

kleine, seidenglänzende Nadeln vom Schmp.  $44^{\circ}$ , 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.  $71^{\circ}$ , 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 entsteht<sup>1)</sup>. Nach der Fortnahme des Broms gelang es, die Erucasäure in Brassidinsäure und umgekehrt die Letztere in Erucasäure zu verwandeln.

Aehnliche Resultate erhielt Albitzky<sup>2)</sup>, welcher die Additionsproducte der unterchlorigen Säure zu Eruca- und Brassidin-Säure verfolgte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 4120 [1891].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 61, 65.

Von Albitzky wurden indess keine reinen Producte erhalten, auch war die Ausbeute eine schlechte; D. Warmbrunn<sup>1)</sup> suchte deshalb auf einem anderen Wege zur völlig reinen Chlor-oxy-behensäure zu gelangen und die noch nicht bekannte Brom-oxy-behensäure herzustellen. Dieser Weg bestand darin, dass er auf ein Mol.-Gew. des Natriumsalzes der Eruca- bzw. der Brassidin-Säure zwei Mol.-Gew. Chlor, bzw. Brom einwirken liess, wobei, unter Austritt von Chlor- bzw. Brom-Natrium, die Chlor- und Brom-Oxybehensäure sich bildete. Die Ausbeute war eine gute, und die Verbindungen erwiesen sich als rein. Die Elementaranalyse der Chlor-oxy-behensäuren ergab Folgendes:

$C_{72}H_{43}O_3Cl$	Ber. C 67.60, H 11.01, Cl 9.09.
Gef. (aus Erucasäure)	» 67.21, » 11.19, » 9.03.
» (aus Brassidinsäure)	» 67.68, » 10.97, » 9.07.

Die Untersuchung der Bromverbindungen ergab Folgendes:

$C_{22}H_{43}O_3Br$	Ber. C 60.69, H 9.88, Br 18.38.
Gef. (aus Erucasäure)	» 60.31, » 9.91, » 18.29.
» (aus Brassidinsäure)	» 60.65, » 9.94, » 18.35.

Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Brom- bzw. Chlor-Oxy-behensäure auf 2 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in alkoholischer und auch in wässriger Lösung entstand eine Glycidssäure,  $C_{22}H_{42}O_3$ , vom Schmp.  $64^{\circ}$ , unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

Beim Erwärmen von Chlor-oxy-behensäure mit Kaliumhydroxyd im Ueberschuss (im zugeschmolzenen Rohr auf  $170^{\circ}$ ) resultirte eine Dioxy-behensäure vom Schmp.  $99^{\circ}$ . Das Ausgangsmaterial war Erucasäure. In den Eigenschaften stimmte die Dioxysäure vollständig mit derjenigen Verbindung überein, welche Albitzky aus der Brassidinsäure erhalten hatte.

Die gleichen Versuche sind sodann mit der Brassidinsäure als Ausgangsmaterial wiederholt worden. Hierbei wurde eine Glycidssäure vom Schmp.  $71^{\circ}$  und nach der Behandlung mit Alkali im Ueberschuss bei  $170^{\circ}$  eine Dioxybehensäure vom Schmp.  $133^{\circ}$  erhalten. Die letztere Säure ist dieselbe, welche bei der directen Oxydation von Erucasäure sich bildet.

Ueber die Glycidssäuren theile ich noch Folgendes mit: Glycidssäure vom Schmp.  $64^{\circ}$ . Aus Aether umkrystallisirt, bildet die Säure ein feines, weisses Pulver; sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Petroläther, Essigester, Benzol, unlöslich in Wasser. Das Natriumsalz ist amorph, weiss, in heissem Wasser und in heissem

<sup>1)</sup> Siehe dessen Dissertation, Königsberg 1903.

Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether. Das Kaliumsalz hatte die gleichen Eigenschaften. Das Kupfersalz ist ein grünliches Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol und in kaltem Aether.

Die Glycidsäure geht durch Anlagerung von Wasser in alkalischer Lösung in die Dioxybehensäure vom Schmp.  $99^{\circ}$  über. Mit Bromwasserstoff wurde Brom-oxy-behensäure, mit Chlorwasserstoff die entsprechende Chlorverbindung gebildet. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bei  $140^{\circ}$  auf das Natriumsalz der Glycidsäure wurde nach dem Lösen des Reactionsproductes in Eisessig und Fällen mittels Aethers eine Amidooxybehensäure,  $C_{22}H_{45}O_3N$ , erzielt, welche ein weisses, amorphes Pulver vom Schmp.  $86^{\circ}$  bildete; schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Aether, Petroläther, Ligroïn, Benzol.

Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid wurde eine Diacetylverbindung hergestellt, welche kleine, krystallinische Nadeln bildete vom Schmp.  $63^{\circ}$ . Die Verbindung ist, im Gegensatz zu der Dioxybehensäure, leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigester, Petroläther, Ligroïn. Die Elementaranalyse ergab die Formel  $C_{26}H_{48}O_4$ ; die Verbindung ist dementsprechend als das Anhydrid der Diacetyldioxybehensäure aufzufassen.

Ueber die Glycidsäure vom Schmp.  $71^{\circ}$  sei Folgendes bemerkt: Die Säure bildet, aus Alkohol krystallisirt, feine Krystallwarzen; sie ist in Aether sehr leicht löslich. Die Natrium- und Kalium-Salze sind weiss, amorph, unlöslich in Aether, leicht löslich in heissem Wasser und in heissem Alkohol.

Beim Erhitzen mit überschüssiger, verdünnter Kalilauge auf  $170^{\circ}$  wurde eine Dioxybehensäure vom Schmp.  $133^{\circ}$  erhalten, also der Erucaeihe entsprechend. Die Additionen mit Chlor- und Bromwasserstoff verliefen glatt.

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Königsberg.