

603. F. Krafft und F. Tritschler: Ueber Derivate hochmolekularer ungesättigter Carbonsäuren.

(Eingegangen am 11. December.)

Es erschien von Interesse, einige von den zahlreichen Verbindungstypen, welche in der Ameisensäurereihe genau bekannt sind, auch für die hochmolekularen Glieder der Oelsäurereihe darzustellen, und wir haben daher neben der Undecylensäure auch noch die wegen ihres Vorkommens wichtigen und leicht zugänglichen Säuren mit 18 und 22 Kohlenstoffatomen in dieser Richtung untersucht.

Undecylensäurechlorid, $C_{10}H_{19}.CO.Cl$.

Dieses Säurechlorid lässt sich mit nahezu quantitativer Ausbeute isoliren, wenn man Undecylensäure unter guter Eiskühlung in molekularer Menge allmählich zu Phosphorpentachlorid zugiebt und die Reaction schliesslich durch ganz gelindes Erwärmen zu Ende führt. Das Phosphoroxychlorid wird unter stark vermindertem Druck abdestillirt und das Undecylensäurechlorid nach 2—3-maliger Rectification als farbloses, unter 14 mm Druck bei 128.5° siedendes Oel erhalten. Verseifung führt wieder zur gewöhnlichen α -Undecylensäure vom Schmp. 24.5° .

0.1110 g Sbst.: 0.2655 g CO_2 , 0.0945 g H_2O . -- 0.1390 g Sbst.: 0.098 g AgCl.

$C_{10}H_{19}.CO.Cl$. Ber. C 65.14, H 9.47, Cl 17.50.

Gef. » 65.23, » 9.54, » 17.43.

Undecylensäureanhydrid, $C_{10}H_{19}.CO.O.CO.C_{10}H_{19}$.

Man giebt in einen geräumigen, gegen Luftfeuchtigkeit geschützten Kolben 8 Th. reines Undecylensäurechlorid und fügt nicht zu rasch 9 Th. staubförmiges, undecylensaures Natrium zu, welches zuerst im Vacuumexsiccator und hierauf unter stark vermindertem Druck bei 140° vollkommen getrocknet worden ist. Nachdem man die Mischung 4 Stdn. unter häufigem Umschütteln im Oelbad auf 110° erhitzt hat, ist dieselbe unter Ausscheidung von Chlornatrium leichtflüssig geworden. Man trennt das Undecylensäureanhydrid vom Chlornatrium durch Aufnehmen in etwa 6 Th. trocknen Benzols und Filtration unter Erwärmen und Feuchtigkeitsausschluss. Das Benzol wird unter stark vermindertem Druck abdestillirt und hierauf das Anhydrid im vollständigen Vacuum der Wasserquecksilberluftpumpe rectificirt, unter welchen Umständen es sich noch ganz unzersetzt verflüchtigt. Die Reaction verläuft nahezu quantitativ, sodass die Ausbeute von der Sorgfalt bei der Reinigung abhängt. Ein langsames Steigen der Badtemperatur, zur Entfernung der letzten Benzolspuren, ist bei dieser Reinigungsmethode nothwendig. Bei gutem Vacuum, das durch ein

scharf an die Wand der Hittorf'schen Röhre gezeichnetes, grünes Licht zu erkennen ist, siedet das Undecylensäureanhydrid, bei einer Steighöhe von 11 cm für die Dämpfe, bei 179°; bei einer Steighöhe von 3.5 cm liegt der Siedepunkt bereits bei 170°. Das so gereinigte, vollkommen farblose Undecylensäureanhydrid erstarrt leicht und schmilzt bei 13 - 13.5°.

0.1410 g Sbst.: 0.3900 g CO₂, 0.1400 g H₂O.

(C₁₀H₁₉.CO)₂O. Ber. C 75.35, H 10.95.

Gef. » 75.43, » 11.12.

In Schwefelkohlenstofflösung giebt das Undecylensäureanhydrid mit Brom ein im Vacuumexsiccator nach längerem Stehen warzenförmig auskrystallisirendes Tetrabromid vom Schmp. 36.5°.

0.1910 g Sbst.: 0.2155 g AgBr.

(C₁₀H₁₉Br₂.CO)₂O. Ber. Br 47.72. Gef. Br 48.01.

Undecylensäurenitril, C₁₀H₁₉.CN.

Undecylensäureamid, C₁₁H₁₉O.NH₂, aus dem Reactionsproduct von Undecylensäure und Phosphorpentachlorid mit eiskaltem, wässrigem Ammoniak leicht darstellbar, und aus Alkohol in weissen Schüppchen vom Schmp. 87° krystallisirend, wird mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid zusammengeschüttelt und zuletzt gelinde erwärmt. Man isolirt das Undecylensäurenitril durch Rectification unter Minderdruck; es siedet bei 129—130° unter 14 mm Druck und auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 257°. In organischen Lösungsmitteln ist es sehr leicht, in Wasser dagegen nicht löslich. Durch Verseifung erhält man wieder die gewöhnliche *n*-Undecylensäure zurück.

0.1740 g Sbst.: 0.5095 g CO₂, 0.1800 g H₂O. — 0.1510 g Sbst.: 0.01276 g N.

C₁₀H₁₉.CN. Ber. C 79.89, H 11.62, N 8.49.

Gef. » 79.86, » 11.59, » 8.45.

Zur Darstellung eines höheren ungesättigten Amins, des Undecenylamins, C₁₁H₂₁.NH₂, trägt man in die Lösung von 3 Th. Nitril in 30 Th. absolutem Alkohol unter anfänglicher Kühlung durch Eiswasser allmählich 4 Th. metallisches Natrium, zuerst in kleinen Scheiben, sodann bei langsamer erfolgender Lösung in grösseren Stücken ein und erhitzt schliesslich im Oelbad. Man giesst sodann die noch warme Lösung in Eiswasser und nimmt das freie Amin in Aether auf, um es nach dem Trocknen des ätherischen Auszugs über Kali- und Baryt-Hydrat unter vermindertem Druck zu rectificiren. Ausbeute 85 pCt. der Theorie. Das Undecenylamin bildet eine farblose, stark laugenhaft riechende Flüssigkeit, die in einer Kältemischung zur weissen Krystallmasse erstarrt, aber schon unter 0° wieder schmilzt. Der Siedepunkt liegt unter 16 mm Druck bei 123°, unter gewöhnlichem Druck bei 238—240°.

0.1580 g Sbst.: 0.453 g CO₂, 0.190 g H₂O. — 0.179 g Sbst.: 12.75 ccm N (19°, 759 mm).

C₁₁H₂₁.NH₂. Ber. C 77.98, H 13.72, N 8.30.

Gef. » 78.19, » 13.48, » 8.18.

Monobenzoylundecenylamin, C₁₁H₂₁.NH.CO.C₆H₅, krytallisiert aus Benzol in Blättchen vom Schmp. 41–42° und addirt energisch 2 Mol. Brom.

0.111 g Sbst.: 0.322 g CO₂, 0.1005 g H₂O.

C₁₁H₂₁.NH.CO.C₆H₅. Ber. C 79.03, H 9.98.

Gef. » 79.11, » 10.15.

An Phenylsenföl lagert sich Undecenylamin in alkoholischer Lösung leicht an unter Bildung eines Phenylundecenylthioharnstoffes, C₁₁H₂₁.NH.CS.NH.C₆H₅, farblose Blättchen vom Schmp. 48°. Mit Schwefelkohlenstoff entsteht Diundecenylthioharnstoff, (C₁₁H₂₁.NH)₂CS, weisse Blättchen vom Schmp. 50.5°.

Aus dem Undecenylsäurenitril gewinnt man leicht das Undecenylamidoxim, C₁₀H₁₉.C(:N.OH)(NH₂), durch Anlagerung von Hydroxylamin, das man im Ueberschuss auf die alkoholische Lösung des Nitrils einwirken lässt. Das vorsichtig aus Benzol umkrystallisirte Amidoxim stellt feine, weisse, glänzende Blättchen vom Schmp. 69° dar.

0.1400 g Sbst.: 0.3414 g CO₂, 0.1420 g H₂O. — 0.212 g Sbst.: 27 ccm N (16.5°, 741 mm).

C₁₁H₂₂N₂O. Ber. C 66.75, H 11.21, N 14.16.

Gef. » 66.50, » 11.37, » 14.44.

Elaïdinsäurechlorid, C₁₇H₃₃.CO.Cl.

Dieses Chlorid entsteht leicht aus äquivalenten Mengen Elaïdinsäure und Phosphorpentachlorid, wobei anfänglich gut zu kühlen und zuletzt auf etwa 45° zu erwärmen ist. Elaïdinsäurechlorid ist eine farblose, an feuchter Luft wenig rauchende Flüssigkeit, die unter 13 mm Druck nicht ganz unzersetzt bei 216° siedet, in einer Kältemischung erstarrt, aber schon unter 0° wieder schmilzt.

0.1850 g Sbst.: 0.3540 g CO₂, 0.1350 g H₂O. — 0.1620 g Sbst.: 0.0785 g AgCl.

C₁₇H₃₃.CO.Cl. Ber. C 71.81, H 11.08, Cl 11.79.

Gef. » 71.51, » 11.21, » 12.03.

Für die Darstellung der meisten Derivate empfiehlt es sich, das rohe Elaïdinsäurechlorid zu verwenden. Mit gut gekühltem, wässrigem Ammoniak erhält man leicht Elaïdinamid vom Schmp. 89–90°. Erwärmt man dieses, nachdem es durch sorgfältiges Auswaschen von Ammoniumsalzen ganz befreit und im luftverdünnten Raume scharf getrocknet worden ist, mit Phosphorpentachlorid, so erhält man das Elaïdinsäurenitril, C₁₇H₃₃.CN. Dieses destillirt man nicht ohne Weiteres, sondern nimmt es in Aether auf, wäscht mit Wasser und

trocknet, worauf man das Nitril als eine farb- und nahezu geruchlose Flüssigkeit erhält, die unter 16 mm Druck bei 213—214° siedet und bei etwa —1° schmilzt. Die Verseifung ergab wieder Elaïdinsäure.

0.1820 g Sbst.: 0.5500 g CO₂, 0.2100 g H₂O. — 0.1100 g Sbst.: 0.005756 g N (4 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Ag NO₃).

C₁₇H₃₃.CN. Ber. C 82.01, H 12.66, N 5.33.

Gef. » 82.41, » 12.93, » 5.23.

Das Nitril wird in alkoholischer Lösung durch Natrium, unter den schon beim Undecylsäurenitril eingehaltenen Bedingungen, zu einem ungesättigten Amin reducirt.

Elaïdinamin, C₁₈H₃₅.NH₂, siedet unter 13 mm Druck bei 194—195°, und auch unter gewöhnlichem Druck ohne nennenswerthe Zersetzung bei 338—340°. Es erstarrt leicht zu einer weissen, bei 25° schmelzenden Masse.

0.0765 g Sbst.: 0.2275 g CO₂, 0.0960 g H₂O. — 0.0905 g Sbst.: 4 ccm N (9°, 765 mm).

C₁₈H₃₅.NH₂. Ber. C 80.78, H 13.97, N 5.25.

Gef. » 81.10, » 14.08, » 5.34.

Auch das Elaïdinamin zieht aus der Luft rasch Kohlendioxyd an, indem es zu einer weissen, pulverigen Masse zerfällt, die einen höheren Schmelzpunkt als das freie Amin hat und mit Mineralsäuren wieder Kohlendioxyd entwickelt. Elaïdinaminchlorhydrat, C₁₈H₃₅.NH₂.HCl, fällt aus der ätherischen Lösung desamins in weissen, glänzenden Schüppchen aus, die bei 185° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol löst sich das Chlorhydrat sehr leicht, in Aether und Wasser dagegen nur schwierig.

0.1610 g Sbst.: 0.0755 g AgCl.

C₁₈H₃₅.NH₂.HCl. Ber. Cl 11.66. Gef. Cl 11.59.

Das Platindoppelsalz, (C₁₈H₃₅.NH₂.HCl)₂PtCl₄, bildet gelbe, aus Weingeist umkrystallisirbare Schüppchen.

0.1405 g Sbst.: 0.0290 g Pt.

(C₁₈H₃₅.NH₂.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 20.63. Gef. Pt 20.64.

Benzoylelaïdinamin, C₁₈H₃₅.NH.CO C₆H₅, krystallisirt aus Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 63—64°.

0.1100 g Sbst.: 0.3270 g CO₂, 0.1105 g H₂O.

C₁₈H₃₅.NH.CO C₆H₅. Ber. C 80.76, H 11.14.

Gef. » 81.07, » 11.26.

Das Anlagerungsproduct von Brom an das Benzoylderivat verliert schon im Vacuumexsiccator wieder etwas Bromwasserstoff, seine Analyse zeigte aber doch hinlänglich, dass die Doppelbindung im Elaïdinamin durch den nascirenden Wasserstoff bei Auflösung des Natriums in Alkohol nicht angegriffen worden ist.

0.0890 g Sbst.: 0.0620 g AgBr.

C₁₈H₃₅Br₂.NH.CO C₆H₅. Ber. Br 30.09. Gef. Br 29.64.

Elaïdinamin und Schwefelkohlenstoff verbinden sich in alkoholischer Lösung, die man bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung erwärmt, zu Dielaïdinthioharnstoff, $(C_{18}H_{35}.NH)_2CS$, weissen Blättchen vom Schmp. 73° , in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich.

0.1735 g Sbst.: 0.4900 g CO_2 , 0.1975 g H_2O . — 0.1075 g Sbst.: 0.0420 g $BaSO_4$.

$(C_{18}H_{35}.NH)_2CS$. Ber. C 76.97, H 12.61, S 5.55.

Gef. » 77.02, » 12.76, » 5.36.

Durch Vereinigung von Elaïdinamin und Phenylsenföl in alkoholischer Lösung erhält man den Phenylelaïdinthioharnstoff, $C_{18}H_{35}.NH.CS.NH.C_6H_5$, in weissen, bei 65° schmelzenden Blättchen.

0.4090 g Sbst.: 0.0280 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{35}.NH.CS.NH.C_6H_5$. Ber. S 7.96. Gef. S 7.86.

Das Oelsäurechlorid, $C_{17}H_{33}.CO.Cl$, ist eine farblose, unter 13.5 mm Druck bei 213° siedende Flüssigkeit, deren völlige Reinigung bei den ersten Versuchen nur unter grossen Verlusten gelang, worauf die Analyse allerdings die Reinheit des Präparats erwies und die Verseifung wieder Oelsäure lieferte. Versucht man, ohne besondere Vorsichtsmaassregeln aus dem Oelsäureamid, $C_{17}H_{33}.CO.NH_2$, Schmp. 75° , nach dem Verfahren, welches glatt das Nitril der Elaïdinsäure liefert, auch Oelsäurenitril darzustellen, so erhält man in Folge einer Umlagerung nur Elaïdinsäurenitril.

Brassidinsäurederivate.

Das Brassidinsäurechlorid, $C_{21}H_{41}.CO.Cl$, muss durch Ausfrierenlassen aus der vom Phosphoroxychlorid befreiten Reaktionsmasse gereinigt werden. Zur Gewinnung des Brassidinsäureamids, Schmp. 94° , kann indessen, wie bei anderen hochmolekularen Säuren, das rohe Chlorid verwendet werden. Aus dem Amid und Phosphor-pentachlorid erhält man das Brassidinsäurenitril, $C_{21}H_{41}.CN$, das man vor der weiteren Reinigung dem Reaktionsgemisch mit Aether entzieht, hierauf wäscht und destillirt. Ausbeute annähernd quantitativ. Das Nitril bildet eine weisse Krystallmasse, die bei $21-22^{\circ}$ zu einer farb- und geruchlosen Flüssigkeit schmilzt und unter 17 mm Druck bei 257° siedet. Die Verseifung giebt wieder Brassidinsäure.

0.1685 g Sbst.: 0.6120 g CO_2 , 0.1985 g H_2O . — 0.162 g Sbst.: 0.007413 g N (5.28 ccm $\frac{1}{10}$ -n.- $AgNO_3$).

$C_{21}H_{41}.CN$. Ber. C 82.46, H 12.97, N 4.39.

Gef. » 82.87, » 13.20, » 4.57.

Das Nitril lässt sich ohne Schwierigkeit in alkoholischer Lösung durch Natrium zu Brassidinamin, $C_{22}H_{43}.NH_2$, reduciren. Aus

dem noch warm in Wasser gegossenen Reactionsproduct fällt man durch Salzsäure das Chlorhydrat, nimmt dasselbe, welches stark colloïdale Eigenschaften hat, nach dem Trocknen in wenig Alkohol auf und fällt nochmals durch Aether aus. Das Chlorhydrat bildet dann farblose, seidenglänzende Blättchen, die bei 130° unter Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Mit reinem Wasser bildet es colloïdale Lösungen.

0.1273 g Sbst.: 0.0517 g AgCl.

$C_{22}H_{43}.NH_2.HCl$. Ber. Cl 9.85. Gef. Cl 10.04.

Aus dem Chlorhydrat gewinnt man das freie Amin durch Erwärmen mit concentrirter Kalilauge im Wasserbad. Nach dem Trocknen siedet es über Barythydrat unter 11 mm Druck bei 250° ; der Schmelzpunkt der farb- und nahezu geruch-losen Krystallmasse liegt bei $45-46^{\circ}$. In Alkohol ist es ziemlich leicht, in Aether dagegen schwerer löslich. An der Luft geht es rasch durch Aufnahme von Kohlendioxyd in eine höher schmelzende, pulverige Salzmasse über.

0.1890 g Sbst.: 0.5685 g CO_2 , 0.2325 g H_2O . — 0.2995 g Sbst.: 11.75 ccm N (21° , 761 mm).

$C_{22}H_{43}.NH_2$: Ber. C 81.61, H 14.05, N 4.34.

Gef. » 82.03, » 13.79, » 4.47.

Das Platindoppelsalz des Brassidinamins, $(C_{22}H_{43}.NH_2.HCl)_2PtCl_4$, lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren. Es enthält 18.58 pCt. Platin, während die Theorie 18.63 pCt. verlangt.

Benzoylbrassidinamin, $C_{22}H_{43}.NH.COC_6H_5$,

entsteht leicht durch Erwärmen des freienamins mit Benzoylchlorid auf 160° und bildet, aus Alkohol krystallisirt, silberglänzende Blättchen, die bei $74-75^{\circ}$ schmelzen. Es nimmt unter Bildung eines zersetzlichen Additionsproductes 2 Bromatome auf.

Dibrassidinthioharnstoff und ähnliche Derivate des Brassidinamins lassen sich noch mit Leichtigkeit gewinnen.

Aus rohem Erucasäurechlorid erhält man mit wässrigem Ammoniak bei richtigem Arbeiten in quantitativer Ausbeute Erucasäureamid vom Schmp. $78-79^{\circ}$; dieses geht bei Wasserentziehung leicht unter Umlagerung in das oben beschriebene Nitril der Brassidinsäure über.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.