsäure (Schmp. 147—148°) krystallisirt in Prismen und ist schwerlöslich in Wasser (1:66 bei 20°). Bei längerem Erhitzen auf 170° geht sie in Anhydrid über, aus welchem mit Wasser die Mesosäure gebildet wird.

Das Silbersalz die Säure ist pulverförmig und zeigt die Zusammensetzung $C_8H_{10}O_4Ag_2$.

Das Kupfersalz ist flockig und hat die Formel $C_8H_{10}O_4Cu$.

Das Baryumsalz, durch Neutralisation der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt, bildet leicht lösliche Krystalle, $C_8H_{10}O_4Ba + H_2O$.

Das in ähnlicher Weise dargestellte Calciumsalz ist gleichfalls krystallisirt und leichtlöslich. Die Zusammensetzung der Krystalle ist $C_8H_{10}O_4Ca + H_2O$.

Die Mesoallylmethylbernsteinsäure (Schmp. 86—87°) bildet kleine Nadeln, die sich in 27 Th. Wasser lösen.

Silbersalz und Kupfersalz sind wie die entsprechenden Salze der Parasäure zusammengesetzt. Das Baryumsalz ist leicht löslich und zeigt die Zusammensetzung $C_8H_{10}O_4Ba + 2H_2O$.

Das Calciumsalz, $C_8H_{10}O_4Ca + H_2O$, fällt bei Erwärmen der Lösung desselben aus, wodurch die Mesosäure sich von der Parasäure unterscheidet.

Das Leitvermögen der Säuren ist von Herrn U. Collan bestimmt worden:

Parasäure				Mesosäure			
$\mu_\infty = 351.$				$\mu_\infty = 351.$			
ν	μ	100 m	100 k	ν	μ	100 m	100 k
16	21.25	6.05	0.0243	16	20.50	5.84	0.0226
32	29.98	8.54	0.0249	32	29.08	8.28	0.0234
64	41.42	11.80	0.0241	64	40.28	11.48	0.0232
128	56.86	16.20	0.0239	128	55.22	15.73	0.0229
256	76.86	21.90	0.0240	256	74.42	21.20	0.0223
512	101.68	28.97	0.0230	512	98.15	27.96	0.0212
1024	131.02	37.33	0.0217	1024	125.49	35.75	0.0194
2048	161.16	45.91	0.0190	2048	157.11	44.76	0.0177
$K = 0.0243$				$K = 0.0233$			

Die Parasäure ist somit, wenn auch nicht viel stärker als die Mesosäure, und sie zeigen also dasselbe Verhalten wie die Dimethyl- und Aethylmethylbernsteinsäuren, während dagegen bei den Allylmethyl- und Diäthylbernsteinsäuren die Mesosäure stärker ist als die Parasäure. Auf das gegenseitige Verhalten der stereochemisch isomeren Säuren scheint somit in dieser Hinsicht die Methylgruppe einen bestimmten Einfluss auszuüben. Zu bemerken ist auch, dass die beiden Allylmethylbernsteinsäuren kleinere Affinitätsconstanten als die Allyläthylbernsteinsäuren haben, was mit der früheren Erfahrung auf diesem Gebiet völlig übereinstimmt¹⁾.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Siehe Walden, loc. cit. S. 469.