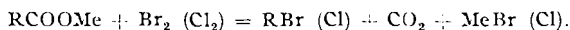


38. H. Hunsdiecker und Cl. Hunsdiecker: Über den Abbau der Salze aliphatischer Säuren durch Brom.

[Aus d. Privatlaborat. der Verfasser, Köln-Braunsfeld.]
(Eingegangen am 10. Februar 1942.)

Vor kurzem teilten in dieser Zeitschrift¹⁾ A. Lüttringhaus und D. Schade die Erfahrungen mit, die sie mit dem von uns gefundenen Verfahren der franz. Patentschrift 803941²⁾ machten. Es handelt sich bei diesem um die Gewinnung von Abbauprodukten bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf Salze von Fettsäuren, wobei die Reaktion im einfachsten Falle wie folgt verläuft:



Fettsäuren werden demnach zu den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkylhalogeniden abgebaut. Wir fanden diese Reaktion im Jahre 1935³⁾.

Im folgenden teilen wir unsere Erfahrungen über die vielseitige Verwendbarkeit des „Salzabbaus“ mit.

Die Einwirkung von Halogen auf organische Silbersalze ist bereits mehrfach untersucht worden. Von der älteren Literatur soll insbesondere auf die Angaben von Borodine⁴⁾ verwiesen werden. Er erhielt bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf Silberbutyrat und -isovalerianat merkwürdigerweise die entsprechenden α -Halogenfettsäuren. Silberacetat lieferte dagegen Kohlensäure und ein „bromhaltiges Gas“, vermutlich Methylbromid. Der experimentelle Beweis für diese Vermutung fehlt jedoch. Später hat dann A. Simonini⁵⁾ aus fettsauren Silbersalzen und Jod eine jodhaltige komplexe Silberverbindung herstellen können, die beim Erhitzen neben Silberjodid und Kohlendioxyd den Ester der Säure mit dem um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkohol liefert. Auch H. Wieland und F. G. Fischer⁶⁾ haben sich eingehend mit der Reaktion von Simonini befaßt und unter anderem eine präparative Auswertung angestrebt. In diesem Zusammenhang müssen ebenfalls die interessanten Veröffentlichungen von C. Prévost⁷⁾ genannt werden, der die komplexen Verbindungen von Simonini auf Stoffe mit Doppelbindungen einwirken ließ, wobei Glykolester entstanden. So konnte Prévost aus Stilben das Hydrobenzoinidibenzoat herstellen; bei der Einwirkung von Brom auf Silbersalz erhielt er dagegen ein Produkt, das sich an Stilben unter Bildung des entsprechenden Brombenzoats anlagerte. Eine ganz ähnliche Beobachtung machten W. Bockemüller und F. W. Hoffmann⁸⁾. Sie erhielten aus fettsauren Silbersalzen und Brom in der Kälte Fettsäure-hypobromide, die als „Mischhalogenide“ bezeichnet werden können, einem Vorschlag von L. Birkenbach und Mitarbeitern⁹⁾ folgend, die ihrerseits die Einwirkung derartiger Mischhalogenide auf Benzol usw. untersuchten. Die Fettsäure-hypobromide verhalten sich danach wie die Halogenide. Sie lagern sich an Doppelbindungen an, substituieren Benzol und machen aus Jodidlösungen Jod frei. W. Bockemüller und F. W. Hoffmann haben ihrerseits ohne Kenntnis

¹⁾ B. **44**, 1565 [1941].

²⁾ C. Hunsdiecker, H. Hunsdiecker u. E. Vogt, C. **1937** I, 2258.

³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 695062 vom 8. 4. 1935 (vergl. C. **1937** I, 2258) und weitere Anmeldungen.

⁴⁾ A. **119**, 123 [1861].

⁵⁾ Mor atsl. Chem. **14**, 83 [1893].

⁶⁾ A. **446**, 49 [1925].

⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **196**, 1129 [1933]; C. Prévost u. R. Lutz, Compt. rend. Acad. Sciences **198**, 2264 [1934].

⁸⁾ A. **519**, 165 [1935].

⁹⁾ B. **65**, 1339 [1932].

unserer Arbeit den Zerfall der Fettsäure-hypobromide in Kohlendioxyd und Alkylhalogenid festgestellt.

Inzwischen hat sich der Silbersalzabbau mehrfach für präparative Zwecke als nützlich erwiesen, worauf bereits von A. Lüttringhaus und D. Schade hingewiesen wurde. Wir erwähnen noch die kürzlich erschienene Arbeit von V. Prelog und R. Seiwert¹⁰⁾, die aus adamantan-dicarbon-säurem Silber das Adamantan-dibromid und hieraus das Adamantan herstellten. Wir selbst haben die durch „Salzabbau“ der Dicarbon-säuremonoester-Salze gewonnenen ω -Halogen-fettsäuren bei der Synthese wichtiger Naturstoffe verwandt, zum Beispiel bei der Herstellung hochgliedriger Lactonringe¹¹⁾ und Ringketone.

Den Abbau der fettsäuren Salze mittels Broms haben wir nach verschiedenen Richtungen ausgewertet. Die Herstellung von Alkylbromiden ist bereits in unserem franz. Patent 803941 und dann auch von A. Lüttringhaus und D. Schade¹⁾ ausführlich beschrieben worden. Wir fanden ferner, daß außer Silbersalzen auch andere Salze mit Brom (und Chlor) in ähnlicher Weise reagieren, so zum Beispiel die Mercur-, Mercuri- und Kaliumsalze. Außer den Mono- und Dicarbon-säuren reagieren auch zahlreiche ihrer Substitutionsprodukte in normaler Weise unter Bildung bromierter Verbindungen, so insbesondere die Monoester der Dicarbon-säuren. Man erhält hierbei die entsprechenden bromierten Ester, unter denen wiederum die Ester der oft schwer zugänglichen ω -Brom-fettsäuren¹²⁾ hervorzuheben sind.

Die Salze gesättigter isocyclischer Carbonsäuren liefern mit Brom cyclische Alkylbromide¹³⁾. Zum Abbau aromatischer Carbonsäuren ist der „Salzabbau“ ebenfalls geeignet¹⁴⁾.

Die interessanten Reaktionen der α -Oxy- bzw. α -Amino-fettsäuresalze mit Brom bleiben einer späteren Mitteilung vorbehalten.

Der „Salzabbau“ der Silbersalze der gesättigten Fettsäuren wie der Monoester vom Typus des Adipinsäuremonoesters verläuft zu etwa 65–80% unter Bildung der gewünschten bromierten Produkte. Nebenher reagiert ein kleiner Teil des Bromids mit noch unverändertem Silbersalz unter Esterbildung. Außerdem ist die Substitution einzelner Wasserstoffatome durch Brom oder Mischhalogenid nicht zu vermeiden, womit auch das stets beobachtete Auftreten von 8–15% freier Säure in den Reaktionsprodukten erklärt ist.

Bei den dicarbon-säuren Silbersalzen wird man sich meist mit einer Ausbeute von 40–65% an Dibromid begnügen müssen. Aus den Destillationsrückständen des Dibromids kann man jedoch durch Aufschluß mit Eisessig-Bromwasserstoff noch bis zu 10% an Dibromid gewinnen. Außerdem kann man häufig die Bromidausbeute dadurch etwas vergrößern, daß man in Gegenwart überschüssigen Broms arbeitet, also das Salz in eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff einträgt und nicht umgekehrt. Auf diese Weise bleibt die Esterbildung verhältnismäßig gering. Beim

¹⁰⁾ B. 74, 1769 [1941].

¹¹⁾ H. Hunsdiecker, H. Erlbach u. E. Vogt, Franz. Pat. 839188 (C. 1939 II, 2481).

¹²⁾ P. Chuit u. J. Hausser, Helv. chim. Acta 12, 463 [1929].

¹³⁾ Dtsch. Reichs-Pat.-Anmeld. H. 153873.

¹⁴⁾ W. Bockemüller u. F. W. Hoffmann, A. 519, 189 [1935].

adipinsäuren Silber tritt z. B. die Lactonbildung gegenüber einer Dibromidbildung zurück.

Der Ersatz der Silbersalze durch Quecksilbersalze gibt meist ähnlich gute Ausbeuten. Zu beachten ist jedoch, daß die Quecksilberhalogenide in organischen Verbindungen etwas löslich sind. Derartige Lösungen zersetzen sich bei höheren Temperaturen während der Destillation, wodurch die Ausbeute leidet. Bemerkenswert ist hier auch die starke Reaktionsbeschleunigung durch Licht, die beim „Abbau“ der Mercurisalze besonders auffallend ist, worauf schon W. Bockemüller und F. W. Hoffmann⁸⁾ aufmerksam machten. Die Reaktion wird in diesem Falle zweckmäßig in Schwefelkohlenstoff-Lösung durchgeführt, wohingegen sich bei den meisten anderen Salzen Tetrachlorkohlenstoff besser bewährt hat.

Die Herstellung der Silber- und Quecksilbersalze ist oft zeitraubend. Bei Säuren mit kleinem Molekulargewicht — also etwa bis zur Caprylsäure —, ferner bei den meisten Dicarbonsäuren und beim Arbeiten mit kleinen Mengen ist die übliche doppelte Umsetzung in wäßrig-alkoholischer Lösung das empfehlenswerteste Verfahren. Größere Mengen, insbesondere höher molekulare Säuren werden dagegen am besten geschmolzen und mit frisch gefälltem, in Wasser aufgeschlämmtem Silberoxyd (oder trockenem Quecksilberoxyd) in der Hitze in die Salze übergeführt. Man erhält weiße bis bräunliche Silbersalze von körniger Beschaffenheit. Die Zeit- und Alkoholerparnis ist in diesem Falle sehr beträchtlich, da gerade die Silbersalze hochmolekularer Säuren bei der Umsetzung der Alkalisalze mit Silbernitrat sehr voluminös und schlecht filtrierbar ausfallen. Zudem sind die Ausbeuten an Silbersalz annähernd quantitativ, was bei dem Verfahren der doppelten Umsetzung nicht immer der Fall ist. Die fertigen Salze trocknet man 1—3 Tage bei 100—110° (nicht höher!) im Trockenschrank, unbeschadet einer leichten Verfärbung.

Kaliumsalze reagieren verhältnismäßig langsam mit Brom, so daß längeres Kochen mit Bromlösungen erforderlich ist. Infolgedessen lassen sich unerwünschte Nebenreaktionen — Esterbildung und Substitution — kaum vermeiden, so daß die Ausbeute an Bromid nach bisher vorliegenden Ergebnissen 40—50% nicht überschreitet.

Der „Salzabbau“ durch Chlor verläuft qualitativ ganz ähnlich wie der durch Brom.

Für uns war insbesondere der Abbau der Halbestersilbersalze von Interesse, da die hierbei gewonnenen Bromfettsäureester das Ausgangsmaterial für die Synthese von Moschusriechstoffen und zur Bearbeitung praktisch und theoretisch wichtiger Ringschlußreaktionen lieferten, worüber bei anderer Gelegenheit berichtet werden soll. Auf die Beziehungen der ω -Brom-fettsäuren zu den in Zusammenhang mit Kunstfasern interessierenden ω -Amino- und ω -Oxy-fettsäuren soll nur verwiesen werden.

38. Die folgenden Tafeln geben einen Überblick über die Eigenschaften und Analysenergebnisse der von uns durch „Salzabbau“ gewonnenen ω -Bromfettsäureester bzw. der hieraus hergestellten ω -Brom-fettsäuren und der durch Umsetzung mit Natriumjodid in Aceton hieraus leicht darstellbaren ω -Jod-fettsäuren. Bemerkenswert ist, daß die Schmelzpunkte der ω -Jod-fettsäuren und ω -Brom-fettsäureester mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen (bezogen auf die Säure) höher liegen als die mit gerader Anzahl. Bei den unsubstituierten normalen Fettsäuren und ihren Methylestern ist es bekanntlich umgekehrt. Die Schmelzpunkte der ω -Brom-fettsäuren lassen eine Regelmäßigkeit nicht erkennen.

Es scheint demnach, daß bei den normalen Fettsäuren der Ersatz eines ω -Wasserstoffatoms durch Jod sich für den Schmelzpunkt ähnlich auswirkt wie die Einführung einer zweiten Carboxylgruppe an gleicher Stelle. Möglicherweise sind hierfür räumliche Verhältnisse maßgebend. Das Atomvolumen des Jods ist nach der Kopp'schen Regel mit 37.5 ccm, das einer Carboxylgruppe mit 36.5 ccm einzusetzen; beide sind also annähernd gleich.

Tafel 1.
 ω -Brom-fettsäure-methylester

Ester	Schmp.	Sdp.	Ausb. in %	Analyse			
				Ein- waage in g	AgBr in g	Br gef. %	Br ber. %
5-Brom-pentansäure-methylester . .	—	101°/14 mm	68.5	0.1170	0.1123	40.85	40.98
7-Brom-heptansäure-methylester . .	—	112°/ 5 mm	69.8	0.1512	0.1281	36.05	35.83
8-Brom-octansäure-methylester . . .	—	124°/ 6 mm	69.7	0.0955	0.0748	33.33	33.71
9-Brom-nonansäure-methylester . . .	—	131°/ 2 mm	75.0	0.1113	0.0838	32.04	31.83
10-Brom-decansäure-methylester . . .	—	165°/12 mm	71.0	0.1247	0.0895	30.54	30.15
11-Brom-undecansäure-methylester .	17°	176°/14 mm	—*)	0.1889	0.1274	28.70	28.63
12-Brom-dodecansäure-methylester .	7°	130°/0.5 mm	78.4	0.1956	0.1258	27.37	27.26
13-Brom-tridecansäure-methylester .	30°	168°/ 2 mm	71.0	0.0986	0.0620	26.76	26.02
14-Brom-tetradecansäure-methylester	22°	164°/0.8 mm	73.2	0.2432	0.1399	24.48	24.89
15-Brom-pentadecansäure-methylester	40°	186°/ 2 mm	70.5	0.0906	0.0510	23.96	23.84
16-Brom-hexadecansäure-methylester	31°	210°/ 4 mm	70.1	0.0958	0.0529	23.50	22.89
17-Brom-heptadecansäure-methylester	48.5°	212°/2.5 mm	75.2	0.0874	0.0454	22.11	22.00

*) Präparat aus Undecylensäure.

Tafel 2.
 ω -Brom-fettsäuren.

Säure	Schmp.	Analyse							
		Äquiv.-Gew.-Best.				Brom-Best.			
		Ein- waage in g	0.1-n. NaOH in ccm	Äquiv.-Gew.		Ein- waage in g	AgBr in g	Br gef. %	Br ber. %
5-Brom-pentansäure . .	39°	0.2360	13.00	181	181	0.1601	0.1652	42.91	44.15
7-Brom-heptansäure . .	30°	0.3638	17.38	209	209	0.0905	0.0826	38.84	
8-Brom-octansäure . . .	37°	0.4303	19.17	224.5	223	0.1905	0.1609	35.94	
9-Brom-nonansäure . . .	34°	0.3222	13.65	236	237	0.1808	0.1428	33.61	
10-Brom-decansäure . . .	43°	0.2714	10.80	251	251	0.1297	0.0973	31.95	32.4
11-Brom-undecansäure .	50°	0.4055	15.33	264	265	0.1959	0.1391	30.22	30.15
12-Brom-dodecansäure .	53°	0.3391	12.21	278	279	0.1316	0.0886	28.65	28.63
13-Brom-tridecansäure .	58°	0.5698	19.30	295	293	0.2941	0.1888	27.32	27.26
14-Brom-tetradecansäure	63°	0.2510	8.20	306	307	0.1148	0.0706	26.17	26.02
15-Brom-pentadecansäure	66°	0.1807	5.64	320	321	0.1315	0.0772	24.98	24.89
16-Brom-hexadecansäure	71°	0.1946	5.88	331	335	0.1276	0.0726	24.21	23.84
17-Brom-heptadecansäure	74°	0.2482	7.14	348	349	0.1394	0.0751	22.93	22.89

Tafel 3.

ω -Jod-fettsäuren.

Säure	Schmp.	Analyse							
		Äquiv.-Gew.-Best.				Jod-Best.			
		Ein- waage in g	0.1-n. NaOH in ccm	Äquiv.-Gew. gef.	ber.	Ein- waage in g	AgJ in g	J gef. %	J ber. %
5-Jod-pentansäure	56°	0.2125	9.29	229	228	0.1851	0.1921	56.10	55.67
7-Jod-heptansäure	48°	0.1705	6.65	256.5	256	0.0978	0.0909	50.24	49.58
8-Jod-octansäure	43.5°	0.5208	19.50	267	270	0.2136	0.1857	46.99	47.00
9-Jod-nonansäure	56°	0.3805	13.30	286	284	0.2139	0.1763	44.55	44.68
10-Jod-decansäure	53°	0.3322	11.11	299	298	0.0846	0.0670	42.81	42.56
1-Jod-undecansäure	66°	0.3834	12.39	310	312	0.1569	0.1182	40.72	40.67
2-Jod-dodecansäure	62.5°	0.2114	6.50	325	326	0.1253	0.0895	38.61	38.92
3-Jod-tridecansäure	71°	0.2756	8.10	340	340	0.1169	0.0806	37.27	37.31
4-Jod-tetradecansäure . . .	71°	0.2080	5.90	353	354	0.1147	0.0766	36.10	35.84
5-Jod-pentadecansäure . . .	77°	0.2984	8.09	369	368	0.2434	0.1535	34.09	34.48
6-Jod-hexadecansäure . . .	75.5°	0.0452	1.17	386	382	0.0920	0.0564	33.14	33.21
7-Jod-heptadecansäure . . .	82°	0.1878	4.77	394	396	0.0930	0.0552	32.08	32.04

Beschreibung der Versuche.

1-Brom-heptan aus Mercuricaprylat.

102.5 g Mercuricaprylat wurden in einem Zweihalsschliffkolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler unter Zusatz von 100 ccm Schwefelkohlenstoff (über P₂O₅ getrocknet) allmählich mit 22 ccm trockenem Brom versetzt. Die CO₂-Entwicklung erfolgte sehr glatt und gleichmäßig. Gegen Ende erwärmte man noch kurze Zeit auf dem Wasserbad. Nach dem Abfiltrieren des Mercuribromids und gutem Auswaschen wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Man erhielt zwei Fraktionen mit folgenden Siedepunkten:

Sdp.₁₈ 74°, 55.7 g *n*-Heptylbromid (75.5% d. Th.).

Sdp.₁₈ 133—137°, 6.1 g Caprylsäure (10% des Ausgangsmaterials).

0.0966 g Sbst. (Heptylbromid): 0.1014 g AgBr.

C₇H₁₅Br. Ber. Br 44.64. Gef. Br 44.67.

0.1320 g Sbst. (Caprylsäure): 9.14 ccm 0.1-n. NaOH.

C₈H₁₆O₂. Ber. Äquiv.-Gew. 144.1. Gef. Äquiv.-Gew. 144.5.

Es konnten also 85.5% an Reaktionsprodukten gefaßt werden. Das Quecksilber wurde als reines Bromid fast quantitativ wiedergewonnen; es ist nach Überführung in das Oxyd für weitere Umsetzungen verwendbar.

Für die Herstellung hochmolekularer Bromverbindungen ist das Quecksilber-Verfahren nicht empfehlenswert. Hier ist wie auch bei Verwendung wervollerer Ausgangsmaterialien der „Abbau“ der Silbersalze vorzuziehen.

1-Brom-heptan aus Kaliumcaprylat.

Zu einer siedenden Aufschlammung von 34.3 g Kaliumcaprylat in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff gab man innerhalb von 10 Stdn. insgesamt

9.5 ccm Brom unter Verwendung eines Zweihalschliffkolbens mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr. Die CO_2 -Abspaltung erfolgte nur langsam und war auch nach der angegebenen Zeit nicht völlig beendet. Nach dem Abfiltrieren der Kaliumsalze — etwas Kaliumcaprylat war unverändert geblieben — und Abdestillieren des Lösungsmittels konnten 15 g *n*-Heptylbromid (44.5%), 5 g Caprylsäure (18.4%) und 2.5 g Caprylsäureheptylester (11%, Sdp_{14} 160°) isoliert werden.

0.0856 g Sbst. (Heptylbromid): 0.0881 g AgBr.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br}$. Ber. Br 44.64. Gef. Br 43.8.

0.1171 g Sbst. (Caprylsäure): 8.04 ccm 0.1-*n*. NaOH.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. Äquiv.-Gew. 144.1. Gef. Äquiv.-Gew. 145.7.

0.1814 g Sbst. (Caprylsäure-heptylester): 7.56 ccm 0.1-*n*. NaOH.

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Ber. Mol.-Gew. 242.2. Gef. Mol.-Gew. 240.

ω -Brom-fettsäureester aus den Silbersalzen der Dicarbonsäuremonoester.

Für die Gewinnung der als Ausgangsmaterial dienenden Dicarbonsäuren sind meistens einfache Verfahren bekannt, auf die einzugehen sich erübrigt. Die Säuren mit 11, 15 und 17 Kohlenstoffatomen stellten wir durch Malonestersynthese aus den durch „Salzabbau“ gewonnenen ω -Brom-fettsäureestern mit 9, 13 und 15 Säure-Kohlenstoffatomen her.

Zur Gewinnung der Dicarbonsäuremonoester mit kleinem Mol.-Gew. ist nach unserer Ansicht das in „Organic Syntheses“¹⁵⁾ beschriebene Verfahren das beste. Bei den höheren Dicarbonsäuren, also etwa von C_{12} an aufwärts, ist es jedoch nicht empfehlenswert.

Wir haben Monoester nach zwei Verfahren gewonnen. Von der Adipinsäure aufwärts bis etwa zur Sebacinsäure empfiehlt sich 8-stdg. Kochen mit Methanol und Salzsäure. So wurden z. B. 35 kg Adipinsäure, 10 l Methanol, 3 l Salzsäure (d 1.19) unter gelegentlichem Rühren zum Sieden erhitzt und anschließend einer fraktionierten Destillation unterworfen. Man erhielt 8 kg Adipinsäure-diester und 13.4 kg Monoester neben 12.5 kg Rückstand. Diester und Rückstand sind bei neuen Ansätzen wieder verwendbar, so daß der Substanzverlust sehr gering ist.

Zur Herstellung der höheren Dicarbonsäuremonomethylester werden am besten die entsprechenden Dimethylester in Methanol gelöst und mit einem Äquiv. 1-*n*. methylalkohol. Bariumhydroxyd-Lösung verseift. Hierbei scheidet sich das unlösliche, fast reine Bariumsalz des Monoesters in kristalliner, gut filtrierbarer Form ab und wird damit einer weiteren Verseifung entzogen.

Bei den niedrigen Dicarbonsäureestern ist die „Baryt-Methode“ ebenfalls anwendbar, ergibt jedoch mit fallendem Mol.-Gew. schlechtere Ausbeuten und weniger reine Produkte, vermutlich wegen zunehmender Löslichkeit der Bariumsalze in Methanol. Die Anwesenheit von etwas Dicarbonsäure im Ausgangsmaterial macht sich beim „Salzabbau“ durch Bildung von etwas Dibromid bemerkbar, das wir mehrfach als solches isolieren konnten.

a) 5-Brom-pentansäure-methylester aus dem Silbersalz des Adipinsäuremonomethylesters.

1760 g Adipinsäuremonomethylester-Silbersalz, durch Fällung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat gewonnen, wurden in 2 l Tetrachlorkohlenstoff, der kurz mit wenig P_2O_5 getrocknet und anschließend filtriert

¹⁵⁾ Org. Syntheses **19**, 45 [1930].

worden war, aufgeschlämmt und unter gelegentlichem Kühlen und Schütteln innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. mit 330 ccm trockenem Brom versetzt, und als die Farbe des Broms nicht mehr verschwand, noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Filtrieren und gutem Auswaschen des Silberbromids wurde das Filtrat mit Carbonatlösung geschüttelt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand destilliert.

Sdp.₁₄ 98—103°, Ausb. 882 g (68.5% d. Th.).

Die freie Säure erhielt man aus dem Ester durch 8-stdg. Erwärmen mit der 3—4-fachen Menge 3-proz. Eisessig-Bromwasserstoff-Lösung. Neben etwas unverseiftem Ester konnte die 5-Brom-pentansäure in 90-proz. Ausbeute isoliert werden.

Sdp.₁ 115°, Schmp. 39° (Analysen s. Tafeln!).

b) 17-Brom-heptadecansäure-methylester aus dem Silbersalz des 1.18-Oktadecandisäure-monomethylesters.

600 g 1.18-Oktadecandisäure-dimethylester wurden in 5 l Methanol in der Wärme gelöst und mit 1.75 l 1-n. methylalkohol. Bariumhydroxyd-Lösung bei 45—50° verseift. Nach etwa 24 Stdn. war die Ausscheidung des Monoester-Bariumsalzes beendet, die Lösung also praktisch neutral. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wurde das Bariumsalz noch feucht in heißem Wasser aufgeschlämmt und mit etwas überschüss. Salzsäure gespalten. Der Monoester schied sich als ölige, bald erstarrende Schicht ab und wurde aus der 8-fachen Menge heißen Methanols umkrystallisiert. Glänzende Schuppen vom Schmp. 76°. Ausb. 520 g (90.3% d. Th.).

Silbersalz: Aus 270 g Silbernitrat und 150 g Kaliumhydroxyd, beides in genügend Wasser gelöst, wurde Silberoxyd gefällt und dieses nach gutem Auswaschen noch feucht mit dem geschmolzenen Monoester unter Zusatz von kochendem Wasser sehr gründlich verrührt. Es wurde filtriert, mit heißem Alkohol gewaschen, getrocknet, fein gepulvert und erneut getrocknet. Ausb. 673 g Silbersalz (ber. 680 g).

Nach Zusatz von 750 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde der Abbau in der üblichen Weise mit 81 ccm Brom durchgeführt. Im Filtrat vom Silberbromid schieden sich nach dem Abkühlen auf 0° 58 g Monoester aus. 2.8% Monoester (bezogen auf eine eingedampfte Probe des Filtrats) blieben in Lösung und konnten durch Schütteln mit trockenem Kaliumcarbonat entfernt werden; wäbr. Alkalien geben hier wie in ähnlichen Fällen schwer trennbare Emulsionen. Es wurden schließlich 432 g 17-Brom-heptadecansäure-methylester vom Sdp._{2,5} 212—214° erhalten. Ausb. 75.2% d. Th. aus 520 g Monoester, unter Berücksichtigung der 58 g wieder gewonnenen Ausgangsmaterials 84.6%.

Die durch Verseifen mit Eisessig-Bromwasserstoff gewonnene freie Säure bildet kleine glänzende Blättchen aus Benzin oder Essigester und schmilzt bei 73° (Analysen s. Tafeln!).