

466. Ph. Brunner: Ueber die Biundecylensäure.

(Eingegangen am 9. August.)

Ueber die Natur des eigenthümlichen Polymerisationsproductes der Undecylensäure, welches F. Krafft und Ph. Brunner beim starken Erhitzen dieser Säure erhielten¹⁾, haben einige weitere, auf Veranlassung von Hrn. Prof. F. Krafft angestellte Versuche den erwünschten Aufschluss gegeben.

Hierzu ist nur vor auszuschicken, dass die Undecylensäure selbst auf Grund ihres gleich bei der Auffindung beobachteten Verhaltens — sie wird durch Salpetersäure schon bei niedrigen Temperaturen zu Sebacinsäure oxydirt, durch Schmelzen mit Kalihydrat bei hoher Temperatur in Normalnonylsäure und Essigsäure umgewandelt²⁾ — in rationeller Formulirung wohl kaum anders als



geschrieben werden kann. Zu derselben, bei gelegentlicher Verwendung der Substanz im hiesigen Laboratorium stets festgehaltenen Schreibweise, gelangte unlängst auch Hr. W. H. Perkin sen. durch eine physikalische Untersuchung der Undecylensäure. — Diese Säure siedet unter 15 mm bei 165^o, unter 100 mm bei 213.5^o, unter 760 mm bei 275^o (uncorr.).

Die Biundecylensäure ist, wie bereits früher angegeben wurde, ein aus schwachem Weingeist in der Kälte wohl krystallisirender Körper, schmilzt bei 29—30^o und siedet unter 15 mm bei 275^o. Die Elementaranalyse führte zur Zusammensetzung (C₁₁H₂₀O₂)_n und die Lage des Siedepunktes zeigt, dass die empirische Formel zu verdoppeln ist und somit der Biundecylensäure die Molekularformel C₂₂H₄₀O₄ zukommt. Wie die Analyse des Silbersalzes ferner darthat, erscheint die Säure als eine einbasische.

Beim fortgesetzten Studium dieses Körpers wurde zunächst der letztgenannte Punkt durch die Analyse des Baryum- und Calciumsalzes mit Sicherheit festgestellt. Das Baryumsalz fällt in der Kälte aus einer verdünnten ammoniakalischen Lösung der Biundecylensäure auf Zusatz von Chlorbaryumlösung aus.

	Gefunden	Ber. für (C ₂₂ H ₃₉ O ₄) ₂ Ba
Ba	15.62	15.71 pCt.

Das Calciumsalz wurde in entsprechender Weise dargestellt.

	Gefunden	Ber. für (C ₂₂ H ₃₉ O ₄) ₂ Ca
Ca	5.28	5.17 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2985.

²⁾ F. Krafft und F. Becker. Diese Berichte X. 2034: XI, 1412.

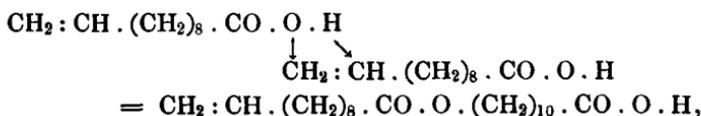
Mit überschüssigem Brom bildet die Biundecylensäure ein Additionsproduct, das nach passender Reinigung ein fast farbloses Oel war. Eine Brombestimmung wurde ausgeführt:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{40}Br_2O_4$
Br	29.88	30.30 pCt.

Daraus folgt, dass das vorliegende Bromproduct durch Vereinigung eines Moleküls Brom mit einem Molekül Biundecylensäure entstanden und demnach in der letzteren mit grosser Wahrscheinlichkeit nur eine »Doppelbindung« anzuehmen ist.

Wenn man die Biundecylensäure im Einschmelzrohr mit Kalilauge auf $120-130^\circ$ erhitzt, hierauf ansäuert, mit Aether aufnimmt und den ätherischen Auszug der Destillation unterwirft, so beobachtet man, dass ungefähr ein Drittel der Gesamtmenge bei 15 mm Druck zwischen $160-190^\circ$ übergeht und für den Rest das Thermometer ohne bemerkbare Einstellung allmählich bis auf 270° steigt. Die zwischen $160-190^\circ$ übergehende Fraction wurde der Hauptmenge nach als Undecylensäure erkannt (Siedetemperatur unter 15 mm bei $164-165^\circ$), aus dem höhersiedenden konnte dagegen vor der Hand kein zweites Spaltungsproduct isolirt werden.

Die vorstehenden Beobachtungen über die Biundecylensäure legten die Auffassung nahe, dass der Körper als esterartige Verbindung zu schreiben sei und sich aus zwei Molekülen Undecylensäure nach folgendem Schema bilde:



mithin als eine Undecylenoxyundecylsäure oder Undecylenoxylundecylsäure aufzufassen sei. Körper von ähnlicher Zusammensetzung sind mehrfach dargestellt worden. Zuerst wurde von Wurtz¹⁾ aus α -Chlorpropionsäureäthylester und Kaliumbutyrat der Buttermilchsäureäthylester erhalten: $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Als weitere Beispiele derartiger ätherificirter Oxysäuren mögen noch genannt werden: die Essigglycolsäure (Acetoxylessigsäure), $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, resp. deren Ester²⁾; die Essigmilchsäure (Acetoxylpropionsäure³⁾, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ u. s. f. Eine der allgemeinsten Darstellungsweisen solcher Substanzen, resp. deren Ester, beruht auf der Wechselwirkung von halogensubstituirten Säuren resp. Estern mit einem Salz derselben, oder auch einer anderen Säure.

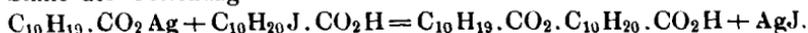
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 112, 235.

²⁾ Heintz, Ann. Chem. Pharm. 123, 325; Gal, 142, 370; Senff, 208, 270.

³⁾ Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 125, 60.

Aus dieser Bildungsart ergibt sich dann auch sofort die rationelle Formel irgend einer derartigen Verbindung.

Wie der Versuch zeigte, gelingt es in der That leicht, auch die freie Biundecylensäure, ähnlich wie die vorgenannten Verbindungen, aus undecylensaurem Silber und Monojodundecylsäure darzustellen, im Sinne der Gleichung:



Zur Ausführung dieses Processes wurde zunächst Jodundecylsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{J} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, bereitet durch Einleiten von Jodwasserstoffgas in verflüssigte Undecylensäure bis zu deren vollständiger Sättigung. Die beiden Körper verbinden sich unter anfänglich starker Wärmeentwicklung zu Monojodundecylsäure, einer farblosen, krystallinischen, bei 24° schmelzenden Substanz. Das gereinigte Product wurde analysirt:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{JO}_2$
J	40.58	40.71 pCt.

Beiläufig mag hier bemerkt werden, dass sich die Undecylensäure auch noch mit Bromwasserstoff ziemlich leicht zu einem bei 35° schmelzenden Körper von Zusammensetzung (gefunden 29.8 pCt. Brom) und Eigenschaften einer Monobromundecylsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{BrO}_2$, vereinigt. — Die Jodundecylsäure ist ein äusserst reactionsfähiger Körper, der für sich oder besser in ätherischer Lösung schon in der Kälte mit undecylensaurem Silber unter Abscheidung von Jodsilber reagirt. Von letzterem wurde die ätherische Lösung abfiltrirt, der Aether abgedunstet und der Rückstand destillirt. Unter 15 mm siedete ein bedeutender Theil bei 165° und wenig höher, dann jedoch stieg der Quecksilberfaden plötzlich und das Thermometer stellte sich für den Rest zwischen $274 - 276^\circ$ ein. Dieser Theil zeigte bei der nochmaligen Rectification unter 15 mm einen Siedepunkt von $274 - 275^\circ$, erstarrte beim Abkühlen und hatte dann den Schmelzpunkt $29 - 30^\circ$. Die Analyse dieses Productes, das den Charakter einer Säure besass, sowie seines Silbersalzes wurde ausgeführt.

	In der freien Säure gefunden	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_4$
C	71.53	71.74 pCt.
H	10.97	10.87 >

	Im Silbersalz gefunden	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{AgO}_4$
Ag	22.92	22.74 pCt.

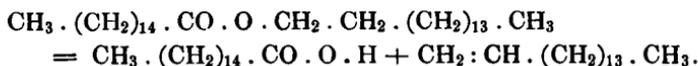
Das synthetische Präparat aus Jodundecylsäure und undecylensaurem Silber ist demnach mit der aus Undecylensäure durch Polymerisation in der Wärme direct entstandenen Biundecylensäure identisch. Wenn nun auch unter Zugrundelegung der obigen Undecylensäureformel die Bildung von zwei isomeren Jodundecylsäuren bei der Jodwasserstoffaddition denkbar ist, so hat doch wohl allen Analogien

nach die oben beschriebene Substanz die Formel $\text{CH}_2\text{J} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ und in diesem Falle, dessen sicherer Nachweis sich beim weiteren Studium des Körpers gewiss leicht geben lassen wird, ist die Biundecylensäure, wie schon ihre obige unmittelbare Untersuchung wahrscheinlich machte, zu schreiben:



Somit muss das weiter oben für die Bildung der Verbindung aus zwei Molekülen Undecylensäure angegebene Schema als ein zutreffender Ausdruck der Thatsachen betrachtet werden.

Manche Additionen, wie z. B. die Vereinigung von Schwefelsäure mit Aethylen zu Aetherschwefelsäure, beruhen auf einem theilweise ähnlichen Vorgang. Umgekehrt zerfallen Ester unter dem Einfluss der Hitze unter Umständen in je ein Molekül Säure und Olefin, wie dies neuerdings besonders für die bequeme Darstellung der höheren Olefine¹⁾ verworther worden ist. Man hat so beispielsweise die Spaltung des Hexadecylpalmitats (Wallrath's) in Palmitinsäure und Hexadecylen:



Nach dem starken Erhitzen der Undecylensäure hat sich, wie schon früher (l. c.) mitgetheilt wurde, nicht nur Biundecylensäure gebildet, sondern es bleibt beim Abdestilliren noch ein nicht flüchtiges, kautschukähnliches Product im Rückstand, dem Anscheine nach eine Polyundecylensäure. Die für die Darstellung erforderliche hohe Temperatur hat dies Product indessen schon merklich alterirt, wie der für reine Polyundecylensäure zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt und die durch Aetherextraction nicht ganz zu beseitigende Färbung darthun.

Dieselbe äussere Beschaffenheit wie das letztgenannte Product besitzt der bekannte, von mehreren Chemikern wiederholt ganz resultatlos untersuchte Rückstand von der Ricinusöldestillation. Theils diese Aehnlichkeit, namentlich aber der Umstand, dass die Substanz als Spaltungsproducte unter entsprechenden Bedingungen genau diejenigen der Undecylensäure, nämlich Sebacinsäure oder Nonylsäure liefert, veranlassten (l. c.) zur Annahme, der eine Analyse auch nicht widersprach, dass bei dem merkwürdigen Polymerisationsprocess, welcher die Ricinusöldestillation so plötzlich beendet, der Undecylen-säure, einem der hauptsächlichsten Zersetzungsproducte, eine wesentliche Rolle zukomme. Allerdings vermuthlich nicht dieser ganz allein, denn die Analysen verschiedener Destillationsrückstände aus verschie-

¹⁾ F. Krafft, Diese Berichte XVI, 3018.

denem Material, das zudem sicherlich nicht immer gleichmässig erhitzt und gereinigt worden ist, stimmen, wie hervorgehoben wurde, wenig überein, fast noch weniger, als dies lediglich von der Empfindlichkeit der Substanz gegen die hohe Bildungstemperatur herrühren konnte. Die vorstehenden Versuche von Hrn. Ph. Brunner haben es nun ermöglicht, unsere damalige Auffassung zu bestätigen. — Durch energische mehrstündige Verseifung des kautschukähnlichen Körpers mit weingeistigem Kali im Autoclaven bei ca. 160° und nachherige Destillation der abgeschiedenen Säuren erhält man nämlich als erstes Destillationsproduct leicht zu reinigende Undecylensäure. Dieselbe erstarrte bei Zimmertemperatur grossblättrig krystallinisch, schmolz bei 24° und siedete unter 15 mm bei 165°.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{20}O_2$
C	71.59	71.74 pCt.
H	11.10	10.87 »

Das Barytsalz dieser Säure hatte den Baryumgehalt des Baryumundecylenats. — Ausser der somit nachgewiesenen Undecylensäure enthielt das Verseifungsproduct dann noch eine ebenfalls flüchtige Säure, die unter 15 mm bei 230—240° übergang, grossentheils erstarrte und ein Barytsalz mit 19.7 pCt. Baryum lieferte. Ein ähnliches, jedenfalls nicht leicht zu reinigendes Product findet sich neben Undecylensäure und Oenanthol auch im Rohdestillat des Ricinusöls vor, vermuthlich Säure mit 18 Kohlenstoffatomen. — Der grössere Theil des Verseifungsproductes, obwohl auch von ausgeprägt sauren Eigenschaften, war jedoch nicht ohne Zersetzung flüchtig und fragt es sich deshalb noch, ob die überhaupt sehr schwierig erfolgende Verseifung unter obigen Bedingungen unvollständig bleibt oder ob je nach Umständen auch andere Substanzen, wie Oenanthol, und ein weiterer Condensationsmechanismus ausser demjenigen, welcher die Biundecylensäure liefert, bei der Bildung des kautschukähnlichen Körpers mit in Betracht kommen. Immerhin ergibt sich aus den bisherigen Beobachtungen das Hauptresultat, dass der Rückstand der Ricinusöldestillation seine Entstehung einem secundären Prozesse verdankt. — Die Untersuchung wurde vorläufig hier abgebrochen, da der Fortsetzung nunmehr die nöthige Grundlage, eine genauere Kenntniss des Ricinusöls als die zur Zeit verfügbare, gefehlt haben würde. F. Krafft.

Basel, Universitätslaboratorium.