

Studien über Fettsäurederivate.

Von W. Kimura.

(Institut für Chemische Forschung, Kaiserl. Universität zu Kioto, Abt. Prof. G. KITA)

Inhalt.

Einleitung.

- I. Ueber die *p*-substituierten Phenacyl-ester der ungesättigten Fettsäuren.
 1. Synthese von *p*-substituierten Phenacyl-estern der Oelsäurereihe-*cis*-monoäthylensäuren.
 2. Synthese von *p*-substituierten Phenacyl-estern der Elaidinsäurereihe-*trans*-monoäthylensäuren.
 3. Synthese von *p*-substituierten Phenacyl-estern der Stearolsäurereihe-acetylsäuren.
 4. Synthese von kristallinischem *p*-Phenyl-phenacyl-ester der Linolsäure. Beiträge zur geometrischen Inversion der Linolsäure bei der Entbromierung der α -Tetrabrom-stearinsäure.
 - II. Ueber die Rhodamide der ungesättigten Fettsäuren.
 1. Die Rhodamide der *cis*- und *trans*-Monoäthylfettensäuren.
 2. Die Rhodamide der Polyäthylfettensäuren. Das Rhodamid der Linolsäure.
 - III. Ueber die kristallinischen Derivate der Rhodamide der ungesättigten Fettsäuren.
 1. Die kristallinischen Derivate der Rhodamide der Oelsäurereihe-*cis*-monoäthylensäuren. Synthese von *p*-Phenyl- ω -9,10-oleo-dirhodan-stearyl-acetophenon und einigen *p*-Halogen- ω -9,10-oleo-dirhodan-stearyl-acetophenonen.
 2. Die kristallinischen Derivate der Rhodamide der Elaidinsäurereihe-*trans*-monoäthylfettensäuren. Synthese von *p*-Phenyl- ω -9,10-elaido-dirhodan-stearyl-acetophenon und einigen *p*-Halogen- ω -9,10-elaido-dirhodan-stearyl-acetophenonen.
 - IV. Ueber die kristallinischen Derivate der Bromide ungesättigter Fettsäuren.
 1. Die kristallinischen Derivate des Oelsäure-dibromides und Elaidinsäure-dibromides. Synthese von *p*-substituierten ω -9,10-oleo- und elaido-Dibrom-stearyl-acetophenonen.
 2. Das kristallinische Derivat der α -Tetrabrom-stearinsäure. Synthese von *p*-Phenyl- ω -9,10, 12,13-tetrabrom-stearyl-acetophenon.
 - V. Ueber die Reduktion der Fettsäure-bromide.
 - VI. Ueber eine neue Methode der Isolierung der Erucasäure.
 - VII. Ueber die Friedel-Craftssche Synthese des *p*-Jod-acetophenons und über *p*-Jod- ω -brom-acetophenon.
 - VIII. Eine neue Halbmikro-Bestimmung von organischen Halogenen auf titrimetrischem Wege.
- Literatur.

Einleitung.

Trotz der zahlreichen Arbeiten sind unsere Kenntnisse betreffs der chemischen Konstitution und des Mechanismus einiger wichtiger Reaktionen der Bestandteile der Lipide, besonders der ungesättigten Fettsäuren noch lückenhaft. Als eine Hauptursache kann man die häufig eintretende Schwierigkeit erwähnen, die im Betracht kommenden ungesättigten Fettsäuren sowie deren Reaktionsprodukte in den leicht isolierbaren, kristallinischen Zustand umzuwandeln.

Die Ueberführung der Fettsäure in ihre kristallinischen Derivate zwecks Identifizierung erfolgt gewöhnlich auf Grund von Additionsreaktionen der Doppelbindung der Kohlenstoffkette oder der durch Ersatz der Hydroxylgruppe oder beweglichen Wasserstoffe hervorgerufenen Reaktionen der Carboxylgruppe. So sind als Reaktionsprodukte der ungesättigten Bindung¹⁾ 1.) Hydrierungsprodukt, 2.) Oxysäuren durch die Hazurasche Oxydationsmethode, 3.) höher schmelzende Stereoisomere durch Elaidinierung und 4.) Bromid verwendet. Die Hydrierungsmethode ist zum Nachweis der Art der Kohlenstoffkette geeignet. Aber die

partielle stufenweise Hydrierung ist gewöhnlich nicht eindeutig. Die Elaidinierung sowie Oxydationsmethode sind zweckmässig bei niederen ungesättigten Säuren, aber bei höheren ungesättigten Säuren sind die Ergebnisse zuweilen nicht befriedigend. Die Bromierungsmethode ist bei der Fettanalyse höchst wichtig. Man kann auch mittels dieser Methode nicht immer die kristallinischen Bromderivate erhalten. Es ist ja bekannt, dass wegen der Unklarheit über die genaue Natur der geometrischen Inversion bei der Halogenierung sowie Enthalogenerierung der Nachweis ungesättigter Fettsäuren über deren Bromderivate nicht zulässig ist und deshalb die Anwendung der Bromierungsmethode manchmal zwecklos wird. Die in dieser Hinsicht ausgeführten früheren Arbeiten bedürfen also einer gründlichen Überprüfung.

Als Derivate der Carboxylgruppe sind bisher verschiedene substituierte Amide,²⁾ Hydrazide,³⁾ Benzimidazole⁴⁾ Alkaloisalz⁵⁾ sowie Phenacyl-ester^{6) 7) 8)} vorgeschlagen worden. Diese Verbindungen sind aber oft, besonders bei mehrfach ungesättigten Säuren, nicht zureichend.

Zweck dieser Arbeit ist, durch Synthese neuer, kristallinischer Fettsäurederivate die Lücke zu füllen.

Dabei wurden nicht nur einzelne Reaktionen, sondern auch zweckmässige Kombinationen beider Reaktionen der Doppelbindung und der Carboxylgruppe berücksichtigt.

I. Ueber die *p*-substituierten Phenacyl-ester der ungesättigten Fettsäuren.

1. Synthese von *p*-substituierten Phenacylestern der Oelsäurereihe-cis-monoäthylensäuren.⁹⁾

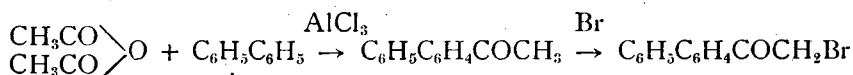
Im Jahre 1919 schlugen Reid und Rather⁶⁾ als Identifizierungsderivate von organischen Säuren den Phenacyl-ester vor, der durch einfaches Kochen des Alkalisalzes der Säure mit *o*-Brom-acetophenon in verdünntem Alkohol entsteht. Später wurden von Reid und Judfind⁷⁾ die *p*-Halogen-phenacyl-ester und kürzlich die *p*-Phenyl-phenacyl-ester von Drake und Bronitzky⁸⁾ vorgeschlagen.

Der Verfasser hat den Aufbau der kristallinen *p*-substituierten Phenacyl-ester der Oelsäurereihe ungesättigter Fettsäuren versucht. Hier sind *p*-Chlor-phenacyl-ester, *p*-Brom-phenacyl-ester sowie *p*-Phenyl-phenacyl-ester der Oelsäure, Erucasäure und Cetölsäure angegeben.

Die Oelsäure wurde aus der Fettsäure des Cameliaöls hergestellt, die gesättigten Fettsäuren

wurden mittels der Bleisalz-Alkohol-Methode beseitigt. JZ. betrug 90. Die Erucasäure wurde aus den Fettsäuren des Rüböls mittels der sauren Kaliumsalz-Alkohol-Methode vom Verfasser¹⁰⁾ abgeschieden und in derselben Form in der Synthese benutzt. Der Schmelzpunkt der Erucasäure betrug 34°. Die Cetölsäure wurde auch über ihr saures Kaliumsalz isoliert. Als Rohmaterial wurde Heringssöl benutzt. Die durch Methanolyse des Oels erhaltenen Methylester wurden im Vakuum fraktioniert, und aus der Fraktion von 225° (15 mm) wurde die Säure als saures Kaliumsalz abgetrennt und aus Aceton-Alkohol umkristallisiert; die gesättigten Säuren wurden durch die Bleisalz-Alkohol-Methode beseitigt. Der Schmelzpunkt der Fettsäure war 33°. Zur Synthese wurde saures Kaliumsalz verwendet.

p-Chlor-phenacylbromid und *p*-Brom-phenacylbromid wurden nach Reid und Judfind, *p*-Phenyl-phenacylbromid nach Drake und Bronitzky dargestellt, durch Bromierung der *p*-substituierten Acetophenone, die durch Friedel-Craftssche Kondensation von Essigsäure-chlorid oder Essigsäure-anhydrid mit Halogen-benzol oder Diphenyl in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid erfolgte:



p-substituierte Phenacyl-ester der Oelsäurereihe Alkalisalzes mit *p*-substituierten Phenacylbromiden wurden durch Veresterung mittels Kochen ihres hergestellt:

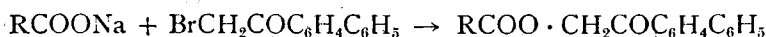
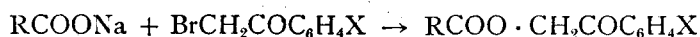


Tabelle 1.

p-substituierte Phenacyl-ester der Oelsäurereihe

Phenacyl-ester	Mol. Gew. (Rast)	Schmp.	
		Schmp.	Säure
Ölsäure- <i>p</i> -phenyl-phenacyl-ester	61°	—	—
Ölsäure- <i>p</i> -chlor-phenacyl-ester	40	—	—
Ölsäure- <i>p</i> -brom-phenacyl-ester	46	—	—
Erucasäure- <i>p</i> -phenyl-phenacyl-ester	76	34°	34°
Erucasäure- <i>p</i> -chlor-phenacyl-ester	56	34	34
Erucasäure- <i>p</i> -brom-phenacyl-ester	62.5	34	34
Cetölsäure- <i>p</i> -phenyl-phenacyl-ester	72.5	33	33
Cetölsäure- <i>p</i> -chlor-phenacyl-ester	54.5	33	33
Cetölsäure- <i>p</i> -brom-phenacyl-ester	60.5	33	33

Analyse:	Jodzahl		Halogen		Mol. Gew. (Rast)	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
Ölsäure- <i>p</i> -phenyl-phenacyl-ester	C ₃₂ H ₄₄ O ₃	53.3	53.8	—	—	—
Ölsäure- <i>p</i> -chlor-phenacyl-ester	C ₂₆ H ₃₉ O ₃ Cl	58.4	58.5	8.16	8.17	434.8
Ölsäure- <i>p</i> -brom-phenacyl-ester	C ₂₆ H ₃₉ O ₃ Br	53.0	53.7	16.7	16.4	479.2
Erucasäure- <i>p</i> -phenyl-phenacyl-ester	C ₃₆ H ₅₂ O ₃	47.7	47.1	—	—	532.4
Erucasäure- <i>p</i> -chlor-phenacyl-ester	C ₃₀ H ₄₇ O ₃ Cl	51.7	51.0	7.22	7.71	—
Erucasäure- <i>p</i> -brom-phenacyl-ester	C ₃₀ H ₄₇ O ₃ Br	47.4	47.4	14.9	15.4	535.3
Cetölsäure- <i>p</i> -phenyl-phenacyl-ester	C ₃₆ H ₅₂ O ₃	47.7	46.9	—	—	532.4
Cetölsäure- <i>p</i> -chlor-phenacyl-ester	C ₃₀ H ₄₇ O ₃ Cl	51.7	51.8	7.22	7.20	490.8
Cetölsäure- <i>p</i> -brom-phenacyl-ester	C ₃₀ H ₄₇ O ₃ Br	47.4	47.0	14.9	15.4	535.3

Die Ester kristallisieren im allgemeinen in Nadeln oder Schuppen. Die *p*-Phenyl-phenacylester sind am leichtesten kristallisierbar und haben den höchsten Schmelzpunkt. Sie sind in verdünntem Alkohol schwer, in Aether, Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich, am leichtesten in Aceton. Die Löslichkeit von *p*-Phenyl-phenacylester ist am geringsten.

Bei der Jodzahl-Bestimmung nahmen sie 1 Mol JCl auf und gaben die theoretischen Werte. Die Bestimmung der Halogene nach Stepanow-Bacon⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾ ergab zu niedrige Werte, aber nach der vom Verfasser bearbeiteten, in nachfolgender Arbeit beschriebenen Methode erhält man richtige Werte.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der *p*-substituierten Phenacylbromide.

1. Darstellung von *p*-Chlor-*o*-brom-acetophenon.

p-Chlor-acetophenon, ClC₆H₄COCH₃: Ein mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter versehener 3-halsiger 1-*l*-Kolben wird mit 200 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff, 1 Mol. (101 ccm) Monochlor-benzol, Kahlbaum, techn., und 1.1 Mol. (150 g) fein gepulvertem wasserfreien Aluminiumchlorid, E. Merck, sublimatum pro synthesis, beschickt und unter Umrühren tropfenweise mit 1.1 Mol. (77 ccm) Essigsäure-chlorid aus dem Tropftrichter versetzt. Zum Einleiten der Reaktion taucht man das Gefäß kurze Zeit in warmes Wasser, später kühlt man nach Bedarf. Wenn die Salzsäureentwicklung aufgehört hat, destilliert man den Schwefelkohlenstoff ab. Der Rückstand wird durch Eisstückchen zersetzt und das abgeschiedene Öl im Vakuum destilliert. Die bei 90–115° (2 mm) siedende Fraktion (72 g) wurde abgesondert und wieder destilliert. Farblose, klare Flüssigkeit. Sdp. 94–95°.

p-Chlor-*o*-brom-acetophenon: 70g des so erhaltenen *p*-Chlor-acetophenons wurden in 140 ccm Eisessig gelöst und langsam unter Erwärmen 23.5 ccm Brom eingeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde bis auf 0° gekühlt, die Kristalle auf einem Buchnerfilter abgesaugt und 3–4 mal aus 94-proz. Alkohol umkristallisiert. Lange, farblose glänzende Nadeln, vom Schmelzpunkt 97°.

Sbst. in g	<i>n</i> /10-Rhodan-Lösung in ccm (log <i>f</i> _{Br} =0.5324)	Halogengehalt in %
0.1572	9.49	68.24
0.1394	8.40	68.12

C₈H₆OClBr : Ber. als Br. 68.48

2. Darstellung von *p*-*o*-Dibrom-acetophenon.

Monobrom-benzol, BrC₆H₅⁽¹⁴⁾: In ein Gemisch von 500 g Benzol und 12.6 g Eisenspänen wurden 334 ccm Brom eingetragen. Durch Destil-

lation des Reaktionsproduktes wurden 673 g Monobrom-benzol, Sdp. 152–158° und 80 g Dibrom-benzol erzielt. Das rohe Monobrom-benzol wurde unter Verwendung des Widmerschen Aufsatzes fraktioniert und die bei 156–156.5° siedende Fraktion abgesondert.

p-Brom-acetophenon, CH₃COC₆H₄Br: Aus 157 g Brom-benzol, 250g Schwefelkohlenstoff, 150g feingepulvertem wasserfreien AlCl₃ und 85 g Acetylchlorid in der gleichen Weise wie *p*-Chlor-acetophenon dargestellt und durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Weiße Schuppen vom Schmelzpunkt 51°.

Sbst. in g	Rhodan-Lösung in ccm (log <i>f</i> _{Br} =56821)	Br-Gehalt in %
0.0237	2.62	40.92
0.0546	6.01	40.73

C₈H₇OBr : Ber. Br. 40.17

p-*o*-Dibrom-acetophenon, BrC₆H₄COCH₂Br: 25 g *p*-Brom-acetophenon wurden in 50 ccm Eisessig gelöst, und nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade unter Tierkohlezusatz über einem Buchnerfilter filtriert. Darauf wurden 6.3 ccm Brom eingetropft; zum Einleiten der Reaktion erhitzt man auf 40–50°, später auf 35–40°, die beibehalten werden. Nach Beendigung der Reaktion wird bis auf 10° gekühlt, die Ausscheidung auf einem Buchnerfilter abgesaugt, mit kaltem Eisessig, 50-proz. Essigsäure und dann mit Wasser nachgewaschen. Das rohe Produkt wurde aus einem Gemisch von 380 ccm Eisessig und 120 ccm Wasser umkristallisiert. Es scheiden sich prächtige, lange, farblose Nadeln aus. Ausbeute 21 g. Schmelzpunkt 110°.

Sbst. in g	Rhodan-Lösung in ccm (log <i>f</i> _{Br} =56821)	Br-Gehalt in %
0.0496	7.81	58.26
0.0240	3.75	57.81

C₈H₆OBr₂ : Ber. Br. 57.5

3. Darstellung von *p*-Phenyl-*o*-brom-acetophenon.

p-Phenyl-acetophenon, C₅H₆C₆H₄COCH₃: Ein 3-halsiger 2-*l*-Rundkolben wurde mit 1000g trockenem Schwefelkohlenstoff beschickt und darin 0.8 Mol. (120 g) Diphenyl (Swan Chemical Company) aufgelöst. Nach Zusatz von 1.76 Mol. (236 g) fein gepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid wurde das Gemisch bis zu schwachem Sieden erhitzt. Darauf lässt man unter starkem Rühren aus dem Tropftrichter 0.8 Mol (85 g) Essigsäureanhydrid, E. Merck, im Lauf von einer Std. einfließen, worauf noch 1 Std. lang leicht gekocht wird. Das Reaktionsprodukt wurde durch Eisstückchen und Salzsäure zersetzt, der abgeschiedene Niederschlag abgesaugt. Ausbeute 164 g. Das rohe Produkt wurde im Vakuum destilliert und die bei 210° bei 18 mm siedende Fraktion abgesondert und aus Alkohol umkristallisiert. Reines *p*-Phenyl-aceto-

phenon schmilzt bei 121°.

p-Phenyl-*o*-brom-acetophenon, C₆H₅C₆H₄COCH₂Br: 36 g *p*-Phenyl-acetophenon wurden in 200ccm techn. Eisessig gelöst und unter 70° 9.35 ccm Brom eingetropt. Nach Beendigung der Reaktion wurde auf 0° gekühlt, die Ausscheidung auf einem Buchnerfilter abgesaugt, mit kaltem Eisessig, verd. Essigsäure und dann mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Schöne, lange, farblose, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 127°.

Subst. in g	Rhodan-Lösung in ccm (log f_{Br} = 56821)	Br-Gehalt in %
0.0500	3.93	29.08
0.0190	1.48	28.82
C ₁₄ H ₁₁ OBr : Ber. Br. 29.06		

Darstellung des Esters.

1-2 g Fettsäure wurden mit der berechneten Menge Natriumcarbonat, gelöst in 5-10 ccm Wasser, auf dem Wasserbade verseift und unter Zusatz von 15-30 ccm Alkohol zum Sieden gebracht. Wenn nach der Vertreibung des CO₂ die Lösung alkalisch reagiert, so säuert man mit verdünnter Salzsäure an. Darauf setzt man die berechnete Reagenzmenge zu und kocht 1-2 Stdn. am Rückflusskühler. Wenn der Ester sich inzwischen ausscheidet, löst man durch neuen Zusatz von Alkohol. Nach Beendigung der Veresterung wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit Wasser verdünnt und die Kristalle auf einem Buchnerfilter abgesaugt. Die Ausbeute an Rohprodukt ist fast quantitativ. Nach 2-3 maligem Umkristallisieren unter Tierkohlezusatz aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt konstant.

Analyse des Esters.

Oelsäure-*p*-phenyl-phenacyl-ester:

Jodzahl (nach Wijs):		
Subst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log f = 14948)	JZ
0.2550	9.71	53.72
0.1780	6.80	53.90
C ₃₂ H ₄₄ O ₃ : Ber. JZ. 53.29.		

Oelsäure-*p*-brom-phenacyl-ester:

Jodzahl: Subst. in g			Thiosulfat-Lösung in ccm		JZ
			(log f = 05493)		
0.1525	7.25	53.95			
0.2506	11.81	53.48			
C ₂₆ H ₃₉ O ₃ Br : Ber. JZ. 52.97.					
Bromgehalt: Subst. in g			Rhodan-Lösung in ccm		Br-Gehalt
			(log f_{Br} = 63502)		in %
0.0504	1.92	16.44			
0.0512	1.93	16.27			
C ₂₆ H ₃₉ O ₃ Br : Ber. Br. 16.68.					

Oelsäure-*p*-chlor-phenacyl-ester:

Jodzahl: Subst. in g			Thiosulfat-Lösung in ccm		JZ
			(log f = 05493)		
0.2799	14.43	58.51			
0.2064	10.62	58.39			
C ₂₆ H ₃₉ O ₃ Cl : Ber. JZ. 58.39.					
Chlorgehalt: Subst. in g			Rhodan-Lösung in ccm		Cl-Gehalt
			(log f_{Cl} = 70032)		in %
0.1160	1.89	8.17			
C ₂₆ H ₃₉ O ₃ Cl : Ber. Cl. 8.16.					

Molekulargewicht nach Mikro-Rast:

Subst. in mg	Kampfer in mg	Δ in °C	Mol.-Gew.
0.356	2.174	13.6	482
C ₂₆ H ₃₉ O ₃ Cl : Per. Mol.-Gew. 434.8			

Erucasäure-*p*-phenyl-phenacyl-ester:

Jodzahl: Subst. in g			Thiosulfat-Lösung in ccm		JZ
			(log f = 14948)		
0.1679	5.57	46.80			
0.1900	6.38	47.37			
C ₃₆ H ₅₂ O ₃ : Ber. JZ. 47.68.					

Molekulargewicht nach Kampfer-Methode:

Subst. in g	Kampfer in g	Δ in °C	Mol.-Gew.
0.0100	0.0696	12.1	476
C ₃₆ H ₅₂ O ₃ : Ber. Mol.-Gew. 532.			

Erucasäure-*p*-brom-phenacyl-ester:

Jodzahl: Subst. in g			Thiosulfat-Lösung in ccm		JZ
			(log f = 14948)		
0.1196	3.98	46.95			
0.0744	2.53	47.98			
C ₃₀ H ₄₇ O ₃ Br : Ber. JZ. 47.42.					

Bromgehalt: Subst. in g			Rhodan-Lösung in ccm		Br-Gehalt
			(log f_{Br} = 05324)		in %
0.1107	1.51	15.42			
C ₃₀ H ₄₇ O ₃ Br : Ber. Br. 14.93.					

Molekulargewicht:

Subst. in mg	Kampfer in mg	Δ in °C	Mol.-Gew.
0.380	2.180	12.2	572
C ₃₀ H ₄₇ O ₃ Br : Ber. Mol.-Gew. 535.			

Erucasäure-*p*-chlor-phenacyl-ester:

Jodzahl: Subst. in g			Thiosulfat-Lösung in ccm		JZ
			(log f = 14948)		
0.2386	8.63	51.03			
0.2422	8.76	51.03			
C ₃₀ H ₄₇ O ₃ Cl : Ber. JZ. 51.72.					

Chlorgehalt: Subst. in g			Rhodan-Lösung in ccm		Cl-Gehalt
			(log f_{Cl} = 70032)		in %
0.1640	2.56	7.83			
0.1589	2.40	7.58			
C ₃₀ H ₄₇ O ₃ Cl : Ber. Cl. 7.22.					

Cetölsäure-*p*-phenyl-phenacyl-ester:

Jodzahl: Subst. in g			Thiosulfat-Lösung in ccm		JZ
			(log f = 14948)		
0.1518	6.70	46.84			
0.1437	6.95	47.03			
C ₃₆ H ₅₂ O ₃ : Ber. JZ. 47.68.					

Molekulargewicht:

Subst. in g	Kampfer in g	Δ in °C	Mol.-Gew.
0.0102	0.0774	10.0	527
C ₃₆ H ₅₂ O ₃ : Ber. Mol.-Gew. 532.			

Cetölsäure-*p*-brom-phenacyl-ester:

Jodzahl: Subst. in g			Thiosulfat-Lösung in ccm		JZ
			(log f = 14948)		
0.1120	3.73	46.98			
C ₃₀ H ₄₇ O ₃ Br : Ber. JZ. 47.42.					

Bromgehalt: Subst. in g			Rhodan-Lösung in ccm		Br-Gehalt
			(log f_{Br} = 85422)		in %
0.0897	1.93	15.38			
C ₃₀ H ₄₇ O ₃ Br : Ber. Br. 14.93.					

Molekulargewicht:

Subst. in mg	Kampfer in mg	Δ in °C	Mol.-Gew.
0.380	2.180	13.2	528
C ₃₀ H ₄₇ O ₃ Br : Ber. Mol.-Gew. 535.			

Cetölsäure-*p*-chlor-phenacyl-ester:

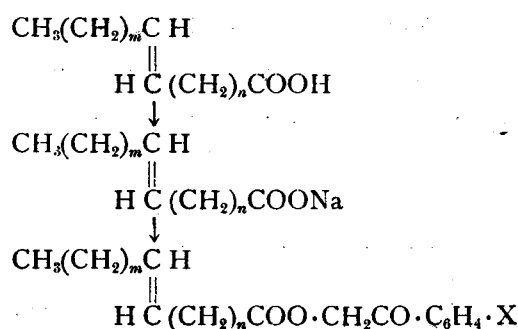
Jodzahl: Subst. in g			Thiosulfat-Lösung in ccm		JZ
			(log f = 14948)		
0.2249	8.23	51.63			
0.1168	4.30	51.94			
C ₃₀ H ₄₇ O ₃ Cl : Ber. JZ. 51.72.					

Chlorgehalt: Sbst. in g Rhodan-Lösung in ccm Cl-Gehalt
 (log $f_{Cl} = 70032$) in %
 0.1130 1.62 7.2
 $C_{30}H_{47}O_2Cl$: Ber. Cl. 7.22.

Molekulargewicht:
 Sbst. in g Kämpfer in g Δ in °C Mol.-Gew.
 0.0151 0.1102 9.8 559
 $C_{30}H_{47}O_2Cl$: Ber. Mol.-Gew. 491.

2. Synthese von *p*-substituierten Phenacylestern der Elaidinsäurereihe-*trans*-monoäthylensäuren.¹⁵⁾





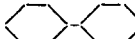







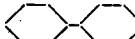
In der vorangehenden Untersuchung hat der Verfasser über die *p*-Halogen- und *p*-Phenylphenacylester einiger *cis*-Olefinensäuren berichtet.⁹⁾ In gleicher Weise wurden *p*-substituierte Phenacylester der *trans*-Isomeren einiger Olefinensäuren dargestellt.



Die Darstellung der in Betracht kommenden Ester fand durch Veresterung der nach Holde und Rietz¹⁶⁾ elaidinierten Olefinensäure mit *p*-substituierten Phenacylbromiden statt, wobei die folgenden neuen Verbindungen gewonnen wurden (Tabelle 2).

Tabelle 2.

p-Phenyl- und *p*-Halogen-phenacylester der *trans*-Monoäthylensäuren.

$C_nH_{2n-3}O_2 \cdot CH_2CO$ 	Schmp.	Jodzaal		Halogen-Gehalt	
		Ber.	Gef.	Ber. (%)	Gef. (%)
<i>p</i> -Chlor- ω -elaidyl-acetophenon <i>trans</i> - $CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_7CO_2CH_2CO$ 	56°	58.39	58.19	8.16	8.25
<i>p</i> -Brom- ω -elaidyl-acetophenon <i>trans</i> - $CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_7CO_2CH_2CO$ 	65	52.97	52.07	16.68	16.82
<i>p</i> -Jod- ω -elaidyl-acetophenon <i>trans</i> - $CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_7CO_2CH_2CO$ 	74	48.24	47.40	24.12	24.31
<i>p</i> -Phenyl- ω -elaidyl-acetophenon <i>trans</i> - $CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_7CO_2CH_2CO$ 	73.5	53.29	53.37		
<i>p</i> -Chlor- ω -brassidyl-acetophenon <i>trans</i> - $CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_{11}CO_2CH_2CO$ 	69.5	51.72	51.51	7.22	7.14
<i>p</i> -Brom- ω -brassidyl-acetophenon <i>trans</i> - $CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_{11}CO_2CH_2CO$ 	74.2	47.4	46.32	14.93	14.81
<i>p</i> -Jod- ω -brassidyl-acetophenon <i>trans</i> - $CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_{11}CO_2CH_2CO$ 	84	43.59	44.56	21.80	21.45
<i>p</i> -Phenyl- ω -brassidyl-acetophenon <i>trans</i> - $CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_{11}CO_2CH_2CO$ 	85	47.68	46.94		
<i>p</i> -Chlor- ω -cetelaidyl-acetophenon <i>trans</i> - $CH_3(CH_2)_9CH:CH(CH_2)_9CO_2CH_2CO$ 	69.5	51.72	50.59	7.22	7.24
<i>p</i> -Brom- ω -cetelaidyl-acetophenon <i>trans</i> - $CH_3(CH_2)_9CH:CH(CH_2)_9CO_2CH_2CO$ 	74	47.4	—	14.93	—
<i>p</i> -Jod- ω -cetelaidyl-acetophenon <i>trans</i> - $CH_3(CH_2)_9CH:CH(CH_2)_9CO_2CH_2CO$ 	82	43.59	—	21.80	—
<i>p</i> -Phenyl- ω -cetelaidyl-acetophenon <i>trans</i> - $CH_3(CH_2)_9CH:CH(CH_2)_9CO_2CH_2CO$ 	84.5	47.68	46.84		

Es handelt sich um silberglänzende Schuppen oder Nadeln, in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, am leichtesten in Aceton, weniger leicht löslich aber als die *cis*-Olefinensäure-ester, auch schmelzen die Ester erst bei beträchtlich höherer Temperatur.

Bei der Jodzahlbestimmung nach Wijs nahmen sie 1 Mol. JCl auf und zeigten genau die theoretische Jodzahl für die Doppelbindung des Fettsäureradikals. Nach der Jodzahlbestimmung beim

Verdunsten der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung wurden die Monochlorjodide der Ester als weisse Kristalle isoliert.

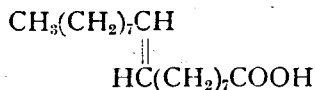
Brassidinsäure und Cetelaidinsäure wurden durch Elaidinierung der nach der vom Verfasser bearbeiteten Methode¹⁰⁾ gewonnenen sauren Kaliumsalze dargestellt.

Ueber die Darstellung von *p*-Jod-phenacylbromid wird später berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

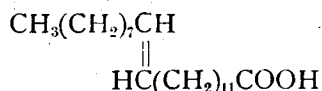
Darstellung von trans-Olefinsäuren.

1. Darstellung der Elaidinsäure.



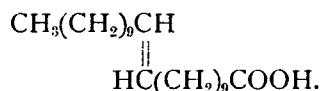
Man elaidiniert Oelsäure mit 30-proz. Salpetersäure und salpetrigsaurem Natrium. Die aus etwa 80-proz. Alkohol umkristallisierte Elaidinsäure schmolz bei 44°.

2. Darstellung der Brassidinsäure,



32 g saures Kaliumerucat wurden durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit 25 ccm 30-proz. Salpetersäure zersetzt. Nach kurzer Kühlung mit Wasser wurde das Gemisch unter Umschütteln mit 2 g zerkleinertem salpetrigsaurem Natrium in kleinen Portionen versetzt und bei 50° kurz umgeschwenkt. Nach Waschen mit heissem Wasser und Erstarrenlassen wurde die Säure abgesaugt und zwischen Filterpapier getrocknet. Ausbeute 31 g. Schmp. 54-59°. Aus verdünntem Alkohol schieden sich silberglänzende weisse Schuppen ab, deren Schmp. 61° war.

3. Darstellung der Cetelaidinsäure,



10 g saures Kaliumsalz der Cetölsäure elaidiniert man wie oben mit 15 ccm 30-proz. Salpetersäure und 2 g salpetrigsaurem Natrium. Silberglänzende weisse Schuppen, Schmp. 61°.

Veresterung der trans-Olefinsäuren.

Man verseift 2 g trans-Olefinsäure mit einer berechneten Menge Natriumcarbonat und 10 ccm Wasser und verestert danach wie vorher mit Phenacylbromid.

Analyse des Esters.

p-Chlor-phenacyl-elaidat,

Jodzahl: Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log <i>f</i> =14948)	JZ
0.1925	7.89	57.83
0.1740	7.22	58.54

C₂₆H₃₉O₃Cl : Ber. JZ. 58.39.

Chlorgehalt: Sbst. in g	Rhodan-Lösung in ccm (log <i>f</i> =70032)	Cl-Gehalt in %
0.1470	2.38	8.12
0.1484	2.48	8.38

C₂₆H₃₉O₃Cl : Ber. Cl. 8.16.*p*-Brom-phenacyl-elaidat,

Jodzahl: Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log <i>f</i> =97486)	JZ
0.1222	6.75	52.13
0.1363	7.51	52.00

C₂₆H₃₉O₃Br : Ber. JZ. 52.97.

Bromgehalt: Sbst. in g	AgBr in g	Br-Gehalt in %
0.0765	0.0298	16.58
0.1020	0.0409	17.06

C₂₆H₃₉O₃Br : Ber. Br. 16.68.*p*-Jod-phenacyl-elaidat,

Jodzahl: Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log <i>f</i> =97486)	JZ
0.1438	7.25	47.58
0.1135	5.70	47.39

C₂₆H₃₉O₃J : Ber. JZ. 48.24

Jodgehalt: Sbst. in g	Rhodan-Lösung in ccm (log <i>f</i> =86498)	J-Gehalt in %
0.0202	0.67	24.31

C₂₆H₃₉O₃J : Ber. J. 24.12.*p*-Phenyl-phenacyl-elaidat,

Jodzahl: Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log <i>f</i> =14948)	JZ
0.1888	7.12	53.21
0.2986	11.33	53.53

C₃₂H₄₁O₃ : Ber. JZ. 53.29.*p*-Chlor-phenacyl-brassidat,

Jodzahl: Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log <i>f</i> =99671)	JZ
0.0835	4.37	51.94
0.0985	5.07	51.08

C₃₀H₄₇O₃Cl : Ber. JZ. 51.7.

Chlorgehalt: Sbst. in g	Rhodan-Lösung in ccm (log <i>f</i> =28206)	Cl-Gehalt in %
0.0332	1.24	7.19
0.0324	1.20	7.09

C₃₀H₄₇O₃Cl : Ber. Cl. 7.22.*p*-Brom-phenacyl-brassidat,

Jodzahl: Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log <i>f</i> =97486)	JZ
0.0938	4.60	46.28
0.0843	4.14	46.35

C₃₀H₄₇O₃Br : Ber. JZ. 47.4.

Bromgehalt (Carius): Sbst. in g	AgBr in g	Br-Gehalt in %
0.1273	0.0443	14.81

C₃₀H₄₇O₃Br : Ber. Br. 14.93.*p*-Jod-phenacyl-brassidat,

Jodzahl: Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log <i>f</i> =97486)	JZ
0.0924	4.35	44.43
0.1126	5.32	44.69

C₃₀H₄₇O₃J : Ber. JZ. 43.59.

Jodgehalt: Sbst. in g	Rhodan-Lösung in ccm (log <i>f</i> =86498)	J-Gehalt in %
0.0304	0.89	21.45

C₃₀H₄₇O₃J : Ber. J. 21.80.*p*-Phenyl-phenacyl-brassidat,

Jodzahl: Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in g (log <i>f</i> =99671)	JZ
0.1059	5.00	46.86
0.1507	7.14	47.02

C₃₆H₅₂O₃ : Ber. JZ. 47.68.*p*-Chlor-phenacyl-cetelaidat,

Jodzahl: Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log <i>f</i> =97486)	JZ
0.1082	5.80	50.59

C₃₀H₄₇O₃Cl : Ber. JZ. 51.72.

Chlorgehalt: Sbst. in g	Rhodan-Lösung in ccm (log <i>f</i> =28206)	Cl-Gehalt in %
0.0291	1.10	7.24

C₃₀H₄₇O₃Cl : Ber. Cl. 7.22.*p*-Phenyl-phenacyl-cetelaidat,

Jodzahl: Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log <i>f</i> =97486)	JZ
0.0959	4.77	46.94
0.1034	5.12	46.73

C₃₆H₅₂O₃ : Ber. JZ. 47.68.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Acetylsäuren der Stearolsäurereihe.

1. Darstellung der Stearolsäure,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}:\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$,
T^{9, 10}-Octadecensäure,

Ein mit Rührwerk versehener Fraktionierkolben vom 300 ccm Inhalt wird mit 100 ccm *n*-Butylalkohol beschickt, worin 25 g Dibrom-stearinsäure (Br-Gehalt: 36.12; ber. 36.15.) gelöst werden. Darauf versetzt man die Lösung mit 24 g zerkleinertem NaOH und erhitzt unter Umrühren 2 Stdn. lang auf 120–130° auf dem Oelbade. Dann wird der Butylalkohol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in heissem Wasser gelöst, mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene freie Säure ausgeäthert. Weiter wäscht man mit Wasser, mit wasserfreiem Natriumsulfat und dann wird mit Tierkohle behandelt. Nach Abdestillieren des Aethers wurden 19.7 g rohe Stearolsäure gewonnen, die unter Tierkohlezusatz 3 mal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurde. Ausbeute 11 g. Schmelzpunkt 48°.

In der gleichen Weise wurden aus 100 g Dibrom-stearinsäure, 350 g Isoamylalkohol und 75 g Kaliumhydroxyd 35 g reine Stearolsäure vom Schmelzpunkt 48° erhalten. Lange, farblose Nadeln.

Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log $f=0.5493$)	JZ
0.2000	15.90	90.22
0.1334	10.60	90.17

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (\equiv) + 2J : Ber. JZ. 90.57.

2. Darstellung der Behenolsäure.

T^{13, 14}-Dokosinsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2 =$
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}:\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Die durch Anwendung der „sauren Kaliumsalz-Alkohol-Methode“ des Verfassers aus Rüböl isolierte Erucasäure wurde in aetherischer Lösung bromiert und 13, 14-Dibrom-behensäure (Bromgehalt, 31.53%, $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{Br}_2$: ber. Br. 32.15) erhalten. 20 g davon wurden in 100 ccm *n*-Butylalkohol gelöst, und unter Zusatz von 20 g NaOH 2 Stdn. lang bei 120–130° gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch wie oben behandelt, worauf man 10 g reine Behenolsäure erhält. Lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 59°.

In gleicher Weise wurden aus 50 g Dibrom-behensäure, 170 ccm Isoamylalkohol und 40 g Kaliumhydroxyd 37 g rohe Behenolsäure vom Schmelzpunkt 54–56° und daraus durch 3 maliges Umkristallisieren aus 350 ccm 70-proz. Alkohol 24 g reine Behenolsäure vom Schmelzpunkt 59.5° erhalten.

Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log $f=0.5493$)	JZ
0.1795	11.84	74.86
0.1751	11.50	74.50

$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2$ (\equiv) + 2J : Ber. JZ. 75.48.

3. Darstellung der Cetstearolsäure,
T^{11, 12}-Dokosinsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2 =$
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{C}:\text{C}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$

Cetölsäure-dibromid, (11,12-Dibrom-behensäure), 5 g saures Kaliumcetoleat wurden mit Salzsäure zersetzt, die abgeschiedene Säure ausgeäthert und mit Wasser gewaschen. Die getrocknete aetherische Lösung wurde auf –10°C gekühlt und 1 ccm Brom zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wäscht man mit Thiosulfat-Lösung, dann mit Wasser. Das nach dem Abdestillieren des Aethers zurückbleibende rohe Bromid (6.2 g) wurde aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 42°.

Sbst. in g	Rhodan-Lösung in ccm (log $f_{\text{Br}}=63502$)	Br-Gehalt in %
0.0516	3.80	31.78

$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{Br}_2$: Ber. Br. 32.15.

Cetstearolsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2$, 5.5 g Cetölsäure-dibromid wurden mit 5 g Kaliumhydroxyd in 20 ccm *n*-Butylalkohol 3 Stdn. lang bei 120–130° gerührt und wie oben weiter bearbeitet. Cetstearolsäure-Ausbeute 4 g, Schmelzpunkt 58.5–59°.

Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log $f=0.5493$)	JZ
0.0451	2.95	74.23

$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2$: Ber. JZ. 75.48.

Darstellung des Esters.

1–2 g Acetylsäure verseift man mit der berechneten Menge Natriumcarbonat-Lösung und verestert sie dann durch Kochen mit der berechneten Menge Phenacylbromid in verdünntem Alkohol.

Analyse des Esters.

p-Phenyl-phenacyl-stearolat,

Jodzahl:	Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log $f=0.5493$)	JZ
	0.2305	10.91	53.71
	0.2141	10.07	53.38

$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_3$ (\equiv) + 2J : Ber. JZ. 53.52.

p-Jod-phenacyl-stearolat,

Jodzahl:	Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log $f=17315$)	JZ
	0.1122	3.69	49.00
	0.1069	3.50	48.78

$\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{O}_3\text{J}$ (\equiv) + 2J : JZ. 48.42.

p-Brom-phenacyl-stearolat,

Jodzahl:	Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log $f=14948$)	JZ
	0.1228	4.59	52.73

$\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{O}_3\text{Br}$: Ber. JZ. 53.19.

Bromgehalt:	Sbst. in g	Rhodan-Lösung in ccm (log $f=0.5324$)	Br-Gehalt in %
	0.1249	1.73	15.66

$\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{O}_3\text{Br}$: Ber. Br. 16.75.

p-Chlor-phenacyl-stearolat,

Jodzahl:	Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log $f=14948$)	JZ
	0.1561	6.56	59.29
	0.1121	4.74	59.66

$\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{O}_3\text{Cl}$: Ber. JZ. 58.66.

Chlorgehalt: Sbst. in g	Rhodan-Lösung in ccm (log f=70032)	Cl-Gehalt in %
0.1305	2.17	8.34
C ₂₆ H ₃₇ O ₃ Cl : Ber. Cl. 8.19.		
<i>p</i> -Phenyl-phenacyl-behenolat,		
Jodzahl: Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log f=14948)	JZ
0.2160	7.30	47.68
0.1674	5.66	47.70
C ₃₆ H ₅₀ O ₃ : Ber. JZ. 47.86.		
<i>p</i> -Jod-phenacyl-behenolat,		
Jodzahl: Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log f=17315)	JZ
0.1237	3.63	43.72
0.1173	3.44	43.69
C ₃₀ H ₄₅ O ₃ J : Ber. JZ. 43.75.		
<i>p</i> -Brom-phenacyl-behenolat,		
Jodzahl: Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log f=17315)	JZ
0.0744	2.40	48.06
0.0594	1.98	49.66
C ₃₀ H ₄₅ O ₃ Br : Ber. JZ. 47.60		
<i>p</i> -Chlor-phenacyl-behenolat,		
Jodzahl: Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log f=05493)	JZ
0.1258	5.82	52.50
0.1206	5.49	51.66
C ₃₀ H ₄₅ O ₃ Cl : Ber. JZ. 51.93.		
Chlorgehalt: Sbst. in g	Rhodan-Lösung in ccm (log f=28206)	Cl-Gehalt in %
0.0385	1.45	7.21
0.0384	1.50	7.48
C ₃₀ H ₄₅ O ₃ Cl : Ber. Cl. 7.25.		
<i>p</i> -Phenyl-phenacyl-cetstearolat,		
Jodzahl: Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log f=05493)	JZ
0.0520	2.11	46.05
C ₃₆ H ₅₀ O ₃ : Ber. JZ. 47.86.		
<i>p</i> -Chlor-phenacyl-cetstearolat,		
Jodzahl: Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log f=05493)	JZ
0.0500	2.37	53.79
C ₃₀ H ₄₅ O ₃ Cl : Ber. JZ. 51.93.		
Chlorgehalt: Sbst. in g	Rhodan-Lösung in ccm (log f=28206)	Cl-Gehalt in %
0.0217	0.82	7.23
C ₃₀ H ₄₅ O ₃ Cl : Ber. Cl. 7.25.		

4. Synthese von kristallinischem *p*-Phenyl-phenacyl-ester der Linolsäure.¹⁹⁾
Beiträge zur geometrischen Inversion der Linolsäure bei der Entbromierung der *α*-Tetrabrom-stearinsäure.

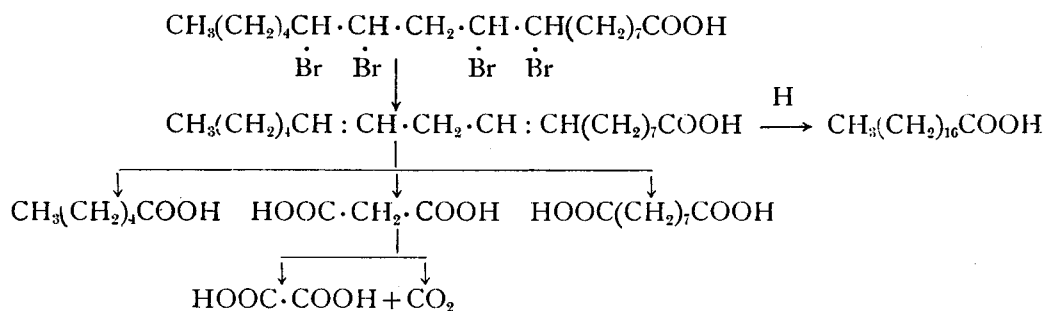
Die Tatsache, dass entweder bei der Bromierung höherer ungesättigter Fettsäuren oder bei der Debromierung ihrer Bromide eine Isomerisation stattfindet, ist schon von verschiedenen Autoren festgestellt worden.²⁰⁾ Naturgemäß sind in der Fettchemie, worauf schon von einem holländischen Forscher hingewiesen wurde, noch immer folgende wichtige Fragen zu beantworten:

1. Ist die im natürlichen fetten Oel enthaltene Linolsäure sowie Linolensäure eine Mischung von Stereoisomeren?
2. Besteht die mittels Debromierung der festen oder flüssigen Tetra- oder Hexabromides erhaltene Linolsäure sowie Linolensäure aus einer Mischung von Stereoisomeren?
3. Entstehen bei der Bromierung einer einheitlichen Linol- sowie Linolensäure ein oder mehrere Bromide?

Zur Lösung dieser Fragen ist es zuerst nötig, die in Betracht kommenden Säuren sowie deren Bromide oder auch deren kristallinische Derivate nach Bedarf zu isolieren und identifizieren.

In der vorliegenden Arbeit hat der Verfasser eine Synthese des kristallinischen Derivates der Linolsäure, und zwar des *p*-Phenyl-*ω*-linolyl-acetophenons unternommen, um die Frage der Isomerisation bei der Debromierung der *α*-Tetrabrom-stearinsäure zu beantworten.

Die Linolsäure²¹⁾ lässt sich zu Stearinsäure reduzieren, besitzt also eine unverzweigte Kohlenstoffatomen. Auf Grund der Bildung der Azelainsäure und der Capronsäure bei der Oxydation wird die eine Doppelbindung an der Stelle 9,10 aufgenommen, die andere an der Stelle 12,13. Dass keine Verschiebung der Doppelbindung bei der Reduktion der *α*-Tetrabrom-stearinsäure stattfindet, wurde ferner durch die eingehende Arbeit von Haworth²²⁾ nachgewiesen.



Während die *p*-substituierten Phenacyl-ester der cis- und trans-Oelsäurereihe-Monoäthylenfett-säure^{9) 15)} bei bestimmter Temperatur scharf schmelzen, schmolz das in der vorliegenden Arbeit darge-

stellte *p*-Phenyl-phenacyl-ester der Linolsäure bei 36-48° und zeigte ein Schmelzintervall von etwa 12°. Bei der Jodzahlbestimmung nach Wijs ergab sich die theoretische Zahl für *p*-Phenyl-*ω*-oktade-

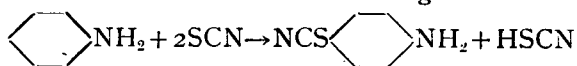
den 2.6 g *p*-Phenyl- ω -9.10.12.13-dichlordijod-stearyl-acetophenon aus Tetrachlorkohlenstoff-Lösung als weisses, kristallinisches Pulver isoliert, das bei 38–40° schmilzt.

II. Ueber die Rhodanide der ungesättigten Fettsäuren.

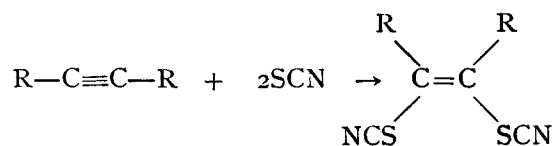
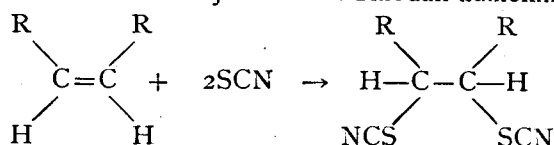
1). Die Rhodanide der *cis*- und *trans*-Monoäthylenfettsäuren.²⁴⁾

Seitdem das freie Rhodan zuerst im Jahre 1918 von Söderbäck²⁵⁾ isoliert und seine Wirkung auf organische Verbindungen auch von diesem erstmalig untersucht worden ist, hat man sich neuerdings viel mit der Wirkung des freien sowie des naszierenden Rhodans beschäftigt. Als addiertes oder substituiertes Reaktionsprodukt wurden Kristalle von höherem Schmelzpunkt sowie ölige Isomere erzielt, und das Anwendungsgebiet dieser Reaktion erweitert sich beträchtlich.

Das freie Rhodan ist fast gleichzeitig von Söderbäck²⁵⁾ und Bjerrum²⁶⁾ beobachtet worden. Während Bjerrum die Bildung und die Eigenschaften dieses Radikals bei der Zersetzung des Aurirhodanidkomplexes studierte, gelang Söderbäck seine Isolierung. Er verfolgte den Weg, den vorher Linnemann²⁷⁾ beschränkt hatte, der Silber-rhodanid mit Jod in ätherische Lösung umsetzte. Während bei dieser Reaktion ein Gleichgewichtszustand eintritt, in dem Linnemann das Rhodan nicht entdeckte, führte die von Söderbäck studierte Umsetzung schwer löslicher Rhodanide mit Brom in indifferenten Lösungsmitteln zu einer eindeutig im Sinne der Bildung des Rhodans verlaufenden Reaktion. Anschliessend daran hat Söderbäck das Verhalten des Rhodans gegenüber anorganischen und organischen Verbindungen studiert und beobachtet, dass bei der Einwirkung des freien Rhodans auf aromatische Amine oder Phenole gewöhnlich die Rhodangruppe in Para-Stellung tritt. Z.B. wird aus Anilin *p*-Rhodanilin vom Schmp. 57–57.5° erhalten. Dabei ist der Rhodanrest mit dem Schwefel gebunden.



Die Additionsreaktionen des Rhodans an ungesättigte organische Verbindungen wurden von Kaufmann und Liepe studiert, unabhängig von diesem auch von Söderbäck.²⁸⁾ Es wurde von diesen Autoren gefunden, dass Äthylen und seine Phenylabkömmlinge sich mit Rhodan quantitativ verbinden und Azetylen unter ultravioletter Bestrahlung ebenso wie seine aromatischen Derivate im Dunkel teilweise je ein Mol. Rhodan aufnehmen.



Die Wirkung des Rhodans auf Dibrom-äthylen und Dijod-äthylen bei ultravioletter Bestrahlung ist kompliziert; als ein Reaktionsprodukt wird Dirhodan-äthylen gebildet.

Dienske²⁹⁾ hat die Konstitution des oben erwähnten Rhodan-anilins bestätigt.

Kaufmann und Oehring³⁰⁾ haben das Rhodanierungsverfahren vereinfacht, indem sie gefunden haben, dass bei Einwirkung von Brom oder Chlor auf organische Verbindungen in Gegenwart von überschüssigem anorganischen Rhodanid in Eisessig-Lösung durch naszierendes Rhodan anstatt eines Halogenderivats wie oben bei aromatischen Verbindungen ein Substitutions- und bei aliphatischer ungesättigter Verbindung ein Additionsprodukt erhalten wird. Kaufmann und Weber³¹⁾ haben als Lösungsmittel anstatt Eisessig mit Natriumbromid gesättigten Methylalkohol verwendet und das naszierende Rhodan auf Antipyretica wie aromatische Amine, Phenylhydrazin usw., bzw. Antiseptika wie Chinolin, Zymol, Kresol usw. einwirken lassen und ihre Rhodanderivate synthetisiert. Diese Schwefelverbindungen besitzen noch antipyretische oder antiseptische Wirkung, aber ihre ursprüngliche Giftwirkung ist verringert.

Brunson und Calvert³²⁾ haben aus Isopren bzw. Dimethyl-butadien durch Einwirkung von naszierendem Rhodan kristallinische Dirhodanide $\text{C}_5\text{H}_8(\text{SCN})_2$ vom Schmelzpunkt 76–77°, bzw. $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{SCN})_2$ vom Schmelzpunkt 130° erzielt. Hierbei gab das freie Rhodan ein unbefriedigendes Resultat.

In bezug auf die Wirkung des freien Rhodans auf ungesättigte Fettsäuren sind viele Untersuchungen über die Bestimmung ihrer Rhodanzahl veröffentlicht worden. Aber über die Herstellung ihrer Rhodanderivate findet man keine Mitteilung, die von Kaufmann³³⁾ ausgenommen, wo er schreibt, dass aus dem Gemisch von Linol- und Linolensäure ein öliges Reaktionsprodukt erzielt wurde.

Der Verfasser dieses Aufsatzes hat früher die Wirkung des freien Rhodans auf ungesättigte Fettsäuren nachgeprüft und bestätigt, dass unter bestimmter Bedingung Oelsäure quantitativ und Linolsäure selektiv ein Mol. Rhodan aufnimmt.³⁴⁾ Seitdem hat er die Trennung der Reaktionsprodukte versucht und die untenstehend aufgeführten drei Rhodanide isoliert.

Oelsäure-dirhodanid ist ein schwachgelbes Oel, während Elaidinsäure- und Brassidinsäure-dirhodanid weisse nadelförmige Kristalle bilden. Diese sind in Wasser unlöslich, aber in Aether, Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig usw. löslich.

Die Rhodanierung wurde mit freier Rhodan-

Lösung ausgeführt. Die Fettsäure wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und darauf mit $n/5$ -Rhodan-Lösung versetzt. Nach einigem Stehen im Dunkeln wurde das überschüssige Rhodan mit 10-proz. Jodkalium- und Thiosulfat-Lösung entfernt. Die Tetrachlorkohlenstoff-Lösung wurde konzentriert und die Rhodan-Verbindung isoliert.



Tabelle 4.

Die Rhodanide der Monoäthylensäuren.

Oelsäure-dirhodanid	: $CH_3(CH_2)_7 \cdot CH \cdot CH(CH_2)_7COOH$ ölig
	SCN SCN
Elaidinsäure-dirhodanid	: $CH_3(CH_2)_7 \cdot CH \cdot CH(CH_2)_7COOH$ 79.5°
	SCN SCN
Brassidinsäure-dirhodanid	: $CH_3(CH_2)_7 \cdot CH \cdot CH(CH_2)_{11}COOH$ 58°
	SCN SCN

Experimenteller Teil.

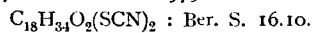
1. 9.10-Dirhodan-Stearinsäure (Oelsäure-dirhodanid).

5 g Oelsäure wurden im Erlenmeyerkolben mit gut geschliffenem Stöpsel in 50 ccm CCl_4 gelöst, und 350 ccm $n/5$ freier Rhodan-Lösung unter Kühlung bei 0° zugesetzt. Zur Bereitung der Rhodan-Lösung wurden 60 g trockenes Bleirhodanid in 500 ccm Eisessig suspendiert und mit Brom-Lösung, die aus 300 ccm Eisessig, 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 5.2 ccm Brom bestand, versetzt.

Das Reaktionsgemisch wurde 24-48 Stdn. lang im Dunkeln im Kühlen aufbewahrt. Es wurde mit 10-proz. Jodkalium-Lösung und dann mit 3-proz. Thiosulfat-Lösung vom überschüssigen Rhodan befreit. Die Tetrachlorkohlenstoff-Lösung wurde mit Natriumsulfat-Lösung ausgewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat entwässert. Nach der Entfärbung mit Kohle wurde das Lösungsmittel auf dem Wasserbad verdunstet. Dem Rückstand wurde eine kleine Menge Tetrachlorkohlenstoff zugesetzt und diese Lösung wiederum verdunstet. Dann wurde der Rückstand mit Aether ausgezogen, der Aether nach der Entfärbung mit Kohle verdunstet und so ein schwach gelbes Oel erhalten. Um das Lösungsmittel gründlich zu entfernen, wurde jedesmal gegen Ende der Destillation im Vakuum gearbeitet. Die Ausbeute betrug 5.0 g.

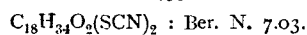
Schwefelgehalt (nach Carius). 6 Stdn. lang bei 150-200° erhitzt.

Sbst. in g	BaSO ₄ in g	S in %
0.1861	0.1933	14.88
0.1827	0.1979	14.27



Stickstoffgehalt (nach Kjeldahl):

Sbst. in g	$n/10$ -KOH in ccm (log $f=0.8595$)	N in %
0.2133	9.84	5.61
0.2226	10.66	5.84



Molekulargewicht nach Kampfer-Methode:

Sbst. in g	Kampfer in g	Δ in °C	Mol.-Gew.
0.0218	0.2264	9.0; 8.5	418; 428
0.0194	0.1986	10.5; 9.8	372; 398

Neutralisationszahl und Molekulargewicht:

Sbst. in g	$n/10$ -KOH in ccm (log $f=68855$)	NZ.	Mol.-Gew.
0.2120	6.11	140.69	398.83
0.2360	6.77	140.08	400.67

$C_{18}H_{34}O_2(SCN)_2$: Ber. NZ. 140.83; Mol.-Gew. 398.43.

2. Isomere 9.10-Dirhodan-stearinsäure (Elaidinsäure-dirhodanid).

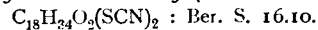
5 g Elaidinsäure vom Schmelzpunkt 44° wurde wie oben rhodaniert. Die beim Verdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs abgeschiedenen weissen Kristalle wurden abgesaugt und in Aether gelöst. Die Aether-Lösung wurde mit Wasser ausgewaschen und mit Kohle entfärbt. Nach dem Vertreiben des Aethers erhielt man weisses Elaidinsäure-dirhodanid. Die Ausbeute betrug 4.5 g. Der Schmelzpunkt des Rhodanids war 78-79°.

Aus absolutem Alkohol wurde das Rhodanid wiederholt umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der letzten zwei Kristallisationen war 79.5°.

Aus der Eisessig-Lösung schieden sich bei langsamer Kristallisation prächtige Nadeln aus.

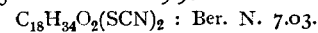
Schwefelgehalt:

Sbst. in g	BaSO ₄ in g	S in %
0.1090	0.1287	16.22
0.1305	0.1524	16.04



Stickstoffgehalt:

Sbst. in g	$n/10$ -KOH in ccm (log $f=13666$)	N in %
0.1614	7.86	6.67
0.1995	9.96	6.84



Neutralisationszahl und Molekulargewicht:

Sbst. in g	$n/20$ -KOH in ccm	NZ.	Mol.-Gew.
0.1078	6.58	141.12	397.60
0.2060	12.53	140.62	399.02

$C_{18}H_{34}O_2(SCN)_2$: Ber. NZ. 140.83; Mol.-Gew. 398.43.

Molekulargewicht (nach Mikro-R a s t):

Sbst. in mg	Kampfer in mg	Δ in °C	Mol.-Gew.
0.618	6.392	10.0	386

3. Isomere 13.14-Dirhodan-behensäure (Brassidinsäure-dirhodanid).

Elaidinierung von Erucasäure: 60 g Erucasäure vom Schmelzpunkt 34° wurden in 120 ccm Eisessig gelöst. Darauf wurden 25-30 g Natriumnitrit in kleinen Portionen zugesetzt und durch 3 bis 3.5 Stdn. langes Erhitzen auf 55-60° elaidiniert. Es wurde mit Aether ausgezogen und nach dem Auswaschen mit Wasser der Aether abdestilliert. Die rohe Brassidinsäure wurde über ihr Bleisalz gereinigt. Die Ausbeute betrug 47 g. Sie wurde aus Alkohol mehrmals umkristallisiert. Ausbeute an reiner Säure: 28 g. Schmelzpunkt 60-60.5°. Neutralisationszahl 165.25.

Rhodanierung der Brassidinsäure: 4 g

Brassidinsäure wurden in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 250 ccm *n*/5-Rhodan-Lösung wie oben rhodaniert. Beim Abkühlen kristallisiert das Rhodanid aus. Ausbeute 3.9 g. Schmelzpunkt 56°.

Das rohe Brassidinsäure-rhodanid wurde in Aether gelöst, nach der Behandlung mit Kohle der Aether abdestilliert und der Rückstand einige Male aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Die letzten zwei Kristallisationen zeigten einen Schmelzpunkt von 58°. Aus absolutem Alkohol schieden sich bei langsamer Kristallisation Nadeln aus.

Schwefelgehalt:

Sbst. in g	BaSO ₄ in g	S in %
0.1039	0.1080	14.38

C₂₂H₄₂O₂(SCN)₂: Ber. S. 14.11.

Stickstoffgehalt:

Sbst. in g	<i>n</i> /10-KOH in ccm (log <i>f</i> =18595)	N in %
0.1517	7.39	5.94

C₂₂H₄₂O₂(SCN)₂: Ber. N. 6.14.

Neutralisationszahl und Molekulargewicht:

Sbst. in g	<i>n</i> /10-KOH in ccm (log <i>f</i> =73926)	NZ.	Mol.-Gew.
0.1240	2.77	122.55	457.84

C₂₂H₄₂O₂(SCN)₂: Ber. NZ. 123.46; Mol.-Gew. 454.50.

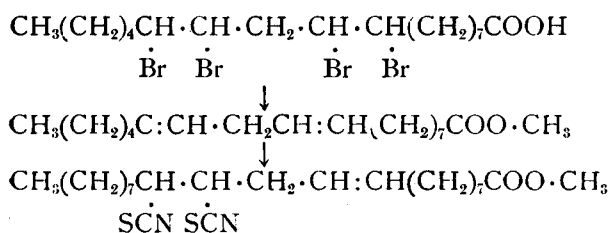
Molekulargewicht nach Mikro-Rast:

Sbst. in mg	Kampfer in mg	Δ in °C	Mol.-Gew.
0.519	5.813	7.5	476.5.

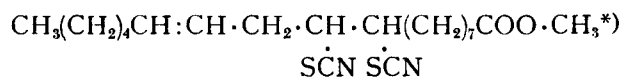
2). Die Rhodanide der Polyäthylenfettsäuren.
Das Rhodanid der Linolsäure.³⁵⁾

Die selektive Anlagerung des erst von Söderbäck³⁵⁾ isolierten freien Rhodans an Linolsäure wurde von Kaufmann³⁶⁾ beobachtet und von verschiedenen Autoren bestätigt.³⁴⁾ Aber ein eindeutiges Reaktionsprodukt wurde noch nicht isoliert.

Der Verfasser hat durch Entbromierung von α-Tetrabrom-stearinsäure (Schmp. 115°) nach der vom Verfasser bearbeiteten „Zink-Methanol-Schwefelsäure-Methode“³²⁾ eine Linolsäure mit theoretischer Jodzahl als Methyl ester erhalten und daraus durch Einwirkung einer *n*/3-Rhodan-Lösung das Linolsäure-methyl-dirhodanid mit berechneten Analysen-Werten gewonnen. (W. Kimura, Ber. Inst. Chem. Forschung, Kaiserl. Univ. Kioto, 1934, 4. 84; vorgelegt bei d. Hauptvers. in Osaka, Juni, 1933.)



oder



Holde³⁷⁾ berichtet zwar über die Isolierung des Linolsäure-rhodanides, hat aber wahrscheinlich schon wesentlich polymerisierte oder oxydierte Linolsäure (Jodzahl: 174.4–174.6; C₁₈H₃₂O₂: Ber. JZ. 181.1) verwendet und infolgedessen nur eine ölige Substanz mit der Jodzahl 49.1–49.8 (C₁₈H₃₂O₂(SCN)₂: Ber. JZ. 64.1) gewonnen.

Darstellung von Linolsäure-methyl.

40g α-Tetrabrom-stearinsäure wurden in 60ccm Methylalkohol gelöst und mit 20g Zinkstaub und einem Gemisch von 8 ccm konz. Schwefelsäure und 60ccm Methanol entbromiert. Es wurde wasserhelles farbloses Linolsäuremethyl mit einer Jodzahl von 172.9 (C₁₈H₃₁O₂·CH₃: Ber. JZ. 172.5) erhalten. Die Entbromierung des Fettsäure-bromides wird später eingehend beschrieben werden.

Rhodanierung von Linolsäure-methyl.

Darstellung von Linolsäure-methyl-dirhodanid.

15g Linolsäure-methyl (JZ. 172.9) löst man in 40ccm Tetrachlorkohlenstoff und gibt eine aus 90g Bleirhodanid und 7.5 ccm Brom in 750ccm Tetrachlorkohlenstoff bereitete Rhodan-Lösung hinzu. Nach 40 Stdn. wurde die abfiltrierte Lösung 2 mal mit 2-proz. Natriumcarbonat-Lösung und dann mit Wasser gewaschen. Nach Abdestillieren der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung unter vermindertem Druck und Trocknen im Vakuum-Exsiccator wurde ein wasserhelles, schwach gelbes Oel erhalten.

Jodzahl nach Wijs: Sbst. in g Thiosulfat-Lösung in ccm JZ.
(log *f*=14533)

0.2052	8.89	60.54
0.2104	9.06	61.58

C₁₈H₃₁O₂·CH₃(SCN)₂: Ber. JZ. 61.85.

Schwefelgehalt: Sbst. in g BaSO₄ in g S in %

0.1296 0.1434 15.20
0.1222 0.1346 15.13
C₁₈H₃₁O₂·CH₃(SCN)₂: Ber. S. 15.62.

III. Ueber die kristallinen Derivate der Rhodanide ungesättigter Fettsäuren.

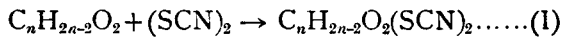
1). Die kristallinen Derivate der Rhodanide der Oelsäurereihe-cis-monoäthylensäuren.

Synthese von *p*-Phenyl-ω-9.10-oleo-dirhodan-stearyl-acetophenon und einigen *p*-Halogen-ω-9.10-oleo-dirhodan-stearyl-acetophenonen.³⁸⁾

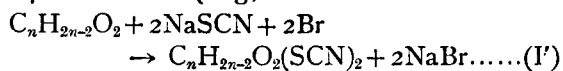
Im Jahre 1928–1930 hat der Verfasser²⁴⁾ durch Einwirkung freier Rhodan-Lösung auf die Oelsäurereihe-Olefinensäuren die neuen Fettsäurederivate: das Oelsäure-dirhodanid C₁₈H₃₁O₂(SCN)₂, (hellgelbes

*) Neuerdings haben Toyama und Tsuchiya berichtet, dass bei der Einwirkung von *n*/3-Rhodan-Eisessig-Lösung auf Linolsäure das Rhodan in der 9.10-Stellung eintritt. Journ. Soc. Chem. Ind. Japan 1935. 38. 86; 35B.

Oel), das Elaidinsäure-dirhodanid $C_{18}H_{34}O_2(SCN)_2$, (Nadeln, Schmp. 79.5°) und das Brassidinsäure-dirhodanid $C_{22}H_{42}O_2(SCN)_2$, (Nadeln, Schmp. 58°) synthetisiert und dadurch präparativ erwiesen, dass bei Einwirkung freier Rhodan-Lösung auf die ungesättigten Fettsäuren der Oelsäurereihe gesättigte Dirhodanide entstehen unter Anlagerung von ein Mol. $(SCN)_2$ an die Doppelbindung:

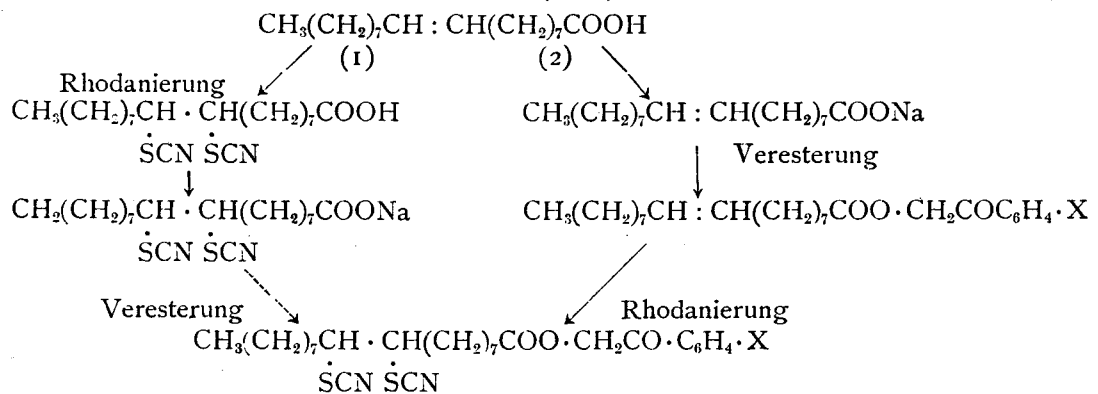


Diese Arbeit veranlasste Kaufmann und Holde zu einer Veröffentlichung, wonach auch sie unabhängig von einander die Isolierung der Additionsprodukte des Rhodans ungesättigter Fettsäuren untersuchten, und die vom Verfasser gewonnenen Ergebnisse bestätigten. So berichtete Kaufmann⁵⁹, dass er durch Anlagerung freier Rhodan-Lösung sowie naszierenden Rhodans Oelsäure-dirhodanid (ölig), Elaidinsäure-dirhodanid (Schmp. 79°), Brassidinsäure-dirhodanid (58°), Erucasäure-dirhodanid (ölig), Petroselininsäure-dirhodanid (ölig) und Hexarhodan- β -eläostearin (ölig) erhalten habe:



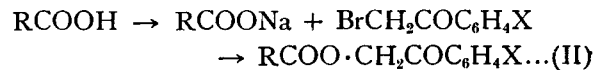
Holde⁵⁷) berichtet, dass er Erucasäure-dirhodanid (ölig), Elaidinsäure-dirhodanid (Schmp. 79.5°) und Brassidinsäure-dirhodanid (Schmp. 57.5°) isoliert habe.

Während die trans-Olefinsäuren bei der Rhodanierung kristallinische Dirhodanide ergeben, konnten Rhodanide der cis-Olefinsäure sowie der höher ungesättigten Fettsäuren bisher in kristallisierter Form nicht erhalten werden.



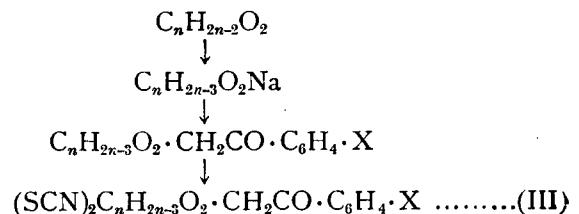
Folgende 4 neue Verbindungen von bisher unbekanntem Typus wurden wie oben synthetisiert,

In Fortsetzung seiner Studien über Fettsäure-derivate hat der Verfasser die Synthese kristallinischer Derivate der öligen Rhodanide versucht. Zuerst wurde die Synthese von *p*-substituierten Phenacylestern des Oelsäure-dirhodanides unternommen.



Durch Versuche wurde festgestellt, dass in diesem Fall diese Methode zur Herstellung kristallinischer Derivate nicht geeignet ist, weil bei der direkten Umsetzung von Dirhodan-stearinsäurenatrium und *p*-substituiertem Phenacylbromid nur ölige Substanzen entstehen.

Jedoch konnte der Verfasser feststellen, dass bei Veränderung der Reaktionsfolge gute Resultate erzielbar sind. Anstatt das Oelsäure-rhodanid zu verestern, wurde zuerst die freie Oelsäure mit Phenacylbromid verestert und dann der höher schmelzende Oelsäure-phenacyl-ester mit freier Rhodan-Lösung im Dunkeln rhodaniert. Diese Methode ergibt ganz glatt den kristallinischen Phenacyl-ester der Dirhodan-stearinsäure. Als allgemeingültige Gleichung für die neue Reaktionsfolge kann man schreiben;



und zwar sind die ersten drei kristallinisch, während die letzte ölig ist.

Tabelle 5.

p-Substituierte ω -9,10-oleo-Dirhodan-stearyl-acetophenone.

		Schmp.
1. <i>p</i> -Phenyl- ω -9,10-oleo-dirhodan-stearyl-acetophenon	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$	54°
2. <i>p</i> -Jod- ω -9,10-oleo-dirhodan-stearyl-acetophenon	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{J}$	48
3. <i>p</i> -Brom- ω -9,10-oleo-dirhodan-stearyl-acetophenon	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$	43.5
4. <i>p</i> -Chlor- ω -9,10-oleo-dirhodan-stearyl-acetophenon	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	ölig

Die Analyse zeigt, dass alle Verbindungen je zwei SCN-Gruppen enthalten. Dass diese Gruppe bei der Rhodanierung des Oelsäure-phenacylesters in die 9.10-Doppelbindung des Fettsäureradikals eintritt und die erhaltenen Produkte die obige molekulare Struktur haben, wurde wie folgt bewiesen:

Bei der Jodzahl-Bestimmung nach Wijs nimmt Ölsäure-phenacylester ein Mol. JCl auf. Dabei ergibt sich die theoretische Jodzahl, während der gesättigte Fettsäure-phenacylester kein JCl einnimmt. Diese Tatsache zeigt ganz deutlich, dass die $-CH_2CO-C_6H_4-X$ -Gruppe sich gegenüber der gewöhnlichen Additionswirkung von Halogenen praktisch indifferent verhält.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Phenacylester der Oelsäure.

Man erhält die *p*-substituierten Phenacylester der Oelsäure in gleicher Weise, wie früher beschrieben,⁹⁾ durch Veresterung des Oelsäure-natriums mit *p*-substituierten Phenacylbromiden. *p*-Jodphenacylbromid wurde nach einer vom Verfasser ausgearbeiteten, später beschriebenen Methode dargestellt,⁶⁸⁾ weil nach den von Reid und anderen⁷⁾ gegebenen Originalvorschriften die Ausbeute sehr schlecht ist.

Rhodanierung des Esters.

1 g Oelsäure-*p*-substituierten Phenacylester löst man in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff und gibt 100 ccm einer aus 33 g Bleirhodanid und 2.6 ccm Brom in einem Gemisch von 250 ccm Eisessig und 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff bereiteten *n*/5-Rhodan-Lösung hinzu. Nach 48 Stdn. wurde mit 2-proz. Thiosulfat-Lösung versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der nach Abdestillieren der getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibende schwach gelbe, ölige oder feste Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert. *p*-Phenyl-phenacylester des Oelsäure-rhodanides: Ausbeute, 1.6 g. Schmp. 54°, *p*-Jod- ω -9.10-oleo-dirhodan-stearyl-acetophenon: Ausbeute, 1.7 g. Schmp. 48°, *p*-Brom- ω -9.10-oleo-dirhodan-stearyl-acetophenon: Ausbeute 1.7 g. Schmp. 43.5°, *p*-Chlor- ω -9.10-oleo-dirhodan-stearyl-acetophenon, ölig.

Analyse.

<i>p</i> -Phenyl- ω -9.10-oleo-dirhodan-stearyl-acetophenon.			
Schwefelgehalt nach Carius (6 Stdn. bei 210-220° erhitzt)			
Sbst. in g	BaSO ₄ in g	S in %	
0.0830	0.0633	10.47	
0.0835	0.0642	10.53	
C ₃₄ H ₄₄ O ₃ S ₂ N ₂ : Ber. S. 10.82.			
Stickstoffgehalt nach Kjeldahl:			
Sbst. in g	<i>n</i> /20-KOH in ccm	N in %	
	(log <i>f</i> _N =93848)		
0.0524	2.75	4.54	
C ₃₄ H ₄₄ O ₃ S ₂ N ₂ : Ber. N. 4.73.			
<i>p</i> -Jod- ω -9.10-oleo-dirhodan-stearyl-acetophenon,			
Schwefelgehalt: Sbst. in g BaSO ₄ in g S in %			
	0.0603	0.0426	9.70
C ₂₈ H ₃₉ O ₃ JS ₂ N ₂ : Ber. S. 9.93.			
Stickstoffgehalt: Sbst. in g <i>n</i> /20-KOH in ccm N in %			
		(log <i>f</i> _N =93848)	
0.0458	2.25	4.27	
C ₂₈ H ₃₉ O ₃ JS ₂ N ₂ : Ber. N. 4.36.			
<i>p</i> -Brom- ω -9.10-oleo-dirhodan-stearyl-acetophenon,			
Schwefelgehalt: Sbst. in g BaSO ₄ in g S in %			
	0.0839	0.0627	10.27
C ₂₈ H ₃₉ O ₃ BrS ₂ N ₂ : Ber. S. 10.77.			
Stickstoffgehalt: Sbst. in g <i>n</i> /20-KOH in ccm N in %			
		(log <i>f</i> _N =93848)	
0.0166	0.89	4.65	
C ₂₈ H ₃₉ O ₃ BrS ₂ N ₂ : Ber. N. 4.71.			

Jodzahl-Bestimmung von Phenacylester gesättigter Säuren.

(Nach Wijs)

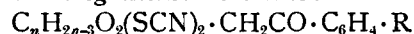
Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung		JZ
	in ccm	(log <i>f</i> =05493)	
C ₁₆ H ₃₁ O ₂ ·CH ₂ CO·C ₆ H ₄ ·C ₆ H ₅ :	{ 0.0419	-0.01	-0.3
	{ 0.0352	-0.01	-0.3
C ₁₆ H ₃₁ O ₂ ·CH ₂ CO·C ₆ H ₄ Br:	{ 0.0303	-0.03	-0.1
	{ 0.0428	0.01	0.3
C ₁₄ H ₂₇ O ₂ ·CH ₂ CO·C ₆ H ₄ Cl:	{ 0.0466	0.02	0.5
	{ 0.0243	-0.01	-0.5

Jodzahl: Ber. o.

2). *Die kristallinen Derivate der Rhodanide der Elaidinsäurereihe-trans-monoäthylensäuren.*

Synthese von *p*-Phenyl- ω -9.10-elaido-dirhodan-stearyl-acetophenon und einigen *p*-Halogen- ω -9.10-elaido-dirhodan-stearyl-acetophenonen.⁴⁰⁾

In der früheren Untersuchung³⁸⁾ hat der Verfasser zum erstenmal kristallinische Derivate des Oelsäure-dirhodanides, und zwar 4 neue Verbindungen mit der allgemeinen Formel:



durch Rhodanierung des *p*-substituierten Phenacylesters der Oelsäure synthetisiert. Es wurde zugleich nachgewiesen, dass zwei SCN-Gruppen dabei in die

Tabelle 6.

p-Substituierte ω -9.10-elaido-Dirhodan-stearyl-acetophenone.

		Schmp.
<i>p</i> -Phenyl- ω -9.10-elaido-dirhodan-stearyl-acetophenon	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH · CH(CH ₂) ₇ COO · CH ₂ CO · C ₆ H ₄ ·C ₆ H ₅	92°
<i>p</i> -Jod- ω -9.10-elaido-dirhodan-stearyl-acetophenon	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH · CH(CH ₂) ₇ COO · CH ₂ CO · C ₆ H ₄ J	88
	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH · CH(CH ₂) ₇ COO · CH ₂ CO · C ₆ H ₄ Br	
<i>p</i> -Brom- ω -9.10-elaido-dirhodan-stearyl-acetophenon	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH · CH(CH ₂) ₇ COO · CH ₂ CO · C ₆ H ₄ Br	79
<i>p</i> -Chlor- ω -9.10-elaido-dirhodan-stearyl-acetophenon	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH · CH(CH ₂) ₇ COO · CH ₂ CO · C ₆ H ₄ Cl	69
	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH · CH(CH ₂) ₇ COO · CH ₂ CO · C ₆ H ₄ Cl	

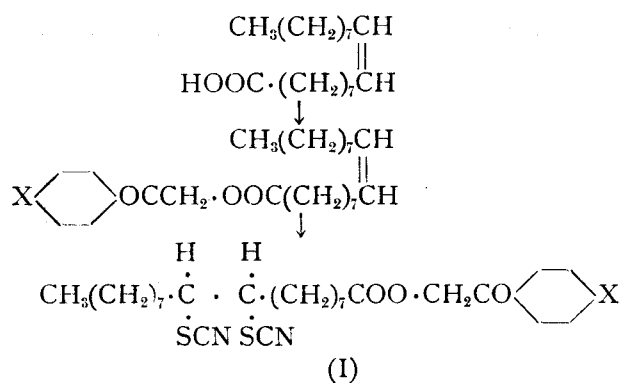
9.10-Doppelbindung des Fettsäureradikals eintreten.

In der vorliegenden Mitteilung hat der Verfasser diese Reaktion mit der stereoisomeren Elaidinsäure ausgeführt. Durch Rhodanierung des höher schmelzenden *p*-substituierten Phenacylestern der Elaidinsäure wurden auch folgende 4 neue Verbindungen gewonnen.

Die neuen Verbindungen sind weisse kristallinische Pulver. Sie sind löslich in Azeton, Aether, Alkohol usw., jedoch weniger leicht löslich als die entsprechenden Derivate der *cis*-Monoäthylensäure, während ihr Schmelzpunkt merklich höher ist. Beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung kristallisieren sie in schönen weissen Nadeln.

Die Analyse zeigt, dass alle Verbindungen je zwei SCN-Gruppen enthalten. Dass diese Gruppe bei der Rhodanierung des Elaidinsäure-*p*-substituierten Phenacylestern in die 9.10-Doppelbindung des Fettsäureradikals eintritt, wurde in ganz analoger Weise wie bei den Oelsäurederivaten³⁸⁾ festgestellt.

Die räumliche Konfiguration des Rhodanides beider isomeren Säuren, nämlich der Oelsäure und Elaidinsäure, sowie ihrer Phenacylester, ist noch nicht festgestellt. Die Tatsache jedoch, dass der Schmelzpunkt der Rhodanide der *trans*-isomeren Elaidinsäure²⁴⁾ sowie ihrer Phenacylester höher liegt als der der Rhodanide der *cis*-isomeren Oelsäure sowie ihrer Phenacylester, weist auf eine ähnliche Beziehung hin, wie sie bei den zwei stereoisomeren Bromiden beider Säuren vorliegt. Wenn man voraussetzt, dass die SCN-Gruppen bzw. die Br-Atome in dem Moleküle des tiefer schmelzenden Rhodanides bzw. Bromides der Oelsäure die gleiche



Beschreibung der Versuche.

Darstellung von *p*-substituierten Phenacylestern der Elaidinsäure.

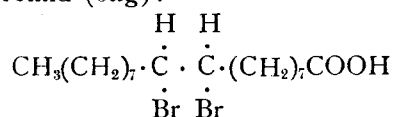
p-substituierte Phenacylester der Elaidinsäure wurden durch Veresterung von Elaidinsäure-natrium mit *p*-substituierten Phenacylbromiden in verdünntem Alkohol wie vorher beschrieben⁹⁾ dargestellt.

Rhodanierung von *p*-substituierten Phenacylestern der Elaidinsäure.

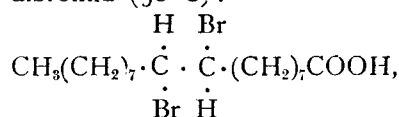
Die Rhodanierung der *p*-substituierten Phenacylester der Elaidinsäure geschieht in der gleichen

räumliche Stellung einnehmen, während sie beim höher schmelzenden Rhodanide bzw. Bromide der Elaidinsäure eine der zwei möglichen Stellungen einnehmen und dass die räumliche Konfiguration der zwei stereo-isomeren Bromide der Oelsäure und Elaidinsäure wie folgt ist:

Oelsäure-dibromid (ölig):

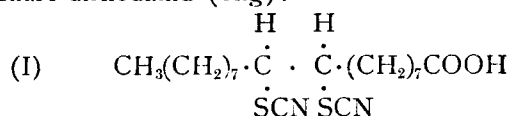


Elaidinsäure-dibromid (30°C):

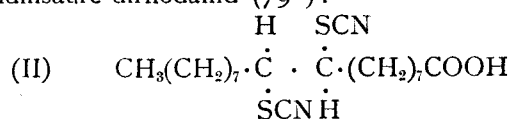


so liegt es sehr nahe, anzunehmen, dass dem tiefer schmelzenden Rhodanid der *cis*-Säure sowie deren Phenacylestern die räumliche Formel (I) zukommt, während die höher schmelzenden Rhodanide der *trans*-Säure sowie deren Phenacylester der Formel (II) entsprechen.

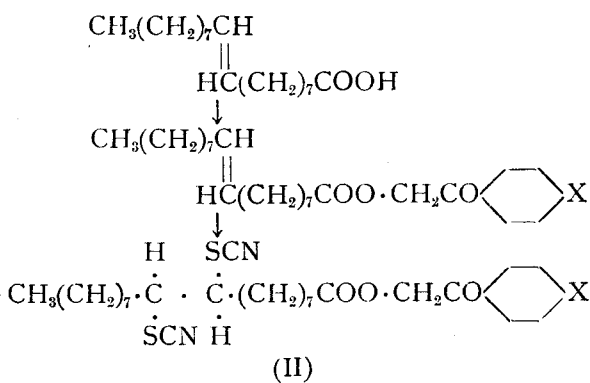
Oelsäure-dirhodanid (ölig):



Elaidinsäure-dirhodanid (79°):



Das allgemeingültige Reaktionsschema kann man also stereochemisch wie folgt darstellen:



Weise wie die von Phenacylester der Oelsäure.³⁸⁾ 1–2 g *p*-substituierte Phenacylester der Elaidinsäure löste man in einem Gemisch von 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 10 ccm Eisessig und gab 80–150 ccm *n*/5-Eisessig-Lösung des Rhodans hinzu. Nach 24–48 Stdn. wurde die vom gelben Niederschlag befreite Lösung unter Zusatz eines Ueberschusses von 2-proz. Thiosulfat-Lösung mit Aether geschüttelt. Der nach Abdestillieren der getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibende Rückstand wurde unter Tierkohlezusatz aus Aether umkristallisiert.

Analyse.

<i>p</i> -Phenyl- ω -9,10-elaido-dirhodan-stearyl-acetophenon.			
Schwefelgehalt nach Carius:			
Sbst. in g	BaSO ₄ in g	S in %	
0.0489	0.0388	10.90	
0.0500	0.0407	11.18	
C ₃₄ H ₄₄ O ₃ S ₂ N ₂ : Ber. S. 10.82.			
Stickstoffgehalt (Kjeldahl):			
Sbst. in g	n/20-KOH in ccm (log f=82416)	N in %	
0.0541	3.92	4.83	
0.0352	2.62	4.97	
C ₃₄ H ₄₄ O ₃ S ₂ N ₂ : Ber. N 4.73.			
<i>p</i> -Jod- ω -9,10-elaido-dirhodan-stearyl-acetophenon,			
Schwefelgehalt:			
Sbst. in g	BaSO ₄ in g	S in %	
0.0509	0.0351	9.47	
C ₂₈ H ₃₉ O ₃ JS ₂ N ₂ : Ber. S. 9.98.			
Stickstoffgehalt:			
Sbst. in g	n/20-KOH in ccm	N in %	
0.0300	1.93	4.29	
0.0419	2.75	4.38	
C ₂₈ H ₃₉ O ₃ JS ₂ N ₂ : Ber. N 4.36.			
<i>p</i> -Brom- ω -9,10-elaido-dirhodan-stearyl-acetophenon,			
Schwefelgehalt:			
Sbst. in g	BaSO ₄ in g	S in %	
0.0519	0.0408	10.80	
C ₂₈ H ₃₉ O ₃ BrS ₂ N ₂ : Ber. S. 10.77.			
Stickstoffgehalt:			
Sbst. in g	n/20-KOH in ccm	N in %	
0.0222	1.50	4.51	
C ₂₈ H ₃₉ O ₃ BrS ₂ N ₂ : Ber. N 4.71.			
Bromgehalt:			
Sbst. in g	AgBr in g	Br in %	
0.0650	0.0209	13.68	
C ₂₈ H ₃₉ O ₃ BrS ₂ N ₂ : Ber. Br 13.42.			
<i>p</i> -Chlor- ω -9,10-elaido-dirhodan-stearyl-acetophenon,			
Schwefelgehalt:			
Sbst. in g	BaSO ₄ in g	S in %	
0.0512	0.0430	11.53	
0.0796	0.0668	11.53	
C ₂₈ H ₃₉ O ₃ ClS ₂ N ₂ : Ber. S. 11.64.			
Stickstoffgehalt:			
Sbst. in g	n/20-KOH in ccm	N in %	
0.0160	1.27	5.29	
C ₂₈ H ₃₉ O ₃ ClS ₂ N ₂ : Ber. N 5.09.			
Chlorgehalt:			
Sbst. in g	AgCl in g	Cl in %	
0.0829	0.0232	6.92	
0.0824	0.0219	6.58	
C ₂₈ H ₃₉ O ₃ ClS ₂ N ₂ : Ber. Cl. 6.44.			

IV. Ueber die kristallinen Derivate der Bromide ungesättigter Fettsäuren.

1). Die kristallinen Derivate des Oelsäure-dibromides und Elaidinsäure-dibromides.

Synthese von *p*-substituierten ω -9,10-oleo- und elaido-Dibrom-stearyl-acetophenonen.⁴¹⁾

Die Umwandlung der flüssigen Bromide ungesättigter Fettsäuren zum kristallinen Derivat mit deutlichem Schmelzpunkt ist ebenso wichtig, um die verschiedenen Probleme in der Chemie der ungesättigten Fettsäuren zu lösen, wie die kristallinische Umwandlung der ungesättigten Fettsäuren selbst.

In den früheren Untersuchungen^{38) 40)} hat der Verfasser durch Rhodanierung von *p*-substituierten Phenacylestern der Oelsäure und Elaidinsäure die kristallinen *p*-substituierten ω -9,10-oleo- und elaido-Dirhodan-stearyl-acetophenone dargestellt, die räumlichen Konstitutionen der Reaktionsprodukte erörtert und den Reaktionsmechanismus festgestellt.

Dieses Reaktionsschema wurde auch hier erfolgreich angewandt, und zwar wurden durch Bromierung der *p*-substituierten Phenacylester der Oelsäure und Elaidinsäure oder auch durch Veresterung des Oelsäure-dibromides und Elaidinsäure-dibromides mit *p*-substituierten Phenacylbromiden diesmal die kristallinen *p*-substituierten ω -9,10-oleo- und elaido-Dibrom-stearyl-acetophenone dargestellt. (Tabelle 7 und 8).

Die bromierten Ester sind weisse kristallinische Pulver, in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, am leichtesten in Aceton.

Die Analyse zeigte, dass die *p*-substituierten

Tabelle 7.

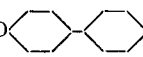


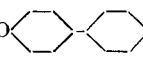



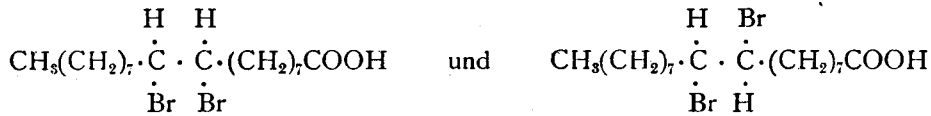
<i>p</i> -Phenyl- und <i>p</i> -Halogen- ω -9,10-oleo-dibrom-stearyl-acetophenon.		
<i>p</i> -Phenyl- ω -9,10-oleo-dibrom-stearyl-acetophenon	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_7 \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \text{CO} \end{array}$ 	Schmp. 53.5°
<i>p</i> -Brom- ω -9,10-oleo-dibrom-stearyl-acetophenon	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_7 \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \text{CO} \end{array}$ 	—
<i>p</i> -Chlor- ω -9,10-oleo-dibrom-stearyl-acetophenon	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_7 \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \text{CO} \end{array}$ 	—

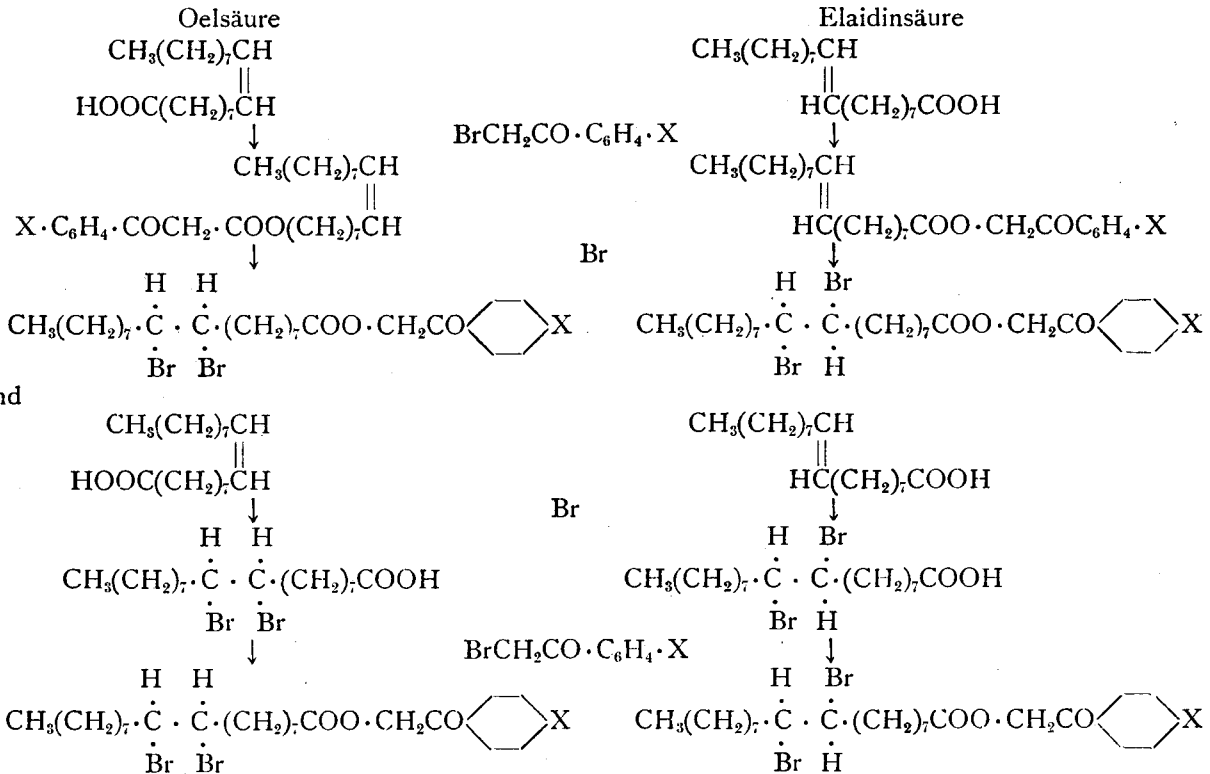
Tabelle 8.

<i>p</i> -Phenyl- und <i>p</i> -Halogen- ω -9,10-elaido-dibrom-stearylacetophenon.		
<i>p</i> -Phenyl- ω -9,10-elaido-dibrom-stearyl-acetophenon	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Br} \\ \quad \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_7 \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \text{CO} \end{array}$ 	74°
<i>p</i> -Jod- ω -9,10-elaido-dibrom-stearyl-acetophenon	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Br} \\ \quad \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_7 \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \text{CO} \end{array}$ 	74
<i>p</i> -Brom- ω -9,10-elaido-dibrom-stearyl-acetophenon	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Br} \\ \quad \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_7 \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \text{CO} \end{array}$ 	58
<i>p</i> -Chlor- ω -9,10-elaido-dibrom-stearyl-acetophenon	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Br} \\ \quad \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_7 \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \text{CO} \end{array}$ 	47

Phenacylester der Oelsäure sowie Elaidinsäure bei der Bromierung 2 Br einnehmen. Da die-CH₂CO-C₆H₄-X-Gruppe bei der Bromierung praktisch



in entsprechender Weise folgende Reaktionsfolge aufstellen:



Beschreibung der Versuche.

Darstellung von *p*-substituierten Phenacyl-ester des Oelsäure-dibromides.

1). Darstellung von *p*-Phenyl- ω -9.10-oleo-dibrom-stearyl-acetophenon: 2 g 9.10-Dibrom-stearinsäure löste man in Alkohol, gab unter Umschütteln eine Lösung von 0.24 g Na₂CO₃ in 5 cm Wasser hinzu und verseifte auf dem Wasserbade. Darauf wurden 1.17 g *p*-Phenylphenacylbromid zugesetzt und unter Zusatz von verdünntem Alkohol 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Veresterung wurde das Gemisch gekühlt, die Ausscheidung abgesaugt. Ausbeute 2.5 g. Nach Umkristallisieren aus Alkohol schmolz der Ester bei 53.5°.

Subst. in g	Rhodan-Lösung in ccm (log $f=0.5324$)	Br in %
0.1906	4.27	25.14
0.1929	4.34	25.43
C ₃₂ H ₄₄ O ₃ Br ₂ : Ber. Br 25.12.		

2. *p*-Brom- ω -9.10-oleo-dibrom-stearyl-acetophenon: 1 g *p*-Brom- ω -oleyl-acetophenon wurde in aetherischer Lösung unter 0° mit 0.11 ccm Brom versetzt. Daraus wurden 1.3 g rohes Bromid

indifferent ist, wie früher gezeigt wurde, so kann man unter Voraussetzung der Stereo-Formel des Oelsäure-dibromides und Elaidinsäure-dibromides:

erhalten. Aus dem verdünnten Alkohol schieden sich niedrig schmelzende weisse Kristalle aus, die aber nicht weiter untersucht wurden.

3. *p*-Chlor- ω -9.10-oleo-dibrom-stearyl-acetophenon: 3 g *p*-Chlor- ω -oleyl-acetophenon wurden in aetherischer Lösung unter 0° mit 0.36 ccm Brom versetzt: Dabei wurden 4.1 g hellgelbes flüssiges Bromid erhalten. Aus verdünntem Alkohol schied sich beim Kühlen eine niedrig schmelzende weisse kristallinische Substanz ab, die aber nicht weiter untersucht wurde.

Darstellung von *p*-substituierten Phenacyl-estern des Elaidinsäure-dibromides.

1. *p*-Phenyl- ω -9.10-elaido-dibrom-stearyl-acetophenon: 1 g *p*-Phenyl- ω -elaidyl-acetophenon wurde in 100 ccm Aether gelöst und unter 0° bis zur Rotfärbung der Lösung mit Brom versetzt. Nach 1 Stunde wurde die abgeschiedene kristallinische Substanz abgesaugt, mit Aether gewaschen und getrocknet, die scharf bei 74° schmolz. Nach Abdestillieren der aetherischen Lösung blieb eine schwach gelbe, feste Substanz zurück, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 74° schmolz.

Sbst. in g	n/20-Rhodan-Lösung in ccm (log f=66711)	Br in %
0.0154	0.83	25.04
0.0224	1.18	24.48

C₃₂H₄₄O₃Br₂ : Ber. Br 25.12.

2. *p*-Jod- ω -9.10-elaido-dibrom-stearyl-acetophenon: 1 g *p*-Jod- ω -elaidyl-acetophenon wurde in 100 ccm Aether gelöst und unter 0° bis zur Rotfärbung der Lösung bromiert. Nach 1 Std. wusch man die aetherische Lösung mit 1-proz. Thiosulfat-Lösung, dann mit Wasser. Die beim Kühlen aus der getrockneten und verengten aetherischen Lösung abgeschiedene weisse kristallinische Substanz schmolz bei 74°.

Sbst. in g	n/20-Rhodan-Lösung in ccm (log f _{Br} =66711; log f _J =86800)	Br in %	J in %
0.0236	1.79	23.49	18.66
0.0175	1.32	23.36	18.55

C₂₆H₃₉O₃Br₂J : Ber. Br 23.30; J 18.50.

3. *p*-Brom- ω -9.10-elaido-dibrom-stearyl-acetophenon: Man bromiert wie oben 1 g *p*-Brom- ω -9.10-elaidyl-acetophenon in 100 ccm Aether. Beim Verdunsten der aetherischen Lösung wurden 1.4 g Bromid erhalten, das aus Ligroin (70-80°) umkristallisiert, bei 58° schmolz.

Sbst. in g	n/20-Rhodan-Lösung in ccm (log f=66711)	Br in %
0.0218	1.79	38.15
0.0253	2.05	37.65

C₂₆H₃₉O₃Br₃ : Ber. Br 37.52.

4. *p*-Chlor- ω -9.10-elaido-dibrom-stearyl-acetophenon: *p*-Chlor- ω -9.10-elaido-dibrom-stearyl-acetophenon vom Schmp. 47° wurde wie oben durch Bromierung des *p*-Chlor- ω -9.10-elaidyl-acetophenons dargestellt.

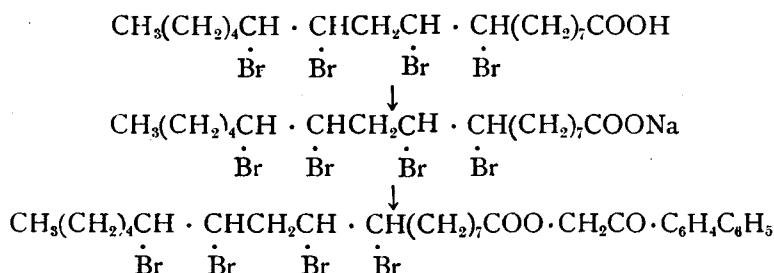
Sbst. in g	n/20-Rhodan-Lösung in ccm (log f _{Br} =66711; log f _{Cl} =31417)	Br in %	Cl in %
0.0324	2.86	27.34	6.07
0.0303	2.70	27.60	6.12

C₂₆H₃₉O₃Br₂Cl : Ber. Br 26.88; Cl 5.96.

2). Das kristallinische Derivat der α -Tetrabrom-stearinsäure.

Synthese von *p*-Phenyl- ω -9.10, 12.13-tetrabrom-stearyl-acetophenon.

In seinen weiteren synthetischen Studien über die kristallinischen Derivate der Bromide ungesättigter Fettsäuren hat der Verfasser *p*-Phenyl- ω -9.10,12.13-tetrabrom-stearyl-acetophenon vom Schmelzpunkt 109° durch Veresterung von α -Tetrabrom-stearinsäure (Schmp. 115°) mit *p*-Phenylphenacylbromid synthetisiert.



Durch Bromierung des *p*-Phenyl- ω -linolyl-acetophenons in aetherischer Lösung wurde eine halb feste Substanz mit dem theoretischen Br-Wert für *p*-Phenyl- ω -tetrabrom-stearyl-acetophenon erhalten, die aber nicht scharf schmolz. Der theoretische Brom-Wert und das charakteristische Schmelzintervall zeigen, dass die erzielte Substanz aus einem Gemisch von stereo-isomeren *p*-Phenyl- ω -9.10, 12.13-tetrabrom-stearyl-acetophenonen besteht. Durch Umkristallisieren aus Aether wurden zwei Fraktionen erzielt, eine mit dem Schmp. 109° und die andere ölig.

Beschreibung der Versuche.

1. Darstellung von *p*-Phenyl- ω -9.10, 12.13-tetrabrom-stearyl-acetophenon durch Veresterung von α -Tetrabrom-stearinsäure.

2 g α -Tetrabrom-stearinsäure (Schmp. 115°) wurden in 30 ccm 95-proz. Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0.17 g Na₂CO₃ in 5 ccm Wasser auf dem Wasserbade verseift. Darauf wurden 0.91 g *p*-Phenyl-phenacylbromid zugesetzt und unter

portionsweisem Zusatz von weiteren 70ccm Alkohol 2 Stdn. lang bis zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen schied sich ein weisser kristallinischer Niederschlag ab, der aus 95-proz. Alkohol umkristallisiert wurde. Ausbeute 1.5 g, Schmp. 108.5-109°.

Sbst. in g	Rhodan-Lösung in ccm (log f=05324)	Br. in %
0.1500	5.47	41.22
0.1502	5.22	39.29

C₃₂H₄₂O₃Br₄ : Ber. Br. 40.26.

2. Darstellung von stereo-isomeren *p*-Phenyl- ω -9.10, 12.13-tetrabrom-stearyl-acetophenonen durch Bromierung von *p*-Phenyl- ω -linolyl-acetophenon.

3 g von durch Veresterung der Linolsäure aus α -Tetrabrom-stearinsäure gewonnenem *p*-Phenyl- ω -linolyl-acetophenon löste man in 500 ccm Aether und gab unter -10° 1 ccm Brom hinzu. Nach etwa 1 Std. wurden die aetherische Lösung mit Thiosulfat-Lösung, dann mit Wasser gewaschen. Nach Abdestillieren der aetherischen Lösung wurde eine gelbe, halb feste Substanz erhalten. Ausbeute 3.7 g.

Stbst. in g	Rhodan-Lösung in ccm (log $f=63502$)	Br. in %
0.0414	3.87	40.3
0.0615	5.81	40.8

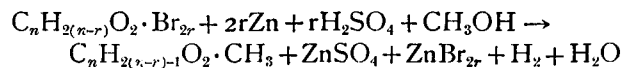
$C_{32}H_{52}O_3Br_4$: Ber. Br 40.26.

V. Ueber die Reduktion der Fettsäure-bromide.²⁸⁾

Die Herstellung einer ungesättigten Fettsäure oder ihrer Isomeren aus ihrem Bromderivat durch Entbromierung findet gewöhnlich nach Rollet⁴²⁾ durch Kochen desselben mit Zink und salzsaurem Methylalkohol statt. Diese Methode liefert ein schönes Resultat mit theoretischer Ausbeute. Die Verwendung des 5*n*-salzsauren Methylalkohols ist aber unbequem, weil die Herstellung mühsam und die Konzentration durch Verflüchtigung der Salzsäure, besonders im Sommer, veränderlich ist.

Der Verfasser hat anstatt salzsauren Methylalkohols 5*n*-schwefelsauren Methylalkohol verwendet und damit auch ein schönes Resultat erzielt. Hier ist die Herstellung des Reagenz ganz einfach, und die Reduktion gelingt in kurzer Zeit mit theoretischer Ausbeute. Bei der Reduktion wird das Bromid mit Zinkstaub und Methylalkohol gekocht, dann Schwefelsäure-Methylalkohol einge-

tröpft und weiter gekocht. Nach der Abkühlung wird der Methylester der ungesättigten Fettsäure mit Petroläther (Sdp. 50°) ausgezogen. Zinkstaub bzw. Schwefelsäure-Menge werden nach folgender Gleichung berechnet und etwa 20- bzw. 10-proz. Ueberschuss verwendet.



Die Reduktion des Tetra- sowie Hexabromides vollzieht sich glatt, während das Dekabromid schwer reduzierbar ist und schlechte Ausbeuten ergibt. Das ist auch der Fall nach Rollet, so dass Eibner u.a.⁴³⁾ nur 10-proz. theoretischer Ausbeute erzielen konnte.

Die Reduktion des C_{18} -Säurebromides findet grossenteils mit Zink und Methylalkohol ohne Schwefelsäure statt. Aber dabei bedarf es längerer Zeit des Kochens, und ein Teil der regenerierten Säure wird verestert, so dass diese Methode für die unmittelbare Regenerierung der Säure unbequem ist.

Die Verwendung von konz. Salzsäure anstatt Schwefelsäure ist ungeeignet, um neutralen Methylester zu erhalten. Der reduzierte Ester zeigte eine hohe Säurezahl.

Tabelle 9.

Ergebnisse der Reduktionsversuche von Fettsäure-bromiden mittels der „Zink-Methanol-Schwefelsäure-Methode“.

Bromide	Bromid	Zink	Schwefelsäure	Methanol	Ausbeute der Ester	
					g	%
Tetrabrom-stearinsäure	40 g	20 g	8.0 ccm	60+60 ccm	19 g	97%
Hexabrom-stearinsäure	10	6.4	2.5	30+25	3.5	90
Aetherunlösliche Bromide der Sardinölfettsäuren	10	11	3.7	40+40	1.6	53

Ungesättigte Fettsäure, gewonnen als Ester	Jodzahl		Säurezahl		Verseifungszahl	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
Linolsäure-methyl $C_{18}H_{31}O_2 \cdot CH_3$	172.8	172.5	0	0.06	190.7	188.0
Linolensäure-methyl $C_{18}H_{29}O_2 \cdot CH_3$	260.6	258.9	0	1.3	192.0	192.4
Hoch-ungesättigte-säure-methylester, als $C_{22}H_{33}O_2 \cdot CH_3$ berechnet.	368.7	365.8	0	0.4	161.9	173.1

Beschreibung der Versuche.

Entbromierung der α -Tetrabrom-stearinsäure (Schmelzpunkt 115°);
Herstellung der Linolsäure.

1. Darstellung der α -Tetrabrom-stearinsäure:

250 g Sojaöl („Honen“ A.G., JZ. 135.7; VZ. 195.0; SZ. 1.7) wurden verseift und durch Ansäuern die gesamten Fettsäuren isoliert. Diese wurden mit Petroläther (Sdp. 80–90°) aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat und Tierkohle behandelt und filtriert. Die Lösung wurde auf etwa 500 ccm eingengt und unter Kühlung mit Kältemischung und unter Umrühren wurden etwa 68 ccm Brom eingetragen. Nach

Beendigung der Reaktion wurde das abgeschiedene Bromid durch Kochen am Rückflusskühler gelöst und die Lösung filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das Tetrabromid in Form von leicht filtrierbaren weissen Kristallen aus, die abgesaugt, mit 10 ccm Ligroin einigemal gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Die Ausbeute betrug 102 g. (40.8% des Oels). Schmp. 111–113°.

Stbst. in g	$n/10$ -Rhodan-Lösung in ccm (log $f=06381$)	Br in %
0.1664	7.68	53.46
0.1809	8.34	53.40

$C_{18}H_{32}O_2Br_4$: Ber. Br 53.3.

Aus etwa 350 ccm Ligroin (Sdp. 80–90°) unter Tierkohlezusatz umkristallisiert. Silberglänzende weisse Schuppen mit dem Schmelzpunkt 115°. Ausbeute 95 g: 38% des Oels.

2. Entbromierung der Tetrabrom-stearinsäure mittels der „Zink-Methanol-Schwefelsäure-Methode“ des Verfassers.

In einem etwa 300 ccm fassenden Rundkolben wurden 40 g Tetrabrom-stearinsäure, 20 g Zinkstaub und etwa 60 ccm wasserfreies Methanol eingetragen. Zum Einleiten der Reaktion taucht man das Gefäß unter Umschwenken in warmes Wasser von etwa 35°, später kühlt man nach Bedarf. Dabei muss man sehr vorsichtig sein, weil beim Einleiten heftige Reaktion eintritt, besonders im Falle von kristallinischer Tetrabrom-stearinsäure. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt, darauf ein Gemisch von 8 ccm konz. Schwefelsäure und 60 ccm Methanol eingetropft und weiter 1 Std. gekocht. Das Gefäß wurde rasch mit Wasser gekühlt und der entstandene Methylester der Linolsäure mit Ligroin (Sdp. unter 50°) aufgenommen, mit Wasser gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat und Tierkohle behandelt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde reiner Linolsäure-methylester als wasserhelle Flüssigkeit gewonnen. Ausbeute 19 g: 97% d. Th.

Jodzahl:	Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log f=14533)	JZ.
	0.1265	15.58	172.1
	0.1042	12.89	172.9
	C ₁₈ H ₃₁ O ₂ ·CH ₃ : Ber. JZ. 172.5.		
Verseifungszahl:	Sbst. in g	n/10-HCl in ccm (log f=80473)	VZ.
	0.4114	12.20	189.2
	0.3958	11.58	186.7
	C ₁₈ H ₃₁ O ₂ ·CH ₃ : Ber. VZ. 190.7.		
Säurezahl:	Sbst. in g	n/10-KOH in ccm (log f=73163)	SZ.
	0.2620	0.05	1.0
	0.2583	0.07	1.5
	C ₁₈ H ₃₁ O ₂ ·CH ₃ : Ber. SZ. 0.		

3. Entbromierung von Tetrabrom-stearinsäure mittels Zink und Methanol.

10 g Tetrabrom-stearinsäure (Schmp. 115°) wurden zusammen mit 10 g Zinkstaub und 50 ccm Methanol wie oben behandelt und 2 Stdn. lang gekocht. Die Ausbeute betrug 4.5 g.

Jodzahl:	Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log f=13573)	JZ.
	0.1368	18.02	180.0
	0.1336	17.59	179.0
	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ : Ber. JZ. 181.2.		
Säurezahl:	Sbst. in g	n/10-KOH in ccm (log f=73167)	SZ.
	0.3378	11.99	191.4
	0.3568	12.78	192.3
	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ : Ber. SZ. 200.2.		
Verseifungszahl:	Sbst. in g	n/10-HCl in ccm (log f=80473)	VZ.
	0.4102	12.97	201.7
	0.3616	12.17	198.2
	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ : Ber. VZ. 200.2.		

Entbromierung der Hexabrom-stearinsäure; Darstellung der Linolensäure.

1. Zink-Methanol-Schwefelsäure-Methode des Verfassers.

10 g Hexabrom-stearinsäure⁴¹⁾ vom Schmelzpunkt 183° aus Leinöl wurden mit 6.4 g Zinkstaub und 30 ccm Methanol gekocht und mit einem Gemisch von 2.5 ccm konz. Schwefelsäure und 25 ccm Methanol versetzt, am Rückflusskühler etwa 30 Min. lang gekocht und wie oben weiter behandelt. Die Ausbeute an reinem Linolensäure-methylester, als wasserheller Flüssigkeit, betrug 3.5 g: 90% d. Th.

Jodzahl:	Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log f=13573)	JZ.
	0.1010	19.15	259.2
	0.1044	19.75	258.6
	C ₁₈ H ₂₉ O ₂ ·CH ₃ : Ber. JZ. 260.6.		
Verseifungszahl:	Sbst. in g	n/10-HCl in ccm (log f=80473)	VZ.
	0.2305	6.97	193.0
	0.2687	8.08	191.7
	C ₁₈ A ₂₉ O ₂ ·CH ₃ : Ber. VZ. 192.0.		
Säurezahl:	Sbst. in g	n/10-KOH in ccm (log f=73163)	SZ.
	0.2132	0.05	1.3
	0.2038	0.05	1.3
	C ₁₈ H ₂₉ O ₂ ·CH ₃ : Ber. SZ. 0.		

Entbromierung von ätherunlöslichem Polybromid des Sardinienöls.

1. Darstellung von ätherunlöslichem Polybromid aus Sardinienöl.

Die durch Verseifung von 200 g Sardinienöl mit 200 ccm Methanol und 50 g Kaliumhydroxyd abgeschiedene gesamte Fettsäure wurde in 1.5 l Aether gelöst, mit Natriumsulfat und Tierkohle gereinigt und filtriert. Die völlig trockene aetherische Lösung wurde unter 0° abgekühlt und unter Umrühren langsam mit etwa 80 ccm Brom versetzt. Der abgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt und mit etwa 1.5 l Aether gewaschen. Dabei darf das Bromid nicht trocknen. Es wurde in etwa 1000 ccm Aether dispergiert, wieder abgesaugt und mit 500 ccm Aether gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator ergab sich ein weisses Pulver mit der Ausbeute 114 g: 57% des Oels.

Sbst. in g	Rhodan-Lösung in ccm (log f=05324)	Br in %
0.1482	9.34	71.25
0.1468	9.30	71.45
als C ₂₂ H ₃₄ O ₂ Br ₁₀ : Ber. Br 70.75.		

2. Reduktion mittels der „Zink-Methanol-Schwefelsäure-Methode“ des Verfassers.

10 g Bromid wurden mit 11 g Zinkstaub und 40 ccm Methanol gekocht und darauf mit einem

Gemisch von 3.7 ccm konz. Schwefelsäure (etwa 50-proz. Ueberschuss) und 40 ccm Methanol versetzt und weiter 5 Stdn. lang gekocht. Die Ausbeute an Ester betrug 1.6 g : 52.5% d. Th.

Jodzahl:	Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log $f=13573$)	JZ.
	0.1114	29.81	365.8
	als $C_{22}H_{38}O_2 \cdot CH_3$: Ber. JZ. 368.65.		
Verseifungszahl:	Sbst. in g	$n/10$ -HCl in ccm (log $f=80473$)	VZ.
	0.3538	9.71	175.1
	0.3318	8.90	171.1
	als $C_{22}H_{38}O_2 \cdot CH_3$: Ber. VZ. 161.9.		
Säurezahl:	Sbst. in g	$n/10$ -KOH in ccm (log $f=73167$)	SZ.
	0.3538	0.03	0.46
	0.3318	0.02	0.33
	als $C_{22}H_{38}O_2 \cdot CH_3$: Ber. SZ. o.		

3. Entbromierung mittels Zink und Eisessig.

10 g Bromid wurden nach Majima und Okada⁴⁵⁾ mit 20 g Zinkstaub und 100 g Eisessig 5 Stdn. lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Filtrieren wurde der Eisessig im Vakuum abdestilliert und der Rückstand ausgeäthert. Die Ausbeute der ungesättigten Säure betrug 2.1 g.

Jodzahl:	Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log $f=13573$)	JZ.
	0.1086	28.61	360.1
	0.1170	30.62	357.7
	als $C_{22}H_{34}O_2$: Ber. JZ. 384.3.		
Säurezahl:	Sbst. in g	$n/10$ -KOH in ccm (log $f=73167$)	SZ.
	0.3652	11.28	166.6
	0.3517	10.91	167.2
	als $C_{22}H_{34}O_2$: Ber. SZ. 169.2.		

4. Entbromierung der Dibrom-stearinsäure mittels Zinkstaub, Methanol und Salzsäure.

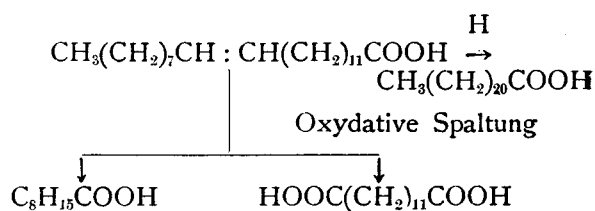
10 g Dibrom-stearinsäure (Br-Gehalt 36.2; $C_{18}H_{34}O_2Br_2$: Ber. 36.2), die man durch Bromierung von Oelsäure in etwa 20-proz. ätherischer Lösung quantitativ gewonnen hatte, wurden in 15 ccm Methanol gelöst und nach dem Zusatz von 3.2 g Zinkstaub zum Sieden erhitzt. Darauf wurde ein Gemisch von 4.4 ccm konz. Salzsäure und 15 ccm Methanol zugesetzt und weiter wie oben verfahren. Die Ausbeute an Ester betrug 6.5 g.

Jodzahl:	Sbst. in g	Thiosulfat-Lösung in ccm (log $f=13573$)	JZ.
	0.2008	11.77	80.1
	0.2020	11.95	80.9
	$C_{18}H_{32}O_2 \cdot CH_3$: Ber. JZ. 85.7.		
Säurezahl:	Sbst. in g	$n/10$ -KOH in ccm (log $f=73167$)	SZ.
	0.3340	0.28	4.5
	$C_{18}H_{32}O_2 \cdot CH_3$: Ber. SZ. o.		

VI. Ueber eine neue Methode der Isolierung der Erucasäure.¹⁰⁾

Die Erucasäure ist eine feste ungesättigte normale Fettsäure der Oelsäurereihe vom Schmelzpunkt 34° mit der Formel $\Delta^{13,14}-C_{22}H_{42}O_2$ und als Glycerid im fetten Oel des schwarzen und weissen Senfs⁴⁶⁾ enthalten. Sie wurde ferner im Rüböl⁴⁷⁾ als Hauptbestandteil nachgewiesen und im fetten Oel der Traubenkerne.⁴⁸⁾ Obwohl ihr Vorkommen im Dorschleberöl⁴⁹⁾ berichtet worden ist, wurde durch eingehende Arbeiten von Toyama und anderen⁵⁰⁾ bewiesen, dass die in den meisten Seetier-Oelen vorkommenden C_{22} -Olefinensäuren in Wirklichkeit keine Erucasäure darstellen, sondern deren Stellungs-Isomeren, die Cetölsäure ($\Delta^{11,12}-C_{22}H_{42}O_2$).

Die Konstitution der Erucasäure ergibt sich aus ihrer Reduktion zu Behensäure; sie enthält also eine Kohlenstoffkette mit 22 Kohlenstoffatomen. Weiter folgt aus der oxydativen Spaltung in Nonansäure und Brassylsäure, dass sich die Doppelbindung zwischen dem 13. und 14. Kohlenstoffatom befindet.⁵¹⁾



Synthetisch ist sie von Saytzeff aus der Behensäure durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge oder aus dem Bromid bzw. Chlorid der Erucasäure mit Natrium in alkoholischer Lösung dargestellt worden.⁵²⁾

Während die Erucasäure das wichtigste Ausgangsmaterial ist für die Nitril-Synthese oder Malonester-Synthese zur Darstellung einer Reihe chemisch reiner höherer molekularer organischer Verbindungen, wie gesättigter oder ungesättigter höherer Fettsäuren, Alkohol, Nitril usw., liefert sie in der Industrie wertvolle Präparate, brom- oder jodhaltige Derivate und spielt auch eine wichtige Rolle in der Schmiermittel-Industrie. Natürlich wurde ihre Reindarstellung von verschiedenen Autoren versucht.

Als Rohmaterial wurde im allgemeinen Rüböl verwendet. Der Gehalt an Erucasäure bei japanischem Rüböl beträgt nach Toyama⁵³⁾ etwa 60% und der an gesättigten Säuren weniger als 2%. Nach Täufel und Bauschinger⁵⁴⁾ enthält deutsches Rüböl etwa 43.5% Erucasäure, 0.8% gesättigte Säure, 37.8% Oelsäure, 10.6% Linolsäure und 3.5% Linolensäure, während nach Suddborough und anderen⁵⁵⁾ indisches Rüböl etwa 57% Erucasäure enthält.

Zur Isolierung der Erucasäure kristallisierte

Darby⁴⁶⁾ die aus dem aetherunlöslichem Bleisalz gewonnene Säure des Senföls aus Alkohol um.

Nach Reimer und anderen⁵⁶⁾ kann man die Säure durch Ausfrierenlassen der alkoholischen Lösung der Rübölfettsäuren erhalten.

Grün und Janko⁵⁷⁾ fraktionierten die durch Methanolyse vom Rüböl gewonnenen Methyl ester im Vakuum, verseiften die über 240° unter 25 mm siedende Hauptfraktion und kristallisierten die abgeschiedene Erucasäure bei 0–5° aus einem Gemisch, das zu gleichen Teilen aus Alkohol und Aceton bestand, um. Zur weiteren Reinigung löst man 100 g in 400 g warmem Eisessig, lässt 2–3 Tage bei 14–17° stehen, filtriert den flockigen Niederschlag ab, dampft das Filtrat unter vermindertem Druck ein und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol um.

Holde und Wilke⁵⁸⁾ haben die Darstellung nach der bisher vorgeschlagenen Methode kritisch untersucht und in allen Fällen eine mit einer geringen Menge gesättigter Säure verunreinigte Erucasäure erhalten. Sie haben dann durch fraktionierte Fällung der Lithiumsalze die reine Erucasäure vom Schmelzpunkt 33.5° und mit der Jodzahl 74.1–74.3 erhalten; aber die Ausbeute war sehr niedrig.

Thomas und andere⁵⁹⁾ isolierten Erucasäure als Magnesiumsalz aus Alkohol.

Täufel und Bauschinger⁶⁰⁾ haben die gesättigten Säuren des Rüböls durch die Twitchellsche Bleisalz-Alkohol-Methode beseitigt und danach die Erucasäure als Magnesiumsalz aus verdünntem Alkohol isoliert: Die aus 25 g Rüböl abgeschiedene von der gesättigten Säure befreite Fettsäure wurde in etwa 400 ccm 95-proz. Alkohol mit $n/2$ -KOH bis zu schwacher Rotfärbung versetzt. Nach Zusatz von Wasser, das so lange beigegeben wurde, bis der gesamte Wassergehalt der Lösung 200 ccm erreicht hatte, erfolgte die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur mit einer klaren Lösung von 65 g Magnesiumacetat in 100 ccm Wasser und 200 ccm 96-proz. Alkohol in der Weise, dass man die Magnesium-acetat-Lösung aus einem Tropftrichter in dünnem Strahl innerhalb 15 bis 20 Min. zu der mit wässriger Kalilauge neutralisierten alkoholischen Lösung der von den gesättigten Fettsäuren befreiten Rübölfettsäuren zufließen lässt.

Bei der Isolierung von Erucasäure aus Rüböl nach Täufel⁶⁰⁾ hat der Verfasser beobachtet, dass bei der Neutralisierung der Alkohol-Lösung des Fettsäuren-Gemisches, das nach der Twitchellschen Bleisalz-Alkohol-Methode von den gesättigten Fettsäuren abgetrennt worden war, ein Niederschlag zum Vorschein kommt, dass jedoch der gebildete Niederschlag am Ende wiederum verschwindet. Er hat auch bemerkt, dass dieser Niederschlag leicht filtrierbar ist und auf einem Buchnerschem Trichter gut abgenutscht wird,

wogegen der Magnesiumsalz-Niederschlag trotz vorsichtiger Behandlung zur Klumpen- oder Schmierbildung neigt. Bei näherer Untersuchung dieser Tatsache erkannte der Verfasser, dass bei partieller Neutralisation der Rübölfettsäuren mittels Kaliumhydroxyds in alkoholischer Lösung das schwer lösliche saure Kaliumsalz der Erucasäure entsteht und unternahm es, diese Eigenschaft zur Isolierung derselben zu benutzen.

Durch Versuche erwies sich diese Methode als besonders geeignet zur Darstellung einer grossen Menge chemisch reiner Erucasäure, weil das saure Kaliumsalz im leicht filtrierbaren und zu reinigenden kristallinen Zustand fällt, und das Verfahren unter Verwendung kleinerer Mengen Alkohol ohne Verdünnung und ohne Verwendung seltener Chemikalien ausgeführt wird. Sie ist viel einfacher als die normale Salz-Alkohol-Methode, wo das zwischendurch entstandene, zur Reinigung zweckmässigste, schwer lösliche saure Kaliumsalz völlig neutralisiert und danach wieder als normales Salz ausgefällt wird.

Beschreibung der Versuche.

1. Isolierung der Erucasäure aus Rüböl nach der „Saures-Kaliumsalz-Alkohol-Methode“ des Verfassers.

25 g Rüböl, „Settsu“ A.G., mit der Jodzahl 102.13 und Verseifungszahl 176.82 wurden mit 25 ccm 95-proz. Alkohol und 20 ccm 50-proz. Kalilauge auf dem Wasserbad verseift und mit Salzsäure zersetzt. Das abgeschiedene Säure-Gemisch wurde in 400 ccm 95-proz. Alkohol mit 0.5–0.8 g essigsaurem Blei versetzt. Dann wurde es eine Nacht bei 10–15° aufbewahrt und auf dem Buchnerfilter abfiltriert. Dem Filtrat wurden bei Zimmertemperatur unter Umschütteln 4 ccm 50-proz. Kalilauge langsam zugesetzt. Dabei schieden sich voluminöse weisse Kristalle aus. Es wurde dann gut geschüttelt und bei einer Temperatur unter Null einige Stdn. aufbewahrt. Beim Filtrieren auf dem Buchnerfilter wurden fast weisse Kristalle erhalten. Es wurde dann mit 25 ccm kaltem 95-proz. Alkohol gewaschen, und nach der Zersetzung mit Salzsäure ausgeäthert. Beim Verdunsten der mit Aktiv-Kohle behandelten trocknen ätherischen Lösung wurden schneeweisse Kristalle der Erucasäure erhalten. Die Ausbeute betrug 9.7 g, Schmp. 32–33.5°, Jodzahl 73–76. Die rohe Säure wurde aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 6.9–7.1 g. Schmelzpunkt 34°. Jodzahl, $C_{22}H_{42}O_2$: ber. 75.0; gef. 74.04; 74.67; Neutralisationszahl, $C_{22}H_{42}O_2$: ber. 165.85; gef. 165.60; 167.54. Die Säure kristallisiert aus verdünntem Alkohol in schönen langen Nadeln.

2. Andere Methoden der Isolierung.

Die Magnesiumsalz-Alkohol-Methode⁶⁰⁾ und die

Isolierung als saures und normales Natriumsalz, normales Kaliumsalz aus Alkohol wurden in Vor- und Vergleichsversuchen untersucht. In allen Fällen aber war das Resultat unbefriedigend.

3. Saures Kaliumsalz der Erucasäure.

Das durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigte saure Kaliumsalz der Erucasäure stellt sich in weissen Tafeln dar. Beim Erhitzen in einem Schmelzpunktrohr sintert es in der Nähe von 64° durch, und bei 108° schmilzt es klar. Wahrscheinlich zersetzt sich das Salz bei 64° zu freier Säure (flüssige Phase) und normalem Salz (feste Phase), während das Gemisch bei 108° schmilzt, indem der Transitionspunkt in der Nähe von 64° liegt.

Das saure Kaliumsalz der Erucasäure zeigte folgende Kennzahlen: Neutralisationszahl, C₂₂H₄₂O₂-C₂₂H₄₁O₂K: ber. 78.68; gef. 78.58; 79.01. Jodzahl, ber. 71.03; gef. 70.20; 69.98. Kaliumgehalt, ber. 5.47; gef. 5.46; 5.53. Mol.-Gew. in Kampfer ber. 714; gef. 755; 831; 762.

Saure Seifen verschiedener Fettsäuren wurden von McBain⁶¹⁾ und kürzlich von Schütte⁶²⁾ untersucht. Nach Schütte entsteht das saure Kaliumsalz auch durch Einleiten von CO₂ in die alkoholische Lösung von normalem Salz.

VII. Ueber die Friedel-Craftssche Synthese des *p*-Jod-acetophenons und über *p*-Jod-*o*-brom-acetophenon.⁶³⁾

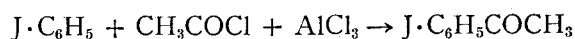
Das *p*-Jod-acetophenon wurde im Jahre 1885 von Klinger⁶⁴⁾ aus diazotiertem *p*-Amino-acetophenon dargestellt. Dieser hat auch durch Oxydation mit Chromsäure zu *p*-Jod-benzoesäure (Schmp. 265–266°) erwiesen, dass das Jod und die Acetylgruppe in der para-Stellung gebunden sind. Später hat Schweizer⁶⁵⁾ das jodierte Acetophenon mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Reaktion gewonnen; 1920 haben dann Reid und Judefind⁷⁾ die Verbindung mit dem Schmp. 85° als Zwischenprodukt des *p*-Jod-*o*-brom-acetophenons, das sie als Reagens zur Identifizierung von organischen Säuren vorschlugen, ebenfalls mittels der Friedel-Craftsschen Reaktion dargestellt und durch Oxydation zu *p*-Jod-benzoesäure, ebenso wie Klinger, die para-Stellung von Jod festgestellt.

Bei der Friedel-Craftsschen Synthese des *p*-Jod-acetophenons durch Kondensation von Essigsäure-chlorid mit Jod-benzol in Gegenwart von wasser-freiem Aluminiumchlorid nach der von Reid und Judefind gegebenen Vorschrift hat der Verfasser nun beobachtet, dass die Ausbeute an Keton infolge unerwünschter, reichlicher Bildung von dunkelrotem Oel sehr gering ist. Nach den oben genannten Autoren werden Jod-benzol, Lösungsmittel und AlCl₃ gemischt; darauf lässt man das

Acetylchlorid in kleinen Portionen in Abständen von je 30 Min. zufließen, so dass dessen Gesamtmenge erst nach etwa 8 Stdn. zugesetzt ist. Im Reaktionsgemisch ist mithin das AlCl₃ in grossem Überschuss vorhanden, besonders zu Anfang der Reaktion. Durch Versuche wurde nun festgestellt, dass die Ausbeute an Keton um so geringer ist, je mehr Zeit vor dem Zusatz der gesamten Menge Acetylchlorid vergeht.

Es ist zu vermuten, dass diese schlechte Ausbeute hauptsächlich durch die durch dunkel violette Färbung sich erweisende Jod-Abspaltung infolge der Nebenreaktionen zwischen dem im Überschuss vorhandenen AlCl₃ und den jodhaltigen Reaktionskomponenten verursacht wird; die Halogen abspaltende Wirkung von AlCl₃ ist bereits mehrfach, so von Groggins,⁶⁶⁾ Noller und Adams,⁶⁷⁾ beobachtet worden. Bei dem Versuch von Reid und Judefind sinkt übrigens die Ausbeute an den drei *p*-Halogen-acetophenonen in der Reihenfolge: *p*-Chlor-, *p*-Brom- und *p*-Jod-acetophenon.

Unter Beibehaltung des äquivalenten Mischungsverhältnisses von Jod-benzol, Acetylchlorid und AlCl₃ bis zum Schluss der Reaktion liess sich die vermutete Nebenreaktion beseitigen und die Ausbeute bis auf 80–90% d. Th. verbessern, als alle drei Reaktionskomponenten vor dem Versuche gemischt und die Umsetzung dann durch vorsichtiges Erwärmen angeregt wurde.



Das Jod-benzol liess sich nach dem Verfahren von Dains und Brewster⁶⁸⁾ durch Oxydation einer Mischung von Jod und Benzol mittels rauchender Salpetersäure leicht mit guter Ausbeute darstellen, während die Gewinnung nach der Sandmeyerschen Reaktion nicht befriedigend gelingen wollte.



Das *p*-Jod-*o*-brom-acetophenon wurde nach Reid und Judefind⁷⁾ durch Bromierung von *p*-Jod-acetophenon in Eisessig mit beinahe theoretischer Ausbeute gewonnen.



Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Jod-benzol.

In einen 3-halsigen 2-l-Rundkolben, der mit Rückflusskühler, Rührwerk und Tropftrichter versehen war, wurden 381 g (1.5 Mol.) Jod und 400 g Benzol (455 ccm, 5.1 Mol.) hineingewogen; dann wurden bei einer Temperatur unterhalb 60° unter Umrühren 275 ccm Salpetersäure ($d=1.50$) langsam zugetropft. Nach 15 Min. langem Kochen war die Jod-Färbung verschwunden: nunmehr wurde die ölige Schicht abgehoben, mit dem gleichen Volumen

10-proz. Natronlauge vermischt und mit Wasserdampf destilliert. Um die etwa als Begleitstoff vorhandene Nitro-Verbindung zu entfernen, wurde das Oel mit 300 ccm Wasser, 200 g Eisenspänen und 20 ccm konz. Salzsäure 3 Stdn. durchgerührt, das Filtrat mit Salzsäure kongo-sauer gemacht und wieder mit Wasserdampf destilliert. Aus den 605 g öligen Destillates wurde unter Verwendung eines Widmerschen Aufsatzes die Fraktion von 184–186° abge sondert. Die Ausbeute betrug 510 g. Sdp.₁₀ 75°.

Darstellung von *p*-Jod-acetophenon.

In einem 3-halsigen 1-*l*-Rundkolben, der mit Rückflusskühler, Rührwerk und Tropftrichter versehen war, wurden 140–150 g (1.05–1.10 Mol.) fein gepulvertes, wasser-freies Aluminiumchlorid sublimatum pro synthese (von E. Merck) in 250 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff (Kp. 46–46.5°) suspendiert; unter Umrühren und Kühlen mit Wasser liess man dann eine Mischung von 204 g (1 Mol.) Jod-benzol (Sdp. 184–186°) und 85 g (1.1 Mol.) Essigsäure-chlorid (Sdp. 51–52°) aus dem Tropftrichter zufließen, worauf das Gemisch vorsichtig auf dem Wasserbade bis zum Sieden erhitzt wurde. Nach etwa 30–40 Min. langem Kochen, als Entweicher von HCl kaum noch bemerkbar war, wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der noch flüssige Kolbeninhalt langsam, unter kräftigem Umrühren, auf Eis gegossen. Das abgeschiedene schwachgelbe kristallinische Produkt wurde unter guter Kühlung abgenutscht, mit Wasser ausgewaschen mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit 2–3-proz. Thiosulfat-Lösung und dann mit Wasser gewaschen, Nach dem Trocknen mit wasser-freiem Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Ausbeute an rohem Keion 80–95% d. Th..

Weisse Schuppen aus Alkohol, Schmp. 85°.

C_8H_7OJ . Ber. J 51.60. Gef. J (nach Carius) 51.81.

Darstellung von *p*-Jod-*o*-brom-acetophenon.

24.6 g (1/10 Mol.) *p*-Jod-acetophenon wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und 5.3 ccm (1/5 Mol.) Brom unter Umrühren nach und nach zugetropft. Die Temperatur wurde unter 70° gehalten; neues Brom wurde erst zugegeben, wenn die rote Färbung der Lösung verschwunden war. Nach der Bromierung wurde das Gemisch gekühlt, das abgeschiedene kristallinische Produkt abgenutscht, und mit kaltem Eisessig, verd. Essigsäure und Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute an dem auf einer Tonplatte getrockneten Rohprodukte von Schmp. 112–116° betrug 31.0 g. Aus 94-proz. Alkohol kristallisiert es nach Reinigung mit aktiver Kohle in silberglänzenden, langen Nadeln, die bei 118° schmelzen. Ausbeute 26 g.

C_8H_6OBrJ . Ber. Br. 24.60, J 39.06. Gef. (nach Carius) Br. 24.62, J 39.12.

VIII. Eine neue Halbmikro-Bestimmung von organischen Halogenen auf titrimetrischem Wege⁶⁹⁾

Bei der Elementaranalyse organischer Halogenverbindungen, besonders der von hochmolekularen Verbindungen mit kleinen Abweichungen im Kohlenstoffgehalt von Homologen ist die Bestimmung der organischen Halogene am wichtigsten. In der Neuzeit ist infolge der, wie erkannt wird, immer mehr zunehmenden wissenschaftlichen und technischen Bedeutung der organischen Halogenverbindungen ein schnelles und einfaches, für Reihenbestimmung zweckmässiges Bestimmungsverfahren organischer Halogene besonders erforderlich. Obwohl bisher schon zahlreiche Verfahren vorgeschlagen wurden, von denen einige im Prinzip sehr interessant sind, fehlt es doch noch an einer praktischen Methode, die unseren Zwecken wirklich genügt.

Nach Carius⁷⁰⁾ zersetzt man die Substanz mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat in einem geschmolzenen Rohr und bestimmt das Halogen gravimetrisch als Halogensilber. Das Mikro-Carius-Verfahren wurde von Donau,⁷¹⁾ Wagner⁷²⁾ und Pregl⁷³⁾ angewandt.

Diese wichtige Methode eignet sich namentlich zur Analyse flüssiger und leicht flüchtiger Substanzen und wird allgemein verwendet, benötigt aber längere Zeit zur Verarbeitung, und manchmal gibt es Substanzen, die, wie die Halogenderivate vom *m*-Diphenyl-benzol,⁷⁴⁾ Chlor-diphenylen,⁷⁵⁾ das Heptachlortoluol und das β -Brom-(Jod)-Anthrachinon, erst bei 19 stündigem Erhitzen auf 400° richtige Zahlen geben.⁷⁶⁾ Auch beim Erhitzen der Substanzen mit konzentrierter Salpetersäure werden manchmal explosive Nitro-Verbindungen gebildet.

Nach Baubigny und Chavanne⁷⁷⁾ oxydiert man die Substanz mit Schwefelsäure-Chromsäure-Gemisch. Selbst in Gegenwart des Silbersalzes entweichen Brom und Chlor bei den Bedingungen dieses Verfahrens gasförmig, während Jod zu Jodsäure oxydiert und im Oxydationsgemisch verbleibt. Das elementar entweichende Chlor und Brom werden in alkalischer Natriumsulfid-Lösung absorbiert. Darauf setzt man einen reichlichen Ueberschuss von Salpetersäure zu, erwärmt, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt und bestimmt das Halogen als Halogensilber. Aus dem Oxydationsgemisch wird das Silberjodid abgeschieden, indem man es mit Wasser verdünnt und Chrom- und Jodsäure mit einer konzentrierten Lösung von schwefliger Säure reduziert. Dass die Baubigny-Chavannesche Methode im allgemeinen keine übereinstimmenden Werte ergibt, wurde häufig

behauptet. So haben Mazume und Kino¹⁵⁾ durch Versuche erwiesen, dass die Ursache für den zu niedrigen Bromwert in dem Verlust von Bromwasserstoff durch dessen Zersetzung mittels salpetriger Säure in Brom zu sehen ist, die infolge der Reduktion der Salpetersäure durch schweflige Säure beim Erhitzen von Absorptions-Lösung entsteht. Nach Palfray und Sontag,⁷⁶⁾ wird das Chlor genau bestimmt, wenn man nach beendeter Zersetzung der vorgelegten alkalischen Sulfit-Lösung durch starke Ansäuerung mit Salpetersäure und nach Auskochen AgNO₃-Lösung zugibt; bei Brom ergeben sich aber in diesem Falle keine richtigen Resultate. Hierbei werden zu niedrige Werte erhalten, weil Salpetersäure den Bromwasserstoff oxydiert und das Brom entweicht. Gibt man aber das Silbernitrat vor der Salpetersäure zu, so werden die richtigen Br-Werte gewonnen. Als Vorlageflüssigkeit ist es vorteilhaft, alkalische Natriumarsenit-Lösung an Stelle von alkalischer Sulfit-Lösung zu verwenden. Wenn das Baubigny-Chavanne-Verfahren auch nicht gestattet, beide, Chlor und Brom, getrennt für sich zu bestimmen, so erlaubt es doch eine Trennung der Halogene in Chlorjodid- und Bromjodid-Verbindungen. Für Reihenbestimmungen ist jedoch ein noch einfacheres und schnelleres Verfahren wünschenswert.

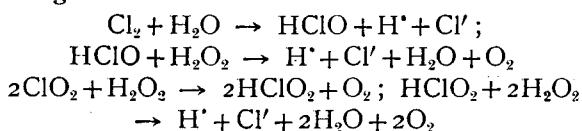
Nach Lemp und Broderson⁷⁹⁾ wird die Substanz mit Natriumoxyd, Kaliumnitrat und Zucker in der Parrschen Schwefel-Bombe verbrannt und nach der Zersetzung nach Volhard titriert. Bei stabileren Verbindungen ergibt nach Cook und Cook⁷⁴⁾ auch diese Methode keine richtigen Zahlen.

Clifford⁸⁰⁾ verwendete flüssiges Ammoniak und Natrium zur Zersetzung der Substanz.

Nach Buschscher katalytischer Reduktionsmethode⁸¹⁾ wird die Substanz durch katalytische Reduktion mit Kalilauge, Hydrazin-hydrat und Paradiumcarbonat oder Pd-BaSO₄ zersetzt.

Nach Robertson⁸²⁾ wird die Substanz mit Chromsäure-Schwefelsäure-Gemisch im Luftstrom oxydiert, und das entweichende Halogen in H₂O₂ enthaltender konzentrierter Natronlauge absorbiert und nach Volhard titriert.

Die von Vieböck ausgearbeitete Methode⁸³⁾ geht auf ein Grundprinzip, nämlich auf die Zerstörung der organischen Substanz, des Verfahrens von Baubigny und Chavanne zurück. Die Substanz wird auf nassem Wege unter Zusatz von Silbernitrat mit Chrom-Schwefelsäure verbrannt. Das elementar entweichende Chlor und Brom werden in einer etwa 3-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung anstatt alkalischer Sulfit- oder Arsenit-Lösung absorbiert.

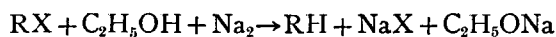


Es entsteht also in jedem Falle auf 1 Atom Chlor eine äquivalente Menge mit Lauge titrierbare Säure. Die Säure-Titration wurde durch die von ihm ausgedachte ebenfalls acidimetrische, aber spezifische Halogen-Ionen-Bestimmung ergänzt.

Sabetay und Bléger⁸⁴⁾ verwendeten benzylalkoholische Kalilauge als ein ausgezeichnetes Verseifungsmittel zur Zersetzung von aliphatischen, hydroaromatischen und aliphatisch-aromatischen Halogenderivaten. Nach ihnen erhitzt man 0.1–0.2 g Substanz mit 40 ccm Benzylalkohol und 10 g KOH 30–60 Min auf dem Sandbad und titriert nach Volhard.

Elek und Hill⁸⁵⁾ haben eine Kombination und Verbesserung der Methoden von Parr,⁸⁶⁾ Pringsheim⁸⁷⁾ und Lemp und Broderson⁷⁹⁾ vorgeschlagen. Die Probe wird zusammen mit einem Zucker-Kaliumnitrat-Gemisch und Natriumsuperoxyd in einer innen platinieren Bombe 15–20 Sekunden erhitzt, der herausgespülte Inhalt mit konz. Salpetersäure und Silbernitrat behandelt, zur Reduktion von Jodat und Bromat auf dem Wasserbad mit Hydrazin-sulfat versetzt und weiter nach Pregl bearbeitet.

Im Jahre 1906 hat Stepanow¹¹⁾ die Reaktion mit metallischem Natrium und Aethylalkohol zur quantitativen Abspaltung von Halogenen bei aromatischen Verbindungen benutzt und danach die abgespaltene Halogenmenge nach Volhard titriert.



Wegen ihrer Schnelligkeit und Einfachheit wurde diese wichtige titrimetrische Methode seitdem vielfach nachgeprüft und verbessert. So berichtet Bacon,¹²⁾ dass man um richtige Zahlen beim Stepanowschen Verfahren zu erzielen, nach folgender Formel berechnete Mengen von Natrium und Aethylalkohol verwenden muss:

	Chlorid	Bromid	Jodid
Alkohol (ccm)	156 w	68 w	44 w
Natrium (g)	19.5	8.5	5.5

worin *w* das Grammgewicht der Probe bedeutet. Diese Formel ergab aber bei der Nachprüfung von Walker und McRae⁸⁸⁾ unbefriedigende Resultate.

Mazume und Kino¹³⁾ haben die Anwendung der Stepanow-Baconschen Methode mit gutem Erfolg auf die Analyse der Fettsäure-polybromide ausgedehnt.

Maryott⁸⁹⁾ berichtete, dass durch Verwendung von Kalium statt Natrium die Analyse von Halogenverbindungen viel schneller durchführbar ist.

Drogin und Rosanoff⁹⁰⁾ erklärten, dass bei Verwendung von 10% Aethylalkohol und Natrium, mehr als nach Baconscher Formel berechnet wird, fast in jedem Falle gute Resultate erzielt werden. Die Stepanowsche Methode wurde auch von Proner,⁹¹⁾ Van Duin⁹²⁾ und neuerdings von Cook

und Cook⁷⁴⁾ untersucht. Cook und Cook, die die Ergebnislosigkeit der Methode von Carius und der Natriumperoxyd-Schmelz-Methode bei beständigen Halogenderivaten, wie halogenierten *m*-Diphenylbenzolen, einsahen, haben das Stepanowsche Verfahren kritisch untersucht. Sie bestätigten, dass bei besonders beständigen Halogenderivaten wie halogenierten nitro-aromatischen Verbindungen oder Tetrachlor-benzol durch Verwendung von nicht weniger als 15% mehr Alkohol und Natrium, als aus der Baconschen Formel berechnet wird, und 2 stündiges Kochen gute Resultate erzielbar sind.

Favrel und Bucher⁹³⁾ verwandten makroanalytisch zur Reduktion organischer Halogenverbindungen Isoamylalkohol und Natrium. Sie vermuteten ebenfalls, dass bei der Reduktion aromatischer Halogen-Verbindungen die Spaltung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung erst nach der Reduktion des Benzolkerns zum Cyclohexanderivat vor sich geht. Bei ihren Untersuchungen über die Dichlor- und Dibromcyclohexane bemerkte aber Palfray und Sontag,⁷⁸⁾ dass die Halogenbestimmung mittels höheren Alkohols und Natriums bei den *cis*-Chlorderivaten zu niedrige Werte liefert, wogegen das von ihnen verbesserte Baubigny und Chavannesche Verfahren richtige Werte ergibt.

Bei der Analyse der Fettsäurederivate mit halogeniertem Benzolkern hat der Verfasser dieses Aufsatzes beobachtet, dass die Stepanowsche Methode versagt, während sie bei fett- oder fett-aromatischen Verbindungen mit nur Halogenaliphatischer Kohlenstoff-Bindung richtige Zahlen ergibt, wie verschiedentlich zugestanden ist.

Am vorteilhaftesten wäre es nun, wenn man durch Verbesserung dieses Verfahrens eine allgemein anwendbare Methode schaffen könnte. Die Verwendung von Aethylalkohol ist jedoch hierbei nicht zu empfehlen, weil bei der unvermeidlichen Verwendung grösserer Mengen Alkohols und besonders Natriums die Reduktion sehr ungünstig verläuft, wenn sie auch nicht unmöglich ist.

Um die durch die Aethylalkohol-Natrium-Methode unzersetzlichen beständigen Halogenverbindungen vollkommen zu spalten und auch die Zersetzung der leichter zersetzbaren Halogenverbindungen mit kleineren Mengen Alkohol und Natrium schneller zu erreichen, hat der Verfasser hochsiedende Alkohole, z.B. *n*-Butylalkohol (Sdp. 117°), Isoamylalkohol (Sdp. 132°) oder Benzylalkohol (Sdp. 205°) und Natrium mit gutem Erfolg verwendet und nach den Versuchen eine bisher noch unbekannte Halbmikro-Methode in Anwendung gebracht. Die Ergebnisse der Versuche wurden schon im Jahre 1932 teilweise mitgeteilt.⁹⁴⁾

Unter den hochsiedenden Alkoholen ist

Benzylalkohol besonders geeignet, weil er den Farbumschlag beim Endpunkt der Titration nach Volhard am schärfsten anzeigt.

Bei zweckmässiger, passender Auswahl der Reaktionsbedingungen wird sich die Methode auch bei beständigeren Verbindungen gut bewähren. Die Einwirkung des höheren Alkohols und Natriums ist sehr heftig; bedingt ist sie nicht nur durch den naszierenden Wasserstoff, sondern durch die kombinierte Wirkung mehrerer Faktoren, nämlich der direkten Reaktion des metallischen Natriums, der reduzierenden Wirkung des naszierenden Wasserstoffs und der Verseifungswirkung des Natriumalkoholats bei hoher Temperatur. Infolgedessen wird die kristallinische Hexabromstearinsäure nach der vom Verfasser ausgearbeiteten *n*-Buthanol- oder Benzylalkohol-Natrium-Methode schon nach etwa 5 Min. langem Kochen vollkommen zersetzt, während dies bei Verwendung der Aethylalkohol- und Natrium-Methode erst nach etwa 1 stündigem Kochen möglich ist.

Experimenteller Teil.

Bestimmung von organischen Halogenen nach Stepanow-Baconscher Methode.

0.1–0.4 g Substanz werden mit den nach der Baconschen Formel berechneten Mengen von absolutem Alkohol und Natrium zersetzt und die wasserlöslichen Halogenverbindungen im Wasser aufgelöst, nach Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat-Lösung versetzt und mit Ammoniumrhodanid-Lösung zurücktitriert. Die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle 10 gegeben. Während aliphatische Halogenverbindungen richtige Zahlen ergaben, zeigte *p*-Chlor- ω elaidyl-acetophenon einen zu niedrigen Chlor-Wert.

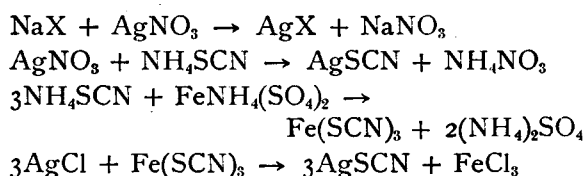
Bestimmung nach „Höherer Alkohol-Natrium-Methode“.

0.1–0.2 g Substanz werden mit höherem Alkohol und Natrium zersetzt. Die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle 11 gegeben. Bei Verwendung von höher siedendem Alkohol für die Reduktion ergaben auch die durch die Aethylalkohol- und Natrium-Methode nicht vollkommen reduzierbaren Verbindungen richtige Zahlen.

Der Einfluss von Verdünnung, von Alkohol und Aether auf die Volhardsche Titration.

Wenn das Chlor-Ion nach Volhard titriert wird, reagiert der ausgefällte Silberchlorid-Niederschlag auf das Eisenrhodanid unter Bildung von Eisenchlorid bei der Rücktitration mit Ammoniumrhodanid-Lösung. Die rote Färbung des Eisenrhodanides verschwindet am Schluss der Titration beim Umschütteln. Es zeigt sich also ein zu gro-

sser Verbrauch an Rhodan-Lösung und daher ein zu niedriger Chlorwert.⁹⁵⁾ Um richtige Zahlen zu erhalten, filtrierte Drechsel⁹⁶⁾ sowie Cook und Cook⁷⁴⁾ den Silberchloridniederschlag. Nach den Angaben von Rothmund und Burgstaller⁹⁵⁾ sowie Mazume und Kino¹³⁾ erhält man richtige Zahlen durch Koagulation von AgCl vor der Rücktitration durch Erhitzen oder nach Rothmund und Burgstaller durch Zusatz von Aether.



Bromsilber und Jodsilber reagiert auf Eisenrhodanid kaum, doch neigt das Jodsilber dazu, das Silbernitrat zu absorbieren. Man muss darum den Silberjodidniederschlag völlig koagulieren, bevor man die überschüssige Silbernitrat-Lösung zusetzt.

1. Titration von $n/20$ -AgNO₃ mit $n/20$ -NH₄SCN. $n/20$ -AgNO₃-Lösung wurde unter Zusatz von höherem Alkohol und Aether bei verschiedener Verdünnung mit $n/20$ -NH₄SCN-Lösung titriert. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 12 gegeben. Die Versuche zeigen, dass bei der Titration von $n/20$ -AgNO₃ in HNO₃ saurerer Lösung der Verbrauch an Rhodan-Lösung sich mit zunehmender Verdünnung etwas vermehrt. Dies ist auch bei Zusatz von höheren Alkoholen der Fall, der Titer neigt bei stärkerer Verdünnung zur Zunahme. Während er durch die Gegenwart von n -Butylalkohol bei der gleichen Verdünnung kaum beeinflusst wird, vermindert er sich etwas bei Zusatz von Benzylalkohol. Bei Zusatz von Aether dagegen, ändern die Anwesenheit von Alkohol und eine Verdünnung bis zu einem gewissen Grad den Titer praktisch nicht und ein konstanter Wert ist mit oder ohne Zusatz von Alkohol bei verschiedener Verdünnung erreichbar.

2. Rücktitration von NaCl, KBr und KJ. Die Ergebnisse der Rücktitrationsversuche von $n/20$ -Lösung mit $n/20$ -NH₄SCN-Lösung unter Zusatz von höherem Alkohol und Aether sind in Tabelle 13, 14 und 15 gegeben. Die Versuche zeigen, dass der Wert ($b-a$) durchaus konstant blieb und dass die Gegenwart von höherem Alkohol und Verdünnungen bis zu einem gewissen Grad die Titration von Halogen-Ionen nach Volhard praktisch nicht beeinflussen.

Fassen wir das Ergebnis unserer Versuche betreffs der zweckmässigsten Bedingungen zur völligen Zersetzung der beständigen Halogenverbindungen und nachherigen Volhard-Titration zusammen, so wurde folgendes Halbmikro-Verfahren zur Bestimmung organischer Halogene gewonnen, das sich auch mikroanalytisch verwenden lassen wird.

Halbmikro-Bestimmung nach dem Verfahren des Verfassers. Halbmikro- n -Butanol-Natrium- und Halbmikro-Benzylalkohol-Natrium-Methode.

1. Reagentien.

- 1). Metallisches Natrium.
- 2). n -Butylalkohol und Benzylalkohol (durch Destillation gereinigt und getrocknet.)
- 3). Salpetersäure (Jap. Pharm.). Durch vorheriges Durchleiten eines Luftstroms wird die salpetrige Säure beseitigt.
- 4). Eisenammoniumsulfat (ferri), E. Merck, etwa 40-proz. Lösung.
- 5). $n/20$ -NaCl-Lösung. Man trocknet Natriumchlorid (Kahlbaum, zur Analyse mit Garantieschein) bei 110°C, und löst nach dem Abkühlen im Exsiccator genau 0.7307. (100/G) g davon mit destilliertem Wasser zu genau 250 ccm. (G: Gehalt an NaCl in %).
- 6). $n/20$ -AgNO₃-Lösung. Man löst 18 g Silbernitrat (Jap. Pharm.) in 2000 ccm destilliertem Wasser und bewahrt es in einer braunen Flasche im Dunkel auf.
- 7). $n/20$ -NH₄SCN-Lösung. Man löst 8 g Ammoniumrhodanid in 2000 ccm destilliertem Wasser, stellt den Faktor (Grammgewicht des Halogens, dem 100 ccm Rhodan-Lösung entspricht) wie folgt ein und bewahrt dann die Lösung in einer braunen Flasche im Dunkel auf.

2. Einstellung der Rhodan-Lösung.

Man pipettiert 10 ccm $n/20$ -AgNO₃ (6) und titriert unter Zusatz von 50 ccm destilliertem Wasser, 5 ccm Salpetersäure (3), 5 ccm Aether und 1-2 ccm Eisenalaun-Lösung (4) als Indikator mit $n/20$ -Rhodan-Lösung (7).

Man pipettiert 10 ccm $n/20$ -Silbernitrat-Lösung (6) und, nach Zusatz von 50 ccm destilliertem Wasser, 5 ccm Salpetersäure (3) und 5 ccm Aether, versetzt man mit 5 ccm $n/20$ -NaCl-Lösung (5). Nachdem die Flüssigkeit durch kräftiges Umschütteln geklärt ist, titriert man unter Zusatz von 1-2 ccm Eisenalaun-Lösung (4) als Indikator mit $n/20$ -Rhodan-Lösung (7) zurück. Dann kann man die Faktoren der Rhodan-Lösung berechnen:

$$f_{\text{Cl}} = 35.457/40. \quad (b-a)$$

$$f_{\text{Br}} = 79.916/40. \quad (b-a)$$

$$f_{\text{J}} = 126.92/40. \quad (b-a)$$

oder:

$$\left. \begin{aligned} \log f_{\text{Cl}} &= \bar{1}.94764 - \log (b-s) & (a) \\ \log f_{\text{Br}} &= 0.30058 - \log (b-s) & (b) \\ \log f_{\text{J}} &= 0.50147 - \log (b-s) & (c) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(1)$$

wo:

- b : Verbrauch an Rhodan-Lösung in ccm beim Blindversuch;
- s : Verbrauch an Rhodan-Lösung in ccm bei der Rücktitration;
- f_{Cl} : Chlor-Faktor der Rhodan-Lösung;
- f_{Br} : Brom-Faktor der Rhodan-Lösung;
- f_{J} : Jod-Faktor der Rhodan-Lösung.

3. Apparat.

Als Reduktionsapparate dienen mit eingeriebenem Rückflusskühler versehene, etwa 150 ccm fassende Kolben aus hartem Glas. Man setzt sie auf einem Asbestdrahtnetz auf ein tragbares Stativ, in Reihen eingerichtet, wie Abb. 1. und 2. veranschaulichen. Zur Titration verwendet man eine automatische Bürette mit einer Mündung, deren Tropfenzahl 6–10 Tropfen auf 0.1 ccm beträgt.

4. Ausführung der Methode.

In einer Mikroschale von etwa 12 mm Weite und etwa 5 mm Höhe wiegt man 0.02–0.05 g Substanz (dem Halogen-Gehalt der Substanz entsprechend) ab und tut sie in den Reduktionskolben. Nach Zusatz von 3 ccm *n*-Butanol oder Benzylalkohol setzt man den Rückflusskühler auf und löst die Substanz durch schwaches Erwärmen. Man beschickt alsdann durch den Rückflusskühler mit 0.2 g (0.2–0.3 g bei der Verwendung von Benzylalkohol) frisch abgeschnittenem, metallischen Natrium (ein etwa 10 mm langes, 4 × 4 mm breites Stück). Weiter erwärmt man die Kolben vorsichtig unter Umschwenken, verstärkt allmählich die Flamme und lässt 20–30 Minuten lebhaft kochen. Nach dem Erkalten löst man den Kolbeninhalt mit 30–50 ccm Wasser und säuert unter guter Kühlung mit 5 ccm kalter Salpetersäure (3) an. Nach dem Zusatz von 5 ccm Aether und 10 ccm *n*/20-AgNO₃ (6) schüttelt man den Kolben kräftig bis zur völligen Klärung der Flüssigkeit und titriert mit *n*/20-Rhodan-Lösung (7) zurück, unter Zusatz von 1–2 ccm Eisenaun-Lösung (4) als Indikator. In ganz gleicher Weise wird der Blindversuch ausgeführt.

Wenn es sich um das Jodid handelt, kühlt man den Kolbeninhalt und die Salpetersäure gut mit Eis beim Ansäuern der Reduktionsprodukte und vermeidet sorgfältig einen Ueberschuss an Salpetersäure, so dass die Lösung auf Lakmus-

papier gerade sauer reagiert, nach den Angaben von Cook und Cook.⁷⁴⁾ Oder man gibt nach Sabetay und Bléger⁸⁴⁾ bei Brom- und Jod-Derivaten besser das AgNO₃ vor der Salpetersäure hinzu. Bei beständigen Halogenderivaten verwendet man entsprechend grössere Mengen Alkohol und Natrium und kocht die Substanz länger.

Halogen-Verbindungen, die im Alkohol schwer löslich sind, werden in geeigneten Lösungsmitteln gelöst und wie oben weiter behandelt.

Setzt man jetzt:

- x* : Halogengehalt in %
- e* : Einwage in g
- f_x* : Halogen-Faktor der Rhodan-Lösung
- b* : Verbrauch an Rhodan-Lösung in ccm beim Blindversuch.
- a* : Verbrauch an Rhodan-Lösung in ccm bei der Rücktitration,

so kann man den Halogengehalt wie folgt berechnen:

$$\log x = \log f_x + \log (b-a) - \log e \dots\dots\dots(II)$$

Im allgemeinen

setzt man

- x*₁, *x*₂, *x*₃: Prozentgehalt von den drei Halogenen X₁, X₂, X₃
- l*, *m*, *n*: Nummer der Atome von X₁, X₂, X₃.

berechnet:

$$\left. \begin{aligned} \log x_1 &= \log (l \cdot f_{x_1} (b-a) / e(l+m+n)) & (a) \\ \log x_2 &= \log (m \cdot f_{x_2} (b-a) / e(l+m+n)) & (b) \\ \log x_3 &= \log (n \cdot f_{x_3} (b-a) / e(l+m+n)) & (c) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(III)$$

Analoge Formeln gelten also für:

Halogenverbindungen, die nur eine Art Halogen enthalten:

$$\log x = \log f_x + \log (b-a) - \log e \dots\dots\dots(IV)$$

Monochlor-monobrom-jodid (*l=m=n=1*):

$$\left. \begin{aligned} \log x_1 &= \log f_{x_1} + 1.52288 + \log (b-a) - \log e & (a) \\ \log x_2 &= \log f_{x_2} + 1.52288 + \log (b-a) - \log e & (b) \\ \log x_3 &= \log f_{x_3} + 1.52288 + \log (b-a) - \log e & (c) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(V)$$

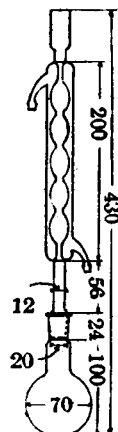
Chlorjodid, Bromjodid und Chlorbromid (*l=m=1, n=0*):

$$\left. \begin{aligned} \log x_1 &= \log f_{x_1} + 1.69897 + \log (b-a) - \log e & (a) \\ \log x_2 &= \log f_{x_2} + 1.69897 + \log (b-a) - \log e & (b) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(VI)$$

Dibrom-chlorid und Dibrom-jodid (*l=2, m=1, n=0*):

$$\left. \begin{aligned} \log x_1 &= \log f_{x_1} + 1.82391 + \log (b-a) - \log e & (a) \\ \log x_2 &= \log f_{x_2} + 1.52288 + \log (b-a) - \log e & (b) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(VII)$$

Abs. 1.



Abs. 2.

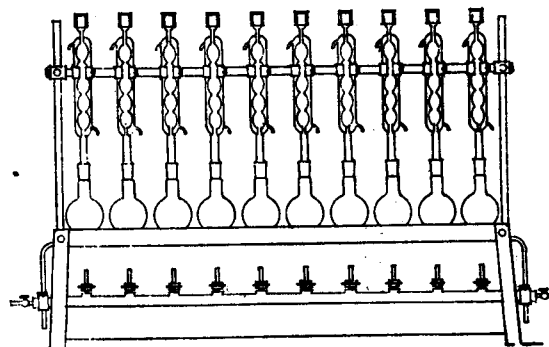


Tabelle 10.

Bestimmung von organischen Halogenen nach Stepanow-Baconscher Methode.


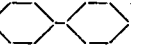
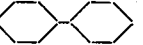

	Schmp. (C°)	Einwaage (g)	<i>n</i> /10-NH ₄ SCN (cc)	Halogengehalt (%)			
				Ber.	Gef.		
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH(Br)·CH(Br)(CH ₂) ₇ COOH	ölig	0.2089 0.2002	(log <i>f</i> _{Br} = 05324) 6.66 6.41	36.15	36.04 36.2		
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH(Br)·CH(Br)CH ₂ CH(Br)·CH(Br)(CH ₂) ₇ COOH	115	0.1664 0.1809	(log <i>f</i> _{Br} = 06381) 7.67 8.34	53.28	53.46 53.40		
CH ₃ CH ₂ CH(Br)·CH(Br)CH ₂ CH(Br)·CH(Br)CH ₂ CH(Br)·CH(Br)(CH ₂) ₇ COOH	183	0.1590 0.1548	(log <i>f</i> _{Br} = 05324) 8.95 8.67	63.28	63.6 63.3		
Sardinenölfettsäure-polybromide		0.1482 0.1468	9.34 9.30		71.24 71.61		
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH(Br)·CH(Br)(CH ₂) ₇ COO·CH ₂ CO- 	53	0.1906 0.1929	4.27 4.34	25.12	25.33 25.43		
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH(Br)·CH(Br)CH ₂ CH(Br)·CH(Br)(CH ₂) ₇ COO·CH ₂ CO- 	109	0.1500 0.1502	5.47 5.22	40.26	41.22 39.29		
BrCH ₂ CO- 	127	0.1988 0.2084	5.06 5.23	29.06	28.77 28.37		
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COO·CH ₂ CO- 		Na (g) 2.8 2.0	Alkohol (cc) 25.8 17.5	0.1656 0.1119	1.75 1.22	8.16	5.30 5.47

Tabelle 11.

Bestimmung nach „Höherer Alkohol-Natrium-Methode“









	Einwaage (g)	Alkohol (cc)	Na (g)	NH ₄ SCN(cc)			Halogengehalt (%)	
				(b)	(a)	(b-a)	%	%
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COO·CH ₂ CO- 	0.2184	15.0	1.9	18.68	14.21	4.47	10.05	10.27
	0.2135	15.0	1.9	18.68	14.45	4.23	9.94	9.94
trans-CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COO·CH ₂ CO- 	0.1470	31.0	2.0	18.68	16.30	2.38	8.16	8.12
	0.1484	31.0	2.0	18.68	16.20	2.48	8.38	8.38
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₁₁ COO·CH ₂ CO- 	0.1640	24.0	1.7	18.68	16.12	2.56	7.22	7.83
	0.1589	22.0	1.4	18.68	16.28	2.40	7.58	7.58
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COO·CH ₂ CO- 	0.1160	16.0	1.0	18.68	16.79	1.89	8.16	8.17
CH ₃ (CH ₂) ₇ C≡C(CH ₂) ₇ COO·CH ₂ CO- 	0.1305	18.0	1.1	18.68	16.51	2.17	8.19	8.34
CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH(CH ₂) ₉ COO·CH ₂ CO- 	0.0897	9.0	0.5	(log <i>f</i> _{Br} = 85422)			14.93	15.38
						1.93		
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COO·CH ₂ CO- 	0.0504	5.0	0.3	(log <i>f</i> _{Br} = 63502)			16.68	16.44
	0.0512	5.0	0.3			1.93	16.68	16.27
BrCH ₂ CO- 	0.1572	25.0	3.2	(log <i>f</i> _{Br} = 05322)			68.47	68.24
	0.1394	22.0	2.7			8.40	(als Br) 68.12	68.12

Tabelle 12.

Titration von *n*/20-AgNO₃ mit *n*/20-NH₄SCN

	Alkohol (ccm)	<i>n</i> /20-AgNO ₃ (ccm)	H ₂ O (ccm)	HNO ₃ (ccm)	Indikator (ccm)	<i>n</i> /20-NH ₄ SCN (b)	
						(1) Ohne Aether (ccm)	(2) Unter Zusatz von 5 ccm Aether (ccm)
(I) 1.	0	10	0	10	2	9.17	9.14
2.	0	10	10	10	2	9.16	9.16
3.	0	10	20	10	2	9.17	9.16
4.	0	10	30	10	2	9.18	9.16
5.	0	10	50	10	2	9.20	9.17
(II) Butylalkohol							
1.	3	10	0	10	2	9.15	9.14
2.	3	10	10	10	2	9.16	9.16

3.	3	10	20	10	2	9.17	9.16
4.	3	10	30	10	2	9.18	9.15
5.	3	10	50	10	2	9.18	9.16
(III) Benzylalkohol							
1.	3	10	0	10	2	9.10	9.17
2.	3	10	10	10	2	9.11	9.16
3.	3	10	20	10	2	9.13	9.16
4.	3	10	30	10	2	9.13	9.16
5.	3	10	50	10	2	9.15	9.16
(IV) Isoamylalkohol							
1.	3	10	10	10	2	—	9.15
2.	3	10	20	10	2	—	9.16
3.	3	10	30	10	2	—	9.18

Tabelle 13.

Rücktitration von NaCl

$n/20$ -AgNO₃ 10 ccm, HNO₃ 10 ccm, Indikator 2 ccm, $n/20$ -NaCl 5 ccm

		Alkohol (ccm)	H ₂ O (ccm)	Aether (ccm)	$n/20$ -NH ₄ SCN			log f_{Cl}	log f_{Br}	log f_I
					(a) (ccm)	(b) (ccm)	(b-a) (ccm)			
(I)	1.	0	0	0	4.86	9.17	4.31	31316	66610	86699
	2.	0	10	0	4.88	9.16	4.28	31620	66914	87007
	3.	0	20	0	4.86	9.17	4.31	31316	66610	86699
	4.	0	30	0	4.87	9.18	4.31	31316	66610	86699
	5.	0	50	0	4.88	9.20	4.32	31216	66470	86559
(II) <i>n</i> -Butylalkohol	1.	3	0	0	4.85	9.15	4.30	31417	66711	86800
	2.	3	10	0	4.87	9.16	4.29	31518	66812	86901
	3.	3	20	0	4.86	9.17	4.31	31316	66610	86699
	4.	3	30	0	4.86	9.18	4.32	31216	66470	86559
	5.	3	50	0	4.88	9.18	4.30	31417	66711	86800
(III) <i>n</i> -Butylalkohol	1.	3	10	5	4.86	9.16	4.30	31317	66711	86800
	2.	3	20	5	4.86	9.16	4.30	31317	66711	86800
	3.	3	30	5	4.87	9.16	4.29	31518	66812	86901
(IV) Benzylalkohol	1.	3	10	5	4.85	9.16	4.31	1.31316	1.66610	1.86699
	2.	3	20	5	4.85	9.16	4.31	1.31316	1.66610	1.86699
	3.	3	30	5	4.85	9.16	4.31	1.31316	1.66610	1.86699

Tabelle 14.

Rücktitration von KBr.

$n/20$ -AgNO₃ 10 ccm, HNO₃ 10 ccm, $n/20$ -KBr 5 ccm, Indikator 2 ccm

	Alkohol (ccm)	H ₂ O (ccm)	Aether (ccm)	$n/20$ -NH ₄ SCN			Alkohol (ccm)	H ₂ O (ccm)	Aether (ccm)	$n/20$ -NH ₄ SCN		
				(a) (ccm)	(b) (ccm)	(b-a) (ccm)				(a) (ccm)	(b) (ccm)	(b-a) (ccm)
(I) <i>n</i> -Butylalkohol	1.	3	10	5	4.87	9.16	4.29					
	2.	3	20	5	4.86	9.16	4.30					
	3.	3	30	5	4.86	9.16	4.30					
(II) Benzylalkohol	1.	3	10	5	4.87	9.16	4.29					
	2.	3	20	5	4.86	9.16	4.30					
	3.	3	30	5	4.86	9.16	4.30					

Tabelle 15.

Rücktitration von KJ.

$n/20$ -AgNO₃ 10 ccm, HNO₃ 10 ccm, $n/20$ -KJ 5 ccm, Indikator 2 ccm

	Alkohol (ccm)	H ₂ O (ccm)	Aether (ccm)	$n/20$ -NH ₄ SCN			Alkohol (ccm)	H ₂ O (ccm)	Aether (ccm)	$n/20$ -NH ₄ SCN		
				(a) (ccm)	(b) (ccm)	(b-a) (ccm)				(a) (ccm)	(b) (ccm)	(b-a) (ccm)
(I) —	1.	0	10	0	4.86	9.16	4.30					
	2.	0	20	0	4.88	9.17	4.29					
	3.	0	30	0	4.89	9.18	4.29					

(II) —							(IV) Butylalkohol						
1.	o	10	5	4.86	9.16	4.30	1.	3	10	5	4.87	9.16	4.29
2.	o	20	5	4.87	6.16	4.29	2.	3	20	5	4.86	9.16	4.30
3.	o	30	5	4.88	9.17	4.29	3.	3	30	5	4.86	9.16	4.30
(III) Butylalkohol							(V) Benzylalkohol						
1.	3	10	o	4.86	9.16	4.30	1.	3	10	5	4.85	9.16	4.31
2.	3	20	o	4.88	9.17	4.29	2.	3	20	5	4.86	9.16	4.30
3.	3	30	o	4.90	9.18	4.29	3.	3	30	5	4.86	9.16	4.30

Tabelle 16.

Bestimmung von organischen Halogenen nach „Halbmikro-Höherer Alkohol-Natrium-Methode“ des Verfassers.

Schmp. (°C)	Sbst. (g)	$n/20\text{-NH}_4\text{SCN}$			Halogengehalt	
		(b) (ccm)	(a) (ccm)	(b-a) (ccm)	Gef. (%)	Ber. (%)
61	0.0385	8.70	7.25	1.45	7.21	7.25
	0.0384	8.70	7.20	1.50	7.48	7.25
69.5	0.0332	9.05	7.81	1.24	7.15	7.22
	0.0324	9.05	7.85	1.20	7.09	7.22
53	0.0212	9.07	3.75	5.32	48.04	48.26
	0.0304	9.07	1.47	7.60	47.86	48.26
ölig	0.0200	4.60	3.05	1.55	36.01	36.15
	0.0312	4.60	2.19	2.41	35.89	36.15
115	0.0327	9.05	4.99	4.06	53.58	53.28
	0.0414	—	—	3.87	40.3	40.26
109	0.0615	—	—	5.81	40.8	40.26
	0.0504	9.00	7.08	1.92	16.44	16.68
46	0.0512	9.00	7.07	1.93	16.27	16.68
	0.0398	9.05	7.50	1.55	16.80	16.75
57	0.0422	9.05	7.45	1.60	16.36	16.75
	0.0154	4.60	3.77	0.83	25.04	25.12
74	0.0224	4.60	3.42	1.18	24.48	25.12
	0.0253	4.59	2.54	2.05	37.65	37.52
58	0.0218	4.59	2.80	1.79	38.15	37.52
	0.0338	—	—	2.25	31.52	30.91
72	0.0326	—	—	2.17	31.10	30.91
	0.0362	—	—	2.12	27.21	27.88
127	0.0500	6.10	2.17	3.93	29.08	29.06
	0.0190	6.10	4.62	1.48	28.82	29.06
89	0.0316	9.05	4.15	4.90	66.92	67.77
	0.0489	9.05	1.40	7.65	67.51	67.77
	0.0330	9.07	6.40	2.67	34.92	
	0.0499	9.07	5.08	3.99	34.51	
BrC ₁₀ H ₁₅ O. Ber. Br 34.59						
(log $f_{\text{Br}}=66711$; log $f_{\text{Cl}}=31417$; log $f_{\text{I}}=86800$)						
47	0.0324	4.60	1.74	2.86	27.34	6.07
	0.0303	4.60	1.90	2.70	27.60	6.12
C ₂₆ H ₃₉ O ₃ Br ₂ Cl. Ber. Br 26.88, Cl 5.96						








$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\underset{\text{Br}}{\text{C}}\cdot\underset{\text{Br}}{\text{C}}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}\cdot\text{CH}_2\text{CO}$ 	74	0.0236 0.0175	4.60 4.60	2.81 3.28	1.77 1.32	^{Br} 23.23 ^J 18.45	^{Br} 23.36 ^J 18.55
		$\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{O}_3\text{Br}_2\text{J}$. Ber. Br 23.30; J 18.50 (log $f_{\text{Br}}=74190$; log $f_{\text{J}}=94279$)					
 COCH ₂ Br	118	0.0428 0.0516	4.01 8.02	0.22 3.44	3.79 4.58	^{Br} 24.44 ^J 38.81	^{Br} 24.50 ^J 38.90
		$\text{C}_8\text{H}_6\text{OBrJ}$: Ber. Br 24.60; J 39.06 (log $f_{\text{Br}}=66711$; log $f_{\text{Cl}}=31417$)					
 COCH ₂ Br	97	0.0219 0.0243	4.55 4.55	1.30 1.01	3.25 3.54	^{Br} 34.48 ^J 15.30	^{Cl} 15.02 ^{Cl} 15.02
		$\text{C}_8\text{H}_6\text{OClBr}$. Ber. Br 34.24; Cl 15.19					

Tabelle 17.

Bestimmung nach Carius.

Schmp. (°C)	Sbst. (g)	AgX (g)	Halogengehalt (%)				
			(I)		(II)		
			Br	Cl	Br	Cl	
BrCH ₂ CO  Cl	97	0.1327	0.1872	34.15	15.15		
		0.1682	0.2396	34.48	15.30	34.17	15.12
		$\text{C}_8\text{H}_6\text{OBrCl}$: Ber. Br 34.24; Cl 15.19					
BrCH ₂ CO  Br	110	0.1359	0.1832	57.37		57.81	
				$\text{C}_8\text{H}_6\text{OBr}_2$: Ber. Br 57.5			
BrCH ₂ CO  J	118	0.1205	0.1610	^J 40.13	Br 25.27	^J 39.04	Br 24.61
		0.1620	0.2055	38.11	23.99		
		$\text{C}_8\text{H}_6\text{OBrJ}$: Ber. Br 24.60; J 39.06					
Cl  Cl	53	0.2840	0.5490	^{Cl} 47.82			^{Cl} 47.96
				$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$: Ber. Cl 48.26			

I. Nach Carius II. Nach Verfasser.

Literatur.

- 1) Prof. Dr. G. Kita, „Chemie und Methoden der Fette und Öle“, Kioto, 1932, 1. Aufl. S. 730 ff.
- 2) E. DéConno, Chem. Abstr. 1918. 12. 1172; R. M. Hann u. G. S. Jamiesen, Journ. Amer. chem. Soc. 1928. 50. 1442; H. H. Escher, Helv. chim. Acta 1929. 12. 27.
- 3) D. H. Brauns, Journ. Amer. chem. Soc. 1920. 42. 1480.
- 4) R. Seka u. R. H. Müller, Monatsh. Chem. 1931. 57. 97.
- 5) T. P. Hilditch, Journ. chem. Soc. London 1912. 192.
- 6) E. E. Reid u. J. B. Rather, Journ. Amer. chem. Soc. 1919. 41. 75.
- 7) E. E. Reid u. W. L. Judefind, Journ. Amer. chem. Soc. 1920. 42. 1043; vergl. R. M. Hann, E. E. Reid u. G. S. Jamiesen, Journ. Amer. chem. Soc. 1930. 52. 818.
- 8) N. L. Drake u. J. Bronitzky, Journ. Amer. chem. Soc. 1930. 52. 3715.
- 9) W. Kimura, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 1932. 35. 643; 221 B; diese Arbeit, Abschn. I.-1.
- 10) W. Kimura, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 1929. 32. 895; Seif.-Ztg. 1929. 56. 182; diese Arbeit Abschn. VI.
- 11) A. Stepanow, B. 1906. 36. 4056.
- 12) C. W. Bacon, Journ. Amer. chem. Soc. 1909. 31. 49.
- 13) T. Mazume u. K. Kino, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 1923. 26. 1138.
- 14) L. Gattermann, „Die Praxis des organischen Chemikers“, 21. Aufl. S. 92.
- 15) W. Kimura, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 1934. 37. 341; 155 B; diese Arbeit 1-2.
- 16) D. Holde u. K. Rietz, B. 1924. 57. 99.
- 17) W. Kimura, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 1934. 37. 1075; 476 B; diese Arbeit Abschn. 1-3.
- 18) K. Kino, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 1929. 32. 634.
- 19) W. Kimura, ibid. 1932. 35. 65 C; diese Arbeit 1-4.

- 20) H. Van der Veen, Chem. Umsch. 1931. 38. 117; W. Kimura, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 1928. 31. 1073; Memoirs Coll. Eng. Kioto Imp. University 1929. 5. 179; Chem. Umsch. 1929. 36. 125.
- 21) Prof. Dr. G. Kita, „Fettchemie und Methoden“, Kioto, 1932. 1. Aufl. S. 108.
- 22) R. D. Haworth, Journ. chem. Soc. London 1929. 1456.
- 23) W. Kimura, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 1931. 34. 958; diese Arbeit Abschn. V.
- 24) W. Kimura, ibid. 1930. 33. 157; Chem. Umsch. 1930. 37. 72; diese Arbeit Abschn. II.-1.
- 25) E. Söderbäck, A. 1919. 419. 217.
- 26) N. Bjerrum, „Die Rhodonide des Goldes und das freie Rhodan“, Kopenhagen 1918.
- 27) F. Linnemann, A. 1861. 120. 36.
- 28) E. Söderbäck, A. 1919. 419. 217; 1925. 445. 142.
- 29) J. Dienske, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 1927. 56. 154.
- 30) H. P. Kaufmann u. W. Ohering, B. 1926. 59. 187.
- 31) H. P. Kaufmann u. E. Weber, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges. 1929. 39. (267). 192.
- 32) H. A. Bruson u. W. A. Calvert, Journ. Amer. chem. Soc. 1928. 50. 1735.
- 33) H. P. Kaufmann, Ztschr. angew. Chem. 1929. 42. 75.
- 34) W. Kimura, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 1929. 32. 458.
- 35) W. Kimura, Ber. Inst. Chem. Forschung, Kaiserl. Univ. Kioto 1934. 4. 84.
- 36) H. P. Kaufmann, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges. 1925. 58. 786.
- 37) D. Holde, Chem. Umsch. 1930. 37. 173.
- 38) W. Kimura, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 1933. 36. 622; 234 B; diese Arbeit, Abschn. III-1.
- 39) H. P. Kaufmann, Chem. Umsch. 1930. 37. 113.
- 40) W. Kimura, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 1934. 37.

133; 59 B; diese Arbeit Abschn. III-2.

41) W. Kimura, *ibid.* 1934. **37**. 1071; 474 B; diese Arbeit Abschn. IV-1.

42) Rollet, *Ztschr. physiol. Chem.* 1909. **62**. 410.

43) A. Eibner, u. Ed. Semmelbauer, *Chem. Umsch.* 1924, **31**, 191.

44) W. Kimura, *Memoirs Coll. Eng. Kyoto Imp. Univ.* 1929. **5**. 181.

45) R. Majima u. T. Okada, *Journ. chem. Soc. Tokio*, **35**. 13.

46) S. Darby, A. 1849. **69**. 1.

47) F. Websky, *Journ. prakt. Chem.* 1853. **58**. 449.

48) A. Fitz, B. 1871. **4**. 442.

49) H. Bull, B. 1906. **39**. 3575; Ubbelohde's Handbuch der Oele und Fette, 2. Aufl. 1929, Bd. I. S. 95.

50) Y. Toyama, *Journ. Soc. chem. Ind. Japan* 1925. **28**. 95; 1926. **29**. 530.

51) Vavon, *Compt. rend. Acad. Science* **149**. 999.

52) Saytzeff, *Journ. prakt. Chem.* (2) **50**. 67.

53) Y. Toyama, *Journ. Soc. chem. Ind. Japan* 1922. **25**. 1044.

54) K. Täufel u. C. Bauschinger, *Ztschr. Unters. Lebensm.* 1928. **56**. 17.

55) J. Suddborough u. andere, *Journ. India Inst. Science* 1926. **9**. II. 25.

56) C. Reimer u. W. Will, B. 1886. **19**. 3320.

57) Ad. Grün u. J. Janko, *Chem. Umsch.* 1916. **23**. 15.

58) D. Holde, u. Wilke, *Ztschr. angew. Chem.* 1922. **35**. 105; 186; 289.

59) A. Thomas u. Chai Lan Ju, *Journ. Amer. chem. Soc.* 1928. **45**. 113; A. Thomas u. M. Mattikow, *ibid.* 1926. **48**. 968.

60) K. Täufel, u. C. Bauschinger, *Ztschr. angew. Chem.* 1928. **41**. 157.

61) J. W. McBain u. A. Stewart, *Journ. chem. Soc. London*, 1927. **132**. 1392.

62) O. Schütte, *Seif.-Ztg.* 1929. **56**. 85; 92.

63) W. Kimura, *Journ. Soc. chem. Ind. Japan* 1934. **37**. 338; 153 B; B. 1934. **67**. 394; diese Arbeit, Abschn. VIII.

64) J. Klinger, B. 1885. **18**. 2692.

65) R. Schweizer, B. 1891. **24**. 551.

66) P. H. Groggins, A. J. Stirton u. H. P. Newton, *Ind. Eng. Chem.* 1931. **23**. 893.

67) C. R. Noller u. R. Adams, *Journ. Amer. chem. Soc.* 1924. **46**. 1889.

68) F. B. Dains u. R. Q. Brewster, H. Gilman,

“Organic Syntheses“, *Collect. Vol. I.* 1932. S. 316.

69) W. Kimura, *Journ. Soc. chem. Ind. Japan*, 1934. **37**. 1310; 1307.

70) L. Carius, A. 1860. **116**. 1; weitere Literatur: H. Meyer, „Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen“, 5. Aufl. 1931. S. 136.

71) J. Donau, *Monatsh. Chem.* 1912. **33**, 169.

72) O. Wagner, *Ztschr. angew. Chem.* 1925. **38**. 1068.

73) Pregl, „Mikroanalyse“, 1930. S. 165.

74) W. A. Cook u. K. H. Cook, *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.* 1933. **5**. 186.

75) Jenkin, McCullough u. Booth, *Ind. Eng. Chem.* 1930. **22**. 32.

76) H. Meyer, *ibid.* S. 137.

77) Baubigny u. Chavanne, *Compt. rend. Acad. Sciences* 1903. **136**, 1198; weitere Literatur: H. Meyer, *ibid.* S. 140.

78) L. Palfrey u. D. Sontag, *Bull. Soc. chim. France* 1930. (4). **47**. 118; C. 1930. **101**. I, 2282.

79) J. F. Lemp u. H. J. Broderson, *Journ. Amer. chem. Soc.* 1917. **39**. 2069.

80) C. W. Clifford, *Journ. Amer. chem. Soc.* 1919. **41**. 1051.

81) M. Busch, *Ztschr. angew. Chem.* 1918. **31**. 232; *Chem. Abstr.* 1919. **13**. 946.

82) P. W. Robertson, *Journ. chem. Soc. London*, 1915. **107**. 902.

83) F. Vieböck, B. 1932. **65**. 493; 586.

84) S. Sabetay u. J. Bléger, C. 1930, I, 2282.

85) A. Elek u. W. Hill, *Journ. Amer. chem. Soc.* 1933. **55**. 2550.

86) Parr, *Journ. Amer. chem. Soc.* 1908. **30**. 764.

87) Pringsheim, *Amer. chem. Journ.* 1904. **31**. 386.

88) W. O. Walker, u. J. A. McRae, *Journ. Amer. chem. Soc.* 1911. **33**. 598.

89) C. H. Maryott, *Chem. News* 1911. **103**. 1.

90) I. Drogin, u. M. A. Rosanoff, *Journ. Amer. chem. Soc.* 1916. **38**. 711.

91) Proner, *Ph. D. Thesis*, Nancy, S. 79 (1926).

92) Van Duin, *Rec. Trav. chim. Pays Bas* 1926. **45**. 363.

93) G. Favrel, u. Bucher, *Ann. chim. analyt. appl.* 1927. (2). **9**. 321.

94) W. Kimura, *Journ. Soc. chem. Ind. Japan* 1932. **35**. 203 C.

95) V. Rothmund u. A. Burgstaller, *Treadwell and Hall, “Analytical Chemistry”*, Vol. II. 5. Ed. 1919. S. 707.

96) G. Drechhsel, *ibid.* S. 708.

(Eingegangen am 25. März 1935)