

72. L. Grosjean: Ueber Decylen $C_{10}H_{20}$ und einige Derivate desselben.

(Eingegangen am 9. Februar.)

Durch trockene Destillation des Ricinusöls im luftverdünnten Raume erhält man bekanntlich neben Oenanthol die Undecylensäure $CH_2 : CH . (CH_2)_8 . CO_2H$; diese letztere erweist sich als ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung von Decylen $C_{10}H_{20}$. Um zu dem Olefin zu gelangen, bringt man reinen, zuletzt bei 120° getrockneten undecylensauren Baryt (2 Th.), innig gemengt mit pulverförmigem Natriumäthylat (1 Th.), in eine Retorte aus schwer schmelzbarem Glase. Man erhitzt dieselbe vorsichtig unter einem Druck von ca. 50 mm, da mit Rücksicht auf etwaiges Entweichen des im Vacuum sehr flüchtigen Productes die Anwendung eines noch schwächeren Drucks nicht zweckmässig erscheint. In der sehr gut gekühlten Vorlage sammelt sich dann ein nahezu farbloses Oel, das schon nach zweimaliger Rectification unter 50 mm einen constanten Siedepunkt zeigt.

Die Analyse weist diesen Kohlenwasserstoff in die Reihe der Olefine.

0,2063 g gaben 0.6495 g Kohlensäure und 0.2617 Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}$
C	85.86	85.71 pCt.
H	14.09	14.29 »

Das reine Decylen wurde so mit einer Ausbeute von über 50 pCt. der theoretisch möglichen Menge aus Undecylensäure erhalten. Es bildet eine vollkommen farblose, leicht bewegliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von schwach süßlichem Geruch. Unter einem Druck von 15 mm siedet es bei 61.5° ; unter 50 mm bei $87-88^{\circ}$; unter 100 bei $106-107^{\circ}$ und unter 760 mm bei 172° , völlig unzersetzt. Sein specifisches Gewicht beträgt bei $0^{\circ} = 0.7630$; bei $15^{\circ} = 0.7512$; bei $30^{\circ} = 0.7398$.

Decylenbibromid.

Das Bromadditionsproduct des Decylens wird in üblicher Weise gewonnen, indem man die berechnete Brommenge, verdünnt durch etwa ihr dreifaches Volum Schwefelkohlenstoff, tropfenweise zu dem durch eine Kältemischung abgekühlten Kohlenwasserstoff zufließen lässt. Nach Beendigung der Reaction destillirt man das Verdünnungsmittel ab und reinigt das Bibromid vollständig durch Rectificiren in luftverdünntem Raume.

0.2053 g gaben 0.2355 g Silberbrom neben 0.0104 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}Br_2$
Br	52.56	53.24 pCt.

Unter einem Druck von 9 mm siedet Decylenbibromid bei 135°; unter 15 mm bei 145°. Das specifische Gewicht war bei 0° = 1.3841; bei 15° = 1.3677; bei 30° = 1.3512.

Decylenglycol.

Um einen Decylenglycol zu erhalten, wurde die Darstellung von Decylendiacetat unternommen. Hierzu wurde Decylenbibromid (1 Th.) mit 2 Mol. Silberacetat (1.35 Th.) und Eisessig (2.5 Th.) während etwa sechs Stunden im Oelbad (von 120—130°) zum gelinden Sieden der Mischung erhitzt. Nachdem schliesslich an der Pumpe vom Bromsilber abfiltrirt und der Rückstand mit wenig heissem Eisessig gewaschen war, wurde dieses Lösungsmittel durch Erwärmen des Kolbens im Wasserbade unter stark vermindertem Druck verjagt, worauf der ölige Rückstand mit Wasser gewaschen, in Aether aufgenommen und, wiederum unter verringertem Druck, rectificirt wurde. Das so erhaltene Acetat bildet ein vollkommen farbloses Oel, das unter 9 mm bei 142°, unter 14 mm bei 152° siedet; unter gewöhnlichem Druck destillirt es gegen 264—272° nicht ohne theilweise Zersetzung, die sich durch schwache Färbung des Oels zu erkennen giebt.

0.2386 g gaben 0.5535 g Kohlendioxyd und 0.2179 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}(C_2H_3O_2)_2$
C	63.26	65.11 pCt.
H	10.14	10.07 »

Wie schon diese Analyse zeigt, ist es sehr schwierig, das Diacetat in reinem Zustande zu gewinnen; es enthielt stets noch eine geringe Brommenge, in einem Falle sogar 2.7 pCt. Brom. Durch Verdoppelung der oben angegebenen Silberacetatmenge, oder durch nochmaliges sechsständiges Erhitzen des Products mit frischem Silberacetat wurde kein reineres Präparat erzielt. Diese eigenthümliche Schwierigkeit, das Diacetat rein zu erhalten, dürfte jedoch in einer weiter unten mitzutheilenden Beobachtung eine ausreichende Erklärung finden. Mit grosser Leichtigkeit erhält man indessen aus einem derartigen Acetat durch Verseifung mit alkoholischem Kali den gesuchten Glycol. Zu dem Zwecke erhitzt man eine Mischung von 1 Th. Acetat mit 1.4 Th. Kalihydrat, das in seinem zehnfachen Gewichte Alkohol gelöst ist, während zwei Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler. Hierauf wird der Alkohol abdestillirt und der Glycol durch Wasserzusatz ausgefällt. Die abgeschiedene Oelschicht, zur schärferen Trennung in Aether aufgenommen, siedet schon bei der ersten Destillation im stark luftverdünnten Raume völlig constant. Die Ausbeute an reinem Glycol beträgt 98—99 pCt. der aus dem Acetat zu erwartenden Menge.

0.2099 g gaben 0.5310 g Kohlendioxyd und 0.241 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}(OH)_2$
C	68.98	68.96 pCt.
H	12.72	12.64 »

Der Decylenglycol erscheint als farblose und nahezu geruchlose, dicke Flüssigkeit. Unter 15 mm siedet er bei 145° ; unter gewöhnlichem Druck geht er in kleineren Mengen constant und fast ohne Zersetzung bei 255° (Quecksilberfaden i. D. bis 170°) über. Sein specifisches Gewicht ist bei $0^{\circ} = 0.9226$; bei $15^{\circ} = 0.9115$; bei $30^{\circ} = 0.9011$.

Zu 1 Theil des Glycols wurden 0.807 Theile Benzoylchlorid zugegeben und diese Mischung während etwa 5 Stunden auf 120° und zuletzt 1 Stunde auf 160° erhitzt. Dabei entweicht Chlorwasserstoff in reichlicher Menge. Das Reactionsproduct wurde ohne Weiteres der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen und hierbei Alles, was unter 14—15 mm Druck tiefer als 190° übergang (unangegriffener Glycol und Benzoësäure) beseitigt. Es destillirte hierauf bei constanter Temperatur — unter einem Druck von 12 mm bei 201° — ein farbloses, nur schwach riechendes Oel über, der Analyse zufolge der nahezu reine Körper $C_{10}H_{20}Cl(O.CO.C_6H_5)$ — ein Chlordecylbenzoëster.

0.1957 g Substanz gaben 0.4963 g Kohlendioxyd und 0.1575 g Wasser,

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{25}ClO_2$
C	69.13	68.83 pCt.
H	8.94	8.94 »

Eine Chlorbestimmung ergab 10.89 pCt. Chlor statt der berechneten 11.90 pCt., vermuthlich infolge schwerer Zersetzlichkeit der Substanz durch Salpetersäure.

Das Auftreten dieses gemischten Esters unter Bedingungen, die sehr wohl zu einem Dibenzoat hätten führen können, legte die Frage nahe, ob bei Einwirkung von nur 1 Mol. Silberacetat auf das Decylenbibromid nicht in ähnlicher Weise ein gemischter Ester $C_{10}H_{20}Br(O.CO.CH_3)$ zu erhalten wäre. Es wurde demgemäss 1 Theil Decylenbibromid mit 0.55 Theilen Silberacetat und 2 Theilen Eisessig während circa 6 Stunden im Oelbade (auf $120-130^{\circ}$) erhitzt; die vom Bromsilber abgesaugte Eisessiglösung schied nach dem Verjagen des Lösungsmittels auf Wasserznsatz ein Oel ab, das mittelst Aether getrennt und durch Rectification unter 15 mm Druck, wo es grösstentheils bei $146-147^{\circ}$ übergang, thunlichst gereinigt wurde. Die Analyse dieses nahezu farblosen, specifisch schweren Oels spricht dafür, dass in der That der gesuchte Bromdecylessigester $C_{10}H_{20}Br(O.CO.CH_3)$ vorlag, verunreinigt durch eine geringe Menge Decylenbibromid (Sdp. 145° unter 15 mm Druck).

0.2384 g Substanz gaben 0.4442 g Kohlendioxyd und 0.1869 g Wasser.

0.2131 g Substanz gaben 0.1565 g Bromsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{23}BrO_2$
C	50.81	51.61 pCt.
H	8.71	8.24 »
Br	31.20	28.62 »

Analyse und Eigenschaften des Productes vermögen jedoch in einem Falle wie dem vorliegenden kaum darüber zu entscheiden, ob ein »gemischter Ester« oder bloss ein Gemenge von annähernd gleichen Molekülen Diacetat und unangegriffenem Bibromid vorlag. Zu Gunsten des gemischten Esters, $C_{10}H_{20}Br(O \cdot CO \cdot CH_3)$, spricht indessen sehr bestimmt das Verhalten der Flüssigkeit bei ihrer Verseifung. Verföhrt man dabei ganz wie bei der obigen Zerlegung des Diacetats mit verdünntem alkoholischem Kali, dann erhält man ein Gemenge von Decylglycol mit Decylenoxyd, $C_{10}H_{20}O$. Dieses letztere siedet unter 10—11 mm bei 85—86°, bildet eine im Verhältniss zum zähflüssigen Glycol leicht bewegliche Flüssigkeit und besitzt einen penetranten Geruch.

0.1541 g gaben 0.4322 g Kohlendioxyd und 0.1801 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}O$
C	76.49	76.92 pCt.
H	12.98	12.82 »

Die Leichtigkeit der Bildung von Chlor- oder Bromhydrinestern und die Beständigkeit derselben können vielleicht zur Erklärung der oben erwähnten Schwierigkeiten dienen, die sich der für die Gewinnung des reinen Glycols freilich überflüssigen Reindarstellung eines Diacetats entgegenstellten.

Heidelberg. Laborat. des Prof. F. Krafft.

73. F. Krafft und A. Beddies: Ueber die Einwirkung des freien Broms auf höhere Fettsäuren.

(Eingegangen am 9. Februar).

Unter den Hilfsmitteln, deren man sich bedient, um durch Synthese zu den zahlreichen Substanzen zu gelangen, die vom Organismus auf einfacheren aber meistens noch unbekanntem Wegen erreicht werden, ist die Chlorirung oder Bromirung der Kohlenstoffverbindungen von ganz besonderem Werthe. Man muss daher die neuerdings aufgefundene und nach allen Angaben glatt verlaufende Methode der Bromirung von Fettsäuren in Gegenwart von Phosphor als eine schätzbare Bereicherung unseres Könnens in dieser Richtung be-