XXVII.

Ueber die Bromsubstitute der Stearinsäure
und über eine aus Stearinsäure gebildete,
mit Oleinsäure und Elaidinsäure isomere
Verbindung, $C_{36}H_{34}O_4$.

Von

Dr. A. C. Oudemans jun.,

Assistenten am chemischen Laboratorium in Utrecht.

Die Untersuchungen verschiedener Chemiker über die Producte, welche durch Substitution von den Halogenen an der Stelle des Wasserstoffs aus den Gliedern der Reihe $C_nH_nO_4$ gebildet werden, haben dargethan, dass es möglich ist, aus den genannten Substitutionsproducten das Chlor oder Brom in der Weise zu eliminiren, dass daraus, unter Aufnahme von Wasser, Verbindungen entstehen, welche, eben so wie die Glieder der Reihe $C_nH_nO_4$, mit einander homolog sind, sich von diesen jedoch durch ein Mehr von 2 O unterscheiden. Die besagte Transformation wird erreicht, wenn man das Chlor- oder Bromsubstitut mit einer kräftigen Base erhitzt oder seine Silberverbindung für sich einer höheren Temperatur aussetzt. Dabei scheidet sich das Halogen, mit dem Metall der Base verbunden, ab, indem der übrige Theil der Verbindung, unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser, frei wird, und in seiner Zusammensetzung, dieselbe Anzahl von Wasserstoffäquivalenten, als die ursprüngliche Säure $C_nH_nO_4$ zeigt, statt 4 Aeq. O aber 6 Aeq. O enthält. Die hier besprochene Verwandlung kann durch folgende allgemeine Formel ausgedrückt werden:

Auf diese Weise haben Perkin und Duppa (Liebig's Ann. CV, 51 und CVIII, 226; d. J. LXXVIII 354,) aus Essigsäure $C_4H_4O_4$ die Glykolsäure $C_4H_4O_6$, Friedel und Machuca (Lie-

big's Ann. CXX, 285; d. J. LXXXV, 506) aus Propionsäure $C_6H_6O_4$ die Milchsäure $C_6H_6O_6$, Friedel und Machuca (Liebig's Ann. CXX, 279; d. J. LXXXIV, 187) und Schneider (Pogg. Ann. CXIII 169; d. J. LXXXIV, 465; Liebig's Ann. CXX, 279) aus Buttersäure $C_8H_8O_4$ eine noch nicht genau bekannte Verbindung $C_8H_8O_6$ erhalten.

Es schien mir nicht ohne Interesse zu sein, dieselbe Verwandlung an der Stearinsäure zu studiren, und zu untersuchen, ob diese Säure ebenfalls unter analogen Verhältnissen eine Verbindung zu bilden vermöchte, welche mit Glykolsäure und Milchsäure homolog, der Zusammensetzung $C_{36}H_{36}O_6$ entspräche. Das Resultat meiner Untersuchung bestätigte jedoch meine Vermuthung in dieser Hinsicht nicht; denn ich fand dass zwar das Halogen aus dem Bromsubstitut eliminirt werden konnte, dass aber unter Bildung von Brommetall eine mit der Oelsäure isomere Verbindung $C_{36}H_{34}O_4$ entstand, ohne dass dabei Wasser gebunden wurde.

Im Nachstehenden sind die Details der Untersuchung kurz zusammengefasst. Die von mir verarbeitete Stearinsäure war aus Cacaobutter bereitet, und wurde so lange umkrystallisirt, bis sie einen Schmelzpunkt von $69,2^0$ hatte.

Bromstearinsäure und Bibromstearinsäure.

Wenn man ein Gemisch von Brom, Stearinsäure und Wasser in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, so schmelzen die beiden ersteren bald zusammen und sammeln sich unter dem Wasser zu einer dunkelbraunen dicklichen Flüssigkeit. Wird die Temperatur auf 100^0 C gehalten, so zeigt der Inhalt der Röhre keine merkliche Veränderung; wird sie auf $130-140^0$ gebracht, so sieht man allmählich die braune Farbe der untersten Flüssigkeit verschwinden und endlich entsteht eine gelbe öartige Substanz, die bei einem gewissen Verhältniss von Wasser zu den beiden andern Gemengtheilen, zuletzt die oberste Stelle in der Röhre einnimmt und beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Ueberschreitet man die Temperatur von 140^0 C, so wird die Masse in der Röhre nach Beendigung der Reaction nicht hell und durchscheinend, sondern behält eine dunkle Farbe, wahrscheinlich in Folge einer weiteren Zersetzung der Stea-

rinsäure. Ein paar Mal konnte ich eine Abscheidung von Kohle dabei deutlich wahrnehmen.

Beim Abbrechen der Spitze der gläsernen Röhre wird, wenn die eingeschlossene Menge Wasser hinreichend war, um den gebildeten Bromwasserstoff aufzulösen, keine Gasentwicklung wahrgenommen. Wird nun das festgewordene Substitutionsproduct von der wässrigen Bromwasserstoffsäure getrennt, abgewaschen und in seinem zwanzigfachen Gewicht warmen Alkohol von 80 p.C. gelöst, so setzen sich in der Regel beim Abkühlen der Lösung Krystalle von unveränderter Stearinsäure ab. Berechnet man das Verhältniss in welchem Brom und Stearinsäure gemischt werden müssen, um gerade der Reaction

zu entsprechen, so bedarf man 284 Theile Stearinsäure gegen 160 Theile Brom d. h. ungefähr 7 Th. Säure auf 4 Th. Brom. Indess bleibt stets, selbst bei einem ziemlichen Ueberschuss von Brom, ein Theil der Stearinsäure nach Beendigung der Reaction, unverändert zurück. Diess wird dadurch erklärt dass bei der Einwirkung von Brom auf die Säure neben Bromstearinsäure viel Bibromstearinsäure gebildet wird. Vermehrt man die Quantität des Broms über das oben angegebene Maass, so ist diess nicht viel günstiger für die Bildung von Bromstearinsäure; denn es bleibt in diesem Falle nach Beendigung der Reaction zwar eine viel geringere Menge freie Stearinsäure zurück, allein, zugleich wächst auch die Menge des zweiten Substitutes; so dass ich mich zuletzt entschloss, um einen zu grossen Verlust an Material zu vermeiden, die theoretisch berechnete Quantität von 4 Theilen Brom auf 7 Theile Säure beizubehalten, und die nicht zersetzte Stearinsäure zu einer neuen Verarbeitung aufzuheben.

Es gelang mir, nach einigen vergeblichen Bemühungen folgende Methode zu finden zur Trennung der Verbindungen, welche in der alkoholischen Flüssigkeit mit einander gemengt sind; sie macht keinen Anspruch auf Genauigkeit aber reicht vollkommen hin, um, mit Aufopferung von einem Theile des erhaltenen Präparates, einen anderen Theil voll-

kommen rein zu bereiten. Man löst den festen Inhalt der Glasröhren, hauptsächlich aus einem Gemenge von Bromstearinsäure, Bibromstearinsäure und unveränderter Stearinsäure bestehend, in seinem zwanzigfachen Gewichte an warmem Alkohol auf, lässt die Lösung bis zur Lufttemperatur erkalten, und setzt sie weiter einer niedrigeren Temperatur (0° bis -10°C.) aus; zugleich wird die Flüssigkeit fleissig umgerührt, um das Absetzen der Stearinsäure zu befördern. Man giesst die breiige Masse auf einen Spitzbeutel, presst so schnell wie möglich aus, filtrirt die durchgelaufene trübe Flüssigkeit durch Papier, und versetzt sie mit einem gleichen Volumen Wasser und mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron in Krystallen. Zuletzt wird die Flüssigkeit auf einem Wasserbade zur Trockne verdampft und die zurückbleibende zähe und hygroskopische Masse mit der zehnfachen Menge Alkohol von 80 p.C. ausgekocht. Es ist zweckmässig, die heisse alkoholische Flüssigkeit durch ein warm gehaltenes Filter zu filtriren, da sich sonst schon im Trichter Krystalle absetzen. Aus der alkoholischen Lösung setzt sich bald ein krystallinisches Salz ab, das *wiederholt* aus Alkohol krystallisirt, genau der Zusammensetzung des bromstearinsäuren Natrons entspricht, wie folgende Resultate der Analyse zeigen:

1) 0,4488 Grm. des erhaltenen Salzes, bei 130°C. getrocknet, gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und doppelt chromsaurem Kali 0,9203 Grm. CO_2 und 0,3979 Grm. Wasser.

2) 0,3729 Grm. derselben Substanz gaben 0,7640 Grm. CO_2 und 0,2983 Gr. HO.

3) 0,5526 Grm. desselben Salzes gaben 0,2716 Gramm Bromsilber.

4) 0,1808 Grm. gaben 0,0902 Grm. Bromsilber.

5) 0,2600 Grm. gaben 0,0472 Grm. NaO,SO_3 .

Hieraus berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	5.
C	55,90	55,89	—	—	—
H	8,85	8,89	—	—	—
Br	—	—	20,92	21,24	—
NaO	—	—	—	—	7,93

Die Formel $C_{36}\left\{\begin{smallmatrix} H_{34} \\ Br \end{smallmatrix}\right. NaO_4$ verlangt folgenden Procentgehalt:

C	56,10
H	8,83
Br	20,78
NaO	8,05

Wird die Flüssigkeit, aus welcher das bromstearinsäure Natron sich abgesetzt hat, weiter eingeengt, so scheidet sich noch eine geringe Menge derselben Verbindung beim Erkalten ab; die zuletzt übrig bleibende Masse enthält noch eine reichliche Menge eines unkrystallisirbaren Salzes; wird die zähe und dunkel gefärbte Lösung verdampft, so bleibt eine braune, zähe, sehr hygroskopische Masse zurück, welche sich sehr leicht in Alkohol löst, und wie Seife mit Wasser eine trübe Flüssigkeit bildet. Sie besteht wahrscheinlich grösstentheils aus bibromstearinsäurem Natron ($C_{36}H_{33}Br_2NaO_4$); dafür spricht wenigstens die von mir darin gefundene Menge Brom und Natron. 0,7906 Grm. des bei 130° C. getrockneten Salzes gaben: 0,6086 Grm. Bromsilber, entsprechend 32,5 p.C. Brom und 0,3187 Grm. gaben 0,0606 Grm. $NaOSO_3$ entsprechend 6,59 p.C. Natron. Das bibromstearinsäure Natron würde 34,7 p.C. Brom und 6,68 p.C. Natron enthalten.

Aus dem wiederholt gereinigten bromstearinsäuren Natron habe ich die Bromstearinsäure durch Zersetzung mittelst verdünnter Schwefelsäure abgeschieden. Sie stellt eine gelbliche Substanz dar, welche keine deutliche krystallinische Structur zeigt, sie ist öllartig, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 41°C. und hat bei 20°C. ein sp. G. von 1,0653. Sie bildet mit den Alkalien Verbindungen, welche grosse Aehnlichkeit mit den Seifen haben; wie diese bilden sie bei Erwärmung mit einer geringen Menge Wasser schleimige Substanzen, welche den Dienst von Seife sehr gut erfüllen. Der Unterschied zwischen den Alkali-Salzen der eigentlichen Fettsäuren und denen der Bromstearinsäure lässt sich aber schon daran leicht erkennen, dass letztere bei der Absonderung aus einer alkoholischen Lösung eine *deutlich* krystallinische Structur besitzen, erstere sich in der Form einer Gallerte daraus ab-

scheiden. Die Verbindungen von Bromstearinsäure mit Alkalien lösen sich ohne Zersetzung in verdünntem Alkohol und präcipitiren die Salzlösungen der meisten schweren Metalle. Wie bei den fetten Säuren $C_nH_nO_4$ ist das Kalisalz viel leichter löslich in Wasser wie das Natronsalz.

Umwandlung der Bromstearinsäure in eine Säure von der Formel $C_{36}H_{34}O_4$

Um das in der Stearinsäure durch Substitution aufgenommene Bromäquivalent zu eliminiren, habe ich zwei Methoden versucht, nämlich die Erhitzung der Bromstearinsäure mit einem Ueberschuss von Alkali und zweitens die Erhitzung des bromstearinsäuren Silberoxyds für sich mit Wasser. Erstere gab mir kein günstiges Resultat; zwar meinte ich aus den Erscheinungen bei der Einwirkung von Alkalien auf die Chlor- und Bromsubstitute der Essigsäure u. s. w. schliessen zu können, dass die Bromstearinsäure bei Erhitzung mit einer Lösung von Alkali, diesem das Brom bald abgeben würde; allein diess war nicht der Fall und die Reaction ging so äusserst langsam von Statten, dass ich die Operation unterbrach und zur zweiten Methode schritt. Diese entsprach meinem Zwecke vollständig. Beim Kochen von Wasser, worin das Silbersalz der Bromstearinsäure suspendirt wird, während einiger Stunden schied sich allmählig eine ölartige Substanz ab, welche sich bald vom eingeschlossenen Bromsilber losriss, bald damit innig gemengt zu Boden sank. Mittelst Alkohols wurden beide leicht von einander getrennt, und, als ich die alkoholische Flüssigkeit unter Zusatz von Wasser verdampfte, sah ich bald eine hellgelbe Flüssigkeit auf dem wässrigen Alkohol schwimmen, die sich allmählich vermehrte und beim Erkalten zu einer schmalzähnlichen Materie ohne krystallinische Structur erstarrte. Bei meinen ersten Versuchen über die Umwandlung der Bromstearinsäure erhielt ich die eben genannte Verbindung noch sehr unrein und fand noch 2—3 p.C. Brom darin. Diess rührte daher, dass ich, um zu grossen Verlust an Material zu vermeiden, zur Bereitung des Silbersalzes eine Portion bromstearinsäuren Natrons benutzte, welche nur zweimal umkrystallisirt war und noch ein wenig bibrom-

stearinsaures Natron enthielt. Das eingemengte bibromstearinsäure Silberoxyd musste beim Kochen mit Wasser die Bildung einer Säure $C_{36}H_{33}BrO_4$ veranlassen. — Später zeigte sich, dass das erhaltene rohe Product durch Destillation gereinigt werden konnte. Im Anfang der Destillation geht erst eine fast farblose, bromfreie Substanz über und erst später zersetzt sich die bromhaltende eingemengte Fettsäure.

Der mittelste Theil des bei der Destillation erhaltenen Productes welcher ganz farblos war und unverändert destillirte, gab bei der Analyse folgende Resultate:

1) 0,2601 Grm. der Säure, bei 100^0 während einer Stunde geschmolzen, gaben 0,2826 Grm. Wasser und 0,7272 Grm. Kohlensäure.

2) 0,3375 Grm. der Säure (von einer zweiten Präparation) während einer Stunde bei 100^0 geschmolzen, gaben 0,3594 Grm. Wasser und 0,9354 Grm. Kohlensäure.

Hieraus wird folgende procentische Zusammensetzung berechnet.

	1.	2.
C	76,25	76,06
H	12,07	11,91

Die Formel, welche diesen Zahlen am besten entspricht, ist $C_{36}H_{34}O_4$; sie erheischt folgenden Procentgehalt an Kohlen- und Wasserstoff.

C	76,60
H	12,06

Hieraus erhellt also, dass die Umwandlung des bromstearinsauren Silberoxyds in der Weise vor sich geht, dass $C_{36}H_{24}(BrAg)O_4$ sich spaltet in $C_{36}H_{34}O_4$ und BrAg ohne Aufnahme von Wasser.

Es blieb mir jetzt noch übrig zu entscheiden, ob die von mir gefundene Verbindung mit der Elaidinsäure identisch sei oder nicht. Ich glaube annehmen zu können, dass diess nicht der Fall sei und zwar aus folgenden Gründen:

1) Die Elaidinsäure hat einen Schmelzpunkt von $+45^0$; die gefundene Fettsäure schmilzt bei $+35^0C$.

2) Elaidinsäure löst sich weniger leicht in Alkohol als die vorliegende Verbindung. Während bei Verdampfung der

alkoholischen Lösung erstere in schönen und deutlichen Krystallen erhalten wird, konnte ich von der letztern durch Verdampfung nichts anderes erhalten als eine schmierige amorphe Masse, welche einem weichen thierischen Fette vollkommen ähnlich war.

3) Die von mir gefundene Säure hat einen eigenthümlichen schwachen Geruch, den sie behält, wenn sie zu einer Seife verarbeitet wird, und aus dieser nach wiederholter Krystallisation aus Alkohol, die Säure wieder abgeschieden wird.

Die Aehnlichkeit der neuen Verbindung $C_{36}H_{34}O_4$ mit den eigentlichen fetten Säuren ist übrigens sehr gross. Wie die Säuren $C_nH_nO_4$ mit niedrigem Aequivalent und wie die Elaidinsäure destillirt sie unverändert über. Sie bildet mit Alkalien wahre Seifen, deren alkoholische Lösung die Lösungen der meisten Metallsalze niederschlägt. Ich überlasse es Anderen, die von mir gefundenen Resultate zu bestätigen und für die neue mit Oelsäure und Elaidinsäure isomere Substanz einen passenden Namen zu finden.

Es sei mir erlaubt, hier noch die Resultate der Analysen von verschiedenen unreinen bromhaltigen Portionen der neuen Säure mitzutheilen. Sie können einigermaassen zur Bestätigung der Formel $C_{36}H_{34}O_4$ dienen; besonders wenn man bedenkt, dass, wenn die Menge Brom in jeder der unreinen Säuren als der Verbindung $C_{36}H_{33}BrO_4$ angehörig betrachtet, und sodann der totale Gehalt an Kohlen- und Wasserstoff berechnet wird, dieselbe procentische Zusammensetzung erhalten wird, welche die Analyse gab:

	1.	2.	3.
C	73,80	74,51	74,63
H	12,19	12,04	12,25

Der Bromgehalt in diesen drei Gemengen war folgender

1.	3,33	$\frac{0}{0}$
2.	2,15	
3.	2,10	

Berechnet man diesen als $C_{36}H_{33}BrO_4$, so findet man, dass die Säure 1 bestand aus 15,02 p.C. $C_{36}H_{33}BrO_4$ und 84,98

p.C. $C_{36}H_{34}O_4$; Nr. 2 aus 9,7 $C_{36}\overset{H_{33}}{Br}O_4$ und 90,3 p.C. $C_{36}H_{34}O_4$ und endlich Nr. 3 aus 9,74 p.C. der ersteren, und 90,53 p.C. der letzteren Säure.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente welche diesen Gemengen entsprächen wären:

	1.	2.	3.
C	74,08	74,97	75,01
H	11,62	11,78	11,78

Die oben angeführten Analysen, ausgeführt mit Säuren, welche noch nicht destillirt waren liefern zugleich den Beweis, dass in der That bei der Destillation der neuen Säure keine Zersetzung eintritt.

XXVIII.

Untersuchung über die in der Cocosbutter enthaltenen flüchtigen Fettsäuren.

Von

Dr. A. C. Oudemans jun.,

Assistenten am chemischen Laboratorium zu Utrecht.

Bei einer früheren von mir publicirten Untersuchung über die festen Fettsäuren der Cocosbutter (dies. Journ. LXXXI, 367), habe ich gefunden, dass diese zum grössten Theil aus Laurinsäure bestehen, jedoch einen sehr geringen Gehalt an Palmitinsäure und Myristinsäure enthalten. Ich habe neuerdings auch die flüchtigen Fettsäuren untersucht und habe dabei die früheren von Görgely erhaltenen Resultate bestätigt gefunden.

Eine Menge von ungefähr 3 Kilogramm Cocosbutter wurde mit Kali verseift und die Seife nachher in einer kupfernen Destillirblase durch Schwefelsäure zersetzt und sogleich der Helm aufgesetzt. Die übergegangene Flüssigkeit trennte sich allmählich in zwei Theile, eine wässrige Lösung von