

**249. Ad. Grün und Th. Wirth: Synthese der
 δ , ϵ -Decylensäure.**

[Aus d. chem. Laborat. d. Georg-Schicht-A.-G., Außig a. E.]¹⁾

(Eingegangen am 12. Mai 1922.)

Die synthetische Darstellung der Decylensäure ϵ , deren Auffindung in der voranstehenden Mitteilung beschrieben ist, gelang auf zwei in einander mündenden Wegen: Zunächst gingen wir von der Undecylensäure aus. Ihr Äthylester (I.) wird nach der Methode von Bouveault und Blanc²⁾ mit Natrium und Alkohol zum Undecen-1-ol-11 (II.) reduziert. Der Olefinkohl ließ sich durch oxydative Aufspaltung der Doppelbindung zu der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Oxy-säure abbauen. Vorher mußte natürlich die Hydroxylgruppe durch Veresterung geschützt werden, was wir erst, wie in solchen Fällen üblich, durch Überführung in den Essigsäure-ester (III.) bewerkstelligten. Später führte uns der Mangel an Essigsäure und Essigsäure-anhydrid (die Arbeit wurde nämlich im Jahre 1916 ausgeführt) dazu, den Alkohol in Form seines Schwefelsäureesters (IV.) zu oxydieren, welche Modifizierung sich gut bewährte. Beide Ester geben bei der Oxydation mit Chromsäure, noch besser mit Permanganat, die entsprechenden Ester der Decanol-10-säure-1 (V.). Mehr Schwierigkeiten bereiteten anfänglich die Überführung der Decanolsäure (ϵ -Oxy-caprinsäure) in die Decylensäure. Wir versuchten vor allem, ob die acetylierten Oxy-caprinsäureester beim Destillieren unter Abspaltung von Essigsäure in Decylensäure-ester übergehen. Der Methylester erwies sich als zu beständig, und auch der Amylester (VI.) gab bei der destruktiven Destillation kaum $\frac{1}{3}$ der berechneten Menge Olefinsäure.

Die freie [Acetyl-oxy]-caprinsäure war wiederum auch nicht zu verwenden, sie spaltet zwar bei der Destillation reichlich Essigsäure ab, aber die Abspaltung der Essigsäure geht, ebenso wie die Abspaltung von Wasser bei der destruktiven Destillation der freien ϵ -Oxy-caprinsäure, auch in anderem Sinne vor sich, indem Carboxyl-Wasserstoff austritt und neben Decylensäure innere Ester der Oxy-säure entstehen. Auch die Substitution der alkoholischen Hydroxylgruppe durch Chlor und die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus der so entstandenen ϵ -Chlor-caprinsäure gab nur unbefriedigende Resultate.

¹⁾ Hrn. Fritz Schwarz danke ich auch an dieser Stelle für die Wiederholung eines Versuches und für die Ausführung vieler Analysen.

Grün.

²⁾ Bl. [3] 31, 1210; C. 1905, II 1701.

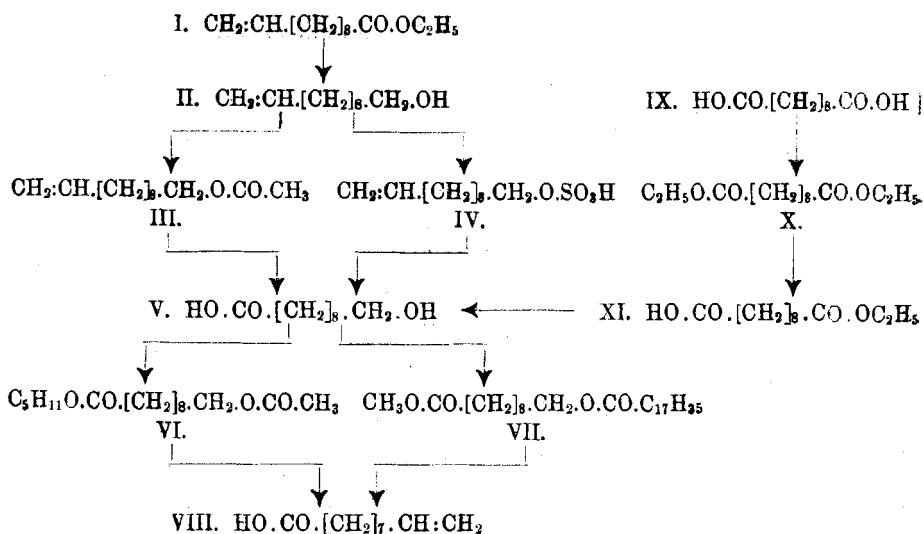
Schließlich konnten wir aber die Olefinsäure in genügender Ausbeute und ohne Bildung lästiger Nebenprodukte durch destruktive Destillation des [Stearyl-*l*-oxy]-caprinsäure-methylesters (VII.) erhalten. Dieser spaltet sich beim Erhitzen, wie erwartet wurde, viel leichter als die analoge Acetylverbindung; man erhält Stearinsäure und Decylensäure-methylester, den man leicht abtrennen und in die freie Decen-1-säure-10 oder θ ,*l*-Decylensäure (VIII.) überführen kann.

Durch Wiederholungen der Reaktionsfolge könnten der Reihe nach alle niedrigeren Olefinsäuren mit endständiger Lückenbindung erhalten werden, wobei jeweilig, wie bei der Umwandlung der *l*, κ -Undecylensäure in die θ ,*l*-Decylensäure, die Carboxylgruppe und die Lückenbindung ihre Stellungen an den beiden Enden der Kohlenstoffkette gewissermaßen gegeneinander vertauschen.

Ein zweites Ausgangsprodukt für die Synthese der Decylensäure, das sogar a priori geeigneter scheinen konnte als die Undecylensäure, war die Sebacinsäure (IX.). Die direkte Darstellung des als Zwischenprodukt nötigen Monoäthylesters (XI.) durch partielle Veresterung der Säure¹⁾ ist zwar für präparative Zwecke nicht brauchbar; es gelang uns aber die Verbindung auf dem Umweg über den Diäthylester (X.), durch Halbverseifung, d. h. Festhalten der Zwischenstufe, in genügender Ausbeute zu erhalten. Nachdem Natrium und Alkohol nur die Ester der Carbonsäuren, aber nicht die freien Säuren zu Alkoholen reduziert, war anzunehmen, daß Reduktion des Halbesters einer Dicarbonsäure die entsprechende Oxy-carbonsäure gibt. Wir erhielten denn auch aus dem Sebacinsäure-monoäthylester tatsächlich die *l*-Oxy-caprinsäure; aber die Reaktion geht weniger glatt vor sich, als bei neutralen Estern, weil natürlich auch die freie Carboxylgruppe mit dem Natrium reagiert; das entstehende Natriumsalz der Estersäure ist in Alkohol schwerer löslich, es scheidet sich leicht gallertig aus, was die weitere Umsetzung mit Natrium und Alkohol erschwert. Immerhin betragen die Ausbeuten bis über 40% der Theorie. Die so erhaltene Oxy-caprinsäure erwies sich mit der aus Undecenol dargestellten Verbindung als identisch, die aus dieser synthetisierte Decylensäure ist identisch mit der aus dem Butterfett isolierten Säure.

1) Nelson, Soc. 29, 319 [1876].

Reaktions-Schema:



Beschreibung der Versuche.

1. Synthese, Ausgangsprodukt: Undecylensäure.

Undecylensäure: Zur Darstellung wird nach Haller Ricinolsäure-methyl- oder -äthylester zweimal unter Atmosphärendruck destilliert¹⁾. Wir fanden es zweckmäßig, den Ester langsam — ungefähr 150 bis 200 g in der Stunde — in ein auf etwa 250° erhitztes Quarzglas-Kölbchen tropfen zu lassen und die abziehenden Dämpfe von Undecylensäure-ester, Onanthol und unverändertem Ricinolsäure-ester durch ein heißes Quarzrohr zu leiten. 9400 g Ricinolsäure-methylester gaben so 4050 g Undecylensäure-methylester, d. i. rund 68% der Theorie. Der Äthylester gibt ähnliche Ausbeuten. Die nach Fraktionieren im Vakuum, Verseifen des Esters und Entfernung des Unverseifbaren abgeschiedene Säure war analysenrein.

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (184.21). Ber. Neutralisat.-Zahl 304.5, Jod-Zahl 137.7.
 Gef. » 304.0, » 137.0.

Undecenol: Die Darstellung ergibt sonst kaum über 60% Ausbeute, unter folgenden Bedingungen verläuft sie fast quantitativ: Je 100 g durch mehrtägiges Stehen über geglühter Pottasche getrockneter Undecylensäure-äthylester werden in einem 2-l-Kolben mit Rückflußkühler, Rührwerk und Einfüllrohr in 500 ccm absol. Alkohol gelöst, die Lösung schwach angewärmt und im Verlaufe von etwa 10 Min. erst langsamer, dann schneller 50 g Natrium in Stücken eingetragen. Man läßt unter kräftigem Turbinieren noch etwa 1/2 Stde. reagieren, bis das Natrium verbraucht

¹⁾ C. r. 144, 466.

ist, gießt dann die Lösung — die bei richtiger Versuchsausführung bis zum Schlusse vollkommen klar bleiben muß — in warmes Wasser und treibt den Alkohol ab. Das Undecenol scheidet sich dabei als Öl ab, während die geringe Menge unveränderter Ester verseift wird und das undecylensaure Natrium in Lösung geht. Das Undecenol wird abgehoben, in ätherischer Lösung gewaschen, getrocknet und durch Fraktionieren rein erhalten, als unter gewöhnlichem Druck bei 250° , unter 3 mm bei 122° siedende Flüssigkeit, die bei -7° zu weichen, großen, eisblumen-ähnlichen Krystallblättern erstarrt.

0.1936 g Sbst.: 0.5628 g CO_2 , 0.2296 g H_2O . — 0.1936 g Sbst.: 0.2875 g Jod. — 1.0041 g Sbst. verbrauchten nach Acetylierung zur Verseifung 321.7 mg KOH.

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$ (170.23).

Ber. C 77.57, H 13.02, Jod-Zahl 149.1, Hydroxyl-Zahl 323.7.

Gef. » 77.62, » 13.00, » 148.6, » 320.4.

Aus 3 kg Undecylensäure-äthylester wurden im ganzen 2200 g Undecenol, d. i. 91.5% der Theorie, erhalten.

Von den zur Oxydation verwendeten Estern des Undecenols ist das Acetat bereits beschrieben¹⁾, den Schwefelsäure-ester stellen wir folgendermaßen dar:

Undecenol-schwefelsäure-ester: In die mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlte Lösung von 50 g Undecenol in 100 ccm trockenem Äther läßt man unter Schütteln und Durchleiten von Kohlendioxyd langsam, etwa im Verlaufe von 20—30 Min., 35 g Chlorsulfonsäure in kleinsten Tröpfchen einfließen. Die Lösung färbt sich braunviolett, bleibt aber klar. Man leitet noch 1 Stde. Kohlendioxyd durch, gießt in das doppelte Volumen Eiswasser, in welchem sich das Reaktionsgemisch klar löst, neutralisiert mit Kaliumcarbonat und schüttelt zur Entfernung von unverändertem Undecenol und ein wenig Chlor-undecen (zusammen 4 g) 3-mal mit Äther aus. Die wäßrige Lösung wird erhitzt, der gelöste Äther vertrieben, heiße Bariumchlorid-Lösung im Überschuß zugesetzt, die Fällung ausgekocht, die Lösung filtriert und eingengt; die erhaltenen Krystalle werden aus 2 l schwach essigsauerm Wasser umkrystallisiert. Das in einer Menge von ca. 50 g erhaltene Bariumsalz bildet schöne, farblose Krystallblättchen, die aber beim längeren Liegen vergilben, jetzt (nach 6 Jahren) vollständig zersetzt, zu einer braunschwarzen, weichen Masse gesintert sind. Auch beim längeren Kochen der Lösung des frisch bereiteten Salzes tritt Zersetzung, hydrolytische Spaltung, ein.

¹⁾ Alberti und Smieciuszewski, M. 27, 417.

0.1236 g Sbst.: 0.4498 g BaSO₄.

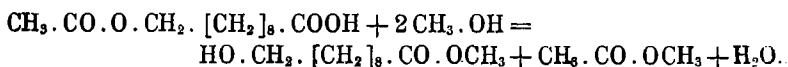
(C₁₁H₂₁O SO₃)₂Ba (635.93). Ber. Ba 21.60. Gef. Ba 21.41.

Die freie Undecenol-schwefelsäure löst sich schwer in Äther, leicht in Wasser; beim Erhitzen der wäßrigen Lösung spaltet sich Schwefelsäure ab.

Oxydation des Undecenol-acetats. 1. Mit Chromsäure: In die siedend-heiße Lösung von 50 g Ester im gleichen Volumen Eisessig wurde die Lösung von 120 g CrO₃ in 1 l Eisessig einfließen gelassen; nachdem die Chromsäure verbraucht war, wurden etwa $\frac{2}{3}$ des Lösungsmittels abdestilliert und die konzentrierte Lösung in viel Wasser gegossen. Die wäßrige Lösung wird ausgeäthert und der Äther-Lösung, nach dem Auswaschen der Essigsäure mit Wasser, das Reaktionsprodukt durch Ausschütteln mit Pottasche-Lösung entzogen und dieses so von unverändertem Undecenolacetat und neutralen Oxydationsprodukten getrennt. Durch Ausäthern der angesäuerten Pottasche-Lösung erhielten wir die freie [Acetyl-oxy]-caprinsäure in Ausbeuten von 35—41% vom Ausgangsmaterial; daneben wurde etwa die gleiche Menge unverändertes Ausgangsprodukt zurückgewonnen. Wesentlich bessere Ausbeuten gibt die

2. Oxydation mit Permanganat: Die Lösung von 50 g Undecenol-acetat in 500 ccm Eisessig wird unter ständigem Rühren mit 130 g feinst gepulvertem Kaliumpermanganat (ber. 124 g) in so kleinen Anteilen versetzt, daß sich die Temperatur nicht bis zum Sieden der Lösung erhöht; dann erwärmt man noch $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade, läßt abkühlen, setzt das gleiche Volumen Äther zu und nutsch nach 1-stündigem Stehenlassen den Braunstein ab. Das Filtrat wird in Wasser gegossen, die ätherische Schicht abgetrennt und wiederholt mit 10-proz. Pottasche-Lösung ausgezogen. Im Äther bleiben die neutralen Nebenprodukte der Oxydation, vorwiegend Acetate des Undecantriols, in einer Menge von 20—25% vom Ausgangsmaterial, aus der Pottasche-Lösung erhält man durch Ansäuern und Ausäthern die ν -[Acetyl-oxy]-caprinsäure bereits ziemlich rein (Neutralisationszahl 243, ber. 244, Esterzahl 235, ber. 244), in einer Ausbeute von 72% des Ausgangsmaterials oder 66% der Theorie. Wir führten die Oxydation unter sonst gleichen Bedingungen auch noch mit der berechneten Menge Calciumpermanganat aus, und erhielten dabei praktisch dieselbe Ausbeute, über 66% der Theorie. Die rohe Acetyloxy-caprinsäure wurde ohne vorhergehende Reinigung in methylalkoholischer Salzsäure gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt, wobei zugleich Veresterung und Um-

esterung unter Bildung von Oxy-caprinsäure-methylester und Methylacetat erfolgte:



Aus dem durch Fraktionieren unter 10 mm Druck gereinigten Methylester wurde die freie Säure dargestellt. Die *t*-Oxy-caprinsäure (Decanol-10-säure-1) erhält man aus Äther-Petroläther in glashellen, nach dem Trocknen verwitterten, harten, undeutlichen Krystallen, die bei 75° schmelzen. Sie löst sich in Äther ziemlich schwer, in Petroläther sehr schwer. Beim Erhitzen tritt Wasserabspaltung, Bildung eines inneren Esters, ein.

0.2004 g Sbst.: 0.4685 g CO₂, 0.1893 g H₂O. -- 1.3487 g Sbst.: 404.8 mg KOH.
 C₁₀H₂₀O₃ (188.21). Ber. C 63.78, H 10.71, Neutralisat.-Zahl 298.1.
 Gef. » 63.78, » 10.57, » 300.1.

Zur Charakterisierung der Verbindung, sowie für Versuche zur Überführung in die Decylensäure, wurden verschiedene Derivate dargestellt.

Der Methylester siedet unter 7 mm Druck bei 154° und erstarrt bei 34.5° talgig, er zeigt nur schwachen Estergeruch.

1.4442 g Sbst.: 404.3 mg KOH.

C₁₁H₂₂O₃ (202.23). Verseif.-Zahl. Ber. 277.5. Gef. 279.9.

Der Amylester, mit Amylalkohol vom Sdp. 131° dargestellt, siedet unter 8 mm Druck bei 179–180°.

1.2245 g Sbst.: 267.5 mg KOH.

C₁₆H₃₀O₃ (258.31). Verseif.-Zahl. Ber. 217.2. Gef. 218.4.

Die *t*-[Acetyl-oxy]-caprinsäure siedet unter 15 mm Druck unzersetzt bei 213°; unter Atmosphärendruck auf 320° erhitzt, spaltet sie Essigsäure ab, die Bildung der Olefinsäure geht aber nicht sehr weit, z. B. wurde nach 1-stündigem Kochen nur eine Jodzahl von 13.4 gefunden.

0.9810 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 237.2 mg KOH, zur Verseifung 477.6 mg KOH.

C₁₂H₂₂O₄ (230.23). Ber. Neutralisat.-Zahl 243.7, Verseif.-Zahl 487.4.
 Gef. » 241.8, » 486.8.

Der *t*-[Acetyl-oxy]-caprinsäure-methylester, durch die oben beschriebene Oxydation des Undecenol-acetats oder durch Acetylierung des Oxy-caprinsäure-methylesters erhalten, ist eine fast geruchlose, wenig viscose Flüssigkeit. Im Vakuum siedet sie unzersetzt: Sdp.₁₇ 175°, Sdp.₁₀ 163°; auch unter Atmosphärendruck destilliert sie bei 295–300° praktisch unverändert. Beim längeren Erhitzen tritt allmählich Zersetzung ein: Es spaltet sich Essigsäure ab, die wiederum einen Teil des Esters spaltet (Umesterung unter Bildung von Methylacetat); nach 1 Stde. ist die Jod-Zahl auf 5, nach 3 Stdn. auf 27 gestiegen.

0.1950 g Sbst.: 0.4518 g CO₂, 0.1706 g H₂O. — 1.0258 g Sbst.: 466.8 mg KOH,
 C₁₅H₂₄O₄ (244.25). Ber. C 63.89, H 9.90, Verseif.-Zahl 459.4.
 Gef. » 63.21, » 9.79, » 455.0.

Der *t*-[Acetyl-oxy]-caprinsäure-amylolester, nach dem gleichen Schema dargestellt, siedet im Vakuum unzersetzt: Sdp.₁₅ 210°; unter gewöhnlichem Druck geht er — bei rascher Destillation aus einem Kölbchen von geringer Steighöhe — unter geringer Zersetzung bei 310–312° über. Beim längeren Erhitzen unter Rückfluß zersetzt er sich aber viel schneller als der Methylester, die Jod-Zahl steigt dabei kontinuierlich, sie beträgt nach 1 Stde.: 24.3, nach 2 Stdn.: 48.3, nach 3 Stdn.: 87.1. Die entstehende ungesättigte Verbindung ist Decylensäure bzw. ihr Amylolester (vergl. unten).

1.5574 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 292.6 mg KOH, zur Verseifung 589.5 mg KOH.

C₁₇H₃₂O₄ (300.33). Ber. Neutralisat.-Zahl 186.8, Verseif.-Zahl 373.6.
 Gef. » 187.9, » 378.5.

Oxydation des Undecenol-schwefelsäure-esters:
 Die Oxydation des Undecenols in Form seines Acetats verläuft sehr glatt, erfordert aber viel Essigsäure-anhydrid zur Acetylierung und noch viel mehr Eisessig zum Lösen bzw. Verdünnen des Acetats. Billiger, bequemer und noch ergiebiger ist das Arbeiten mit dem Schwefelsäure-ester. Letzterer muß zu diesem Zwecke nicht isoliert werden, man kann die wäßrige Lösung des durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Undecenol erhaltenen Reaktionsproduktes nach Entfernung des Äthers, ungeachtet ihres Gehaltes an Chlorwasserstoff, direkt mit Permanganat oxydieren.

Je 50 g Undecenol werden in der angegebenen Weise mit 25 ccm Chlorsulfonsäure verestert, der Äther wird abgetrieben und der Rückstand in 1 l Wasser gelöst. In die Lösung werden unter beständigem Rühren 160–170 g feinst gepulvertes Kaliumpermanganat innerhalb 1 Stde. eingetragen, wobei man die Temperatur nicht über 50° steigen läßt. Wenn die violette Farbe der Lösung $\frac{1}{2}$ Stde. bestehen bleibt, läßt man das Mangandioxyd absitzen und nutsch ab. Das Filtrat wird mit Bisulfit entfärbt, mit Kalilauge neutralisiert, nötigenfalls nochmals filtriert und auf 250 ccm eingeengt. Man fügt nun das gleiche Volumen Salzsäure zu, erhitzt $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden, hebt das ausgeschiedene Öl vom Sauerwasser ab, kocht es, um die inneren Ester der Oxy-säure zu zerlegen, mit alkoholischer Kalilauge und entfernt aus der alkalischen Lösung das unverändert gebliebene Undecenol und ein wenig Undecantriol — zusammen etwa 2–5 g — durch Ausschütteln mit Äther. Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich beim Ansäuern die rohe *t*-Oxy-caprinsäure ab. Die Ausbeute beträgt 30–38 g, d. i. bis 74 %₀ der Theorie. Bei Verarbeitung größerer Mengen — wir oxydierten bis 500 g Undecenol in einer Operation — sinkt die Ausbeute beträchtlich. Ebenso werden beim Oxydieren stark saurer Lösungen schlechtere Ausbeuten erhalten; andererseits wird aber die Ausbeute nicht verbessert, wenn man den Schwefelsäure-ester vor der Oxydation neutralisiert: sie beträgt dann ziemlich gleichmäßig 63–68 %₀. Die Rohprodukte sind frei von Schwefel und Chlor, sie enthalten nur ein wenig Di-

oxy-undecylensäure beigemischt; es genügt Verestern mit Methylalkohol und Fraktionieren des Esters im Vakuum, um reine ι -Oxy-caprinsäure bzw. deren Methyl ester zu erhalten.

Die Überführung der Oxy-caprinsäure in die Decylensäure wurde auf zwei Wegen versucht: 1. Substitution der alkoholischen Hydroxylgruppe durch Chlor und Abspaltung von Chlorwasserstoff, 2. Acylierung und destruktive Destillation der Acylderivate.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die eisgekühlte Lösung des Methyl esters in der 5-fachen Menge Chloroform, Einengen, Waschen, Trocknen usw. wird der ι -Chlor-caprinsäure-methyl ester erhalten. Er siedet unter 15 mm Druck bei 153°.

0.7101 g Sbst.: 0.4452 g AgCl.

$C_{11}H_{21}O_2Cl$ (220.68). Ber. Cl 16.07. Gef. Cl 15.60.

Konz. Kalilauge spaltet bei 1-stündigem Kochen das Chlor fast quantitativ ab; es bildet sich aber hauptsächlich Oxysäure zurück, denn das Produkt ist fest und zeigt nur eine Jod-Zahl unter 10. Von organischen Basen ist das *N*-Diäthyl-anilin zu wenig wirksam; Chinolin eliminiert das Chlor vollständig, wenn der Ester mit dem 5-fachen Volumen Base 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht wird, aber die Reaktion geht nur zum Teil im gewollten Sinne, die Jod-Zahl des Reaktionsproduktes ist bloß 61, und die ungesättigte Säure läßt sich von den übrigen Produkten schwer abtrennen.

Wir versuchten deshalb die zweite Methode: Darstellung über ein Acylderivat der Oxysäure. Dabei erwies sich die Substitution durch Acetyl als unzureichend; erst die Vergrößerung des Moleküls durch Einführung des Radikals einer hochmolekularen Fettsäure gab ein genügend brüchiges Derivat.

ι -[Stearyl-oxy]-caprinsäure-methyl ester: Je 2 Tle. Oxy-caprinsäure-methyl ester werden mit 3 Tln. Stearinsäurechlorid zusammengeschmolzen; die Schmelze wird auf dem Wasserbade unter Durchleiten von Kohlendioxyd erwärmt, bis der Chlorwasserstoff fast vollständig entfernt ist. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man weiße, wachsartig weiche, kugelige Aggregate, die bei 43° schmelzen.

0.1974 g Sbst.: 0.5399 g CO_2 , 0.1948 g H_2O . — 0.5993 g Sbst.: 141.2 mg KOH.

$C_{29}H_{56}O_4$ (468.59). Ber. C 74.29, H 12.05, Verseif.-Zahl 239.4.

Gef. » 74.61, » 11.05, » 235.7.

θ, ι -Decylensäure: Die Stearylverbindung wird bei gewöhnlichem Druck aus einem Fraktionierkölbchen, ohne Zwischenschaltung eines Kühlers, direkt in eine mit Wasser berieselte Vorlage destilliert. Die Zersetzung beginnt bei etwa 270°; man heizt mit freier Flamme weiter, bis der Kolbeninhalt fast vollständig übergegangen ist, wobei die Temperatur des Dampfes allmählich bis über 340° steigt. Man verseift das Destillat, setzt

die Fettsäuren durch Mineralsäure in Freiheit und trennt durch Krystallisation aus niedrig siedendem Petroläther die Hauptmenge der Stearinsäure und ein wenig unveränderte Oxy-caprinsäure ab. Der in Petroläther lösliche Teil besteht aus Decylensäure, die noch ein wenig von den gesättigten Säuren und unverseifbare Zersetzungsprodukte gelöst enthält. Man trennt das Unverseifbare, wie in der Fettanalyse üblich, ab und verfährt zur Abtrennung der gesättigten Säuren nach dem in der vorausgehenden Mitteilung beschriebenen Bromierungsverfahren: Die Säuren werden mit Methylalkohol verestert, die Ester bromiert, die Ester der gesättigten Säuren abfraktioniert und der Rückstand entbromt. Aus 250 g Oxy-caprinsäure wurden so rund 100 g Decylensäureester, Sdp.₁₅ 117°, erhalten. Die aus dem Ester abgeschiedene β , γ -Decylensäure erwies sich mit der aus dem Butterfett isolierten Decylensäure nach dem Siedepunkt (Sdp.₆ = 143° gegen Sdp.₄ 142°) und nach allen anderen Eigenschaften identisch.

0.1807 g Sbst.: 0.4659 g CO₂, 0.1701 g H₂O — 1.0263 g Sbst.: 335.6 mg KOH. — 0.1663 g Sbst.: 0.2411 g Jod.
C₁₀H₁₈O₂ (170.20).

Ber. C 70.53, H 10.65, Verseif.-Zahl 329.7, Jod-Zahl 149.2.
Gef. » 70.34, » 10.55, » 327.0, » 115.0.

2. Synthese, Ausgangsprodukt: Sebacinsäure.

Die Sebacinsäure wird nach Bouis¹⁾ durch Destillation von Ricinusölsäure mit Ätzkali dargestellt. Wir erhielten beim trocknen Destillieren von ricinolsaurem Kalium mit ein wenig überschüssigem Kaliumhydroxyd in kleinen Anteilen Ausbeuten bis zu 40% der Theorie, aus 15 kg Ricinusöl zusammen etwa 3½ kg reine Sebacinsäure (daneben die entsprechende Menge sek.-Octylalkohol), aus der Natronseife nur 20–30% der theoretischen Ausbeute.

Für die Versuche zur partiellen Verseifung der Dialkylester wurde die Sebacinsäure mit Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol in der üblichen Weise verestert.

Der Dimethylester krystallisiert aus Äther in schönen Nadeln, aus seiner unterkühlten Schmelze in prächtigen, bis 2 cm langen und 3–4 mm dicken, glashellen Prismen, die bei 27–28° schmelzen. Nach den Literaturangaben²⁾ schmilzt die aus Äther krystallisierte Verbindung bei 36 bzw. 38°; wir fanden in unserem Präparat keine Verunreinigung und sind bemüht, die Unstimmigkeit aufzuklären.

0.1906 g Sbst.: 0.4399 g CO₂, 0.1691 g H₂O. — 1.2490 g Sbst.: 608.4 mg KOH.
C₁₂H₂₂O₄ (230.23). Ber. C 62.57, H 9.63, Verseif.-Zahl 487.4
Gef. » 62.97, » 9.93, » 487.2.

¹⁾ A. 80, 303; 92, 396; 97, 34.

²⁾ Nelson Soc. 29, 315; H. Meyer, M. 22, 421.

Der Diäthylester ist eine Flüssigkeit von sehr zartem, angenehmem Geruch. Sdp.₇ 172°.

0.1921 g Sbst.: 0.4585 g CO₂, 0.1745 g H₂O. — 1.0823 g Sbst.: 471.2 mg KOH.
 C₁₄H₂₆O₄ (258.27). Ber. C 65.08, H 10.14, Verseif.-Zahl 434.5.
 Gef. » 65.11, » 10.16, » 435.4.

Sebacinsäure-monoäthylester: Unsere systematischen Versuche zur Feststellung der optimalen Bedingungen für eine Halbverseifung der Dialkylester hatten wenig praktischen Wert. Wir fanden, daß es mehr auf die manuelle Geschicklichkeit beim Vermischen der Ester- und Alkalilösung, als auf alles andere ankommt. Die Lösungen sollen nur möglichst konzentriert sein. Der Ester wird, nur mit 1/2 Vol. Alkohol verdünnt, mit der berechneten Menge wenigstens doppeltnormaler alkoholischer Kalilauge einige Sekunden in der Wärme reagieren gelassen. Am besten schwenkt man die in einem weithalsigen Kolben befindliche, siedendheiße Esterlösung einige Sekunden und schüttet während des Schwenkens die Lauge in einem Guß dazu. Die Verseifung tritt fast augenblicklich ein, und der Kolbeninhalt erstarrt zu einem Krystallbrei, bestehend aus dem Kaliumsalz der Estersäure, sebacinsäurem Kalium (ein Teil des Esters wird ja natürlich vollständig verseift) und unverändertem Diäthylester. Man löst in Eiswasser und äthert den neutralen Ester aus. Die Seifenlösung wird angesäuert, freie Sebacinsäure und Halbester werden mit Äther ausgeschüttelt und durch Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther, in dem der Halbester sehr gut löslich ist, leicht voneinander getrennt.

Der Halbester bildet weiße, undeutliche Krystalle, Schmp. 36°. er siedet unter 18 mm Druck unzersetzt bei 210°, bei der Destillation unter Atmosphärendruck erfolgt intramolekulare Umsetzung zu freier Sebacinsäure und Diäthylester.

0.1976 g Sbst.: 0.4536 g CO₂, 0.1719 g H₂O. — 0.1987 g Sbst.: 0.4564 g CO₂, 0.1741 g H₂O. — 0.9861 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 239.5 mg KOH, zur Verseifung 480.1 mg KOH.
 C₁₂H₂₂O₄ (230.23).

Ber. C 62.57,	H 9.63,	Neutralisat.-Zahl 243.7,
Gef. » 62.62, 62.66,	» 9.73, 9.80,	» 242.8,
	Verseif.-Zahl 487.4.	
	» 486.8.	

Die Ausbeuten betragen um 40%, bei manchen Operationen bis gegen 50% der Theorie. Nachdem der »Retougang« von unverändert gebliebenem Diäthylester und freier Sebacinsäure natürlich wieder verarbeitet wurde, konnten wir aus 2100 g Ausgangsprodukt rund 1500 g Monoäthylester gewinnen.

In derselben Weise wurde aus Sebacinsäure-dimethylester der Halbesther erhalten (Neutralisat.-Zahl: ber. 259.5, gef. 259.0) und ohne weitere Untersuchung zur Darstellung von Oxycaprinsäure verwendet.

Reduktion zur *l*-Oxy-caprinsäure: Bei der direkten Reduktion des Monoäthylesters mit Alkohol und Natrium erhielten wir erst sehr schlechte Ausbeuten, bessere bei vorhergehender Überführung des Esters in ein Alkalisalz, und zwar erwies sich das Kaliumsalz als weitaus geeigneter als das Natriumsalz. Wir neutralisierten je 115 g ($\frac{1}{2}$ Mol.) Monoäthylester in methylalkoholischer Lösung mit Kalilauge, dampften die Lösung ein und trockneten das Salz über Phosphorpentoxyd. Dann wurde es in $\frac{1}{2}$ l frisch entwässertem absol. Alkohol verteilt und die zum Sieden des Alkohols erhitzte Suspension unter kräftigem Rühren im Laufe einer halben Stunde mit 60 g Natrium versetzt. Die sonst störende Klumpenbildung konnte durch zeitweiliges Zufügen von Alkohol — zusammen noch $\frac{1}{2}$ l — vermieden werden. Dann wurde wasserhaltiger Alkohol, zuletzt Wasser, langsam zugegeben, bis eine klare Lösung entstanden war, und aus dieser etwa die Hälfte des Alkohols abdestilliert. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, zwecks Entfernung einer kleinen Menge neutraler Bestandteile (Decandiol?) mit Äther ausgeschüttelt, die wäßrige Lösung angesäuert und wieder ausgeäthert. Der nach Vertreiben des Äthers bleibende Rückstand von Oxy-säure und Dicarbonsäure wird mit Essigsäure-anhydrid gekocht und aus dem Säuregemisch die Acetyloxy-caprinsäure mit Ligroin ausgezogen.

Das Acetylprodukt führten wir durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure direkt in den Oxy-caprinsäure-methylester über und schieden aus diesem die freie Säure ab, die sich mit der *l*-Oxy-caprinsäure aus Undecenol als identisch erwies. Nachdem wir die Umwandlung der *l*-Oxy-caprinsäure in die ϕ , *l*-Decylensäure bereits ausgeführt haben, ist die genetische Beziehung dieser Säure zur Sebacinsäure hergestellt.

0.1944 g Sbst.: 0.4547 g CO₂, 0.1850 g H₂O.
 C₁₀H₂₀O₃. Ber. C 63.78, H 10.71.
 Gef. » 63.81, » 10.65.

Wir erhielten die Oxy-caprinsäure aus den Kaliumsalzen des Sebacinsäure-monoäthylesters und des Monomethylesters in Ausbeuten von 43—56% der Theorie (aus dem Natriumsalz kaum 20), die Methode ist somit brauchbar, die Darstellung aus Undecenol ist aber sowohl ergiebiger als auch bequemer.

Derivate der ϑ, ι -Decylensäure.

In der Mitteilung über die natürliche ϑ, ι -Decylensäure wurde bereits erwähnt, daß beim längeren Lagern der Säure Jodzahl und Säurezahl im Verhältnis ihrer Werte gleichmäßig sinken, was auf eine intramolekulare Reaktion, Anlagerung der Carboxylgruppe an die Lückenbindung unter Bildung von Lacton oder Estolid, hinweist. Nun geht das nächsthöhere Homologe der Säure, die Undecylensäure, bei Einwirkung mäßig verdünnter Schwefelsäure in ein Lacton über, und zwar angeblich unter Wanderung der Lückenbindung oder des Hydroxyls der intermediär gebildeten Oxysäure in ein γ -Lacton¹⁾. Wir prüften deshalb, ob auch die Decylensäure im gleichen Sinne reagiert.

Decalacton: 20 g Decylensäure wurden mit der gleichen Gewichtsmenge 80-proz. Schwefelsäure 8 Stdn. bei 90° verrührt. Dann wurde Eis zugefügt und $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, in 1 l Wasser gegossen, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Pottasche entsäuert, hierauf eingengt und das zurückbleibende neutrale Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert. Die so in einer Ausbeute von 60% erhaltene Substanz ist eine leicht lösliche Flüssigkeit, die ähnlich, aber intensiver und feiner als das Undecalacton riecht. Sie siedet unzersetzt, Sdp.₁₅ 153°. Die Verbindung ist gesättigt (addiert nur Spuren von Chlorjod), reagiert neutral und wird selbst von methylalkoholischer Salzsäure nur wenig aufgespalten (beim Kochen mit derselben nimmt sie wenig über 1% Methoxyl auf). Es liegt also unzweifelhaft das gesuchte Lacton vor.

0.1978 g Sbst.: 0.5105 g CO₂, 0.1881 g H₂O. — 0.8481 g Sbst.: 276.5 mg KOH.
 C₁₀H₁₈O₂ (170.20). Ber. C 70.53, H 10.65, Verseif.-Zahl 329.7.
 Gef. » 70.41, » 10.64. » 326.0.

Eine Probe des Lactons wurde mit alkoholischem Kali verseift, die Seifenlösung angesäuert und die freie Säure unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung mittels Äthers isoliert. Sie krystallisiert aus Gasolin in feinen Blättchen, die bei 44° schmelzen. Nach der Darstellung ist sie geruchlos, allmählich tritt aber der Geruch nach dem Decalacton — viel feiner und angenehmer als beim destillierten Lacton — auf; später ist das Fortschreiten der Lactonisierung schon an der teilweisen Verflüssigung der Substanz zu erkennen, und nach mehreren Wochen ist die Oxysäure vollständig in flüssiges Lacton und Wasser, das sich in winzigen Tröpfchen abscheidet, übergegangen. Das Verhalten der Säure aus

¹⁾ Shukow und Schestakow, *ZK.* 40, 838; C. 1908, II 1415.

dem Decalacton stimmt vollständig überein mit dem der Oxy-undecansäure, die von Shukow und Schestakow (l. c.) auf analoge Weise aus Undecylensäure über das Undecalacton erhalten und als γ -Säure bezeichnet wurde. Demzufolge wäre die homologe Verbindung als γ -Oxy-decansäure, das Lacton als γ -Decalacton anzusprechen. Wir wollen uns aber durchaus noch nicht darauf festlegen. Einerseits konnten wir die Säure noch nicht mit der aus γ -Brom-caprinsäure¹⁾ dargestellten Oxysäure und das Lacton nicht mit dem ebenfalls schon bekannten Hexyl-butyrolacton identifizieren, denn diese Verbindungen sind ungenügend beschrieben und müssen zum Vergleichen erst nachgearbeitet werden. Andererseits ist die Konstitution der als γ -Verbindungen bezeichneten Oxy-undecansäure und ihres Lactons nicht einwandfrei festgestellt. Die Angaben über diese Verbindungen müssen auch sonst noch ergänzt werden.

Wir haben einstweilen die Darstellung des Undecalactons wiederholt, das wir in einer Ausbeute von 60% erhielten (Sdp.₈ 173—174°) und quantitativ zur freien Oxy-undecansäure aufspalteten. Sie krystallisiert aus Äther-Petroläther in glänzenden Schuppen, die bei 49—50° schmelzen (Neutralisat.-Zahl: ber. 279, gef. 278). Shukow und Schestakow geben den Schmp. 34° an, vielleicht war ihr Präparat bereits teilweise lactonisiert. Beim vorläufigen Oxydationsversuch mit Chromsäure erzielter wir keine Sprengung der Kohlenstoffkette, es entstand eine Ketonensäure (feine Nadelchen, Schmp. 78°; Neutralisat.-Zahl: ber. 282, gef. 283), die ein bei 122° schmelzendes Semicarbazon gibt.

Wir führten die Decylensäure auch noch in eine Reihe anderer Derivate über, wie in ein Glycerid, in den Cholesterin-ester, in den Aldehyd u. a. m., wollen diese Verbindungen aber erst später, im Zusammenhange mit den entsprechenden Derivaten der homologen Säuren, beschreiben. Von den homologen Olefinsäuren mit endständiger Lückenbindung haben wir bereits die ζ , η -Octylensäure, die η , θ -Nonylensäure und die κ , λ -Dodecylensäure synthetisiert.

Außig, im Mai 1922.

Berichtigung.

Jahrg. 55, Heft 6, S. 1886, 131 mm v. o. lies: »Kohlendioxyd« statt
»Kohlenoxyd«.

¹⁾ Fittig und Schneegans, A. 227, 92 [1885]; andere Darstellungsmethoden s. Beilstein, 4. Aufl., 3. Bd., S. 356.