

HEINZ REINHECKEL

Über halogen- und stickstoffhaltige Derivate aliphatischer Carbonsäuren, I

Die indirekte α -Bromierung von Fettsäureestern

Aus dem Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 31. Mai 1960)

Die sonst nicht mögliche α -Bromierung aliphat. Carbonsäureester gelingt in Gegenwart von $1/4$ bis $1/6$ Mol des betreffenden oder auch eines anderen Säurehalogenids, z. B. die Bromierung von Stearinäure-methylester, der $1/3$ Mol Butyryl- oder Acetylchlorid enthält.

Die α -Bromierung aliphatischer Carbonsäuren gelingt nur über die Säurehalogenide leicht. Die freien Säuren lassen sich unter den üblichen Bedingungen, d. h. also ohne Verwendung von Bombenrohren sowie mit Jod als Überträger, nur schwer und unvollständig bromieren, die Ester überhaupt nicht.

Beim Verfahren von HELL-VOLHARD-ZELINSKY bildet sich aus rotem Phosphor mit Brom zunächst PBr_3 bzw. PBr_5 , die die Säure ins Bromid überführen; erst dieses wird in α -Stellung bromiert. Später wurden die Säuren mittels Thionylchlorids in die Säurechloride verwandelt, die sich in Gegenwart von etwas Jod ebenso leicht wie Säurebromide bromieren lassen. Das erbrachte neben größerer Reinheit der Säurechloride (nur gasförmige Nebenprodukte) gleichzeitig eine erhebliche Bromersparnis^{1,2)}. Wenn die freie α -Bromfettsäure das Reaktionsziel ist, genügt es, nur einen Teil der Ausgangssäure ins Säurechlorid zu überführen, wozu meist PCl_3 Anwendung fand³⁾. Daß sich Ester mit Jod als Überträger nicht bromieren lassen, nutzte man bei der Darstellung von α -Bromdicarbonsäureestern dadurch aus, daß man die Halbesterchloride zur Bromierung einsetzte. Es sollte damit die der veresterten Carboxylgruppe benachbarte $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe vor der Bromierung geschützt werden.

J. KLOSA⁴⁾ fand, daß Ester mit stöchiometrischen Mengen an rotem Phosphor und Brom zu α -Bromfettsäure-bromiden und Alkylbromiden reagieren. Es erscheint uns möglich, daß hierbei eine Spaltung etwa nach



den Primärschritt darstellt.

Die elektrophile Bromsubstitution der $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe von Carbonylverbindungen erfolgt bekanntlich umso leichter, je geringer die Mesomerie-Stabilisierung des Carbonyls ist. Man beobachtet daher abnehmende Bromierungsgeschwindigkeit in der Reihe:

Keton > Säurechlorid > Säureanhydrid > Ester, Carbonsäure > Carbonamid⁵⁾

¹⁾ Vgl. Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Band 5/4, S. 197 bis 210; G. Thieme Verlag, Stuttgart 1960.

²⁾ Vgl. N. O. V. SONNTAG, Chem. Reviews 52, 361 [1953].

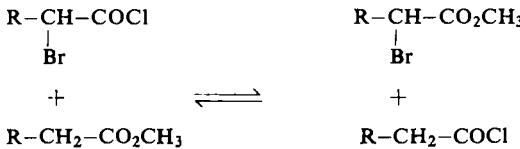
³⁾ a) H. T. CLARKE und E. R. TAYLOR, Org. Syntheses 4, 9–10 [1925]; b) C. F. ALLEN und M. J. KALM, Org. Syntheses 37, 29–31 [1957]; c) C. S. MARVEL, Org. Syntheses Coll. Vol. III, 523, 848 [1955].

⁴⁾ Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 286/58, 108 [1953].

⁵⁾ Vgl. C. K. INGOLD, C. W. SHOPPEE und J. F. THORPE, J. chem. Soc. [London] 1926, 1477.

Die Bromierung von Säuren in Gegenwart von Polyphosphorsäure verläuft wahrscheinlich über gemischte Acylphosphorsäure-anhydride⁶⁾.

Nach unseren Versuchen muß bei Bromierung von Gemischen aus Säurehalogeniden und Estern ein ständiger Wechsel zwischen Säurechlorid- und Estergruppe stattfinden⁷⁾.



Nach Beginn der Bromierung setzt sich das bromierte Säurechlorid mit unverändertem Ester zu α -Brom-ester und frischem Säurechlorid um, wodurch nach und nach sämtlicher Ester vorübergehend in Säurechlorid übergeht und in dieser Form bromiert wird. Die Bromierung der Ester-Säurechlorid-Gemische verläuft ebenso vollständig und praktisch in derselben Zeit wie die Bromierung des reinen Säurechlorids.

Würde diese „Umesterung“ nicht eintreten, dürfte nur eine dem jeweiligen Anteil an Säurechlorid entsprechende Menge an Bromester gebildet werden, während der Esteranteil unverändert bleiben müßte, so wie beim Einsatz von reinem Ester allein (s. S. 2224).

Ehe auf die einzelnen Versuchsreihen zur indirekten Bromierung von Estern eingegangen werden soll, möchten wir die Reihe der α -Bromfettsäure-methylester und ihre Daten anführen. Während zur Darstellung der freien α -Brom-säuren oder der Äthylester für jedes Glied mehrere Literaturangaben vorliegen, sind bei den Methylestern nur einige bekannt, und zwar von den Säuren C₄, C₆, C₇, C₁₀, C₁₂ und C₁₄⁸⁻¹⁵⁾. Die meisten dieser α -Bromfettsäure-methylester finden sich außerdem ohne nähere Daten erwähnt. So sind z. B. nur beim Brom-ester C₁₂ Brechungsindex und Dichte angegeben.

Wir haben deshalb die Reihe von C₄ bis C₁₈ mit Ausnahme der höheren ungeradzahligen Glieder zunächst auf dem bekannten Wege über die Säurechloride dargestellt. Tab. I zeigt die physikalischen Daten der erhaltenen α -Bromfettsäure-methylester.

Die Werte für die Brechungsindices ließen zunächst nicht die erwartete regelmäßige Zunahme erkennen, denn einige Glieder zeigten zu niedrige Werte, obwohl die betreffenden Ester richtige Analysenwerte ergaben. Erst als wir die Bromierungen mit 20–30% Überschuß an Brom durchführten und das Reaktionsgemisch nach beendeter Bromzugabe noch

6) E. E. SMISSMAN, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5805 [1954].

7) Vgl. O. DÖBNER, Liebigs Ann. Chem. **210**, 255 [1888]; B. H. CHASE und D. H. HEY, J. chem. Soc. [London] **1952**, 553; J. CASON und R. P. SMITH, J. org. Chemistry **18**, 1201 [1953]; ST. STÄLLBERG-STENHAGEN, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2568 [1947].

8) P. A. LEVENE und M. KUNA, J. biol. Chemistry **141**, 391 [1941].

9) G. D. HUNTER und G. POPJÁK, Biochem. J. **50**, 163 [1951].

10) I. ELPHIMOFF-FELKIN, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **17**, 497 [1950].

11) G. DARZENS und A. LEVY, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**, 184 [1933].

12) R. E. BOWMAN, J. chem. Soc. [London] **1950**, 177.

13) C. H. KAO und SHAO-YUAN MA, J. chem. Soc. [London] **1931**, 2046.

14) J. CASON, N. L. ALLINGER und G. SUMRELL, J. org. Chemistry **18**, 850 [1953].

15) FRANK ROCHUSSEN, Ber. Schimmel 1929, Jubil. Ausgabe 179–186.

2–3 Stdn. erhitzten, zeigten die resultierenden α -Brom-ester die erwarteten, sich regelmäßig in die Reihe einordnenden Brechungsindices. Bildung von dibromierten Produkten ist unter diesen Bedingungen nicht zu befürchten.

Tab. 1. Übersicht über die dargestellten α -Bromfettsäure-methylester

α -Brom . . . methylester	Sdp./Torr	n_D^{20}	n_D^{25}	Lit.	d_4^{25}
-n-buttersäure-	53°/10	1.4528	1.4508	8)	1.4029
-n-valeriansäure-	69.5°/11	1.4533	1.4510		1.3321
-n-capronsäure-	86°/12	1.4542	1.4521	8,9)	1.2734
-n-önanthsäure-	99°/12	1.4559	1.4538	10)	1.2432
-n-caprylsäure-	113°/11	1.4569	1.4550		1.2073
-pelargonsäure-	128°/13	1.4573	1.4558		1.1764
-caprinsäure-	140°/10	1.4583	1.4569	11,12)	1.1530
-undecylsäure-	154°/10	1.4600	1.4579		1.1334
-laurinsäure-	114°/0.15 98°/0.02	1.4609	1.4588	1.4572 ¹³⁾ 1.4585 ¹⁴⁾	1.1144
-myristinsäure-	190–191°/10 135–136°/0.2	1.4621	1.4601	15)	1.0851
-palmitinsäure-	134°/0.06	1.4630	1.4611		1.0602
-stearinsäure-*)	174°/0.2	1.4639	1.4620		1.0423

*) Der α -Brom-stearinsäure-methylester kristallisiert im Laufe einiger Tage völlig durch und lässt sich aus mehreren organischen Lösungsmitteln, am besten aus Hexan, durch Abkühlen auf –20° umkristallisieren. Farblose Kristalle, Schmp. 25–25.5°.



Als sehr genaues und dabei schnell zu bestimmendes Kriterium für den Reinheitsgrad eines α -Bromfettsäure-esters hat sich also der Brechungsindex erwiesen. Wir haben daher die Versuche zur indirekten Bromierung von Estern an Hand der Brechungsindizes kontrolliert.

INDIREKTE BROMIERUNG VON ESTERN

Um die allgemeine Anwendbarkeit der Reaktion festzustellen, haben wir Gemische Säurechlorid/Methylester von je einer niederen, mittleren und höheren Fettsäure bromiert, und zwar der Buttersäure, Laurinsäure und Stearinsäure. Als Beispiel für eine niedere Säure haben wir die Buttersäure und nicht die Essigsäure gewählt, um alle Ausnahmen oder Unregelmäßigkeiten auszuschließen, die bei Essigsäure als Anfangsglied der bromierbaren Fettsäuren möglicherweise auftreten könnten. Zum Vergleich wurden jeweils das reine Säurechlorid und Mischungen Säurechlorid/Methylester eingesetzt. Die Reinheit der resultierenden α -Brom-ester wurde mit Hilfe der Brechungsindizes bestimmt. Die Ausbeuten beziehen sich auf Fraktionen, deren Werte für n_D^{20} zwischen den jeweils angegebenen engen Grenzen lagen.

Wie Tab. 2 zeigt, lagen die Ausbeuten generell in derselben Höhe wie bei der Bromierung der reinen Säurechloride; die Reaktionszeiten waren bei molaren Gemischen 1:1 und 1:3 nur unwesentlich verlängert. Lediglich bei Gemischen 1:5 war eine deutliche Verlangsamung der Reaktion zu bemerken.

Daneben wurde stets noch ein Blindversuch mit reinem Methylester durchgeführt; in keinem Fall konnte der α -Brom-ester gewonnen werden. Das unveränderte Brom mußte bei der Aufarbeitung mittels Natriumhydrogensulfatlösung entfernt werden. Bei der Fraktionierung wurde der eingesetzte Ester fast quantitativ zurückgewonnen. Auch, als während der Brom-

Tab. 2. Bromierungen an den Beispielen einer niederen, mittleren und höheren Fettsäure

	eingesetzte Derivate	Bromierungsdauer (Stdn.)	Ausb. (% d. Th.)
<i>Buttersäure</i> , Fraktionen mit n_D^{20} zwischen 1.4510—1.4535 (theoret. 1.4528)			
1	reines Säurechlorid	7	76
	Gemische Säurechlorid/Methyl-ester		
2	1 : 1 (53.3 g, 51 g)	8	81
3	1 : 3 (27 g, 76.5 g)	10	84
4	1 : 5 (18 g, 85 g)	15	84
<i>Laurinsäure</i> , Fraktionen mit n_D^{20} zwischen 1.4600—1.4620 (theoret. 1.4609)			
5	reines Säurechlorid	8	71
6	Gemisch 1 : 1 (36.5 g, 36 g)	13	90
7	1 : 3 (18 g, 54 g)	10	81
8	1 : 5 (12 g, 59.5 g)	20	80
<i>Stearinsäure</i> , Fraktionen mit n_D^{20} zwischen 1.4630—1.4650 (theoret. 1.4639)			
9	reines Säurechlorid	18	77
10	Gemisch 1 : 1 (38 g, 37.5 g)	20	82
11	1 : 3 (19 g, 56 g)	18	82
12	1 : 5 (12.5 g, 62 g)	24	78

einwirkung ein ständiger HBr-Strom durch den Ester geleitet wurde (evtl. Säurekatalyse), konnte der größte Teil des Esters unverändert zurückgewonnen werden. Lediglich ein geringer Nachlauf enthielt den betreffenden α -Brom-ester.

Wenn man zur Darstellung eines α -Bromfettsäure-esters die freie Säure zur Verfügung hat, wird man den üblichen Weg über das Säurechlorid vorziehen. Einen Vorteil bietet aber die indirekte Bromierung der Ester, wenn die Säure schon als Ester vorliegt oder leicht als Ester zu gewinnen ist. Letzteres trifft vor allem auf einige Dicarbonsäuren zu. Darauf wird in der folgenden Mitteil. eingegangen. Ein weiterer Vorteil der indirekten Bromierung von Estern liegt in der Möglichkeit, die Vorläufe der reinen Brom-ester nach Zusatz von etwas Säurechlorid nachzubromieren. Die in Tab. 2 und 5 angegebenen Ausbeuten beziehen sich nur auf reinen Ester; 10—20% Vorlauf enthalten jeweils noch etwas unbromierten Ester. Gegebenenfalls kann man diese Vorläufe nachbromieren (s. Versuchsteil).

Ein Vorteil der indirekten Bromierung ist darin zu sehen, daß der zu bromierende Ester und das zuzusetzende Säurechlorid nicht Derivate derselben Säure sein müssen, daß also auch „gemischte“ Bromierungen möglich sind.

„GEMISCHTE“ BROMIERUNGEN

Die Bromierung gelingt auch, wenn dem Ester das Chlorid einer anderen Säure zugesetzt wird. Dabei müssen aber die entstehenden Bromester (natürlich immer Veresterung des Bromierungsgemisches vorausgesetzt) leicht voneinander zu trennen sein. Es ist zweckmäßig, Ester höherer Säuren zusammen mit Chloriden niederer Säuren zu bromieren, weil die benötigten Säurechlorid-Zusätze, in Gewichts-Prozenten ausgedrückt, noch geringer als in Mol-Prozenten sind. Man kann aber auch Ester niederer Säuren zusammen mit Chloriden höherer Säuren bromieren, wie am Ende in zwei Versuchen gezeigt wird.

Bei den Versuchen der Tab. 3 wurden Mischungen von Laurinsäure- bzw. Stearin-säure-methylester mit Butyrylchlorid in den üblichen Verhältnissen Säurechlorid: Ester = 1:1, 1:3 und 1:5 bromiert. Bei späteren Anwendungen der „gemischten“ Bromierung wird man natürlich, nachdem die allgemeine Anwendungsmöglichkeit gesichert erscheint, das Acetylchlorid als einfachstes und leicht zugängliches Säure-chlorid einsetzen (Tab. 3).

Tab. 3. „Gemischte“ Bromierungen der Methylester der Laurinsäure (13–16) und der Stearin-säure (17–20) mit Chloriden niederer Fettsäuren

	Säurechlorid	Mol.-Verh.	Gew.-Verh.	Reaktions-dauer (Stdn.)	α -Brom-ester (% d. Th.)
13	Butyrylchlorid	1:1	2:1	9	74 *)
14	Butyrylchlorid	3:1	6:1	12	68 *)
15	Butyrylchlorid	5:1	10:1	20	71 *)
16	Acetylchlorid	3:1	8.25:1	10	82 *)
17	Butyrylchlorid	1:1	2.8:1	20	75 **)
18	Butyrylchlorid	3:1	8.3:1	21	75 **)
19	Butyrylchlorid	5:1	13.5:1	21	63 **)
20	Acetylchlorid	3:1	11.5:1	20	71 **)

*) α -Brom-laurinsäure-methylester **) α -Brom-stearinsäure-methylester

Zur Ausbeutebestimmung wurden dieselben Reinheitskriterien zugrunde gelegt wie in Tab. 2. Der daneben entstehende α -Brom-buttersäure-methylester konnte ohne Schwierigkeit über eine Kolonne abdestilliert werden. Die beiden höheren Brom-ester waren laut gaschromatographischer Prüfung frei von α -Brom-buttersäureester.

Der Vollständigkeit halber haben wir in Tab. 4 auch Gemische von Stearin-säure-methylester mit Laurinsäurechlorid zur „gemischten“ Bromierung eingesetzt, obwohl diese Kombination keine praktische Bedeutung besitzt. Die Trennung der beiden entstehenden Brom-ester verlief nicht ohne Schwierigkeiten. Während der Brechungsindex nur Verunreinigungen durch unbromierten Ester anzeigt, erkennt man bei der Gaschromatographie Verunreinigungen mit anderen Kettenlängen. Tab. 4 zeigt auch Versuche, bei denen ein niederer Ester, nämlich Buttersäure-methylester, zusammen mit einem höheren Säurechlorid bromiert wurde.

Tab. 4. „Gemischte“ Bromierungen der Methylester der Stearin-säure (21–23) und der Buttersäure (24–25) mit Laurinsäure- bzw. Stearin-säurechlorid

	zugesetztes Säurechlorid	Mol.-Verh.	Gew.-Verh.	Reaktions-dauer (Stdn.)	α -Brom-ester (% d. Th.)
21	Laurinsäurechlorid	1:1	1.35:1	18	80 *)
22	Laurinsäurechlorid	3:1	4:1	20	69 *)
23	Laurinsäurechlorid	5:1	6.75:1	21	66 *)
24	Laurinsäurechlorid	3:1	1.4:1	10	78 **)
25	Stearinsäurechlorid	3:1	1:1	15	83 **)

*) α -Brom-stearinsäure-methylester **) α -Brom-buttersäure-methylester

Herrn Prof. Dr. H. BERTSCH möchte ich für sein dieser Arbeit entgegengebrachtes Interesse herzlich danken. Herrn Dr. F. FALK danke ich für die unter seiner Leitung ausgeführten Mikroanalysen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeine Darstellung der α -Bromfettsäure-methylester

1 Mol *Fettsäure* wird mit 150 g wasserhellem *Thionylchlorid* (theoret. 119 g) versetzt und auf dem Wasserbad bei 80–100° bis zum Ende der Gasentwicklung erwärmt (normalerweise 3–4 Stdn.). Nach Zusatz von einigen Jodkristallen werden 1.2 Mole (bei den niederen Gliedern) bis 1.4 Mole *Brom* (bei den höheren Gliedern) in solcher Geschwindigkeit zugetropft, daß der entstehende Bromwasserstoff nicht zu viel Bromdämpfe wegführt. Dazu sind bei den niederen Gliedern etwa 4 Stdn., bei den höheren etwa 10 Stdn. erforderlich. Nach beendeter Bromzugabe empfiehlt sich weiteres 2–4 stdg. Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad, um die Bromierung wirklich vollständig zu erhalten, erkennbar an Fraktionen mit konstantem Brechungsindex. Das rohe Säurechlorid wird durch Einfüßenlassen in etwa 125 ccm siedendes *Methanol* verestert, wobei sich bei den höheren Gliedern zwei Phasen bilden. Durch Eingießen in kaltes Wasser fällt man den Brom-ester aus. Er wird in Äther aufgenommen, zuerst mit Wasser, dann zur Entfernung des überschüssigen Broms mit *Hydrogensulfatlösung*, schließlich mit *Natriumcarbonatlösung* und noch zweimal mit Wasser gewaschen (das Waschen mit *Natriumcarbonatlösung* muß bei höheren Gliedern infolge Emulsionsneigung unterbleiben). Trocknen mittels Na_2SO_4 , Verjagen des Äthers und Fraktionierung des Bromesters führt zu den in Tab. 5 aufgeführten Estern (physikalische Daten siehe Tab. 1).

Tab. 5. α -Bromfettsäure-methylester

α -Brom . . . methyl- ester	Aus- beute %	Bruttoformel	Mol.-Gew.	R_M	Br-Best. ber. %	Br-Best. gef. %
				ber. gef.		
-n-buttersäure-	76	$\text{C}_5\text{H}_9\text{BrO}_2$	181.0	34.71 34.74	44.14	44.27
-n-valeriansäure-	77.5	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrO}_2$	195.1	39.33 39.43	40.97	40.90
-n-capronsäure-	71	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{BrO}_2$	209.1	43.95 44.30	38.22	38.69
-n-önanthsäure-	66	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BrO}_2$	223.1	48.56 48.51	35.82	36.15
-n-caprylsäure-	83	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{BrO}_2$	237.2	53.18 53.29	33.70	33.82
-pelargonsäure-	75	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$	251.2	57.80 58.03	31.83	32.08
-caprinsäure-	75	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{BrO}_2$	265.2	62.42 62.63	30.12	30.10
-undecylsäure-	59	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{BrO}_2$	279.2	67.04 67.21	28.62	28.90
-laurinsäure-	71	$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{BrO}_2$	293.3	71.65 71.91	27.25	27.49
-myristinsäure-	70	$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{BrO}_2$	321.3	80.89 81.11	24.86	25.10
-palmitinsäure-	68	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{BrO}_2$	349.4	90.13 90.44	22.87	22.84
-stearinsäure-	70	$\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{BrO}_2$	377.4	99.36 99.55	21.18	21.18

Indirekte Bromierung von Estern

a) *Buttersäure*: Jeweils 1 Mol an Gemisch von Buttersäure-methylester (n_D^{20} 1.3879) und dest. Buttersäurechlorid mit den Verhältnissen 1:1, 3:1 und 5:1 sowie zum Vergleich 1 Mol reines dest. *Butyrylchlorid* wurde nach der allgemeinen Vorschrift bromiert und verestert. Nach der Aufarbeitung wurde der Äther über eine Kolonne abdestilliert. Durch Erhitzen des Bades bei Normaldruck sollte eventuell noch vorhandener unbromierter Buttersäure-methylester (Sdp. 101°) überdestillieren, aber bis 170° (Badtemp.) ging nichts über.

Bei 10 Torr destillierte der Brom-ester in jedem Falle zwischen 50 und 53° und wies auch im geringen Vorlauf praktisch den richtigen Brechungsindex auf. Alle Fraktionen mit n_D^{20} 1.4510–1.4535 wurden gewertet (vgl. Tab. 2).

b) *Laurinsäure*: Hier wurde jeweils $1/3$ Mol an Gemisch von Laurinsäure-methylester und Laurinsäure-chlorid bzw. $1/3$ Mol reines Chlorid eingesetzt. Der Ester wurde i. Vak.

der Ölpumpe destilliert. Fraktionen mit n_D^{20} zwischen 1.4600 und 1.4620 wurden gewertet (vgl. Tab. 2).

c) *Stearinsäure*: Die Ansätze wurden mit jeweils insgesamt $\frac{1}{4}$ Mol an Gemisch von Methyl-ester und Säurechlorid durchgeführt. Gewertet wurden die Fraktionen mit n_D^{20} zwischen 1.4630 und 1.4650 (vgl. Tab. 2).

d) *Beispiel für die Nachbromierung von Vorläufen*: 25 g Vorlauf von α -Bromlaurinsäure-methylester mit einem mittleren Brechungsindex von ~ 1.4530 wurden nach Zusatz von 11 g Laurinsäurechlorid ($\frac{1}{20}$ Mol) mit etwas Jod und tropfenweise mit 30 g Brom versetzt (5–6 Stdn.). Das Gemisch wurde noch 3 Stdn. erhitzt, mit 30 ccm Methanol verestert und wie angegeben aufgearbeitet. Es ergaben sich 29 g an α -Bromlaurinsäure-methylester (n_D^{20} 1.4605 und 1.4619). Das eingesetzte Säurechlorid allein hätte nur 14.5 g ergeben (bei 100-proz. Ausbeute).

„Gemischte“ Bromierungen

a) *Laurinsäure-methylester mit Buttersäurechlorid*: Hier wurde jedesmal $\frac{1}{4}$ Mol Ester nach Zusatz der entsprechenden Menge Säurechlorid bromiert und verestert. Bei der Aufarbeitung wurde zunächst im Wasserstrahlvakuum über eine Kolonne der α -Brombuttersäure-methylester abdestilliert. Nach Entfernen der Kolonne destillierte der α -Bromlaurinsäure-methylester im Ölpumpenvakuum. Gewertet wurden die Fraktionen mit n_D^{20} zwischen 1.4600 und 1.4620, die außerdem nach gaschromatographischer Prüfung frei von Brom-ester C₄ sein mußten. Die Trennung erfolgte ohne Schwierigkeiten.

	Laurinsäure-methylester in g (Mol)	Buttersäure-chlorid in g (Mol)	Brom in g	α -Bromlaurinsäure-methylester in g (% d. Th.)	α -Brombuttersäure-methylester in g (% d. Th.)
13	53.5 ($\frac{1}{4}$)	26.6 ($\frac{1}{4}$)	110	54.5 (74)	33 (73)
14	53.5 ($\frac{1}{4}$)	9 ($\frac{1}{12}$)	75	49.5 (68)	11.5 (76)
15	53.5 ($\frac{1}{4}$)	5.5 ($\frac{1}{20}$)	65	52 (71)	6 (66)
16	53.5 ($\frac{1}{4}$)	6.5 ($\frac{1}{12}$)	75	60 (82)	—

Acetylchlorid!

Die Verwendung von Acetylchlorid (Versuch 16) bietet den weiteren Vorteil, daß der hierbei als Nebenprodukt entstehende α -Bromessigsäure-methylester i. Vak. leicht abgezogen werden kann.

b) *Stearinsäure-methylester mit Buttersäurechlorid*: Auch hier wurde $\frac{1}{4}$ Mol Ester mit den entsprechenden Mengen an Butyrylchlorid (Acetylchlorid) und den angegebenen Mengen Brom versetzt. Die Trennung der beiden entstandenen Brom-ester verlief noch leichter als bei a) und auf dieselbe Weise. Alle Fraktionen mit n_D^{20} zwischen 1.4630 und 1.4650, die gaschromatographisch rein waren, wurden gewertet.

	Stearinsäure-methylester in g (Mol)	Buttersäure-chlorid in g (Mol)	Brom in g	α -Bromstearinsäure-methylester in g (% d. Th.)	α -Brombuttersäure-methylester in g (% d. Th.)
17	74.6 ($\frac{1}{4}$)	26.6 ($\frac{1}{4}$)	110	71 (75)	35 (77)
18	74.6 ($\frac{1}{4}$)	9 ($\frac{1}{12}$)	75	71 (75)	11.5 (76)
19	74.6 ($\frac{1}{4}$)	5.5 ($\frac{1}{20}$)	65	59 (63)	7.2 (80)
20	74.6 ($\frac{1}{4}$)	6.5 ($\frac{1}{12}$)	75	67 (71)	—

Acetylchlorid!

c) *Stearinsäure-methylester mit Laurinsäurechlorid*: Wiederum wurden $\frac{1}{4}$ Mol Ester mit den angegebenen Mengen Chlorid und Brom bromiert (jeweils mit etwas Jod) und wie üblich

verestert und aufgearbeitet. Der als Nebenprodukt entstandene Brom-ester C_{12} wurde über eine 10-cm-Kolonne im Ölpumpenvakuum abdestilliert, nach Entfernung der Kolonne wurde der Brom-ester C_{18} weiter destilliert. Trotz mehrfacher Fraktionierung gelang die Trennung der beiden Substanzen nicht vollständig, es blieben einige Zwischenfraktionen, die verworfen werden mußten. Reinheitskriterium war wieder neben dem Brechungsindex (n_D^{20} zwischen 1.4630 und 1.4650) die gaschromatographische Prüfung.

	Stearinsäure-methylester in g (Mol)	Laurinsäure-chlorid in g (Mol)	Brom in g	α -Bromstearin-säure-methylester in g (% d.Th.)	α -Bromlaurin-säure-methylester in g (% d.Th.)
21	74.6 (1/4)	54.7 (1/4)	110	75.5 (80)	49 (67)
22	74.6 (1/4)	18.3 (1/12)	75	65 (69)	17 (70)
23	74.6 (1/4)	11 (1/20)	65	62.5 (66)	10 (68)

d) *Buttersäure-methylester mit höheren Säurechloriden:* $1/2$ Mol Buttersäure-methylester wurde mit $1/6$ Mol Laurinsäurechlorid bzw. Stearinsäurechlorid sowie den angegebenen

	Buttersäure-methylester in g (Mol)	Säurechlorid in g (Mol)	Brom in g	α -Brombuttersäure-methylester in g (% d.Th.)	höherer Brom-esther in g (% d.Th.)
24	51 (1/2)	36.5 (1/6) C_{12}	150	71 (78)	25 C_{12} (51)
25	51 (1/2)	50.5 (1/6) C_{18}	150	75.5 (83)	38 C_{18} (60)

Mengen Brom wie üblich bromiert. Nach der Veresterung und Aufarbeitung erfolgte die Trennung der beiden jeweils entstandenen Brom-ester leicht, so wie unter a) und b) angegeben.