

Wie man sieht, ist auch hier die Uebereinstimmung eine so gute, dass man auch diese Eigenschaft als identisch betrachten kann. Die Leitfähigkeit der wasserfreien Säure ist übrigens schon früher von Walden¹⁾ bestimmt worden und hat zu ähnlichen Werthen geführt. Wir müssen also gleich concentrirte Lösungen der wasserhaltigen und der wasserfreien Citronensäure als durchaus identisch betrachten, und das Auftreten der beiden Modificationen dürfte folgendermaassen erklärt werden:

Beim Eindampfen einer beliebigen Citronensäurelösung wird sich zuerst die labile Form abscheiden, und das scheint bei höherer Temperatur die wasserhaltige Modification zu sein. Eine Bestimmung der unbeständigeren Form durch Löslichkeitsversuche ist mir in Folge der ausserordentlich grossen Löslichkeit nicht gelungen. Durch Impfen mit einer Spur der wasserhaltigen Säure wird man demnach stets aus einer derartigen Lösung wiederum wasserhaltige Citronensäure gewinnen, wie es Buchner und Witter beobachtet haben. Warum krystallisirt nun aber die wasserfreie Form meistens wieder wasserfrei aus ihren Lösungen aus? Ich führe dies auf die Schwierigkeit zurück, beim Eindampfen dieser Lösung die Bildung jeder Spur dieser Form am Rande durch Ueberhitzung etc. zu vermeiden, sodass wir also eine unbeabsichtigte Impfung vor sich gehen sehen. Dadurch wird dann also aus der Lösung nur wasserfreie Säure auskrystallisiren, die nach dem Ausgeführten bei höherer Temperatur die stabilere Form zu sein scheint. Die Frage, ob zwischen wasserhaltiger und wasserfreier Citronensäure ein Umwandelungspunkt existirt, scheint noch einer Untersuchung zu bedürfen.

599. M. Haase und A. Stutzer: Beiträge zur Kenntniss der Behenolsäure.

(Eingegangen am 21. October 1903.)

Nach den Forschungen von Baruch²⁾ hat die Behenolsäure folgende Constitution: $C_8H_{17}.C:C.[CH_2]_{11}.COOH$. Hergestellt wurde sie von Haase³⁾ nach dem Verfahren von Otto⁴⁾ durch Einwirkung von Brom auf Erucasäure und Kochen der hierdurch gebildeten Dibrombehensäure mit Alkohol, in welchem reichliche Mengen Kali aufgelöst waren. Das Kaliumsalz wurde dann durch Salzsäure zer-

¹⁾ Walden, Zeitschr. für phys. Chem. 10, 568.

²⁾ Diese Berichte 26, 1807 [1893]; 27, 172 [1894].

³⁾ Dissertation, Königsberg 1903. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 135, 227.

setzt. Zur näheren Charakterisirung der Behenolsäure stellte Haase verschiedene Derivate her, in denen das Hydroxyl in der Carboxylgruppe durch Radicale ersetzt war.

Es wurde das Säurechlorid der Behenolsäure, $C_{22}H_{39}OCl$, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf in Chloroform gelöste Behenolsäure gewonnen. Diese Verbindung bildet Nadeln vom Schmp. 29—30°; sie ist leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroin, Petroläther, beim Lösen zersetzt sie sich aber theilweise. Das Säurechlorid lässt sich im Vacuum nicht unzersetzt destilliren. Für die Darstellung der meisten Derivate konnte das rohe Chlorid verwendet werden.

Der Aethylester, $C_{24}H_{44}O_2$, wurde durch Einwirkung von Aethylalkohol auf das Säurechlorid hergestellt; weisse, kleine Nadeln vom Schmp. 15—16°.

Der Phenylester, $C_{28}H_{44}O_2$, bildet weisse, glänzende, sich fettig anfühlende Schüppchen vom Schmp. 43°.

Das Behenolsäureanilid, $C_{28}H_{45}ON$, wurde in Form monokliner Prismen erhalten, die sich kugelartig vereinigen und den Schmp. 72° haben. Das Anilid ist in absolutem Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester, Aether leicht löslich, schwerer in 95-procentigem Alkohol, in Ligroin, Petroläther, unlöslich in Wasser. Das Behenolsäureacetanilid, $C_{30}H_{47}O_2N$, wurde gewonnen, indem das Anilid mit Acetylchlorid 3 Stdn. in einem auf 175° erwärmten Oelbade erhitzt wurde. Um die Reactionsmasse vor Feuchtigkeit zu schützen, versah man das obere Ende des Rückflusskühlers mit einem Chlorcalciumrohr. Schliesslich wurde der Ueberschuss von Acetylchlorid im Kohlensäurestrom abdestillirt und das Behenolsäureacetanilid aus Essigester umkrystallisirt. Es bildet kleine, weisse Nadeln vom Schmp. 45°, die in Alkohol, Chloroform, Ligroin und Petroläther leicht löslich sind.

Das Behenolsäureamid, $C_{22}H_{41}ON$, wurde aus dem rohen Säurechlorid hergestellt, das tropfenweise in eine concentrirte, wässrige Ammoniaklösung, die in einer Kältemischung stand, eingebracht wurde.

Das Behenolsäureamid bildet glänzende, sich fettig anfühlende Schuppen vom Schmp. 90°, welche die Eigenschaft der Behenolsäure, beim Reiben elektrisch zu werden¹⁾, ebenfalls zeigen. Das Amid ist leicht löslich in Chloroform, schwerer in Aether, Alkohol, Benzol, Essigester, Ligroin, und sehr schwer löslich in Petroläther.

In dem bisher dem Hrn. Geheimrath Lossen unterstellt gewesenen chemischen Laboratorium wurde in den letzten Jahren eine

¹⁾ Haussknecht, Ann. d. Chem. 143, 42.

Reihe von Arbeiten ausgeführt, bei denen man Chlor- und Bromwasser auf die Natriumsalze ungesättigter Säuren einwirken liess; es fand hierbei eine Addition der Elemente der unterchlorigen und unterbromigen Säure statt. Da die gleiche Behandlung einer Säure mit dreifacher Bindung bisher noch nicht versucht war, benutzte Haase die Behenolsäure zur Ausführung eines solchen Versuches. Derselbe hoffte, durch die Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Chlor oder Brom auf das Natriumsalz der Behenolsäure zu einer Chlor- (oder Brom-)Oxyerucasäure zu gelangen und durch 4 Mol.-Gew. Chlor (oder Brom) eine gesättigte Dichlordioxybehensäure, bezw. die entsprechende Bromverbindung zu erhalten.

Vielfache Versuche ergaben, dass theilweise eine Umsetzung in diesem Sinne eintritt; jedoch verläuft die Umsetzung keineswegs glatt: es findet durch secundäre Reactionen sogleich eine weitere Zersetzung statt.

Das von Holt¹⁾ bereits früher angegebene Verfahren zur Anlagerung von Bromwasserstoff an die Behenolsäure änderte Haase dahin ab, dass er die Behenolsäure in ätherischer Lösung mit Bromwasserstoff unter Kühlung und dann unter gelindem Erwärmen sättigte. Hierdurch erzielte er ein völlig reines Product, auch war die Ausbeute eine sehr gute. Eine Anlagerung von Chlorwasserstoff gelang dagegen nicht.

Mit der erhaltenen Monobrombrassidinsäure, $C_{22}H_{41}BrO_2$, sind noch einige weitere Versuche gemacht worden. Sie bildet eine körnige, gelblichweisse Krystallmasse vom Schmp. 35° ; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol u. dergl. Durch Einwirkung von metallischem Natrium geht sie in Brassidinsäure, $C_{22}H_{40}O_2$, vom Schmp. 59° über.

Auf die Monobrombrassidinsäure liess Haase Bromwasser einwirken — ein Versuch, der bei monohalogen-substituirten Fettsäuren mit doppelter Bindung zweier Kohlenstoffatome bisher noch nicht gemacht war. Die Umsetzung wurde durch die Einwirkung von Sonnenlicht wesentlich beschleunigt. Es resultirte ein farbloses Oel, welches zu einer körnigen Krystallmasse vom Schmp. $46-47^{\circ}$ erstarrte und in den üblichen Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser, leicht löslich war. Die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung $C_{22}H_{42}Br_2O_3$; es lag mithin Dibromoxybehensäure vor.

Auf die Dibromoxybehensäure liess Haase sodann Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung einwirken. Theils wurden auf 1 Mol. Säure 2 Mol. Alkali verwendet, theils wurde das Letztere im Ueberschuss gebraucht. In beiden Fällen wurde dasselbe Product erzielt:

¹⁾ Diese Berichte 25, 962 [1892].

kleine, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 44° , leicht löslich in Aether, Alkohol, Petroläther, Chloroform, Ligroin, unlöslich in Wasser. Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_{22}H_{41}BrO_3$, bei deren weiterer Prüfung die Substanz sich als eine bisher noch nicht bekannte gebromte Glycidsäure erwies.

Von Salzen dieser Glycidsäure wurden das Natrium- und das Kupfer-Salz hergestellt. Das Erstere bildete ein weisses Pulver, leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether löslich. Das Kupfersalz ist blaugrün, sehr leicht in Aether löslich, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Durch Einwirkung von Bromwasserstoff gelangte Haase zur Dibromoxybehensäure; eine Anlagerung von Chlorwasserstoff gelang auch in diesem Falle nicht.

Durch Wasser, und zwar sowohl in alkalischer, wie auch in saurer Lösung erhielt Haase ganz glatt aus der Bromglycidsäure die Brom-dioxy-behensäure von der Formel $C_{32}H_{43}BrO_4$; glänzende, weisse Schüppchen vom Schmp. 71° , unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Von dieser Säure wurden die Natrium- und die Baryum-Verbindung hergestellt.

Agricultur-chemisches Laboratorium d. Universität Königsberg.

600. D. Warmbrunn und A. Stutzer: Zur Kenntniss der Chlor- und Brom-Oxy-behensäuren und ihrer Umsetzungsproducte.

(Eingegangen am 21. October 1903.)

Von Holt wurde nachgewiesen, dass die Dihalogenadditionsproducte der Eruca- und Brassidin-Säure durch die Einwirkung von alcoholischem Kali in ungesättigte Monohalogenderivate in der Weise umgewandelt werden, dass aus dem Dibromadditionsproducte der Brassidinsäure eine Monobromerucasäure und aus dem Additionsproducte der Erucasäure eine Monobrombrassidinsäure entsteht¹⁾. Nach der Fortnahme des Broms gelang es, die Erucasäure in Brassidinsäure und umgekehrt die Letztere in Erucasäure zu verwandeln.

Aehnliche Resultate erhielt Albitzky²⁾, welcher die Additionsproducte der unterchlorigen Säure zu Eruca- und Brassidin-Säure verfolgte.

¹⁾ Diese Berichte 24, 4120 [1891].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 61, 65.