

Über die Abspaltung von Cyanwasserstoff aus α -bromsubstituierten Fettsäureamiden unter Bildung von Aldehyd beziehungsweise Keton

von

Dr. Gustav Mossler.

Aus dem chemischen Laboratorium des Allgem. österr. Apothekervereines.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. November 1907.)

Die Abspaltung der Carboxylgruppe von α -Oxysäuren als Ameisensäure durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure ist eine bekannte Reaktion, wobei je nach der Konfiguration ein Keton oder Aldehyd entsteht. Eine andere Bildungsweise von Aldehyden unter Abspaltung von Kohlenstoff stellt der Abbau der Oxime von Aldoheptosen unter Blausäureabspaltung zu Aldopentosen vor. Dabei wird durch Wasseraustritt aus der Oximgruppe intermediär das Nitril gebildet, welches bei der weiteren Behandlung Cyanwasserstoff liefert. Nun ist es möglich, wie die später angeführten Versuche zeigen, aus α -bromsubstituierten Fettsäureamiden durch Einwirkung von Lauge gleichfalls Cyanwasserstoff neben Bromwasserstoff abzuspalten, wobei entsprechend der Konstitution des reagierenden Fettsäureamides ein Aldehyd oder Keton entsteht. Diese Reaktion läßt sich aus der Konstitution eines α -halogensubstituierten Fettsäureamides nicht voraussehen, vielmehr wäre anzunehmen, daß unter dem Einfluß der hydrolysierend wirkenden Lauge Ammoniak abgespalten und die Säure zurückgebildet wird, wobei noch eventuell das Bromatom gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht werden kann.

Für das als Hypnotikum unter dem Namen Neuronal arzneilich verwendete Amid der Diäthylbromessigsäure wird

als Identitätsreaktion¹ die Erscheinung verwendet, daß es durch Kochen mit Lauge Blausäure abspaltet, welche mit der Berlinerblaureaktion nachweisbar ist. Die erzeugende Firma² gibt ferner an, daß dabei Diäthylketon entsteht. Außer Anführung dieser beiden Tatsachen ist in der Literatur über diese jedenfalls merkwürdige Reaktion nichts weiter verzeichnet. Es schien mir interessant, diese Reaktion auch bei anderen α -bromsubstituierten Fettsäureamiden zu versuchen, wobei alle möglichen Verkettungsarten des mit der Säureamidgruppe zusammenhängenden Kohlenstoffkomplexes in Betracht gezogen wurden, um einen näheren Einblick in den Mechanismus der Reaktion zu gewinnen. Gleichzeitig war die Untersuchung beabsichtigt, ob damit eine neue, für Aldehyde und Ketone gleichartige, allgemeine Darstellungsweise gegeben erscheint. Tatsächlich ist die Reaktion bei allen untersuchten α -bromsubstituierten Fettsäureamiden durchführbar, mit Ausnahme des niedersten Gliedes der Reihe, dem Amid der Monobromessigsäure.

Eine kombinierte Einwirkung von Lauge und Brom auf das Amid der α -Bromisobuttersäure war von N. Kishner³ durchgeführt worden. Derselbe erhielt aus der alkalischen Flüssigkeit ein Bromid, das zum größten Teile aus Bromacetol, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}_2$, weniger aus β -Brompropylen bestand. Durch Destillieren der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit wurde dann Aceton erhalten. In diesem Falle wurde das Keton erst nach dem Ansäuern erhalten, während bei den in der Folge beschriebenen Versuchen unter Einwirkung von Lauge allein auf denselben Körper das Aceton direkt aus der alkalischen Flüssigkeit überdestilliert. Ferner erwähnt Kishner nichts über die gleichzeitige Abspaltung von Cyanwasserstoff.

Amid der Monobromessigsäure.

Die Darstellung dieser Substanz, gleichwie der übrigen im folgenden untersuchten α -Bromfettsäureamide, wurde nach

¹ Apoth. Ztg., 1904, p. 873.

² Kalle und Comp., Biebrich a. Rh.

³ Journ. d. russ. chem. Ges., 37 (103—105), durch Zentral-Bl., 1905, 1219.

der sehr bequemen und gute Resultate liefernden Methode von C. A. Bischoff¹ durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf das in Benzol gelöste bromsubstituierte Fettsäurebromid durchgeführt. Der zur Kontrolle bestimmte Schmelzpunkt lag, entsprechend den Literaturangaben, bei 88°. Die Versuche mit diesem Körper erscheinen hier der Systematik wegen an erster Stelle angeführt, wurden aber tatsächlich erst nach gelungenen Versuchen bei anderen α -bromsubstituierten Fettsäureamiden durchgeführt. Trotz der bei diesen Körpern gewonnenen Erfahrungen gelang es in keiner Weise, die Abspaltung von Blausäure durchzuführen, vielmehr wird aller Stickstoff als Ammoniak unter Rückbildung der Carboxylgruppe abgespalten. Die wahrscheinliche Ursache dieser Ausnahmestellung gegenüber den übrigen α -bromsubstituierten Fettsäureamiden soll später angeführt werden.

Acetaldehyd aus dem Amid der α -Brompropionsäure.

Der zur Kontrolle bestimmte Schmelzpunkt des Amides lag richtig bei 123°. Bei einer qualitativen Prüfung durch Kochen mit 10prozentiger Natronlauge wurde neben Verharzung deutlicher Geruch nach Acetaldehyd, aber auch starker Ammoniakgeruch gefunden. Die Flüssigkeit gab durch Versetzen mit einer Ferrosalzlösung, schwaches Erwärmen, Zusatz von Ferrisalz und Ansäuern deutliche Berlinerblaureaktion.

Zunächst wurden quantitative Versuche angestellt, wie weit durch Veränderung der Konzentration der Lauge, beziehungsweise ob durch alkoholische Lauge die Abspaltung von Cyanwasserstoff und damit die Bildung von Aldehyd gesteigert werden kann. Daß die Reaktion nicht allein nach der Gleichung $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CONH}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CHO} + \text{HCN} + \text{HBr}$ verläuft, sondern auch Rückbildung der Carboxylgruppe unter Ammoniakabspaltung erfolgt, beweist das Auftreten von Ammoniak. Wegen der starken Verharzung durch die Lauge kann die gebildete Aldehydmenge nicht bestimmt werden, doch bietet die leicht durchführbare Bestimmung der entstandenen

¹ Berl. Ber., 30, p. 2311.

Blausäure die Möglichkeit, die Größe der Reaktion im Sinne der aufgezeichneten Gleichung zu messen. Die Blausäurebestimmung wurde durch Titration nach Liebig vorgenommen, wobei der gebildete Aldehyd, beziehungsweise der zur Lauge verwendete Alkohol durch Abdampfen entfernt und die wässrige Lösung durch Schütteln mit Kieselgur und Filtrieren von Aldehydharz befreit wurde. Berechnet man die Menge Cyanwasserstoff, welche nach der angeführten Umsetzungsgleichung aus einer bestimmten Menge gebildet würde, wenn die Reaktion nur in diesem Sinne verläuft, und setzt diese mit der tatsächlich gefundenen Menge ins Prozentverhältnis, so gibt diese Zahl direkt die gegenseitige Größe der beiden nebeneinander verlaufenden Umsetzungen an. Es entstanden bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen am Rückflußkühler unter Verwendung von

4prozentiger wässriger KOH aus 0·4086 g: 0·0060 g
HCN = 8·2⁰/₁₀₀ der theoretischen Menge,

40prozentiger wässriger KOH aus 0·8029 g: 0·0195 g
HCN = 13·6⁰/₁₀₀ der theoretischen Menge,

20prozentiger alkoholischer KOH aus 0·4284 g: 0·0308 g
HCN = 40·4⁰/₁₀₀ der theoretischen Menge.

Die Bestimmung der auftretenden Menge Bromwasserstoff ergab im Mittel der drei Bestimmungen 94⁰/₁₀₀ der theoretisch abspaltbaren Menge.

Es wurde dann eine größere Menge α -Brompropionsäureamid der Einwirkung von 40prozentiger wässriger Kalilauge in der Weise unterworfen, daß vom Anfang an ein Wasserdampfstrom durchgeblasen wurde, der den entstehenden Aldehyd vor dem Eintreten stärkerer Verharzung forttrifft. Immerhin trat trotz der Vorsichtsmaßregel starke Verharzung ein. Die theoretisch bessere Ausbeute versprechende Einwirkung von alkoholischer Lauge war wegen der noch stärkeren Verharzung von vornherein auszuschließen. Das Destillat wurde wegen deutlichen Ammoniakgehaltes mit Schwefelsäure angesäuert und nochmals mit Wasserdampf destilliert. Das so gereinigte Destillat besaß deutlichen Geruch nach Acetaldehyd, reduzierte ammoniakalische Silberlösung und gab alle für Aldehyde charakteristische Farbenreaktionen. Wegen der Schwierigkeit, die in einer großen Menge Wassers vorhandene,

relativ geringe Menge Aldehyd als solche zu isolieren, wurde in schwefelsaurer Lösung oxydiert, um durch Analyse des Silbersalzes der entstandenen Säure den Aldehyd zu identifizieren. Mit dem Wasserdampf waren auch harzige Teile übergerissen worden, weshalb die Oxydation so vorsichtig durchgeführt wurde, daß ein Teil des Aldehydes noch unangegriffen blieb, mit der Absicht, den leichter oxydierbaren Aldehyd eher als die harzigen Verunreinigungen anzugreifen. Es wurde dann alkalisch gemacht, im Wasserdampfstrom destilliert, bis das Destillat geruchlos war, neuerdings mit Schwefelsäure angesäuert und die freie Säure übergetrieben. Durch Kochen mit Silberoxyd wurde das Salz hergestellt, welches im vakuumtrockenen Zustande auf den Silbergehalt untersucht wurde und für Silberacetat stimmende Zahlen ergab.

0·2923 g gaben 0·1899 g Silber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{CH}_3 \text{COOAg}$	Gefunden
Ag	64·66	64·96

Damit ist die Entstehung des der Essigsäure entsprechenden Acetaldehydes aus dem Amid der α -Brompropionsäure neben Cyanwasserstoff unter Abspaltung von Bromwasserstoff erwiesen.

Propionaldehyd aus dem Amid der α -Bromnormalbuttersäure.

Der Schmelzpunkt des hergestellten Amides wurde nach den Literaturangaben mit 112° gefunden. Bei der qualitativen Vorprüfung durch Kochen mit Lauge konnte deutlich die Abspaltung von Cyanwasserstoff durch die Berlinerblaureaktion nachgewiesen werden. Bei Bestimmung der Umsetzungsgröße im Sinne der Gleichung $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CONH}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO} + \text{HCN} + \text{HBr}$, analog dem früher geschilderten Vorgange, wurden erhalten bei Verwendung von

40prozentiger wässriger KOH aus 0·8279 g: 0·0356 g
HCN = 26·4% der theoretischen Menge,

20prozentiger alkoholischer KOH aus 0·5245 g: 0·0513 g
HCN = 60·1% der theoretischen Menge.

Dabei wurde nur geringe Verharzung bemerkt. Die durch Titration bestimmte Menge des abgespaltenen Bromwasserstoffes betrug in beiden Fällen über 95% der theoretisch möglichen Menge.

Es wurde dann aus einer größeren Menge auf dieselbe Weise wie zur Darstellung des Acetaldehydes, jedoch unter Verwendung von 20prozentiger alkoholischer Lauge, der Aldehyd hergestellt und durch nochmalige Wasserdampfdestillation nach Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt. Das Destillat wies deutlichen Geruch nach Propionaldehyd auf und gab alle für die Anwesenheit eines Aldehydes charakteristischen Reaktionen. Zur Identifizierung wurde in bekannter Weise oximiert, wobei die nötige Menge Hydroxylamin bei bekannter Menge des ursprünglichen Amides nach der festgestellten Umsetzungsgröße bei Einwirkung alkoholischer Lauge berechnet wurde. Das durch Ausäthern erhaltene Oxim zeigte den Siedepunkt 131° und erstarrte nach längerem Stehen zum Teil zu Kristallen.

Bei der Bestimmung des Stickstoffgehaltes gaben 0.1892 g 32.1 cm^3 Stickstoff bei 16° und 746 mm.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NOH$	Gefunden
N	19.17	19.42

Damit erscheint der aus α -Bromnormalbuttersäureamid unter Abspaltung von Cyanwasserstoff und Bromwasserstoffbildung entstandene Körper als Propionaldehyd identifiziert.

Aceton aus dem Amid der α -Bromisobuttersäure.

Das zur Verwendung gelangende Amid zeigte den in der Literatur verzeichneten Schmelzpunkt 148°. Nach dem Kochen mit Lauge konnte bei der qualitativen Prüfung starke Berlinerblaureaktion erhalten werden. Die Feststellung der Umsetzungsgröße nach der Formel $(CH_3)_2CBr \cdot CONH_2 = (CH_3)_2CO + HCN + HBr$ ergab bei Verwendung von

40prozentiger wässriger KOH aus 0.3656 g: 0.0502 g HCN = 84.4% der theoretischen Menge,

20prozentiger alkoholischer KOH aus 0·7986 g: 0·1210 g HCN = 93·2% der theoretischen Menge.

Die Lauge wirkte ohne Verharzung. Die Bromwasserstoffabspaltung betrug in beiden Fällen über 96% der theoretischen Menge.

Zur Darstellung einer größeren Menge Aceton wurde wie früher unter Verwendung von 40prozentiger wässriger Lauge und Wasserdampfdestillation vorgegangen. Die wegen des entstandenen Ammoniaks nach dem Ansäuern nochmals destillierte Flüssigkeit besaß starken Acetongeruch und gab die für Aceton charakteristischen Reaktionen (Nitroprussidnatrium, Jodoformbildung, Reaktion von Denigès). Zur Identifizierung wurde das Oxim unter Verwendung überschüssiger Lauge hergestellt. Der durch Ausäthern gewonnene Körper destillierte bei 135° und erstarrte zu einer bei 60° schmelzenden Kristallmasse. Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0·1542 g 25·7 cm^3 Stickstoff bei 12° und 744 mm .

In 100 Teilen:

	Berechnet für (CH ₃) ₂ C:NOH	Gefunden
N	19·17	19·35

Damit ist die Bildung von Aceton aus α -Bromisobuttersäureamid unter Abspaltung von Cyanwasserstoff und Bromwasserstoffbildung erwiesen.

Isobutylaldehyd aus dem Amid der α -Bromisovaleriansäure.

Das hergestellte Amid zeigt den in der Literatur verzeichneten Schmelzpunkt 133°. Die Berlinerblaureaktion wurde nach dem Kochen mit Lauge deutlich erhalten. Im Sinne der Umsetzungsgleichung $(CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CONH_2 = (CH_3)_2CH \cdot CHO + HCN + HBr$ wurde erhalten bei Verwendung von

40prozentiger wässriger KOH aus 0·4848 g: 0·0556 g HCN = 76·2% der theoretischen Menge,

20prozentiger alkoholischer KOH aus 0·6810 g: 0·0767 g HCN = 75·1% der theoretischen Menge.

Beim Kochen mit wässriger Lauge trat überhaupt keine, mit alkoholischer Lauge nur geringe Verharzung ein. Die Bromwasserstoffabspaltung erfolgte fast quantitativ.

Zur Darstellung des Isobutylaldehydes wurde wie bei der Gewinnung von Acetaldehyd vorgegangen. Das deutlich nach Isobutylaldehyd riechende Destillat, welches Öltröpfchen aufwies, gab alle für Aldehyde charakteristische Reaktionen. Zur Identifizierung wurde zur Säure oxydiert. Dabei waren die früher beobachteten Vorsichtsmaßregeln wegen des Fehlens von harzigen Bestandteilen unnötig. Das Silbersalz gab im vakuumtrockenen Zustande aus 0·708 g Salz 0·4069 g Silber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für (CH ₃) ₂ CH·CO	g	Gefunden
Ag.....	55·38)	55·68

Das Resultat beweist die Bildung von Isobutylaldehyd unter Abspaltung von Cyanwasserstoff und Bromwasserstoffbildung aus α -Bromisovaleriansäureamid.

Diäthylketon aus dem Amid der Diäthylbromessigsäure.

Die Untersuchung wurde zur Kontrolle der früher angeführten Literaturangaben durchgeführt. Verwendung fand das käufliche, bei 67° schmelzende Präparat. Bei der Bestimmung der Umsetzungsgröße nach der Gleichung $(C_2H_5)_2CBr·CONH_2 = (C_2H_5)_2CO + HCN + HBr$ wurde erhalten bei Verwendung von

40prozentiger wässriger KOH aus 0·6490 g: 0·00745 g
HCN = 82·6% der theoretischen Menge,

40prozentiger alkoholischer KOH aus 0·9268 g: 0·1253 g
HCN = 97·4% der theoretischen Menge.

In der Literatur findet sich die Angabe, daß aus 1 g Präparat 0·1 g Blausäure durch Lauge abgespalten wird; tatsächlich kann eine größere Menge erhalten werden, wenn die Konzentration genügend groß ist, oder besser alkoholische Lauge verwendet wird.

Das in der analogen Weise hergestellte und als in Wasser verteiltes Öl erhaltene Diäthylketon wurde nach den Angaben von Scholl¹ in das Oxim übergeführt, das einen Siedepunkt

¹ Berl. Ber., 21, p. 509.

von 168° bei 751 *mm* zeigte (Literaturangabe 162 bis 163° bei 726 *mm*). Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0·2064 g Oxim 25·1 *cm*³ Stickstoff bei 15° und 748 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_2H_5)_2C:NOH$	Gefunden
N	13·86	14·02

Damiterscheint die Literaturangabe, die Bildung von Diäthylketon aus Diäthylbromessigsäureamid unter Abspaltung von Blausäure und Bromwasserstoffbildung betreffend, als richtig.

Benzaldehyd aus dem Amid der Phenylbromessigsäure.

Die Untersuchungen mit diesem Körper wurden angestellt, einerseits um das Verhalten eines Benzolderivates zu untersuchen, andererseits um das Verhalten eines Körpers kennen zu lernen, bei welchem Gruppe —CHBr·CONH₂ an einem tertiären Kohlenstoffatom steht. Das Amid der Phenylbromessigsäure ist in der Literatur noch nicht verzeichnet und wurde aus dem nach Hell und Weinzeig¹ aus der Mandelsäure hergestellten Phenylbromessigsäurebromid auf die gleiche Weise wie die früheren Amide hergestellt. Das Amid stellt feine, weiße, verfilzte Nadeln dar, deren Schmelzpunkt mit 148° gefunden wurde. Bei der Brombestimmung wurden aus 0·3400 g Präparat 0·2956 g Bromsilber erhalten. Der Stickstoffgehalt wurde aus 0·2132 g mit 12·3 *cm*³ N bei 14° und 750 *mm* gefunden.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_6H_5·CHBr·CONH_2$	Gefunden
Br	37·38	37·02
N	6·54	6·70

¹ Berl. Ber., 28, p. 2445.

Nach dem Kochen mit Lauge, wobei starker Benzaldehydgeruch auftrat, konnte die Berlinerblaureaktion deutlich erhalten werden. Bei der Bestimmung der Umsetzungsgröße nach der Formel $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CONH_2 = C_6H_5 \cdot CHO + HCN + HBr$ wurden erhalten bei Verwendung von

40prozentiger wässriger KOH aus 0·2998 g: 0·0205 g
HCN = 54·3% der theoretischen Menge,

20prozentiger alkoholischer KOH aus 0·4545 g: 0·0443 g
HCN = 77·3% der theoretischen Menge.

Beim Kochen trat starke Verharzung ein.

Zur Darstellung von Benzaldehyd wurde wegen der mit alkoholischer Lauge stark eintretenden Verharzung mit 40prozentiger wässriger Lauge in der früheren Weise vorgegangen und das ammoniakhaltige Destillat nach dem Ansäuern nochmals destilliert. Der übergegangene, schon durch den Geruch kenntliche Benzaldehyd schied sich in Öltröpfchen ab und wurde unter Verwendung überschüssiger Sodalösung zum Zerlegen des Hydroxylaminchlorhydrates oximiert. Das durch Ausäthern gewonnene und im Vakuum destillierte Oxim bildete ein dickes Öl, das in einer Kältemischung Kristalle abschied. Bei der Stickstoffbestimmung lieferten 0·1834 g 18·6 cm^3 Stickstoff bei 13° und 740 mm.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_6H_5 \cdot CH : NOH$	Gefunden
N	11·57	11·66

Damit ist die Möglichkeit der Aldehydbildung nach der geschilderten Reaktion auch bei Benzolderivaten erwiesen.

Vergleicht man die Größe der Bildung von Aldehyd oder Keton bei den untersuchten α -bromsubstituierten Fettsäureamiden, welche der abgespaltenen Menge Cyanwasserstoff proportional ist, so zeigt es sich, daß die Stellung des Bromatoms an einem tertiären, sekundären und primären Kohlenstoffatom für die Umsetzungsgröße von bedeutendem Einfluß ist. Steht das Bromatom an einem tertiären Kohlenstoffatom, was die Bildung eines Ketons zur Folge hat, so verläuft die

Ketonbildung bei Verwendung von alkoholischem Kali fast quantitativ (Aceton 93·2⁰/₀, Diäthylketon 97·4⁰/₀), bei starker wässriger Lauge in der weitaus überwiegenden Menge (Aceton 84·4⁰/₀, Diäthylketon 82·6⁰/₀). Die Bildungsgrößen beider Körper je nach der verwendeten Lauge zeigen schöne Übereinstimmung. Befindet sich das Bromatom neben einem Wasserstoffatom, also an einem sekundären Kohlenstoffatom, so wird ein Aldehyd gebildet, doch ist die Menge bedeutend geringer. Die folgende Übersicht gibt die Mengen der abgespaltenen Blausäure und damit des gebildeten Aldehydes an, ausgedrückt in Prozenten der theoretisch möglichen Menge.

	Wässrige 40prozentige KOH	Alkoholische 20prozentige KOH
Acetaldehyd	13·6 ⁰ / ₀	40·4 ⁰ / ₀
Propionaldehyd . . .	26·4	60·1
Isobutylaldehyd . . .	76·2	75·1
Benzaldehyd	54·3	77·3

Bei den untersuchten aliphatischen Aldehyden ist deutlich eine Zunahme der Aldehydmengen mit dem Wachsen des Molekulargewichtes festzustellen. Steht hingegen das Bromatom in dem einzig möglichen Falle des Bromessigsäureamides an primärem Kohlenstoff, so ist die Reaktion im Sinne der Blausäureabspaltung überhaupt nicht durchführbar. Der Grund dürfte, abgesehen davon, daß hier das kleinstmögliche Molekül vorliegt, darin zu suchen sein, daß das Bromatom durch seine Stellung an einem primären Kohlenstoffatom schwerer reaktionsfähig ist als ein an sekundärem oder tertiärem Kohlenstoff stehendes, was, wie später gezeigt wird, für den Verlauf der Reaktion von Wichtigkeit ist.

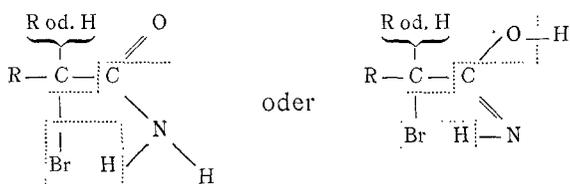
Aus dem im vorstehenden beschriebenen Verhalten, besonders was den fast quantitativen Verlauf bei der Bildung von Keton betrifft, wobei das Bromatom an einem tertiären Kohlenstoff steht und dadurch besonders reaktionsfähig ist, darf der Schluß gezogen werden, daß die Geschwindigkeit der Abspaltung von Bromwasserstoff in einer bestimmten und später näher beschriebenen Weise für die Größe der Blausäureabspaltung von Ausschlag ist. Dabei wird man annehmen

dürfen, daß die Bromwasserstoffabspaltung der Bildung von Cyanwasserstoff vorausgehend diese bedingt und rascher erfolgt als die Abspaltung von Ammoniak unter Rückbildung der Säure, welche in größerem oder geringerem Maße immer festzustellen war. Die rückgebildete Säure tauscht dann Brom gegen Hydroxyl aus, wodurch neuerlich eine gewisse Menge Bromwasserstoff entsteht. Die Annahme, daß das Halogen bei der Reaktion im Sinne der Blausäureabspaltung mit einem dem Fettsäureamid zugehörigen Wasserstoffatom als Bromwasserstoff austritt, nicht aber, daß Bromwasserstoff beim Austausch gegen die Hydroxylgruppe entsteht, wird durch das Verhalten des zu Vergleichszwecken hergestellten Milchsäureamides gestützt, welches sich bei Einwirkung von Lauge glatt zu Säure und Ammoniak umsetzt. Würde das α -Brompropionsäureamid, welches Acetaldehyd liefert, zuerst in das Milchsäureamid übergeführt, so müßte, da keine Ionenreaktion vorliegt, auch das Zwischenprodukt der gleichen Umsetzung fähig sein. Nun kann aber das zur Bromwasserstoffbildung benötigte Wasserstoffatom nicht unter intermediärem Entstehen einer Doppelbindung von einem Kohlenstoffatom genommen werden, welches der Gruppe $-\text{CHBr}.\text{CONH}_2$ beziehungsweise $\text{>CBr}.\text{CONH}_2$ benachbart ist, denn sonst könnte das Phenylbromessigsäureamid, in welchem die erstere Gruppe an einem Kohlenstoffatom eines Benzolkernes steht, das kein Wasserstoffatom verfügbar hat, die Reaktion im Sinne der Blausäureabspaltung nicht liefern, während tatsächlich die Reaktion möglich ist. Vielmehr muß angenommen werden, daß das zur Bromwasserstoffbildung nötige Wasserstoffatom der Amidgruppe entstammt. Man wird zur Erklärung der dann eintretenden Cyanwasserstoffabspaltung an Stelle der gewöhnlich

gebrauchten Konstitutionsformel $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ besser die tautomere Imidohydrinformel $-\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{<} \\ \text{NH} \end{array}$ annehmen, da sich in letz-

terer der Sauerstoff für die folgende Atomverschiebung in aktionsfähigerer Form befindet als bei doppelter Bindung an Kohlenstoff. Dementsprechend würde die Bildung von Cyanwasserstoff durch Wegnahme eines am Stickstoff stehenden

Wasserstoffatoms durch das Bromatom unter Bromwasserstoffbildung eingeleitet werden, womit zugleich Abspaltung von Cyanwasserstoff und Eintritt des Sauerstoffes in doppelter Bindung an Stelle der beiden freiwerdenden Valenzen erfolgen muß, da der nach der Bromwasserstoffabspaltung entstehende Zwischenkörper nicht existenzfähig sein kann. Die Reaktion würde demnach unter Zugrundelegung der beiden Säureamidformeln in folgender Weise verlaufen:



Die geschilderte Reaktion kann die Herstellung hoch konstituierter Aldehyde aus den nächst höheren Fettsäuren vermitteln, indem diese nach dem Verfahren von Hell und Mitarbeitern¹ leicht unter Einwirkung von amorphem Phosphor und Brom α -bromsubstituierte Fettsäurebromide liefern. Diese können weiter in einfacher Operation in α -bromsubstituierte Fettsäureamide übergeführt werden, welche bei Einwirkung von Lauge nach dem geschilderten Verfahren unter Blausäureabspaltung Aldehyde liefern, welche um das der Carboxylgruppe zugehörige Kohlenstoffatom niedriger sind. Da der hergestellte Aldehyd leicht zur Säure oxydiert werden kann, welche bei neuerlicher Umsetzung den nächst niederen Aldehyd liefert, so ist dadurch eine neue Methode zum Abbau der Fettsäuren gegeben. Auch zur Synthese hochkonstituierter Aldehyde und Ketone kann die Reaktion unter Vermittlung der Malonsäuresynthese herangezogen werden. Die durch Einführung beliebiger Alkyle hergestellte Mono- oder Dialkylmalonsäure kann leicht in die entsprechende Mono- oder Dialkyllessigsäure übergeführt werden, welche nach dem

¹ Berl. Ber., 22, p. 1745, 24, p. 937 und 2388.

früher geschilderten Vorgänge in der α -Stellung durch Brom substituiert und zugleich in das Säurebromid übergeführt wird. Das daraus hergestellte Amid liefert den um den Kohlenstoff der Carboxylgruppe niedrigeren Aldehyd oder das entsprechende Keton.
