

auch durch die grosse Leichtigkeit, mit welcher sie 1 Molekül Wasser verliert, um in ihr Anhydrid überzugehen. Zu dieser Umwandlung bedarf es keineswegs der Destillation bei hoher Temperatur; schon nach dem Schmelzen bei 121° liegt der Schmelzpunkt der wiedererstarren Substanz bei 89° und man hat dann das Anhydrid vor sich. Eine Bestimmung des Gewichtsverlustes ergab nach 3 stündigem Erhitzen auf 130° (im offenen Gefäss, wobei sich schon sehr kleine Mengen der Substanz verflüchtigen) = 6.42 pCt., während dem Austritt von 1 Molekül Wasser eine Gewichtsabnahme von 5.73 pCt. entspricht; das zurückgebliebene Anhydrid schmolz bei 89° .

Wenn auch die hier mitgetheilten Beobachtungen in mehrfacher Hinsicht nur als vorläufige gelten können, so lösen sie doch die Aufgabe, welche wir uns gestellt hatten, indem sie zeigen, dass das Hexadecylenbromid dem Aethylenbromid in jeder Beziehung zur Seite gestellt werden kann.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

370. H. Noerdlinger: Ueber Dekamethyldicarbonsäure,
 $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

(Eingegangen am 12. Juli; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Einige Versuche über Siedepunkte in der Oxalsäure- und Oelsäurereihe¹⁾ legten den Gedanken zur Synthese des ersten in der Reihe der normalen Dicarbonsäuren fehlenden Gliedes, einer Dekamethyldicarbonsäure, nahe.

Das Verhalten der von F. Krafft²⁾ unter den Producten der trockenen Destillation des Ricinusöls aufgefundenen Undecylensäure $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ — von den Gliedern der Oelsäurereihe die am leichtesten rein darstellbare Säure — lässt sich sehr gut durch die Formel $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ wiedergeben. Zu dieser Säure sollte sich nun der Analogie nach Halogenwasserstoff in der Art hinzuaddiren, dass das Halogenatom an das endständige Bromatom tritt, also z. B. der bei 35° schmelzenden Monobromundecylsäure die Formel $\text{CH}_2\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ zukommt. Ersetzt man weiter das Brom durch Cyan und verseift das Cyanid, so hat man eine Dekamethyldicarbonsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ zu erwarten, welche mit ihren

¹⁾ Diese Berichte XXII, 816.

²⁾ Diese Berichte X, 2035.

Eigenschaften in die erste Lücke der Oxalsäurereihe hineinpassen muss, durch ihr Entstehen dann aber zugleich auch einen weiteren Beleg für die obige Formel der Undecylensäure liefern würde. Das Versuchsergebniss entspricht qualitativ diesen Erwartungen vollständig; jedoch war die Ausbeute vorläufig eine wenig befriedigende.

Da die Einwirkung des Cyankaliums auf die schon bekannte Monobromundecylensäure nicht zum Ziele führen würde, stellte ich die der letzteren entsprechenden Ester dar. Bei dieser Gelegenheit sei kurz erwähnt, dass der Undecylsäuremethylester, $C_{11}H_{19}O_2 \cdot CH_3$, eine farblose, in Wasser nicht lösliche Flüssigkeit von quittenähnlichem Geruch ist, die bei 248° (760 mm) siedet und unter verminderten Drucken bei 178.5° (100 mm), 159.5° (50 mm), 131.5° (15 mm), 124° (10 mm) übergeht. Der Undecylsäureäthylester, $C_{11}H_{19}O_2 \cdot C_2H_5$, gleicht dem vorigen vollkommen, siedet unter gewöhnlichem Druck bei 259° , unter 100 mm bei 188° , unter 50 mm bei 168.5° , unter 15 mm bei 139° und unter 10 mm bei 131.5° .

Zur Darstellung des Bromundecylsäuremethylesters, $C_{11}H_{20}BrO_2 \cdot CH_3$, sättigt man den Undecylsäuremethylester mit Bromwasserstoff, behandelt das Product mit Eiswasser und rectificirt im Vacuum: unter 10 mm siedet die farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit bei 165.5° , unter 15 mm bei 173° . Ganz entsprechend erhält man den Bromundecylsäureäthylester als ein unter 10 mm bei $171-172^\circ$, unter 15 mm bei 179° siedendes Liquidum.

Erhitzen des einen oder anderen dieser Ester mit Cyankalium und Alkohol gab ein Cyanundecylsäureester enthaltendes, doch nur zum kleineren Theil aus diesem bestehendes Product; es wurde daher von der Reinigung dieses Zwischenproductes einstweilen abgesehen und das nach der Behandlung mit Cyankalium erhaltene Product zur Gewinnung der neuen Dicarbonsäure ohne Weiteres mit alkoholischem Kali verseift. Aus der Seife wurde durch Salzsäure ein Gemisch unlöslicher Säuren abgeschieden; verhältnissmässig leicht konnte hieraus die Dekamethylendicarbonsäure isolirt werden, indem der unter 10 mm oberhalb 230° siedende Antheil in Ammoniak gelöst, das Barytsalz ausgefällt und nach dem Trocknen zur Beseitigung der Verunreinigungen mit Aether behandelt wurde. Das zurückbleibende Barytsalz wurde hierauf durch Eisessig zerlegt und die heisse Lösung mit Wasser verdünnt, wobei sich die in Wasser sehr schwer lösliche Dicarbonsäure in weissen Flocken vom Schmelzpunkt $116-120^\circ$ abschied. Zur weiteren Reinigung wurde das Product mit sehr viel Wasser ausgekocht und die in silberglänzenden Blättchen wieder auskrystallisirte Säure (Schmelzpunkt $123-124^\circ$) im stark luftverdünnten Raume rectificirt, wobei der Haupttheil unter 11 mm bei $245-248^\circ$ übergang.

Die reine Dekamethyldicarbonsäure schmilzt bei 124.5 bis 125.5° und ist bei 121° wieder zu grossen, durchsichtigen Tafeln erstarrt; sie siedet unter 10 mm Druck bei 245°, unter 15 mm bei 254°. Aus Wasser krystallisirt die Säure in feinen, flachen Nadeln, die (auf dem Filter getrocknet) das Aussehen silberglänzender Schuppen besitzen.

Die Analyse bestätigte die erwartete Formel $C_{12}H_{22}O_4$:

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{22}O_4$
C	62.28	72.73	62.61 pCt.,
H	9.88	9.88	9.56 »

Zur Controle der Zusammensetzung wurde auch das Silbersalz, ein weisses, in Ammoniak lösliches Pulver, dargestellt und verbrannt:

	Gefunden			Ber. für $C_{12}H_{20}O_4Ag_2$
C	32.32	—	—	32.43 pCt.,
H	4.86	—	—	4.50 »
Ag	—	48.51	48.45	48.65 »

In kaltem Wasser ist die Dekamethyldicarbonsäure nur spurenweise und auch in kochendem nur schwer löslich:

100 Theile Wasser von 100° lösen	0.113 Theile Säure,
100 » » » 23° »	0.005 » »

oder: 1 Theil Säure löst sich in 891 Theilen Wasser von 100° und in 22 225 Theilen Wasser von 23°. Die Säure löst sich in heissem Alkohol, Eisessig und Aether.

Im Wasser lösen sich das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz. Das Calciumsalz bildet einen weissen Niederschlag, ebenso das Baryumsalz, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist und sich beim Erwärmen aus dieser Lösung abscheidet. Ebenso sind das Magnesium- und das Zinksalz in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem schwer löslich. Das Nickeloxydsalz bildet ein hellgrünes Pulver, das Cobaltsalz einen pfirsichblüthefarbenen Niederschlag; das Eisenoxydsalz ist weiss, färbt sich jedoch an der Luft und beim Erhitzen rasch braun unter Bildung des Oxydsalzes. Das Mangansalz ist wie das Strontiumsalz ein krystallinisches Pulver; das Uransalz fällt in gelblichen Flocken aus, während das Kupfersalz ein dunkelgrünes und das Bleisalz ein weisses Pulver bildet. Das bereits charakterisirte Silbersalz färbt sich am Licht violett, und alle diese Salze sind in heissem Wasser so gut wie unlöslich, während sie sich in kaltem Wasser spurenweise lösen. Dagegen erzeugt Sublimatlösung in der Hitze wie in der Kälte in der Lösung der Alkalisalze nur eine schwach opalisirende Färbung.

Die synthetische Dekamethyldicarbonsäure nimmt also mit ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften genau diejenige Stelle ein, welche ihr durch den Vergleich mit den bekannten niederen Homo-

logen der Reihe angewiesen wird; von besonderem Interesse ist neben den Siedepunkten der Schmelzpunkt. Während erstere für die verschiedenen Drucke ähnliche Differenzen zeigen, wie früher in Gemeinschaft mit F. Krafft ¹⁾ für die anderen Glieder der Reihe constatirt wurde, wird durch letzteren ein neuer Beleg für die eigenthümliche Periodicität der Schmelztemperaturen in dieser Reihe erbracht:

Normale Säuren	Schmelzpunkt	Siedepunkte	
		10 mm Druck	15 mm Druck
Oxalsäure, $C_2H_2O_4$	186—187° ²⁾	—	—
Malonsäure, $C_3H_4O_4$	133—134°	—	—
Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$	181—182°	—	184—185° ³⁾
Glutarsäure, $C_5H_8O_4$	97.5°	196—197° ³⁾	} Anhydrid- bildung
Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$	149—149.5°	205.5°	
Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$	103°	212°	223°
Korksäure, $C_8H_{14}O_4$	141°	219.5°	230°
Azelainsäure, $C_9H_{16}O_4$	107—108°	225.5°	237°
Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$	133°	232°	243.5°
Brassylsäure, $C_{11}H_{20}O_4$	108.5° ⁴⁾	—	—
Dekamethylenedicarbonsäure, $C_{12}H_{22}O_4$	124.5—125.5°	245°	254°

Auch die von F. Krafft ⁵⁾ angenommene Formel der Undecylensäure wird durch diese Synthese einer normalen Dicarbonsäure vollkommen bestätigt.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 816.

²⁾ Staub u. Smith, diese Berichte XVII, 1742.

³⁾ Sublimation.

⁴⁾ Hausknecht, Ann. de Chem. 143, 45.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 2224.