Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium
von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

89. Beitrag zur Kenntnis von Isomerieverhältnissen der
Öl-, Elaidin-, Eruka- und Brassidinsäure;

von

Alexius Albitzky.

(Zweite Abhandlung.)

Im 61. Bande dieses Journals¹⁾ habe ich gezeigt, daß bei nachfolgender Einwirkung von unterchloriger Säure und Ätzkali auf Öl-, Elaidin-, Eruka- und Brassidinsäure Dioxysäuren erhalten werden, jedoch nicht jene, die aus der betreffenden ungesättigten Säure bei ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat resultieren, sondern aus einer anderen stereoisomeren Reihe. So erhält man aus Ölsäure Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 99,5°, aber nicht die vom Schmelzp. 136,5°, wie zu erwarten gewesen wäre u. s. w.

Bei weiteren Untersuchungen in dieser Richtung ergab sich, daß genannte Reaktion nicht die einzige ist, bei der vom Gesichtspunkt der geometrischen Isomerie anormale Produkte erhalten werden, sondern daß man auch bei anderen Reaktionen aus einer gegebenen ungesättigten Säure nach Wunsch die eine oder andere Dioxysäure erhalten kann, daß man eine fertige Dioxysäure in eine andere überführen kann, die ihr stereoisomer ist, und schließlich daß man von einer Dioxysäure zu einer ungesättigten der anderen stereoisomeren Reihe übergehen kann.

Aus Versuchsergebnissen kann geschlossen werden, daß es nicht immer möglich ist, aus der Konfiguration des Ausgangsproduktes die Konfiguration des erhaltenen Produktes zu folgern, da, wie im gegebenen speziellen Falle, auch die Bedingungen, unter denen die Reaktion vorgenommen wird,

¹⁾ Seite 65—94.

Bedeutung gewinnen, z. B. ob die Lösung sauer oder alkalisch ist. Diesen Gedanken eines Einflusses der Art des Reagens auf die Natur des resultierenden Produktes (im Sinne der Stereoisomerie) sprach ich in einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ aus, und er findet Unterstützung in folgenden Worten des bekannten amerikanischen Chemikers Arthur Michael: „Solche unlösbare Widersprüche haben ihren Grund hauptsächlich darin, daß der stereochemische Verlauf beim Übergang von ungesättigten zu gesättigteren Körpern, sowie bei den umgekehrten Prozessen von den in Tätigkeit tretenden chemischen Kräften abhängt, und daher nicht nur eine Funktion der im Moleküle vorhandenen Atome, sondern auch des angreifenden Reagens ist.“²⁾

Da schon gefunden worden ist, daß unter gewissen Bedingungen die Möglichkeit eintritt, aus einer ungesättigten Verbindung eine gesättigte zu erhalten, die als anormales Produkt der Reaktion auftritt, so war es interessant, zu untersuchen, ob und unter welchen Bedingungen man von einer gesättigten Verbindung, im gegebenen Falle einer Dioxysäure, zu einer ungesättigten Säure übergehen kann, und zwar so, daß letztere auch als anormales Produkt der Reaktion erscheine, d. h. daß sie zur anderen stereoisomeren Reihe gehöre. Außerdem war es interessant zu erfahren, ob die Umwandlung einer Dioxysäure in ihr Stereoisomeres möglich ist, ähnlich den Fällen, wo man eine ungesättigte Säure in ihre stereoisomere überführen kann.

Umwandlung der Dioxystearinsäure vom Schmelzpunkt 136,5° in die Elaidinsäure.

Zur Lösung der ersten Frage wurden Versuche der Umwandlung einer Dioxystearinsäure in Dibromstearinsäure mit Hilfe von HBr unternommen:

Dem Bromprodukt wurde sodann das Brom entzogen.

Versuch I. 10 g einer Dioxystearinsäure vom Schmelzpunkt 133°—135°, zu feinstem Pulver zerrieben, wurden in

¹⁾ Ber. 33, 2910 (1900).

²⁾ Das. 34, 3646 (1901).

einen Kolben, mit ein wenig Wasser angerührt, mit gasförmigem Bromwasserstoff unter Kühlung mit Eiswasser und öfterem Umschwenken des Kolbens gesättigt. Bromwasserstoff wurde aus Bromkalium und Schwefelsäure gewonnen (1 T. H_2O und 3 T. H_2SO_4); behufs Reinigung wurde er durch eine leere, mit Eiswasser gekühlte Drechselsche Flasche geleitet, in der die Wasserdämpfe sich kondensierten, wonach er noch durch eine mit rotem Phosphor und Glasscherben gefüllte U-förmige Röhre geführt wurde. Beim Sättigen mit Bromwasserstoff verwandelte sich die Dioxystearinsäure allmählich in eine dicke, zähflüssige, braunrote, ölige Flüssigkeit, in der sehr wenig Stückchen Dioxystearinsäure enthalten waren, welche bis zum nächsten Tage auch fast alle verschwanden. Nachher wurde der Kolben eine Zeitlang auf dem Wasserbade erwärmt. Schließlich wurde nach dem Erwärmen in den Kolben Wasser hinzugesetzt, und das Bromprodukt mit Äther ausgezogen.

Analyse dieses Bromürs:

0,258 g Substanz gaben 0,223 g AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{O}_2$:	Gefunden:
Br	36,16	36,78 %.

Um das Brom zu entfernen, wurde das Bromür in absolutem Alkohol gelöst, diesem Zinkspäne und Salzsäure hinzugefügt; die Reaktion wurde anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später auf dem Wasserbade ausgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Flüssigkeit abfiltriert, der Alkohol abdestilliert, und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Die abgeschiedene ölige Schicht erstarrte beim Erkalten. Um die bei dieser Reaktion möglicherweise entstandenen Äthylester zu zerlegen, wurde das Produkt mit Ätzkali verseift. Die durch HCl ausgeschiedenen Säuren, 7 g an Gewicht, schmolzen bei 53° — 83° und erstarrten bei 42° — 40° . Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol und Äther gelang es zwei Fraktionen auszuscheiden, die bestimmte Schmelzpunkte besaßen: die eine bei 130° — 131° (Erstarrungsp. 121° — 116°), die andere bei 44° — 45° (Erstarrungsp. 41° — 40°) schmelzend. Die erste Fraktion vom Schmelzp. 130° — 131° ist unveränderte Dioxystearinsäure, die als Beimischung beim Bromür vorhanden war; wenn trotzdem die Bestimmung des Broms ein befriedigendes

Resultat ergab, so kann das dadurch erklärt werden, daß die Bromwasserstoffsäure aus dem Bromür nicht vollständig ausgewaschen war. Die Fraktion vom Schmelzp. 44° — 45° erinnerte in ihrem Aussehen — beim Umkrystallisieren aus Äther Blättchen — an Elaidinsäure. Um solches zu beweisen, wurde aus dieser Fraktion ein Dibromid dargestellt, zu welchem Zwecke zur Benzollösung der Säure beim Erkalten tropfenweise eine Benzollösung von Brom, bis zum Entstehen der beständigen Färbung, hinzugesetzt wurde. Nach Abdampfen des Benzols und Umkrystallisieren aus Äther schmolz das Dibromid bei 26° — 28° und erstarrte bei 14° — 12° . Das Dibromid der Elaidinsäure schmilzt bei 27° .

0,302 g Substanz gaben 0,256 g AgBr.

	Berechnet für $C_{18}H_{34}Br_2O_2$:	Gefunden:
Br	36,16	36,07 %.

Die Tatsache der Bildung von Elaidinsäure veranlaßte eine genauere Untersuchung dieser Reaktion, um zu bestimmen, ob hier eine volle Umlagerung der Dioxystearinsäure bei Entstehung des Dibromids stattfindet, oder ob solche nur in einem Teile derselben vor sich geht und infolge dessen zu erwarten wäre, daß unter anderen Produkten der Reaktion auch ein normales, d. h. Ölsäure sich findet.

Zu diesem Zwecke wurde derselbe Versuch einer Umwandlung der Dioxystearinsäure in Dibromstearinsäure, nur in größerem Maßstabe, wiederholt.

Versuch II. Alle Operationen wurden genau ebenso ausgeführt mit 57 g einer Dioxystearinsäure, wie im Versuch I. Infolge länger fortgesetzter Sättigung mit Bromwasserstoff und länger anhaltendem Erwärmen auf dem Wasserbade, zwecks Erzielung eines gleichartigen Produktes, nahm dasselbe eine fast schwarzbraune Färbung an und wurde bedeutend dickflüssiger als bei Versuch I.

0,2555 g Substanz gaben 0,1685 g AgBr.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_{18}H_{34}Br_2O_2$: $C_{18}H_{34}(OH)BrO_2$:	
Br	36,16 21,08	28,06 %.

Die Analyse zeigt, daß das hierbei resultierte Dibromid nicht rein ist; dieses kann entweder durch Anwesenheit von

nicht umgewandelter Dioxystearinsäure erklärt werden, welche, ungeachtet ihrer fast gänzlichen Unlöslichkeit in Äther, bei Anwesenheit des Dibromids in Lösung übergegangen war, oder durch Beimischung von Bromoxystearinsäure, welche das Produkt einer nicht vollständigen Substitution der Hydroxyle der Dioxystearinsäure durch Brom vorstellt. Allem Anschein nach wirken hier beide Ursachen, wie aus der Untersuchung der Produkte nach Abspaltung des Broms hervorgeht. Diese Reaktion wurde ebenso ausgeführt, wie im ersten Versuche; das erhaltene Produkt wurde mit KOH verseift, die durch HCl ausgeschiedenen Säuren in Äther gelöst, wobei gegen 7 g in Äther unlöslichen Rückstandes resultierte, welcher, nach seinem Schmelzpunkt zu urtheilen, Dioxystearinsäure war.

Da die nach Verdunsten des Äthers rückständigen Säuren Brom enthielten, so wurde ein Teil des Rückstandes bei 100° getrocknet und darin Brom bestimmt.

0,257 g gaben 0,0235 g AgBr, daher Br = 3,89 %.

Infolge dieses Umstandes wurde der ganze Rückstand in Alkohol gelöst und von neuem einer Behandlung mit Zinkspänen und Salzsäure unterworfen. Die ausgeschiedenen Säuren wurden nach Verseifen mehrmals aus Petroleumäther, Alkohol und Äther umkristallisiert. Die resultierenden Fraktionen wurden schließlich nach ihren Schmelzpunkten in folgende 5 Gruppen eingeteilt.

A) Fraktion vom Schmelzp. 128°—130°, ist Dioxystearinsäure, die der Wirkung des Bromwasserstoffs entgangen war.

B) Fraktion vom Schmelzp. 98°—99°, Erstarrungspunkt 92°—89°, und ihr nahestehend: 1. Schmelzpunkt 94°—99°; 2. Schmelzp. 93°—97° und 3. Schmelzp. 93°—94°.

Die Schmelzpunkte der verschiedenen Fraktionen dieser Gruppe weisen auf eine Dioxystearinsäure hin, die der Elaidinsäure entspricht. Ihre Entstehung kann leicht erklärt werden durch die Einwirkung von KOH (bei zweimaligem Verseifen) auf Bromoxystearinsäure.

C) Fraktionen: 1. vom Schmelzpunkt 71°—77°; 2. vom Schmelzp. 70°—74°, und 3. vom Schmelzp. 69°—71° resultierten in verhältnismäßig nicht großer Quantität.

D) Fraktionen vom Schmelzp. 44°—45°, Erstarrungsp.

41°—39° und ihr nahestehend: 1. vom Schmelzp. 41°—43°; 2. vom Schmelzp. 40°—43° und 3. vom Schmelzp. 35°—41°. Alle diese Fraktionen stellen mehr oder weniger reine Elaidinsäure vor. Daß dieses der Fall ist, läßt sich aus der Untersuchung der Fraktion im ersten Versuche vom ähnlichen Schmelzpunkt ersehen.

E) 13 g nicht kristallinischer Rückstände, welche unter anderem Ölsäure enthalten. Ihre Anwesenheit ließ sich durch Oxydation der Rückstände mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nachweisen. Das Produkt, das nach der Oxydation, aus Alkohol umkristallisiert, gewonnen wurde, schmolz bei 110°—114° und erstarrte bei 104°—107°. Aus ihm, nach Umkristallisieren aus Äther, konnte eine Fraktion vom Schmelzpunkt 128°—130,5°, Erstarrungsp. 122°—116° ausgeschieden werden. Der letztangeführte Schmelzpunkt deutet auf Dioxystearinsäure hin.

Die zwei oben beschriebenen Versuche zeigen, daß bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dioxystearinsäure nicht allein eine Substitution der Hydroxyle durch Brom vor sich geht, sondern daß hierbei ein Teil der anfänglichen Dioxysäure eine Umlagerung in ihre Stereoisomere erfährt, infolge dessen auch zwei Dibromide resultieren, die der Öl- und Elaidinsäure entsprechen und aus denen durch Einwirkung von Zn und HCl genannte Säuren sich bilden. Die Umlagerung geht während der Bildung des Dibromids vor sich und nicht während der Umwandlung desselben in eine ungesättigte Säure. Aus den Arbeiten von Burg¹⁾, Otto²⁾ und Holt ist bekannt, daß durch Einwirkung von regenerierenden Substanzen auf die Dibromide der Elaidin-, Eruka- und Brassidinsäure wiederum dieselben Säuren resultieren.

Umwandlung der Dioxysäuren in ihre Stereoisomere.

Nachdem die Möglichkeit der Umwandlung der Dioxystearinsäure durch Einwirkung von Bromwasserstoff in die ungesättigte Säure der anderen stereoisomeren Reihe bewiesen

¹⁾ Zeitschr. Chem. 1864, S. 718.

²⁾ Ann. Chem. 135, 225.

³⁾ Ber. 24, 4120 (1891).

worden war, war es von Interesse, eine gegebene Dioxysäure direkt, ohne sie durch die ungesättigte Säure zu führen, in die andere, ihr stereoisomere umzuwandeln. Auf die Möglichkeit einer solchen Umwandlung und den Weg, auf welchem dieses bewerkstelligt werden kann, wies im zweiten beschriebenen Versuche die Bildung einer Fraktion vom Schmelzpunkt 98° — 99° hin; zu diesem Zwecke muß nur ein Hydroxyl durch Brom substituiert werden, später aber wird statt dessen wieder ein Hydroxyl eingeführt.

Die Reaktion wurde folgendermaßen ausgeführt.

Zu einer Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 133° — 135° wurde eine viermal so große Menge Eisessig zugesetzt, und die Mischung bis zum Lösen der Dioxystearinsäure mit Bromwasserstoffgas gesättigt. Am anderen Tage wurde das Reaktionsprodukt durch Wasser zerlegt, das ausgeschiedene Öl durch Filtrieren durch ein nasses Filter von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt und mit Wasser ausgewaschen. Das Öl wurde vom Filter durch Äther entfernt. Die Brombestimmung in der öligen Substanz, welche bei langem Stehen im Exsikator nicht kristallinisch wurde, nachdem sie bei 100° getrocknet war, ergab folgendes:

1. 0,39 g gaben 0,1755 g AgBr.
2. 0,298 g gaben 0,131 g AgBr.

Ber. für $C_{18}H_{34}Br(C_2H_5O)_2$:		Gefunden:	
		1.	2.
Br	18,97	19,16	18,71 %.

Das Resultat der Analyse zeigt, daß bei der beschriebenen Reaktion eine Substitution eines Hydroxyls durch Brom eingetreten ist, das Wasserstoffatom des anderen aber durch Acetyl ersetzt worden ist; d. h. es hat sich der Acetylester der Bromoxystearinsäure gebildet.

Mit dem erhaltenen Ester wurden folgende Versuche vorgenommen.

5 g des Äthers wurden in einer Porzellanschale mit 5 g starker, wäßriger Lösung von KOH behandelt; das Gemisch wurde unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe auf dem Sandbade solange erwärmt, bis es fast trocken wurde, wonach es in einer Röhre 8 Stunden lang auf 180° erhitzt wurde. Nach dem Erhitzen wurde der Inhalt der Röhre in eine Schale ge-

bracht, in Wasser gelöst und durch Salzsäure zerlegt. Die ausgeschiedenen Säuren wurden daraufhin aus Alkohol umkristallisiert. Die erste Fraktion aus Alkohol, umkristallisiert aus Aether, ergab folgende Fraktionen: 1. vom Schmelzpunkt 95° — 97° , Erstarrungsp. 86° — 85° (mehr als ein Gramm); und 2. Schmelzp. 93° — 96° , Erstarrungsp. 83° — 81° .

Dieser Versuch wurde unter denselben Bedingungen wiederholt. Die erste Fraktion aus Alkohol, umkristallisiert aus Äther, gab zwei Fraktionen: 1. Schmelzp. 94° — 97° , Erstarrungsp. 82° — 79° und 2. Schmelzp. 92° — 93° , Erstarrungspunkt 83° — 81° .

Die Fraktion vom Schmelzp. 95° — 97° ergab bei der Analyse:

0,1125 g Substanz gaben 0,283 g CO_2 und 0,117 g H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$:	Gefunden:
C	68,27	68,61 %
H	11,49	11,66 „

Aus den Resultaten der Analyse und den Schmelzpunkten ist zu ersehen, daß die erzielte Substanz Dioxystearinsäure ist; folglich hat sich die anfangs zur Reaktion verwendete Dioxystearinsäure in ihr Stereoisomeres verwandelt. Diese Verwandlung ist während der Bildung des Acetylderivates vor sich gegangen, nicht infolge der Wirkung von KOH beim Erwärmen; dieses geht aus dem nachfolgenden Versuche der Umwandlung des Monobromoxystearinsäureesters in Dioxystearinsäure hervor; der Versuch wurde unter anderen Bedingungen ausgeführt.

Es ist von mir gezeigt worden¹⁾, daß bei Einwirkung von Ätzbaryt auf Chloroxystearinsäure (das Produkt der Addition von HClO zur Elaidinsäure) eine Glycidsäure erhalten wird, die beim Erwärmen mit Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert war, Dioxystearinsäure gibt. Eben dieser Weg wurde zur Umwandlung des Essigesters der Monobromoxystearinsäure verwendet.

Für die Reaktion wurden 10 g Esters im Alkohol gelöst, zur Lösung 15 g in möglichst geringer Menge Wasser gelösten Ätzbaryts zugesetzt, und das Ganze zum Verseifen 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abdampfen des

¹⁾ Dies. Journ. [2] 61, 89.

Alkohols wurden die Barytsalze durch Kochen mit HCl zerlegt und die ausgeschiedenen Säuren aus Alkohol umkrystallisiert. Die Krystallisation aus Alkohol ergab 7 g; da die erzielte Säure Mineralsalze enthielt, so wurde sie zwecks Reinigung in Eisessig gelöst und aus der Lösung durch Wasser niedergeschlagen. Die abfiltrierte, gewaschene und durch Abpressen zwischen Fließpapier getrocknete Glycidsäure wurde aus Äther umkrystallisiert, wobei folgende Fraktionen resultierten: 1. vom Schmelzp. 54° – 55° , Erstarrungsp. 40° , ohne Gehalt an Brom und 2. vom Schmelzp. 49° – 52° , Erstarrungspunkt 29° – 27° mit Spuren von Brom.

Die Fraktion vom Schmelzp. 54° – 55° wurde mit Wasser, das durch einige Tropfen Schwefelsäure angesäuert war, in einer zugeschmolzenen Glasröhre 7 Stunden lang auf 160° erhitzt und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Die ausgeschiedene Fraktion ergab beim Umkrystallisieren aus Äther eine Fraktion vom Schmelzp. 96° – 98° , Erstarrungsp. 83° – 82° . Die alkoholische und ätherische Mutterlauge wurden nach Entfernung der Lösungsmittel mit wäßriger Ätzkalklösung gekocht. Nach der Zerlegung mittels HCl und Umkrystallisieren aus Alkohol wurde noch wenig Dioxystearinsäure gewonnen, die, nachdem sie auf dem Filter mit Äther ausgewaschen war, bei 95° – 97° schmolz und bei 85° – 83° erstarrte.

Die Fraktion vom Schmelzp. 49° – 52° wurde mit starker wäßriger Kalilauge bearbeitet, das Gemisch getrocknet und in zugeschmolzener Glasröhre 7 Stunden lang auf 160° erhitzt. Die auf gewöhnlichem Wege ausgeschiedene Säure schmolz, nachdem sie aus Alkohol und Äther umkrystallisiert worden war, bei 95° – 97° und erstarrte bei 85° – 83° .

Auf ähnlichem Wege, d. h. dem des Durchganges durch den Essigester der Bromoxybehensäure, wurde Dioxxybehensäure vom Schmelzp. 99° in ihr Stereoisomeres verwandelt.

Zur Bereitung des Esters wurde Dioxxybehensäure vom Schmelzp. 96° – 99° , gewonnen aus Erukasäure durch Oxydation mit dem Caroschen Reagens, verwendet, die fünffache Menge Eisessig zugesetzt und die Mischung mit Bromwasserstoff gesättigt. Da ein Löslichwerden der Dioxxybehensäure nicht zu bemerken war, so wurde nochmals dieselbe Menge

hinzugesetzt, die Mischung von neuem gesättigt und bis zum anderen Tage stehen gelassen. Aber auch am anderen Tage war ein Teil noch ungelöst, daher wurde der Kolben eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, nachher Wasser hinzugesetzt, die ausgeschiedene halbkristallinische Masse abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und schließlich in Äther gelöst. Nach Abdampfen des Äthers verwandelte sich der Rückstand beim Stehenlassen im Exsikkator in eine kristallinische, mit Öl durchtränkte Masse.

Brombestimmung:

0,3765 g Substanz gaben 0,185 g AgBr.

Ber. für $C_{22}H_{42}Br(C_2H_5O)_3$:		Gefunden:
Br	16,76	20,81 %.

Infolge der unbefriedigenden Resultate wurde die erzielte Substanz einer Reinigung unterworfen. In der Voraussetzung, daß der gewonnene Ester kristallinisch sei, wurde ein Teil desselben auf eine Tonplatte gestrichen, um ihn von den öligen Substanzen zu befreien.

Die auf diese Art getrocknete Substanz wurde von neuem analysiert:

0,274 g Substanz gaben 0,137 g AgBr.

Ber. für $C_{21}H_{40}Br(C_2H_5O)_3$:		Gefunden:
Br	16,76	21,28 %.

Wie aus obigem zu ersehen ist, waren auch hier die Resultate nicht befriedigend.

Der Mißerfolg bei diesem Versuche konnte dem Umstande zugeschrieben werden, daß hierbei eine Erwärmung der Mischung vorgenommen worden war, bei der der Bromwasserstoff auf den entstandenen Bromoxybehensäureester in der Weise eingewirkt hatte, daß dabei die Acetylgruppe verdrängt wurde. Daher wurde ein anderer Versuch unter veränderten Bedingungen unternommen.

Einer Gewichtsmenge von Dioxybehensäure derselben Abkunft vom Schmelzp. 96° — 98° wurde eine 10 mal so große Gewichtsmenge von Eisessig zugesetzt, die Mischung leicht, bis zum Lösen der Dioxysäure erwärmt und die kaum warme Mischung mit Bromwasserstoff bis zur starken Dampfentwicklung gesättigt. Die bis zum nächsten Tage erkaltete Lösung

zeigte nur geringen Niederschlag, welcher abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde durch Wasser zerlegt, das abgeschiedene Öl abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und durch Äther vom Filter gelöst. Nach Abdampfen des Äthers und Trocknen im Exsikkator wurde ein Öl gewonnen, das verschwindend wenig kristallinische Substanz enthielt; seine Analyse ergab:

0,253 g Substanz gaben 0,09 g AgBr.

Ber. für $C_{22}H_{43}Br(C_2H_5O)_3$:	Gefunden:
Br 16,76	15,12 %.

Obleich die Resultate der Analyse nicht ganz befriedigend waren, so kann doch gesagt werden, daß sich der Essigester gebildet hatte; das Minus an Brom erklärt sich durch die Beimischung jener, in Eisessig nicht löslichen Substanz, die beim Erkalten der Mischung ausgeschieden wurde. Diese Substanz, im Exsikkator getrocknet, wurde auf ihren Gehalt an Brom untersucht.

0,263 g Substanz gaben 0,022 g AgBr.

Daher Br = 3,56 %.

Was diese Substanz war, wurde nicht festgestellt. In keinem Falle kann sie unveränderte Dioxybehensäure sein, da sie leicht in Äther löslich ist (Schmelzp. 73° — 74° , Erstarrungspunkt 70° — 69°).

Mit dem gewonnenen Essigester der Bromoxybehensäure wurden folgende Versuche vorgenommen.

5 g des Esters wurden mit starker wäßriger Ätzkalilösung behandelt, das Gemisch getrocknet und in zugeschmolzener Glasröhre 6 Stunden lang auf 160° erhitzt. Die nach dem Erhitzen ausgeschiedenen Säuren gaben nach dem Umkristallisieren aus Alkohol folgende Fraktionen: 1. vom Schmelzp. 122° — 123° , Erstarrungsp. 113° — 111° , Gewicht 2 g, und 2. vom Schmelzp. 84° — 93° , Erstarrungsp. 74° — 71° . An der ersten Fraktion vom Schmelzp. 122° — 123° wurde durch ein zweites Umkristallisieren eine Teilung bewerkstelligt: 1. vom Schmelzpunkt 130° — 132° , Erstarrungsp. 120° , und 2. Schmelzp. 115° bis 118° , Erstarrungsp. 106° — 103° .

Die Analyse der Fraktion vom Schmelzp. 130° — 132° ergab folgendes:

0,1435 g Substanz gaben 0,374 g CO_2 und 0,1525 g H_2O .

	Berechnet für $C_{22}H_{44}O_4$:	Gefunden:
C	70,88	71,07 %
H	11,93	11,91 „.

Die Resultate der Analyse und der Schmelzpunkt be-
weisen, daß sich hier eine Dioxybehensäure gebildet hat, die
der anfangs zur Reaktion verwendeten stereoisomer ist. Eine
andere Dioxysäure ist nicht entstanden, wie aus den Schmelz-
temperaturen der anderen Fraktionen hervorgeht.

Aus dem anderen Teil des Esters wurde Glycidsäure be-
reitet.

Zu diesem Zwecke wurden 6 g des Esters in Alkohol gelöst
und unter Erwärmen auf dem Wasserbade 8 Stunden lang
mit starker, wäßriger Lösung von $Ba(OH)_2$ verseift. Nach Ab-
dampfen des Alkohols wurden die Barytsalze durch Kochen
mit Salzsäure zerlegt. Die ausgeschiedenen Säuren wurden
dann aus Alkohol umkristallisiert, dem einige Tropfen Eisessig
zugesetzt worden waren. Es resultierten 2,5 g Glycidsäure
vom Schmelzp. 68° — 69° und Erstarrungsp. 64° — 63° , sie ent-
hielt Spuren von Brom. Behufs Reinigung wurde die Säure
nochmals aus Alkohol umkristallisiert, wonach der Schmelzp. 69°
bis 71° und der Erstarrungsp. 66° — 65° war. Brom war nicht
mehr vorhanden.

0,1485 g Substanz gaben 0,406 g CO_2 und 0,159 g H_2O .

	Berechnet für $C_{22}H_{42}O_3$:	Gefunden:
C	74,48	74,56 %
H	11,97	12,00 „.

Die analysierte Fraktion vom Schmelzp. 69° — 71° wurde
in zugeschmolzener Glasröhre mit Wasser, das mit einigen
Tropfen schwacher Schwefelsäure angesäuert war, bis 170°
8 Stunden lang erhitzt. Die nach dem Erhitzen gewonnene
Substanz, aus Alkohol umkristallisiert, schied eine Fraktion
vom Schmelzp. 126° — 129° , Erstarrungsp. 119° — 118° aus.
Die Mutterlauge wurde mit wäßriger Ätzkalilösung verkocht,
wonach beim Umkristallisieren der ausgeschiedenen Säure aus
Alkohol ein wenig Dioxybehensäure vom Schmelzp. 127° — 129° ,
Erstarrungsp. 119° — 116° , erhalten wurde.

Aus obigen Versuchen geht hervor, daß der Übergang von einer stereoisomeren Reihe in die andere bei der Substitution der Hydroxyle in den Dioxysäuren durch Brom möglich ist, und daß diese Umwandlung entweder eine unvollständige — beim Durchgang durch Dibromide, oder eine vollständige, wie zu ersehen war beim Durchgang durch den Essigester der Monobromoxysäuren sein kann. Mit letzterer Folgerung über die vollständige Umwandlung stehen in scheinbarem Widerspruch die Resultate der Untersuchung von Säuren, die bei folgenden Versuchen durch Verseifen vom Diacetylerster der Dioxystearinsäure mit Ätzbaryt gewonnen wurden.

Der Diacetylerster der Dioxystearinsäure wurde folgendermaßen hergestellt: Ein Essigester der Bromoxystearinsäure, der auf oben beschriebenem Wege zubereitet war, wurde mit essigsauerm Silber gemischt, welches im Überschuß genommen wurde; die Mischung wurde in einer Glasröhre mit einer dem Ester gleichen Menge Eisessig 7 Stunden lang bis 180° erhitzt.

Nachher wurde der Inhalt der Röhre mit Wasser gekocht, das ausgeschiedene Öl zusammen mit AgBr abfiltriert und von letzterem durch Lösen in Alkohol getrennt. Ungefähr die Hälfte des Alkohols wurde abdestilliert, zum Rückstande starke wäßrige Lösung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ hinzugesetzt und das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abdampfen des Alkohols wurden die Barytsalze durch Kochen mit Salzsäure zerlegt und die ausgeschiedenen Säuren zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Beim Umkristallisieren aus Äther resultierten Fraktionen: 1. vom Schmelzp. 129° — 131° , Erstarrungsp. 123° — 120° ; 2. vom Schmelzp. 93° — 101° , Erstarrungsp. $80,5^{\circ}$ — $78,5^{\circ}$; 3. Schmelzp. 94° — 96° , Erstarrungsp. 83° — 79° ; 4. Schmelzp. 92° — 93° , Erstarrungsp. 81° — 79° , und 5. Schmelzp. 92° — 95° , Erstarrungsp. 82° — 79° .

Die erste und zweite Fraktion ergaben bei ihrer Analyse:

1. 0,1289 g Substanz vom Schmelzp. 129° — 131° gaben 0,3226 g CO_2 und 0,1328 g H_2O .
2. 0,1134 g Substanz vom Schmelzp. 93° — 101° gaben 0,285 g CO_2 und 0,1154 g H_2O .

Berechnet für $C_{18}H_{36}O_4$:		Gefunden:	
		1.	2.
C	68,27	68,25	68,54 %
H	11,49	11,54	11,40 „.

Bei diesem Versuche resultierten zwei Dioxystearinsäuren, wobei die Quantität der höher schmelzenden bedeutend geringer war, als die ihrer Isomeren. Im vorliegenden Falle interessierte die Entstehung der Dioxystearinsäure, die derselben Reihe angehört, wie das Anfangsmaterial zur Bereitung des Essigsäureesters der Bromoxystearinsäure, d. h. der Dioxysäure vom Schmelzp. 129° — 131° . Ähnliche Fälle der Entstehung normaler Produkte wurden schon früher von mir beim Verseifen des Monoessigesters der Dioxystearinsäuren beobachtet¹⁾, welch letztere durch Einwirkung essigsauren Silbers auf Chloroxystearinsäuren aus Elaidin- und Ölsäure gewonnen worden waren.

Man könnte dieses am wahrscheinlichsten dadurch erklären, daß bei der Bildung des Diacetylesters infolge der Wirkung hoher Temperatur und der Gegenwart von Essigsäure eine umgekehrte Umlagerung erfolgt, d. h. daß die verwendete Dioxystearinsäure von axialsymmetrischer Konfiguration, die bei der Bildung des Essigesters der Bromoxystearinsäure plansymmetrisch geworden war, bei Bildung des Diacetylesters zum Teil wieder in die axialsymmetrische Substanz übergang.

Für eine solche Erklärung der Umwandlung durch die gemeinsame Wirkung der Säure und hoher Temperatur spricht auch die Möglichkeit, aus dem Äthylester der β -Phenylglycerinsäure zwei Dibenzoyl ester zu erzielen, je nach den Bedingungen der Reaktion. Plöchl und Mayer²⁾ erhielten bei der Darstellung dieses Esters aus dem Äthylester der β -Phenylglycerinsäure vom Schmelzp. 141° nach Schotten-Baumann (durch Einwirkung von Benzoylchlorid in alkalischer Lösung bei 0°) einen Ester vom Schmelzp. 85° , der beim Verseifen wieder dieselbe Säure ergab. Lipp jedoch, der Benzoylchlorid auf den Äthylester derselben Säure bei 150° ein-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 61, 86.

²⁾ Ber. 30, 1606 (1897).

wirken ließ, erhielt einen Dibenzoyl ester vom Schmelzp. 109° , welcher beim Verseifen die andere, der β -Phenylglycerinsäure stereoisomere Säure vom Schmelzp. 120° — 121° ergab.

Außerdem spricht noch für obige Ansicht der Umstand, daß wirklich eine nicht vollkommene Umwandlung der Dioxystearinsäuren ineinander beobachtet werden kann, wenn auch nicht beim Erhitzen mit Essigsäure, so doch mit Essigsäureanhydrid, wie aus folgenden Versuchen zu ersehen ist.

Umwandlung der Dioxystearinsäuren in ihre Stereoisomeren durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Anfangs wurden Versuche mit Dioxystearinsäure von hohem Schmelzpunkt angestellt; ihr Diacetyl ester wurde durch Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr mit Essigsäureanhydrid gewonnen.¹⁾

2 g dieses Esters wurden in Alkohol gelöst und beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit starker, wäßriger Ätzbarytlösung verseift. Die mit Hilfe von HCl nach dem Verseifen und Abdampfen des Alkohols ausgeschiedenen Säuren, aus Alkohol umkrystallisiert, ergaben folgende Fraktionen:

1. vom Schmelzp. 132° — 135° , Erstarrungsp. 124° — 120° ;
2. Schmelzp. 129° — 131° , Erstarrungsp. 120° — 117° , und
3. Schmelzp. 91° — 102° , Erstarrungsp. 86° — 78° .

Der Schmelzpunkt der dritten Fraktion deutet auf Bildung von Dioxystearinsäure von niedriger Schmelztemperatur. In verhältnismäßig größerer Quantität wurde sie gewonnen durch Verseifen mit KOH; die Verseifung wurde unter denselben Umständen, die schon öfter beschrieben worden sind, durch Erhitzen im Glasrohr ausgeführt. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wurden von den nach der Reaktion ausgeschiedenen Säuren zwei Fraktionen erzielt. Die erste wurde mehrmals mit Äther bis zum vollständigen Lösen behandelt.

Die beim Erkalten der ätherischen Filtrate ausgeschiedenen Niederschläge wurden gesammelt, ihr Schmelzpunkt lag bei 128° — 131° , Erstarrungsp. 122° — 120° . Beim allmäh-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 40, 246.

lichen Abdampfen des Äthers schieden sich folgende Fraktionen aus: 1. vom Schmelzsp. 125° — 130° ; 2. Schmelzsp. 106° — 114° , Erstarrungsp. 106° — 100° , und 3. Schmelzsp. 93° — 95° , Erstarrungsp. 93° — $91,5^{\circ}$.

Die zweite Fraktion aus Alkohol, umkristallisiert aus Äther, teilte sich in weitere Fraktionen: 1. Schmelzpunkt 95° bis 107° , Erstarrungsp. 96° — 94° ; 2. Schmelzsp. 94° — 95° , Erstarrungsp. 93° — 91° , und 3. Schmelzsp. 92° — $93,5^{\circ}$, Erstarrungspunkt 92° — 90° .

Noch klarer stellt sich die Entstehung der stereoisomeren Dioxysäure beim Verseifen von Diacetylerster, gewonnen aus niedrig schmelzender Dioxystearinsäure (durch Oxydation der Elaidinsäure mit Kaliumpermanganat bereitet). Der Diacetylerster, auf gewöhnlichem Wege bereitet, stellt einen dickflüssigen Sirup vor, der sich in seinem Aussehen durch nichts von dem von Spiridonoff beschriebenen unterschied.

Seine Verseifung wurde in derselben Weise ausgeführt, wie beim eben beschriebenen Versuche. Durch Umkristallisieren der ausgeschiedenen Säuren aus Alkohol resultierten zwei Fraktionen. Die erste wurde durch Umkristallisieren aus Äther in weitere Fraktionen zerlegt: 1. vom Schmelzsp. 128° — 130° , Erstarrungsp. 120° — 118° ; 2. Schmelzsp. 100° bis 101° , Erstarrungsp. 83° — 80° , und 3. Schmelzsp. 95° — 97° , Erstarrungsp. 83° — 78° . Die zweite aus Alkohol, nach Umkrystallisieren aus Äther, zeigte den Schmelzsp. 94° — 98° und den Erstarrungsp. 80° — 78° .

Die Fraktion vom Schmelzsp. 128° — 130° besaß ein Gewicht von 0,5 g, zur Herstellung des Esters waren aber 5 g $C_{18}H_{36}O_4$ vom Schmelzsp. 96° — 98° verwendet worden.

Ihre Analyse ergab:

0,1575 g Substanz gaben 0,396 g CO_2 und 0,1675 g H_2O .

	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_4$:	Gefunden:
C	68,27	68,57 %
H	11,49	11,56 „.

Oben beschriebene Versuche der Verseifung waren bei erhöhter Temperatur aus dem Grunde ausgeführt worden, da sie im Anfange vorliegender Untersuchungen vorgenommen wurden, wo noch nicht endgiltig die Ursachen, die eine Um-

lagerung veranlassen, erkannt worden waren. Damit weiter kein Zweifel herrsche, daß die Umlagerung während der Bildung des Esters und nicht der Verseifung desselben vor sich geht, wurde folgender Versuch angestellt.

5 g einer Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 95° — 97° , gewonnen durch Einwirkung von KOH auf Chloroxystearinsäure aus Ölsäure wurden verwendet. Der aus ihr auf gewöhnlichem Wege bereitete Diacetylesther wurde mit alkoholischer Lösung von KOH unter Erwärmen auf dem Wasserbade verseift. Die ausgeschiedenen Säuren wurden aus Alkohol umkristallisiert. Die erste Fraktion aus Alkohol ergab beim Umkristallisieren aus Äther folgende Fraktionen: 1. vom Schmelzp. 125° — 127° , Erstarrungsp. 120° — 118° , Gewicht gegen 0,5 g; 2. Schmelzp. 118° — 120° ; 3. Schmelzp. 111° — 114° , (2 und 3 sehr wenig), und 4. Schmelzp. 95° — 97° , Erstarrungsp. 81° — 80° . Die übrigen Fraktionen wurden nicht untersucht.

Die Fraktion vom Schmelzp. 125° — 127° ergab bei nochmaligem Umkristallisieren aus Äther: 1. vom Schmelzp. 128° bis 130° , Erstarrungsp. 125° — 123° , und 2. Schmelzp. 124° bis 127° , Erstarrungsp. 122° — 117° .

Auf diese Weise ist erwiesen, daß infolge der Wirkung des Essigsäureanhydrids unter Erwärmen gleichzeitig mit der Bildung des Diacetylsters der Dioxystearinsäure auch eine teilweise Umlagerung der verwendeten Dioxysäure in ihr Stereoisomers vor sich geht.

Darstellung einer Dioxysäure der anderen stereoisomeren Reihe.

Die oben beschriebenen Umwandlungen ließen erwarten, daß bei Darstellung von Dioxysäure aus der ungesättigten man diese oder die andere, je nach Wunsch, erhalten kann, wenn man nur die Reaktionsbedingungen ändert. Wie bekannt, resultiert beim Schmelzen mit Silberoxyd, einem alkalischen Reagens, aus dem Dibromid der Ölsäure eine Dioxystearinsäure vom Schmelzp. $136,5^{\circ}$, aus dem Dibromid der Erukasäure eine Dioxybehensäure vom Schmelzp. 133° ; wenn jedoch die Reaktion der Substitution des Broms durch ein Hydroxyl in saurer Lösung geschieht, so können andere Re-

sultate erwartet werden. Um diese Voraussetzung zu erhärten, wurden Versuche mit Dibromiden der Elaidin-, Eruka- und Brassidinsäure angestellt. Sie wurden in Diacetylesther verwandelt und die aus diesen ausgeschiedenen Säuren untersucht.

Zuerst wurden die Versuche mit dem Dibromid der Elaidinsäure ausgeführt. Zur Darstellung des Dibromids wurde zur Lösung der Elaidinsäure vom Erstarrungsp. 45° in CCl_4 tropfenweise eine ebensolche Bromlösung bis zum Entstehen der beständigen Färbung hinzugesetzt, wobei der Kolben, in dem man die Reaktion ausführte, von Zeit zu Zeit durch Wasser abgekühlt wurde. Nach der Verdunstung des größten Theils von CCl_4 beim Stehen in einer offenen Schale wurde der Rest durch Erwärmen mit Wasser abgedampft und das Dibromid durch Umkristallisieren aus Äther gereinigt; es zeigte den Schmelzp. 27° — 29° , und den Erstarrungsp. 15° — 11° . Das Dibromid der Elaidinsäure schmilzt bei 27° .

Die Brombestimmung ergab:

0,306 g Substanz gaben 0,258 g AgBr.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Br}_2\text{O}_2$:	Gefunden:
Br 36,16	35,88 %.

Zur Bereitung des Essigesters wurden beim erstenmal 10 g Dibromid verwendet, die auf dem Wasserbade mit 10 g (der Theorie gemäß 8 g) essigsauren Silbers vermischt, in einer Röhre mit 15 g Eisessig 7 Stunden lang bis 150° erhitzt wurden. Nach dem Erhitzen wurde das gewonnene Produkt durch Wasser zerlegt, das ausgeschiedene Öl mit AgBr abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und von AgBr durch Auflösen in Äther getrennt. Nach dem Abdampfen des Äthers verblieb als Rückstand ein dickflüssiger Sirup, der eine braune Färbung zeigte. Eine Probe mit Kupferoxyd ergab minimalen Bromgehalt. Ohne vorhergehende Reinigung von unverändertem Dibromid, was, nebenbei gesagt, fast unmöglich ist, wurde der Ester mit starker wässriger Ätzbarytlösung bei Gegenwart von Alkohol und durch 12 Stunden langes Erwärmen auf dem Wasserbade mit Rückflußkühler verseift. Nach Beendigung der Verseifung und Abdampfen des Alkohols wurden die Barytsalze durch Kochen mit Salzsäure zerlegt und die ausgeschiedenen Säuren aus Alkohol umkristallisiert.

Die erste Fraktion aus Alkohol, auf dem Filter mit Äther ausgewaschen, wog 4 g und zeigte den Schmelzpunkt bei 128° – 130° , Erstarrungsp. 121° – 118° . Ein Teil von ihr, für die Analyse aus Äther umkristallisiert, schmolz bei 131° bis 133° und erstarrte bei 126° – 123° . Die zweite Fraktion, die in sehr geringer Menge sich ausschied, schmolz bei 95° bis 97° und erstarrte bei 93° – 91° .

Die Analyse der Fraktion vom Schmelzpunkt 131° – 133° ergab folgendes:

0,132 g Substanz gaben 0,3295 g CO_2 und 0,1385 g H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_4$:	Gefunden:
C	68,27	68,08 %
H	11,49	11,76 „.

Ähnliche Resultate, d. h. zwei Dioxystearinsäuren lieferte das Verseifen mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ eines Diacetylesters, der aus dem Dibromid durch Erhitzen mit trockenem essigsaurem Natron bei Gegenwart von Essigsäure gewonnen worden war. Dieser Versuch war aus folgenden Gesichtspunkten unternommen worden. Durch Einwirkung von KOH und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ auf den Essigsäureester der Bromoxystearinsäure aus Dioxystearinsäure vom Schmelzp. $136,5^{\circ}$ erhielt man, wie oben gezeigt wurde, eine Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 99° , während, wenn man diesen Ester durch Erhitzen mit essigsaurem Silber in Diacetylerster überführt, diesen verseift, beide Stereoisomere resultieren. Es war daher interessant aufzuklären, wovon der Unterschied der beiden Produkte der Reaktion abhängt, ob von einer abermaligen Umlagerung bei der Bildung des Diacetylesters, oder von irgendwelchen spezifischen Eigenschaften des Silbers, da nach den Untersuchungen von Walden ein Unterschied in der Wirkung des Silberoxyds oder des Ätzkali und Ätzbaryt zu beobachten ist.¹⁾

Die Bildung des Esters durch Einwirkung von essigsaurem Natron geht bedeutend schlechter vor sich, als mit essigsaurem Silber, wenigstens zeigte die qualitative Probe mit Kupferoxyd bedeutend größeren Gehalt an Brom in dem Ester.

Der Ester wurde mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ genau in derselben Weise

¹⁾ Ber. 30, 3146.

verseift, wie früher. Die aus den Barytsalzen ausgeschiedenen Säuren wurden durch Umkristallisieren aus Alkohol in zwei Fraktionen und Mutterlauge zerlegt.

Die erste Fraktion aus Alkohol nach Umkristallisieren aus Äther ergab: 1. vom Schmelzp. 128° — 131° , Erstarrungsp. 124° — 120° , und 2. Schmelzp. 128° — 131° , Erstarrungsp. 123° bis 119° .

Die zweite Fraktion aus Alkohol schmolz nach Umkristallisieren aus Äther bei 93° — 95° und erstarrte bei 81° bis 78° . Sie resultierte in bedeutend geringerer Menge.

Also ergibt sich, daß auch hier dieselben Produkte gewonnen wurden, oder daß die Wirkung des essigsauren Silbers sich qualitativ nicht von der des essigsauren Natrons unterscheidet. Bei der Reaktion des Dibromids mit essigsaurem Nafron bildete sich jedoch, obgleich in nicht großer Menge, Diacetylesther, und die ausgeschiedenen Dioxysäuren bildeten sich bei Verseifung auf Kosten des Esters, aber nicht infolge der Einwirkung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ auf das Dibromid. In letzterem Falle ging eine Abspaltung des Bromwasserstoffs mit der Bildung von Monobromölsäure vor sich, was durch einen Versuch dargetan wurde.

5 g des Dibromids wurden mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ erwärmt, wobei alle oben beschriebenen Bedingungen der Reaktion eingehalten wurden. Bei Zerlegung der Barytsalze schied sich ein Öl aus, das durch Äther ausgezogen wurde. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieb ein hellgelbes Öl, das trotz halbjährigem Stehen im Exsikkator nicht kristallisierte und stark braun wurde. Die Brombestimmung zeigte, daß die gewonnene Substanz Monobromölsäure war.

0,45 g Substanz gaben 0,227 g AgBr.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{BrO}_2$:		Gefunden:
Br	22,13	21,45 %.

Die Verseifung des aus dem Dibromid erhaltenen Diacetylesters wurde auch mit Äetzkali unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Für diese Versuche wurde von neuem aus dem Dibromid der Diacetylesther durch Erhitzen mit essigsaurem Silber hergestellt. Da der gewonnene Ester Brom enthielt, so wurde der Gehalt an letzterem bestimmt, um zu

erkennen, inwieweit die Reaktion des Dibromids mit essigsaurem Silber vollständig verläuft.

0,33 g Substanz gaben 0,013 g AgBr.

Gefunden: Br = 1,66 %.

Bei der neuen Darstellung des Diacetylesters, bei der 8 Stunden lang bis 180° erhitzt wurde, erzielte man einen Ester, der noch weniger Brom enthielt.

0,289 g Substanz gaben 0,001 g AgBr.

Daher: Br = 0,15 %.

Die Verseifung der gewonnenen Ester wurde zum Teil mit alkoholischer Ätzkalilösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade bewirkt. Durch Umkristallisieren der ausgeschiedenen Säuren aus Alkohol resultierten zwei Fraktionen. Die erste, auf dem Filter mit Äther ausgewaschen, schmolz bei 127°—129° und erstarrte bei 120°—115°; die zweite schmolz bei 96°—103°, beim Umkristallisieren aus Äther gab sie zwei Fraktionen: 1. vom Schmelzpunkt 103°—109° und 2. Schmelzpt. 97°—99°.

Der andere Teil wurde in einer Schale mit starker wäßriger Ätzkalilösung behandelt, unter beständigem Umrühren die Mischung getrocknet, nachher in Wasser gelöst und durch HCl zerlegt. Die ausgeschiedenen Säuren ergaben beim Umkristallisieren aus Alkohol zwei Fraktionen. Die erste aus Alkohol, aus Äther umkristallisiert, gab: 1. vom Schmelzpt. 129°—132°, Erstarrungsp. 123°—120° und 2. Schmelzpt. 127° bis 129°, Erstarrungsp. 126°—125°. Die zweite schmolz nach Umkristallisieren aus Äther bei 90°—101° und erstarrte bei 85°—83°.

Schließlich wurde im dritten Versuche die Verseifung ebenso vorgenommen wie im zweiten, nur wurde das getrocknete Gemisch in einer zugeschmolzenen Glasröhre sieben Stunden lang bis 160° erhitzt. Die nach der Reaktion ausgeschiedenen Säuren wurden aus Alkohol umkristallisiert. Das Gemisch derselben wurde nochmals aus Alkohol umkristallisiert, wonach folgende Fraktionen resultierten: 1. Schmelzpt. 128°—130°, Erstarrungsp. 122°—120°, und 2. Schmelzpt. 93° bis 95°, Erstarrungsp. 86°—84°. Die erste Mutterlauge ergab

noch eine Dioxystearinsäure, deren Schmelzpunkt bei 94° — 97° , Erstarrungspunkt bei 84° — 81° lag.

Erukasäuredibromid.

Zur Lösung von Erukasäure vom Erstarrungsp. 34° in Tetrachlorkohlenstoff wurde allmählich tropfenweise ebensolche Bromlösung zugesetzt. Eine nicht verschwindende Färbung trat auf, bevor noch das berechnete Brom zugegossen worden war. Nachher wurde das Dibromid in eine Schale gegossen, um das CCl_4 verdunsten zu lassen, wobei eine nicht beträchtliche Bildung von HBr erfolgte. Zur Analyse wurde ein Teil des Dibromids bei 100° getrocknet.

0,3475 g Substanz gaben 0,217 g AgBr .

	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{O}_2$:	Gefunden:
Br	32,09	26,57 %.

Aus dem Resultate der Analyse ist zu ersehen, daß das erzielte Dibromid nicht rein war, weshalb es durch Umkristallisieren aus wasserfreiem Äther gereinigt wurde, wobei drei Fraktionen und Mutterlauge resultierten. Mit allen drei Fraktionen wurde eine Brombestimmung vorgenommen.

1. 0,2315 g der ersten Fraktion gaben 0,0782 g AgBr .
2. 0,2595 g der zweiten Fraktion gaben 0,1905 g AgBr .
3. 0,2624 g der dritten Fraktion gaben 0,1876 g AgBr .

	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{O}_2$:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
Br	32,09	14,37	31,24	30,42 %.

Die Analyse zeigt, daß reines Dibromid hauptsächlich in der zweiten Fraktion enthalten ist, welche auch in größter Menge resultierte. Ihre Schmelztemperatur war 40° — 44° , Erstarrungstemperatur 14° — 13° . Das Erukasäuredibromid schmilzt bei 42° — 43° . Bei der ersten Fraktion, die bei ungefähr 70° schmolz, schieden sich gesättigte Säuren aus — nach Fileti und Ponzio¹⁾ die Arachinsäure —, die eine beständige Beimischung der Erukasäure sind.

Zur Darstellung des Diacetylestere der Dioxybehensäure wurde nur die zweite Fraktion des Dibromids verwendet. Zu

¹⁾ Dies. Journ. [2] 48, 328.

diesem Zwecke wurde das Dibromid geschmolzen und mit gleicher Menge essigsauen Silbers gemischt, die Mischung in einer Röhre mit Eisessig 8 Stunden lang auf 160° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt durch Wasser zerlegt, das ausgeschiedene Öl zusammen mit AgBr abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und durch Äther ausgezogen. Der nach dem Abdampfen des Äthers zurückgebliebene Diacetylcster war ein dickflüssiges braungefärbtes Öl. Die Probe mit Kupferoxyd wies einen geringen Gehalt an Brom nach, welcher bestimmt wurde.

0,25 g Substanz gaben 0,003 g AgBr.

Gefunden: Br = 0,51 %.

Mit dem gewonnenen Ester wurden folgende Versuche angestellt: Die Verseifung mit Ätzbaryt wurde in derselben Weise ausgeführt, wie schon öfter beschrieben (12 stündiges Erhitzen). Die ausgeschiedenen Säuren schmolzen nach zweimaligem Umkristallisieren aus geringer Menge Alkohol und Auswaschen auf dem Filter mit Äther bei 107° — 112° und erstarrten bei 99° — 91° . Die Schmelztemperatur zeigt, daß man es hier mit einem Gemisch von zwei Dioxybehensäuren zu tun hatte.

Zum Zweck ihrer Trennung wurde das Gemisch aus großer Menge von Alkohol umkristallisiert, wobei zwei Fraktionen resultierten: 1. Schmelzp. 110° — 116° , Erstarrungsp. 104° — 101° , und 2. Schmelzp. 98° — 102° , Erstarrungsp. 89° bis 87° . Die erste Fraktion ergab nach nochmaligem Umkristallisieren aus viel Alkohol ihrerseits zwei Fraktionen: 1. Schmelzp. 122° — 125° , Erstarrungsp. 114° — 112° , und 2. Schmelzp. 96° — 100° , Erstarrungsp. 90° — 88° . Außerdem wurde aus dem Gemisch der zwei letzten Mutterlaugen eine Fraktion vom Schmelzp. 96° — 98° , Erstarrungsp. 88° — 87° abgeschieden. Aus den Schmelztemperaturen der ausgeschiedenen Fraktionen ist zu ersehen, daß beide Dioxybehensäuren erhalten worden waren.

1. 0,1186 g Substanz vom Schmelzp. 98° — 102° gaben 0,3066 g CO_2 und 0,1265 g H_2O .

2. 0,1649 g Substanz vom Schmelzp. 122° — 125° gaben 0,4276 g CO_2 und 0,1836 g H_2O .

Berechnet für $C_{32}H_{44}O_4$:		Gefunden:	
		1.	2.
C	70,88	70,50	70,71 %
H	11,93	11,95	12,48 „.

Nachher wurde noch eine Verseifung mit alkoholischer Lösung von KOH unter Erwärmen auf dem Wasserbade ausgeführt. Die auf gewöhnlichem Wege ausgeschiedenen Säuren, aus wenig Alkohol umkristallisiert, zeigten den Schmelzpunkt 98° — 105° . Nach Umkristallisieren aus viel Alkohol resultierten zwei Fraktionen: 1. vom Schmelzp. 119° — 121° , Erstarrungsp. 109° — 106° , und 2. Schmelzp. 96° — 98° , Erstarrungspunkt 86° — 85° .

Die Analyse der Fraktion vom Schmelzp. 95° — 98° ergab:

0,131 g Substanz gaben 0,341 g CO_2 und 0,142 g H_2O .

Berechnet für $C_{32}H_{44}O_4$:		Gefunden:
C	70,88	70,99 %
H	11,93	12,14 „.

Schließlich wurde noch der Ester mit starker wäßriger KOH-Lösung behandelt und die Mischung in einer Röhre 7 Stunden lang bis 160° erhitzt. Die auf gewöhnlichem Wege ausgeschiedenen Säuren schmolzen nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Alkohol bei 107° — 110° und erstarrten bei 102° — 96° . Umkristallisieren aus viel Alkohol ergab zwei Fraktionen: 1. Schmelzp. 112° — 115° , Erstarrungsp. 106° — 102° , und 2. Schmelzp. 97° — 99° , Erstarrungsp. 90° — 89° . Die erste von diesen zuletzt erhaltenen Fraktionen wurde ihrerseits geteilt in: 1. Schmelzp. 124° — 126° , Erstarrungsp. 117° — 114° , und 2. Schmelzp. 100° — 103° , Erstarrungsp. 89° — $87,5^{\circ}$. Außerdem konnte aus der Mischung der zwei letzten Mutterlaugen noch eine Fraktion vom Schmelzp. 97° — 98° , Erstarrungsp. 90° — 89° abgeschieden werden.

Hieraus ist ersichtlich, daß aus Diacetylerster der Dioxybehensäure, gewonnen aus dem Dibromid der Erukasäure, beim Verseifen immer zwei Dioxybehensäuren resultieren.

Das Brassidinsäuredibromid wurde auf dieselbe Weise, wie die vorhergehenden Dibromide dargestellt. Zur Lösung der Brassidinsäure vom Erstarrungsp. 60° in Tetrachlorkohlensstoff wurde tropfenweise ebensolche Lösung von Brom bis zum Erscheinen der nicht verschwindenden Färbung zugesetzt.

Nach Verdunsten des größten Theils des Lösungsmittels wurde der Rest durch Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt. Das gewonnene Dibromid, das einer Reinigung durch Umkristallisieren nicht unterworfen worden war, schmolz bei 49° bis 52°. Das Brassidinsäuredibromid schmilzt bei 54°.

Eine Brombestimmung ergab:

0,274 g Substanz gaben 0,197 g AgBr.

Berechnet für $C_{22}H_{42}Br_2O_2$:	Gefunden:
Br 32,09	30,59 %.

Da hiernach das Dibromid sich als ziemlich rein erwies, so wurde es direkt, ohne vorhergehendes Umkristallisieren, in den Diacetyläster der Dioxybehensäure verwandelt, zu welchem Zwecke es geschmolzen und mit einer gleichen Gewichtsmenge essigsäuren Silbers gemischt wurde. Die Mischung wurde in einer Röhre mit Eisessig 8 Stunden lang bis 160° erhitzt. Das Produkt der Reaktion wurde durch Wasser zerlegt, der in Form von Öl ausgeschiedene Ester zusammen mit AgBr abfiltriert und von letzterem durch Lösen in Äther getrennt. Eine Probe mit Kupferoxyd zeigte die Anwesenheit von Brom, dessen Menge daraufhin bestimmt wurde.

0,286 g Substanz gaben 0,011 g AgBr.

Gefunden: Br = 1,65 %.

Mit diesem Ester wurden die nachfolgenden Versuche der Verseifung ausgeführt: Zuerst wurde er mit Ätzbaryt in der schon bekannten Weise verseift. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Säuren, nachdem sie aus wenig Alkohol umkristallisiert waren, lag bei 107°—115°, der Erstarrungspunkt bei 100°—95°. Dann ergab ein Umkristallisieren aus viel Alkohol Fraktionen: 1. vom Schmelzp. 120°—122°, Erstarrungspunkt 113°—108°; 2. Schmelzp. 97°—100°, Erstarrungsp. 86° bis 84°; 3. Schmelzp. 97°—100°, Erstarrungsp. 85°—84°, und 4. Schmelzp. 97°—100°, Erstarrungsp. 94°—82°. Aus der ersten Fraktion wurde zum Zweck der Analyse eine Fraktion vom Schmelzp. 128°—130°, Erstarrungsp. 119°—117° ausgeschieden; aus der 2., 3. und 4. Fraktion aber, die vereinigt wurden, zu demselben Zwecke eine Fraktion vom Schmelzp. 97,5°—99,5°, Erstarrungsp. 88°—86° gewonnen.

1. 0,1385 g Substanz vom Schmelzp. 97,5°—99,5° gaben 0,361 g CO_2 und 0,1505 g H_2O .

2. 0,1385 g Substanz vom Schmelzp. 128° — 130° gaben 0,36 g CO_2 und 0,15 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_4$:		Gefunden:	
		1.	2.
C	70,88	71,08	70,88 %
H	11,93	12,18	12,14 „.

Ein zweiter Versuch der Verseifung wurde mit alkoholischer Lösung von Ätzkali unter Erwärmen auf dem Wasserbade ausgeführt. Beim Umkristallisieren der auf gewöhnlichem Wege erhaltenen Säuren aus Alkohol resultierten zwei Fraktionen: 1. vom Schmelzp. 116° — 120° , Erstarrungsp. 99° — 94° , und 2. Schmelzp. 98° — 100° . Bei nochmals vorgenommenem Umkristallisieren beider Fraktionen stellte sich der Schmelzpunkt der ersten höher, bei 124° — 126° ebenso der Erstarrungsp. 113° — 108° ; bei der zweiten jedoch zeigten beide Punkte keine Änderung, da sie 98° — 100° und 86° — 84° verblieben.

Schließlich wurde ein dritter Versuch folgendermaßen ausgeführt. Der Ester wurde mit starker wäßriger KOH-Lösung behandelt, die Mischung getrocknet und 7 Stunden lang in zugeschmolzenem Rohr bis auf 160° erhitzt. Die Säuren schmolzen nach dem Umkristallisieren aus wenig Alkohol bei 108° — 116° und erstarrten bei 94° — 86° , aus viel Alkohol gaben sie folgende Fraktionen: 1. vom Schmelzpunkt 112° — 116° , Erstarrungsp. 96° — 90° ; 2. Schmelzp. 102° — 106° , Erstarrungsp. 87° — 85° ; 3. Schmelzp. 94° — 96° , Erstarrungsp. 86° — 84° .

Die Fraktion vom Schmelzp. 112° — 116° zerfiel ihrerseits beim Umkristallisieren in zwei: 1. Schmelzp. 111° — 117° , Erstarrungsp. 102° — 98° , und 2. Schmelzp. 94° — 97° , Erstarrungspunkt 85° — 82° . Schließlich resultierten aus der Fraktion vom Schmelzp. 111° — 117° auch zwei: 1. vom Schmelzpunkt 127° — 129° , Erstarrungsp. 116° , und 2. Schmelzp. 103° — 107° , Erstarrungsp. 91° — 87° .

Aus diesen Versuchen kann gefolgert werden, daß auch beim Verseifen des Diacetylesters der Dioxybehensäure, gewonnen aus Brassidinsäuredibromid, immer beide stereoisomere Dioxybehensäuren resultieren.

Die Entstehung anormaler Produkte bei beschriebener Reaktion wird durch eine Umlagerung bedingt, die während

der Wechselwirkung des Dibromids und essigsäuren Salzes vor sich geht. Die Reaktion der Addition von Brom zu den höheren ungesättigten Säuren erfolgt anders, als bei den Krotonsäuren, der Tiglin- und Angelikasäure, wo gewöhnlich zwei Dibromide gebildet werden. Aus den Arbeiten von Holt ist bekannt, daß bei der Addition von Chlor oder Brom eine Umlagerung nicht erfolgt, da beim Abspalten des Haloids dieselben Säuren resultieren, die anfangs zur Reaktion verwendet worden sind.

Beiträge zur Kenntnis des Neroliöles und Petit-grainöles;

von

H. Walbaum und O. Hühlig.

(Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel und Co. in Miltitz bei Leipzig.)

I. Über Neroliöl.

In einer im Dezember vorigen Jahres erschienenen Abhandlung über das Orangenblütenöl¹⁾ bemerken A. Hesse und O. Zeitschel, indem sie auf eine von uns herrührende Arbeit Bezug nehmen, folgendes: „Im Begriff, die Resultate unserer Untersuchung der Öffentlichkeit zu übergeben, erfahren wir aus dem letzten Geschäftsbericht (Oktober 1902) der Firma Schimmel u. Co., daß eine Publikation über die in dem Laboratorium dieser Firma gemachten Untersuchungen des Neroliöls zu erwarten ist. In ihrer vorläufigen Mitteilung sagt genannte Firma, daß der Nachweis von Pinen, Kamphen, Dipenten, l-Linalool und d-Terpineol gelungen ist, und daß die Gegenwart eines Aldehyds, wahrscheinlich Decylaldehyds,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 66, 481 (1902).