

Diese Wirkungen intensiver Radiumstrahlen scheinen, wie diejenigen auf Salze, Glas, Papier u. s. w., welch' letzteres braun und brüchig wird, auf molekularen Umlagerungen zu beruhen, die bei der Zelle ein Absterben derselben veranlassen.

601. F. Krafft und R. Seldis: Umwandlung der Undecylensäure in ϑ -Undecylensäure und in Brassylsäure.

(Eingegangen am 11. December.)

Nachdem bei früherer Gelegenheit gezeigt worden ist, dass der Undecylensäure, $\text{CH}_2:\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$, die acetylenartige Dehydroundecylensäure, $\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$ ¹⁾, entspricht, gewann die Annahme Welander's²⁾, dass der Undecolsäure die Formel $\text{CH}_3\text{C}:\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$ zukomme, eine Annahme, die sich auch auf die recht glatte Oxydirbarkeit zur Azelaensäure³⁾ stützen lässt, an Wahrscheinlichkeit. Da der genannte Chemiker seine Versuche nicht fortsetzen konnte, haben wir uns zur Ergänzung der vorliegenden Thatsachen zunächst die Aufgabe gestellt, die Undecolsäure zu einer ϑ -Undecylensäure, $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$, zu reduciren und deren Isomerie mit der Undecylensäure nachzuweisen. Da die Undecolsäure aus dem Bromid der gewöhnlichen α -Undecylensäure gewonnen wird, bedeutet dieser Versuch, dessen Durchführung auf keine Schwierigkeiten stösst, eine Verschiebung der Doppelbindung in der aliphatischen Kette aus der α - in die ϑ -Stellung.

Anlagerung von Bromwasserstoff an die Undecolsäure.

Durch eine Lösung von 1 Theil Undecolsäure (Schmp. 59.5°) in 2.5 Theilen Schwefelkohlenstoff leitet man, zuletzt unter Erwärmen auf etwa 50°, den aus 2.5 Theilen Phosphorpentabromid entwickelten Bromwasserstoff, sodass die Sättigung der Lösung in einigen Stunden vollzogen ist. Nach weiterem mehrstündigem Stehen lässt man das Lösungsmittel und den überschüssigen Bromwasserstoff an der Wasserluftpumpe bei gewöhnlicher Temperatur wegdunsten und rectificirt den öligen Rückstand wiederholt unter stark vermindertem Druck. Die erhaltene Monobromundecylensäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$, ist ein durch starke Abkühlung erstarrendes, unter 16 mm Druck nahezu constant und unter nur geringer Zersetzung bei 202° siedendes Präparat.

0.455 g Sbst.: 0.3228 g AgBr. — 0.379 g Sbst.: 0.2689 g AgBr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$. Ber. Br 30.36. Gef. Br 30.18, 30.18.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2232.

²⁾ Diese Berichte 28, 1449.

³⁾ Diese Berichte 11, 1415; 29, 2234.

Reduction der Monobrom- θ -undecylensäure.

Mehrere Versuche zeigten, dass die Monobromsäure in alkoholischer Lösung mit reinem Natrium nichts weniger als glatt reagirt. Eine leicht und vollkommen verlaufende Reduction der Monobromsäure tritt jedoch ein, wenn man das Natrium vor dem Gebrauch mit kleinen Mengen Quecksilber, Aluminium- und Eisen-Pulver unter heissem Xylol zusammengeschmolzen hat: das unreine Metall wirkt, nach zahlreichen Analogien, energisch in der gewünschten Richtung auf das Bromsubstitutionsproduct ein. Um dieses in eine Säure $C_{11}H_{20}O_2$ überzuführen, löst man 1 Theil Monobromsäure in 25 Theilen Alkohol und trägt langsam (1 Theil) Natrium ein. Das sich während der Operation ausscheidende Salz bringt man durch Zusatz von wenig Wasser (2–3 pCt. vom Gewicht des Alkohols) und Erwärmen auf 75° wieder in Lösung und trägt erst dann den Rest des legirten Natriums ein. Hierauf fügt man eine grössere Wassermenge zuzugibt, destillirt den Alkohol ab, säuert an und nimmt die sich ölförmig ausscheidende Isoundecylensäure in Aether auf. Nach dem Abdunsten des Letzteren reinigt man die Säure, welche unter 10 mm Druck bei 165° siedet, durch mehrmalige Desillation unter Minderdruck. Von der Undecylensäure, Schmp. 24.5° , unterscheidet sich die neue Säure durch den tieferliegenden Schmelzpunkt, der in mehreren Fällen, nach scharfem Auspressen der leicht erstarrenden Masse, nur ein geringes niedriger als 19° gefunden wurde.

0.15275 g Sbst.: 0.40145 g CO_2 , 0.1495 g H_2O . — 0.15255 g Sbst.: 0.3995 g CO_2 , 0.1498 g H_2O .

$C_{11}H_{20}O_2$. Ber. C 71.66, H 10.96.
Gef. » 71.67, 71.42, » 10.97, 11.00.

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes wurde θ -undecylensaures Baryum dargestellt, welches in seinen Eigenschaften dem gewöhnlichen μ -undecylensauren Salz vollkommen ähnlich ist.

0.1675 g Sbst.: 0.0776 g $BaSO_4$.

$(C_{11}H_{19}O_2)_2Ba$. Ber. Ba 27.27. Gef. Ba 27.26.

Auch durch die Analyse des fast unlöslichen θ -undecylensauren Silbers wurde die Formel der Säure bestätigt:

0.185 g Sbst.: 0.3064 g CO_2 , 0.1124 g H_2O . — 0.1875 g Sbst.: 0.0695 g Ag. — 0.331 g Sbst.: 0.1224 g Ag.

$C_{11}H_{19}O_2Ag$. Ber. C 45.34, H 6.59, Ag 37.07.
Gef. » 45.17, » 6.81, » 37.06, 36.98.

Um festzustellen, dass bei der Reduction der Monobromundecylensäure mittels Natrium lediglich θ -Undecylensäure, aber keine Undecylsäure $C_{11}H_{22}O_2$ entstanden war, wurde das Verhalten der ersteren Säure gegen Brom geprüft. Dabei zeigte sich, dass 1 Theil der neuen Säure, im fünffachen Gewichte Schwefelkohlenstoff gelöst, etwa 0.87 Theile Brom, aber keinen weiteren Ueberschuss aufnahm. Nach

Entfernung des Verdünnungsmittels hatte das rückständige, tief schmelzende Präparat genau die Zusammensetzung eines θ -Undecylensäuredibromids.

0.385 g Sbst.: 0.4195 g AgBr.

$C_{11}H_{20}Br_2O_2$. Ber. Br 46.47. Gef. Br 46.37.

Von der gewöhnlichen α -Undecylensäure, $CH_2:CH.(CH_2)_8.CO_2H$, unterscheidet sich die neue θ -Säure, $CH_2:CH:CH.(CH_2)_7.CO_2H$, scharf durch ihr Verhalten bei der Oxydation durch Chromtrioxyd in Eisessiglösung, indem unter geeigneten Bedingungen aus der ersteren ca. 80 pCt. der theoretisch möglichen Menge von Sebacinsäure, ohne fassbare homologe Säuren, erhalten wurden; die neue θ -Undecylensäure liefert dagegen unter gleichen Umständen nur Azelaänsäure, $C_9H_{16}O_4$, ohne eine Spur von Sebacinsäure. Die Azelaänsäure wurde durch Schmelzpunkt und Siedepunkt (unter 15 mm), sowie durch eine Analyse des Silbersalzes identificirt.

0.318 g Sbst.: 0.1703 g Ag.

$C_9H_{14}O_4Ag_2$. Ber. Ag 53.69. Gef. Ag 53.55.

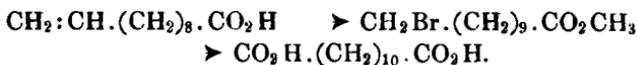
Während sich so die beiden isomeren Undecylensäuren in chemischer Hinsicht sehr deutlich von einander unterscheiden, sind die Differenzen in den physikalischen Eigenschaften, wie für die freien Säuren, so auch für deren Derivate, nur gering. Während α -Undecylensäureamid, $C_{11}H_{19}O.NH_2$, bei $86-87^\circ$ schmilzt, beobachtet man für das isomere θ -Undecylensäureamid den Schmp. $81-82^\circ$.

0.167 g Sbst.: 0.4405 g CO_2 , 0.1738 g H_2O . — 0.1425 g Sbst.: 9.48 ccn N (23° , 758 mm).

$C_{11}H_{19}O.NH_2$. Ber. C 72.03, H 11.57, N 7.66.

Gef. » 71.94, » 11.67, » 7.47.

Auf Veranlassung des Einen von uns hat H. Nördlinger die Undecylensäure in Dekamethylendicarbonsäure übergeführt:



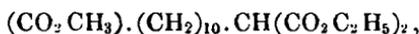
Komppa¹⁾ hat durch Elektrosynthese aus n -Pimelinsäure eine mit der vorigen identische, ihrer Bildungsweise nach gleichfalls sicher normale Dekamethylendicarbonsäure erhalten. Demgegenüber gewinnt er aus dem α -Bromundecylsäuremethylester Nördlinger's durch Malonestersynthese eine bei 82° schmelzende »normale Undekamethylendicarbonsäure«. Als eine solche wird aber bekanntlich seit Grossmann's Untersuchung die Brassylsäure mit dem Schmp. 112° , resp. 114° ²⁾ betrachtet, und hieraus zieht man nicht unwichtige Rück-

¹⁾ Festschrift d. Polyt. Inst. Helsingfors, April 1899. — Chem. Centralblatt 1899, II, 1016.

²⁾ Diese Berichte 26, 645; R. 811.

schlüsse auf die Natur der Eruca- und Brassidin-Säure. Komppa weist selbst auf die in der That unerklärlichen Unterschiede in den Eigenschaften der Brassylsäure und seiner »normalen Undekamethylen-dicarbonensäure« hin. Im Gegensatz hierzu wollen wir feststellen, dass man aus dem Nördlinger'schen α -Bromundecylsäuremethylester mittels Natriummalonester leicht eine normale Undekamethylen-dicarbonensäure gewinnen kann, welche bei $113-114^{\circ}$ schmilzt und hiernach als identisch mit der gewöhnlichen Brassylsäure betrachtet werden darf. Die Resultate und Schlussfolgerungen Komppa's, hinsichtlich einer normalen Undekamethylen-dicarbonensäure vom Schmp. 82° , sind also hinfällig; es war das übrigens von vorn herein anzunehmen, mit Rücksicht auf das merkwürdige, durch v. Baeyer entdeckte Periodicitätsgesetz für die Schmelzpunkte der normalen Alkylendicarbon-säuren, dem sich wohl die Brassylsäure, keineswegs aber die Komppa'sche Dicarbonensäure vom Schmp. 82° unterordnet.

Die Umwandlung der Undecylensäure in Brassylsäure gelingt leicht folgendermaassen. Zu einer Lösung von Natriummalonester (aus 24 g Malonester und 3.4 g Natrium) in der 12-fachen Menge absoluten Alkohols fügt man 41 g α -Monobromundecylsäureester (Sdp. 165° uncorr. unter 10 mm Druck) allmählich unter Umschütteln zu. Während die Reaction unter Ausscheidung von Bromnatrium alsbald beginnt, lässt man die Mischung zunächst 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erhitzt hierauf im Wasserbad nach und nach stärker und bis zur neutralen Reaction, wozu etwa 36 Stunden erforderlich sind. Schliesslich wird der Alkohol abdestillirt, Wasser hinzugefügt und der entstandene Undecantricarbonsäureester,



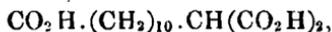
nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Entfernen des Verdünnungsmittels scharf im luftverdünnten Raume rectificirt. Hierbei zeigte sich schon für dieses Präparat eine wesentliche Abweichung von den vorliegenden Angaben, indem der Tricarbonsäureester unter 10 mm Druck bei $233-234^{\circ}$ siedet (nicht bei $223-224^{\circ}$).

0.143 g Sbst.: 0.3327 g CO_2 , 0.1242 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{O}_6$. Ber. C 63.63, H 9.58.

Gef. » 63.45, » 9.73.

Verseift man den reinen Methyl-diäthylundecantricarbonsäureester auf dem Wasserbad mit alkoholischem Kali, destillirt den Alkohol ab, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und nimmt die ausgeschiedene Tricarbonsäure in Aether auf, dann scheidet sich, nachdem der Aether verdunstet ist, beim Ausbreiten des bei Zimmertemperatur in dickeren Schichten ziemlich hartnäckig Aether zurückhaltenden Oels in ganz flachen Schichten, schon nach kurzer Zeit feste, bald vollkommen pulverisirbare, ölfreie Undecantricarbonsäure,



aus. Dieselbe ist also keineswegs ein Oel, wie Komppa angiebt, vielmehr eine hochschmelzende Substanz, deren Schmelzpunkt man jedoch nicht bestimmen kann, da sie beim Erwärmen schon unterhalb desselben unter Abspaltung von Kohlensäure in Brassylsäure übergeht. Die Analyse bestätigte, dass Undecantricarbonsäure vorlag.

0.1735 g Sbst.: 0.36955 g CO₂, 0.1313 g H₂O. — 0.1500 g Sbst.: 0.3197 g CO₂, 0.1142 g H₂O.

C₁₄H₂₄O₆. Ber. C 58.28, H 8.41.
Gef. » 58.09, 58.13, » 8.48, 8.53.

Das undecantricarbonsaure Baryum wurde aus der durch Ammoniak neutralisirten, weingeistigen Lösung mittels heisser Chlorbaryumlösung ausgefällt und über Schwefelsäure getrocknet.

0.1385 g Sbst.: 0.0577 g Ba.

(C₁₄H₂₁O₆)₂Ba₃. Ber. Ba 41.95. Gef. Ba 41.66.

Wenn man die fein gepulverte Undecantricarbonsäure in einen weiten Reagenscylinder bringt und in einem Bade allmählich erwärmt, so beginnt die Kohlendioxydentwicklung bereits bei etwa 60° und ist nach dem Erwärmen bis auf 114° beendigt. Nach dem Erkalten erstarrt das Product zu einer graubraunen, krystallinischen Masse, die in mehreren Fällen von 99–108° erweichte und schmolz, wie das von einer nicht ganz reinen Brassylsäure zu erwarten ist. Man kann die Säure entweder nur durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen, wobei man einen Schmelzpunkt von 111–112° erhält, oder man destillirt zunächst im luftverdünnten Raum. Der Siedepunkt lag unter 25 mm Druck bei 261° (uncorr.), und der Schmelzpunkt der auf diesem Wege gereinigten Säure wurde bei 113–114° gefunden.

0.1485 g Sbst.: 0.3464 g CO₂, 0.1339 g H₂O. — 0.1365 g Sbst.: 0.3188 g CO₂, 0.1243 g H₂O.

C₁₃H₂₄O₄. Ber. C 63.87, H 9.93.
Gef. » 63.62, 63.87, » 10.11, 10.21.

Die Molekulargewichtsbestimmung der Brassylsäure wurde durch eine Analyse des Baryumsalzes ausgeführt.

0.1425 g Sbst.: 0.0871 g BaSO₄.

C₁₃H₂₂O₄Ba. Ber. Ba 36.19. Gef. Ba 35.97.

Das Diamid der Brassylsäure wurde durch Erwärmen derselben mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade und Eintropfenlassen des so erhaltenen Oeles in überschüssiges, wässriges Ammoniak bei 0° dargestellt. Es schmolz bei 177° und gab bei der Analyse scharf auf die Formel CO(NH₂).(CH₂)₁₁.CO(NH₂) stimmende Zahlen; für das Diamid der Brassylsäure aus Erucasäure ist übereinstimmend der Schmp. 177° angegeben worden.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.