

Über die Darstellung von α -Alkylpimelinsäuren aus 1,5-Oxidodekan und aus 1,5-Oxidododekan

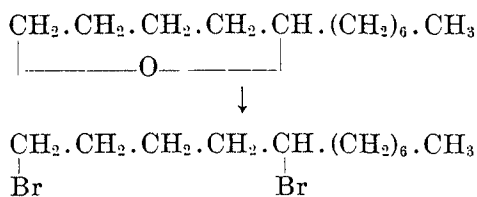
Von

Adolf Franke und Alfred Kroupa

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1930)

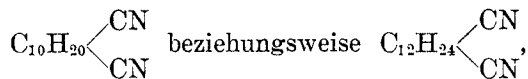
Ebenso wie das 1,5-Oxidodekan¹ ließ sich auch das 1,5-Oxidododekan² durch Einwirkung von Bromwasserstoff in ein Dibromid überführen und die Reaktion verlief auch in diesem Falle sehr glatt (Ausbeute zirka 80% der Theorie). Dieser Körper, der nach seiner Entstehung als 1,5-Dibromdodekan anzusprechen ist,



siedet merklich tiefer als das 1,12-Dibromdodekan und ist im Gegensatz zu diesem bei Zimmertemperatur flüssig.

Ferner wurde in der vorliegenden Arbeit das Verhalten von Dibromdekan (aus Oxidodekan) und von Dibromdodekan (aus Oxidododekan) gegen Kaliumcyanid geprüft.

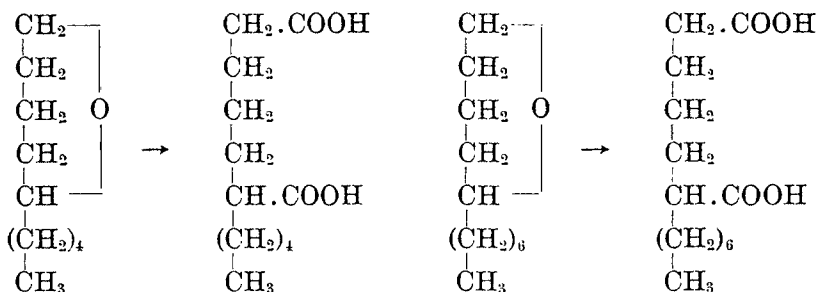
Beide Dibromide liefern beim Kochen mit wässerig-alkoholischer Zyankalilösung Dinitrile



doch verläuft die Reaktion schwieriger und in bedeutend schlechterer Ausbeute als bei den isomeren ω , ω' -Dibromiden.

Durch Verseifung der Dinitrile wurden Dikarbonsäuren erhalten, denen nach ihrer Entstehung die Struktur von α -Alkylpimelinsäuren zukommt.

¹ Vgl. A. Franke, Monatsh. Chem 53/54, 1929, S. 533, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 583. ² Siehe vorhergehende Abhandlung.

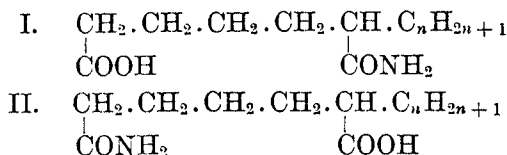


Die aus Oxidododekan über das Dibromid und Dinitril entstandene Säure (F.P. 68°) ist als *n*-Dekan-1,5-dikarbonsäure anzusprechen und ebenso folgt für die aus Oxidododekan erhaltene Säure (F.P. 75°) die Struktur einer *n*-Dodekan-1,5-dikarbonsäure.

Bei der alkalischen Verseifung der Nitrile konnten als interessante Zwischenprodukte die Amidsäuren $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ $\begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array}$

und $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ $\begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array}$ isoliert werden. Da diese Körper gut kristallisieren und beim Verseifen direkt die reinen Dikarbonsäuren liefern, leisten sie zur Reinigung dieser Dikarbonsäuren, die in unreinem Zustand nur schwer zur Kristallisation gebracht werden können, gute Dienste. In einem Falle konnte gezeigt werden, daß sich die Amidsäure auch aus der Dikarbonsäure (über deren Amid) erhalten läßt.

Für das Halbamid einer α -Alkylpimelinsäure sind zwei Isomere möglich, da die beiden Karboxylgruppen nicht gleichwertig sind.



Eine sichere Entscheidung für I oder II ist derzeit noch nicht möglich, doch ist I. der Vorzug zu geben.

Da weder die α -Amylpimelinsäure noch die α -Heptylpimelinsäure bis jetzt bekannt waren, entfällt die Möglichkeit eines Vergleiches. Man kann von den erhaltenen Säuren, sofern man von ihrer Entstehung absieht, vorläufig nur aussagen, daß sie von den isomeren ω -Dikarbonsäuren verschieden sind. Nun scheint aber die Synthese von Säuren der oben angegebenen Konstitution möglich. Wird diese durchgeführt und ergibt sich, wie kaum zu bezweifeln ist, Identität, dann ist die Konstitution der Oxyde durch einen neuen und von der Oxydation unabhängigen Strukturbeweis gestützt.

EXPERIMENTELLER TEIL.**I. Versuche am 1,5-Oxidodekan.****1. Darstellung von 1,5-Oxidodekan aus Dekandiol.**

Das Oxyd wurde durch Einwirkung von Schwefelsäure auf 1,10-Dekandiol nach dem von A. Franke angegebenen Verfahren³ gewonnen. Aus 35 g Glykol wurden 14.5 g Oxyd (Kp. 197—201°) erhalten.

2. Überführung von Oxidodekan in das Dibromid⁴.

Die Darstellung des Bromids erfolgte durch siebenstündiges Erhitzen von Oxidodekan mit der zehnfachen Menge einer bei 0° gesättigten Bromwasserstoffsäure auf 100° im Einschlußrohr.

Aus 10 g Oxyd wurden 16 g 1,5-Dibromdekan (Kp., 146—147°) erhalten.

3. Überführung des Dibromids in das Dinitril.

20 g Kaliumcyanid wurden in 20 g Wasser in der Hitze gelöst. Zur heißen Lösung wurden allmählich unter Umschütteln 45 cm³ Alkohol zugesetzt. Dann wurden 15 g 1,5-Dibromdekan eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde 5½ Stunden lang in lebhaftem Sieden erhalten. Darauf wurde der Alkohol im Wasserdampfstrom abdestilliert. Das ausgeschiedene Öl wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers im Vakuum (9 mm) destilliert.

Die Substanz ging ziemlich gleichmäßig von 130—190° über und enthielt noch beträchtliche Mengen Brom. Die Umsetzung mit Kaliumcyanid war offenbar nur zum Teil vor sich gegangen.

Es wurde daher das gesamte Destillat noch 7 Stunden mit einer Lösung von 15 g Kaliumcyanid in 20 cm³ Wasser und 45 cm³ Alkohol gekocht. Nach dieser Zeit war nicht umgesetztes Bromid kaum mehr nachzuweisen. Nun wurde der Alkohol abdestilliert. Das ausgeschiedene Öl wurde wie früher ausgeäthert und destilliert. Nach einem größeren Vorlauf, der hauptsächlich zwischen 120 und 130° übergang, stieg die Temperatur auf 180° und nun ging die Hauptmenge des Nitrils von 180—192° (9 mm) über.

Ausbeute: 5 g (etwa 52% d. Th.).

Das erhaltene Produkt wurde einer nochmaligen Vakuumdestillation unterworfen, wobei das (wie die folgende Analyse zeigt noch nicht völlig reine) Nitril als farbloses, fast geruchloses, etwas viskoses Öl zwischen 185 und 189° (9 mm) übergang.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl:

- I. 0.0957 Substanz gaben NH₃, entsprechend 9.41 cm³ n/10 HCl
 II. 0.2022 " " " NH₃, " " 19.81 cm³ n/10 HCl.
 Gef. I. N 13.77, II. N 13.72%.
 Ber. für C₁₂H₂₀N₂: N 14.58%.

³ Monatsh. Chem. 53/54, 1929, S. 580, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 580. ⁴ A. Franke, Monatsh. Chem. 53/54, 1929, S. 583, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 583.

4. Verseifung des Dinitrils $C_{12}H_{20}N_2$.

(α-Amylpimelinsäure, deren Amid und Halbamid.)

4 g Nitril wurden mit einer Lösung von 4.5 g Kaliumhydroxyd in 10 cm³ Wasser und 12 cm³ Alkohol 3 Stunden lang zu lebhaftem Sieden erhitzt. Dann wurde der Alkohol abgedampft. Es resultierte eine fast klare Lösung, die aber beim Erhitzen immer noch Ammoniak entwickelte. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel ein Öl aus. Dieses wurde mit Äther behandelt, wobei ein Teil in Lösung ging. Der Rest erstarrte im Äther zu Kristallen. Nun wurde abgesaugt. Das ätherische Filtrat wurde in eine Kristallisierschale gebracht und bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten gelassen. Dabei schieden sich noch geringe Mengen von Kristallen aus, die abfiltriert und mit den früher erhaltenen vereinigt wurden. In der Hauptsache wurde aber ein dickes Öl erhalten, das nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte.

Es waren also aus dem Nitril durch unvollständiges Verseifen zwei Substanzen erhalten worden: Ein in Äther schwer löslicher, kristallisierter Körper und ein in Äther leicht lösliches Öl. Sowohl das Öl als auch der feste Körper enthielten Stickstoff, wie durch die Lassaigne-Probe nachgewiesen werden konnte.

a) Fester Körper (Amidsäure $C_{10}H_{20} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CONH}_2 \end{matrix}$).

Die erhaltenen Kristalle wurden in Alkohol gelöst. Beim Abdunsten des Alkohols schied sich die Substanz in großen, wohlausgebildeten Kristallen aus, die nach dem Waschen mit Äther und Trocknen im Vakuum den Schmelzpunkt 148.5° zeigten. Ausbeute 1.5 g.

Äquivalentgewichtsbestimmung:

Die Substanz wurde mit 20 cm³ Alkohol versetzt und bei Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit karbonatfreier n/10-Lauge bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Der Faktor der Lauge war durch Titration einer abgewogenen Menge reiner Bernsteinsäure unter denselben Verhältnissen ermittelt worden.

I. 0.2009 g Substanz verbrauchten 8.83 cm³ n/10-Lauge
 II. 0.2229 g " " " 9.98 cm³ n/10-Lauge.

Äquivalentgewicht gef.: I. 227.6; II. 223.3.

Ber. für die Amidsäure $C_{10}H_{20}O_2N$: 229.2." " " Nitrilsäure $C_{12}H_{22}O_2N$: 211.2.

Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurde der Körper rein erhalten: Fp. 149.5°.

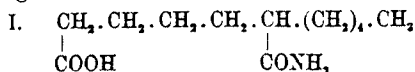
Äquivalentgewichtsbestimmung:

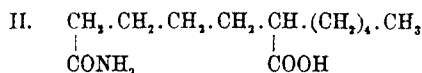
0.4286 g Substanz verbrauchten 18.6 cm³ n/10-Lauge.

Äquivalentgewicht gef.: 230.4.

Ber. für die Amidsäure: 229.2.

Das gut stimmende Äquivalentgewicht, die Entstehung aus dem Nitril $C_{12}H_{20}N_2$ und der Umstand, daß sich der Körper, wie im folgenden gezeigt wird, quantitativ zur entsprechenden Dikarbonsäure verseifen läßt, berechtigen wohl zu dem Schlusse, daß der vorliegende Körper eine Amidsäure $C_{10}H_{20} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CONH}_2 \end{matrix}$ ist, wobei allerdings eine sichere Entscheidung für eine der beiden möglichen Formeln





derzeit noch nicht getroffen werden konnte.

b) Öl (Dikarbonsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$).

Das bei der teilweisen Verseifung des Nitrils erhaltene Öl wurde mit konzentrierter, wässriger Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde mit Salzsäure angesäuert und das abgeschiedene Öl ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde bei 120° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die so erhaltene Substanz war ein schwach gelbliches, fast geruchloses Öl von hoher Viskosität, etwa von der Konsistenz eines hochprozentigen Glycerins (2.5 g). Die Äquivalentgewichtsbestimmung ergab einen zu hohen Wert:

0.6301 g verbrauchten 4.90 cm^3 $n/1$ -Lauge.

Durchschnitts-Äquivalentgewicht gef.: 128.6.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$: 115.1.

Da das Öl nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, wurde versucht, die Säure durch Vakuumdestillation zu reinigen. Es wurde ein geringer Vorlauf bis 200° abgetrennt, die Hauptfraktion ging zwischen 200 und 230° über, Hauptmenge um 229° (9 mm).

Die Äquivalentgewichtsbestimmung ergab für den Vorlauf einen viel zu hohen Wert: 203.

Für die Hauptfraktion wurden differierende Werte gefunden:

I. 0.1950 g Substanz verbrauchten 15.3 cm^3 $n/10$ -Lauge.

II. 0.1231 g " " 9.9 cm^3 $n/10$ - "

III. 0.1655 g " " 13.94 cm^3 $n/10$ - "

Äquivalentgewicht gef. I. 127.5; II. 124.3; III. 118.7.

Offenbar war die Substanz nicht homogen, was bei der großen Zähigkeit der Flüssigkeit nicht verwunderlich erscheint.

Die von 200 — 229° siedende Fraktion wurde nochmals im Vakuum destilliert. Nach einem geringen Vorlauf stieg die Temperatur auf 226° und nun ging bei 9 mm Druck die Säure zwischen 226 und 229° über. Es wurden zwei Fraktionen aufgefangen: I. von 226 — 228° , II. von 228 — 229° .

Die Äquivalentgewichtsbestimmung ergab:

Fraktion I. 0.7442 g verbrauchten 61.45 cm^3 $n/10$ -Lauge

" II. 0.3971 g " 33.55 cm^3 $n/10$ -Lauge.

Äquivalentgewicht gef.: I. 121.1, II. 118.4.

Obwohl die Säure, wie Siedepunkt und Äquivalentgewicht zeigen, nunmehr ziemlich rein war, zeigte sie trotzdem keine Tendenz zu kristallisieren. Es erschien unter diesen Umständen wertvoll, sie durch kristallisierte Derivate zu charakterisieren. Zu diesem Zwecke wurde die Säure nach der von H. Meyer angegebenen Methode⁵ in ihr Amid übergeführt wie folgt:

Die Säure wurde mit zirka der zehnfachen Menge Thionylchlorid unter Rückfluß gekocht, bis die Entwicklung von HCl und SO_2 nachließ. Dann wurde das überschüssige Thionylchlorid bei 120 — 130° abdestilliert. Der Rückstand wurde in konzentriertes Ammoniak eingetragen, worauf

⁵ H. Meyer, Monatsh. Chem. 22, 1901, S. 417, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 110, 1901, S. 417.

sich das Amid in fester Form abschied. Das Reaktionsprodukt wurde nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Beim Erkalten der heiß filtrierten Lösung schied sich das Amid in sehr feinen, zu Drusen vereinigten, weißen Nadeln aus, die abfiltriert, gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Der etwas unscharfe Schmelzpunkt lag bei 174°.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl:

I. 0.1544 g Substanz gaben NH_3 , entsprechend 13.10 cm^3 n/10-Säure
 II. 0.1630 g " " " NH_3 , entsprechend 13.94 cm^3 n/10- "

Gef. I. N 11.88. II. 11.97%.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$: N 12.23%.

Bei nochmaligem Umkristallisieren des Amids stieg der Schmelzpunkt auf 183°. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser wurde das Amid rein erhalten. Schmelzpunkt 186°.

Wie früher gezeigt wurde, waren aus dem Nitril zwei Körper entstanden, nämlich die entsprechende Dikarbonsäure, der nach ihrer Entstehung aus einem 1,5-Oxidodekan die Struktur einer α -Amylpimelinsäure zukommt und eine Amidsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{CONH}_2 \end{matrix}$. Von der letzteren war angenommen worden, daß sie ein Zwischenprodukt bei der Verseifung des Nitrils zur α -Amylpimelinsäure darstelle. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu überprüfen, erschien es nötig, die Amidsäure zu verseifen und die dabei entstehende Säure mit der durch direkte Verseifung des Nitrils entstandenen zu vergleichen.

Verseifung des Halbamids $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{CONH}_2 \end{matrix}$.

Das Halbamid (0.9 g) wurde mit konzentrierter Kalilauge bis zum gänzlichen Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht, was nach etwa 8 Stunden der Fall war. Dann wurde das Reaktionsgemisch, das übrigens vollständig farblos geblieben war, mit Salzsäure angesäuert, das abgeschiedene Öl wurde ausgeäthert und nach dem Abdampfen des Äthers bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die so erhaltene Säure war zunächst ein farbloses, sehr viskoses Öl. Nach längerem Stehen begann die Substanz zu kristallisieren und erstarrte allmählich zu einem kompakten Kristallkuchen. Ausbeute: 0.8928 g.

Äquivalentgewichtsbestimmung:

0.8928 g Substanz verbrauchten 76.6 cm^3 n/10-Lauge.

Äquivalentgewicht gef.: 116.6.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$: 115.1.

Der Schmelzpunkt der Substanz war scharf: 68°.

Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol, wobei die Säure zunächst als Öl ausfiel, bei längerem Stehen aber zu schönen, scharf umgrenzten prismatischen Kristallen erstarrte, erfuhr der Schmelzpunkt keine Änderung. Der Verlauf dieser Reaktion, die quantitativ ein schmelzpunktreines Produkt liefert, ist sicher bemerkenswert.

Die Säure wurde wie früher durch Einwirkung von Thionylchlorid und nachfolgendes Behandeln mit Ammoniak in das Amid übergeführt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser zeigte der Körper den Schmelzpunkt 185°. Der Mischschmelzpunkt mit dem früher beschriebenen Amid, das aus der flüssigen Säure gewonnen war, zeigte keine Depression. Irgendein Unterschied in den Eigenschaften der beiden Körper konnte nicht festgestellt werden.

Aus der Identität der Amide folgt, daß in der flüssigen, durch direkte Verseifung des Nitrils gebildeten Säure im wesentlichen dieselbe Substanz vorliegt, wie in der durch Verseifung der reinen Amidsäure erhaltenen kristallisierten Säure. Da die flüssige Säure ein etwas zu hohes Äquivalentgewicht ergeben hatte, ist die Annahme, daß eine relativ kleine Menge von Verunreinigung das Kristallisieren verhinderte, nicht von der Hand zu weisen.

II. Versuche am Oxidododekan.

1. Überführung von Oxidododekan in das Dibromid.

9.3 g Oxidododekan wurden mit 100 g einer bei 0° gesättigten Bromwasserstoffsäure zirka 8 Stunden lang im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Darauf wurde der aus 2 Schichten bestehende Bombeninhalte in Wasser gegossen. Das Öl wurde abgetrennt und mit Sodalösung säurefrei gewaschen. Die wässrige Schichte wurde mit fester Soda neutralisiert, der Rest des Bromids wurde durch Ausschütteln mit Äther gewonnen und nach dem Waschen mit Sodalösung mit der Hauptmenge vereinigt. Nach dem Trocknen mit Chlorkalzium und Abdestillieren des Äthers wurde die Substanz im Vakuum destilliert. Die Substanz destillierte fast zur Gänze von 169—172°, Hauptmenge bei 171° (9 mm), über als schwach gelbgefärbtes, dünnflüssiges Öl von schwachem Geruch, das bei Zimmertemperatur nicht erstarrte⁶.

Ausbeute: 13.26 g, entsprechend 80% der Theorie.

Halogenbestimmung nach Liebig:

- I. 0.2067 g Substanz gaben 0.2348 g AgBr
 II. 0.2266 g " " 0.2557 g AgBr.
 Gef.: I. 48.34% Br; II. 48.02% Br.
 Ber. für $C_{12}H_{24}Br_2$: 48.73% Br.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

- I. 0.1340 g Substanz, in 13.23 g Benzol gelöst, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.171°.
 II. 0.3301 g Substanz, in 13.23 g Benzol gelöst, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.391°.
 Gef.: I. M 302; II. M 325.4.
 Ber. für $C_{12}H_{24}Br_2$: M 328.

2. Überführung des Dibromids in das Dinitril.

11.2 g 1,5-Dibromdodekan wurden in eine Lösung von 15 g Kaliumcyanid in 20 cm³ Wasser und 40 cm³ Alkohol eingetragen und 12 Stunden lang in lebhaftem Sieden erhalten. Darauf wurde der Alkohol im Wasserdampfstrom abdestilliert. Das ausgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers bei 9 mm Druck destilliert. Nach einem größeren Vorlauf stieg die Temperatur auf 200° und nun ging die Hauptmenge der Substanz zwischen 200 und 210° über. Bei nochmaliger Destillation wurde eine zwischen 198 und 203° siedende Fraktion erhalten.

⁶ Das 1,12-Dibromdodekan siedet (8 mm) bei 177—180° und ist bei gewöhnlicher Temperatur fest (Fp. 36,8°); vgl. Chuit, Helv. chim. Acta 9, 1926, S. 268.

Ausbeute: 4.1 g, entsprechend 55% der Theorie.

Die so erhaltene Substanz, ein farbloses dickes Öl von schwachem Geruch, wurde einer nochmaligen Destillation bei 9 mm Druck unterworfen, wobei das von 203—204° Übergehende getrennt aufgefangen und zur Analyse verwendet wurde.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl:

I. 0.1443 g Substanz gaben NH_3 , entsprechend 12.66 cm^3 n/10-Säure
 II. 0.1826 g " " " NH_3 , " 15.95 cm^3 n/10- "
 Gef.: N I. 12.28; II. 12.23%.
 Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2$: N 12.72%.

3. Verseifung des Dinitrils $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2$.

(α -Heptylpimelinsäure, deren Amid und Halbamid.)

Die Verseifung erfolgte ganz analog der früher geschilderten Verseifung des Nitrils $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2$, nur wurde in diesem Falle länger, zirka 11 Stunden lang mit wässrig alkoholischem Kali erhitzt. Die Ammoniakentwicklung hatte auch nach dieser Zeit noch nicht gänzlich aufgehört.

Nun wurde der Alkohol abgedampft. Das Reaktionsgemisch wurde angesäuert und das sich ausscheidende Öl mit Äther aufgenommen. Im Äther schieden sich Kristalle aus, die unter dem Mikroskop die charakteristischen Wetzsteinformen zeigten, wie sie früher schon unter gleichen Bedingungen bei der Amidsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\left\langle \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right.$ beobachtet worden waren. Die Kristalle wurden abgesaugt, das ätherische Filtrat wurde eindunsten gelassen. Es blieb ein schwach gefärbter Sirup zurück, der keine Tendenz zeigte zu kristallisieren.

Die Reaktion hatte also beim Nitril $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2$ einen ganz analogen Verlauf genommen, wie beim Nitril $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2$.

a) Fester Körper $\left(\text{Amidsäure } \text{C}_{12}\text{H}_{24}\left\langle \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right. \right)$.

Die abgesaugten und mit etwas Äther gewaschenen Kristalle wurden aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. F.P. 149°. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurde die Substanz vom Schmelzpunkt 150.3° erhalten. Die Substanz kristallisiert aus Alkohol in blendendweißen Nadeln, die unter dem Mikroskop völlig denen der Amidsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\left\langle \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right.$ gleichen.

Äquivalentgewichtsbestimmung:

0.3132 g Substanz verbrauchten 12.28 cm^3 n/10-Lauge.

Äquivalentgewicht gef.: 255.1.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\left\langle \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right.$: 257.2.

Stickstoffbestimmung nach Dumas-Pregl:

I. 4.346 mg Substanz gaben 0.221 cm^3 N (22°, 753 mm)

II. 4.053 mg " " 0.207 cm^3 N (23°, 750 mm).

Gef.: N I. 5.83; II. 5.81%.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}$: N 5.44%.

b) Öl (Dikarbonsäure $C_{14}H_{26}O_4$).

Der beim Abdunsten des ätherischen Filtrats erhaltene Rückstand zeigte ein beträchtlich zu hohes Äquivalentgewicht (179), was auf beigemengte Amidsäure zurückgeführt wurde. Daher wurde das Öl mit konzentrierter Kalilauge bis zum Verschwinden der Ammoniakentwicklung gekocht⁷. Dann wurde mit Salzsäure angesäuert, ausgeäthert, der Äther verdampft und der ölige Rückstand bei 103° getrocknet.

Da das so erhaltene Öl keine Tendenz zeigte zu kristallisieren, wurde die Säure wie in den früheren Fällen durch Einwirkung von Thionylchlorid und nachfolgender Behandlung mit Ammoniak in das Amid übergeführt. Durch Umkristallisieren aus viel Wasser wurde das Amid in weißen, sehr feinen Nadeln erhalten. Der sehr unscharfe Schmelzpunkt lag um 158°.

Die Substanz wurde mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser gekocht und heiß filtriert (Fraktion I).

Der Filtrückstand wurde wieder mit Wasser gekocht und so eine zweite Fraktion gewonnen.

Fraktion I lieferte beim Abkühlen Kristalle, deren unscharfer Schmelzpunkt bei 165° lag.

Fraktion II gab Kristalle, deren Schmelzpunkt sehr scharf war: F. P. 186° (Beginn des Sinterns 185°).

Während die aus Fraktion II erhaltene Substanz durchaus den Eindruck eines reinen, einheitlichen Körpers machte, war von dem aus Fraktion I erhaltenen Produkt anzunehmen, daß es in Anbetracht des viel niedrigeren und unscharfen Schmelzpunktes merklich verunreinigt sein sollte. Im Verhältnis zur Differenz der Schmelzpunkte erscheint allerdings die Differenz der Analysenwerte reichlich gering.

Stickstoffbestimmung nach Dumas - Pregl:

Fraktion I:

- I. 3·824 mg Substanz gaben 0·370 cm³ (23°, 752 mm) N.
 II. 4·305 mg „ „ 0·417 cm³ (24°, 752 mm) N.

Gef.: N I. 11·04: II. 11·02%.

Fraktion II:

- 3·418 mg Substanz gaben 0·336 cm³ N (23°, 747 mm).

Gef.: N 11·14%.

Ber. für $C_{14}H_{26}O_2N_2$: N 10·93%.

Der Zusammenhang zwischen der Säure $C_{14}H_{26}O_4$ und dem Halbamid $C_{12}H_{21}$ $\left\langle \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right.$ wurde dadurch hergestellt, daß die Säure über ihr Amid in das Halbamid übergeführt und die Identität mit dem früher erhaltenen Halbamid nachgewiesen wurde.

Verseifung des Amids zum Halbamid.

Das Amid (u. zw. wurde das aus Fraktion I erhaltene vom F. P. 165° angewendet) wurde mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd in 50%igem Alkohol 1½ Stunden lang gekocht, wobei Ammoniak schon zu Beginn des Kochens reichlich auftrat. Dann wurde der Alkohol abgedampft, die klare Lösung wurde angesäuert, wobei ein Öl ausfiel, das mit Äther auf-

⁷ Das Kochen mit Lauge wurde in einem offenen Rundkolben durchgeführt. Dabei wurde durch sehr heftiges Stoßen ein Teil des Kolbeninhaltes herausgeschleudert, so daß die Ausbeute an Säure nicht festgelegt werden konnte.

genommen wurde. Im Äther schied sich eine kristallisierte Substanz ab, die auf Zusatz einer reichlichen Äthermenge in Lösung ging, sich aber beim teilweisen Abdunsten des Äthers wieder ausschied. Die Kristalle wurden abgesaugt und aus wässrigem Alkohol umkristallisiert. Der sehr unscharfe Schmelzpunkt der Substanz lag bei 115° (Sintern schon bei 102°), gegenüber dem Schmelzpunkt der reinen Amidsäure: 150·3°. Trotzdem stimmte das gefundene Äquivalentgewicht in bemerkenswerter Weise mit dem berechneten überein:

0·0837 g Substanz verbrauchten 3·24 cm³ n/10-Lauge.

Äquivalentgewicht gef.: 258·3.

Ber. für die Amidsäure $C_{12}H_{24} \begin{matrix} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{CONH}_2 \end{matrix}$: 257·2.

Da die Amidsäure aus einem Amid entstanden ist, das bei richtigen Analysenwerten einen unscharfen, viel zu tiefen Schmelzpunkt hatte, liegt es nahe, an ein Gemisch von Isomeren zu denken. Eine sichere Bestätigung oder Widerlegung dieser Annahme war wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen nicht durchführbar. Jedenfalls erscheint es noch verfrüht, aus dieser einen, noch dazu mit einigen Unsicherheiten behafteten Beobachtung weitgehende Schlüsse auf die Einheitlichkeit der untersuchten Oxyde abzuleiten.

Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in Äther gelöst. Durch teilweises Abdunsten wurden Kristalle erhalten, die unter dem Mikroskop die charakteristischen Wetzsteinformen erkennen ließen. F. P. 148·5° (scharf).

Der Mischschmelzpunkt mit der früher beschriebenen Amidsäure $C_{12}H_{24} \begin{matrix} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{CONH}_2 \end{matrix}$ zeigte keine Depression. Die Ausbeute war gering.

In der Hauptsache wurde bei der Verseifung des Amids ein Öl erhalten, welches zur Entfernung beigemischter Amidsäure mit Kalilauge bis zum Verschwinden der Ammoniakentwicklung gekocht wurde. Dann wurde angesäuert, ausgeäthert, der Äther verdampft und der Rückstand getrocknet. Von dem so erhaltenen Öl wurde das Äquivalentgewicht bestimmt:

0·1194 g verbrauchten 8·85 cm³ n/10-Lauge.

Äquivalentgewicht gef.: 134·9.

Ber. für $C_{12}H_{24} \begin{matrix} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{CONH}_2 \end{matrix}$: 129·1.

Offenbar liegt die nicht ganz reine Dikarbonsäure vor. Die beim Titrieren erhaltene Lösung war trüb, was auf eine Verunreinigung durch Neutralprodukte hinweisen würde. Die Darstellung der reinen kristallisierten Säure gelang durch Verseifung des reinen Halbamids $C_{12}H_{24} \begin{matrix} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{CONH}_2 \end{matrix}$. Durch Impfen mit dieser konnte auch das oben beschriebene Öl zum Kristallisieren gebracht werden.

Verseifung des Halbamids $C_{12}H_{24} \begin{matrix} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{CONH}_2 \end{matrix}$.

Darstellung der Dikarbonsäure $C_{14}H_{26}O_4$ (α -Heptylpimelinsäure).

Das Halbamid wurde mit einem großen Überschuß einer konzentrierten wässrigen Kalilauge bis zum vollständigen Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht. Dann wurde mit Salzsäure angesäuert, das

ausgeschiedene Öl wurde ausgeäthert und nach dem Filtrieren und Abdampfen des Äthers im Vakuum getrocknet. Nach einiger Zeit erstarrte das Öl zu einem harten Kristallkuchen. F.P. 74·5.

Durch Lösen in verdünntem Alkohol und teilweises Eindunsten bei Zimmertemperatur wurde die Säure in Form von prismatischen Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt änderte sich dadurch kaum. Die umkristallisierte Säure zeigte den Schmelzpunkt 75° nach dem Trocknen im Vakuum.

Äquivalentgewichtsbestimmung:

0·2034 g Substanz verbrauchten 15·71 cm³ n/10-Lauge.

Äquivalentgewicht gef.: 129·5.

Ber. für C₁₂H₂₄ $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{COOH} \end{matrix}$: 129·1.
