

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

(Eingegangen am 11. December.)

Es erschien von Interesse, einige von den zahlreichen Verbindungsotypen, welche in der Ameisensäurerreihe genau bekannt sind, auch für die hochmolekularen Glieder der Oelsäurerreihe 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, $C_{10}H_{19}\cdot CO\cdot Cl$.

Dieses Säurechlorid lässt sich mit nahezu quantitativer Ausbeute isolieren, 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.

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

Gef. » 65.23, » 9.54, » 17.43.

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

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 Vacuumexsiccatore 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 Erwärmung und Feuchtigkeitsausschluss. Das Beuzol 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 auskristallisirendes 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 α -Undecylensäure zurück.

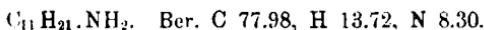
0.1740 g Sbst.: 0.5095 g CO₂, 0.1800 g H₂O. — 0.1510 g Sbst.: 0.01276 g N.

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 langsam 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 Äther auf, um es nach dem Trocknen des ätherischen Auszugs über Kali- und Baryt-Hydrat unter verminderter 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°.

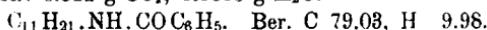
0.1580 g Sbst.: 0.453 g CO₂, 0.190 g H₂O. — 0.179 g Sbst.: 12.75 ccm N (19°, 759 mm).



Gef. » 78.19, » 13.48, » 8.18.

Monobenzoylundecenylamin, C₁₁H₂₁.NH.CO C₆H₅, kry-stallisiert 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.

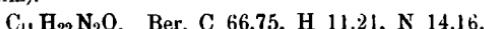


Gef. » 79.11, » 10.15.

An Phenylsenföl lagert sich Undecenylamin in alkoholischer Lösung leicht an unter Bildung eines **Phenylundecenylthioharnstoffs**, 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 umkristallisierte Amidoxyd 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).

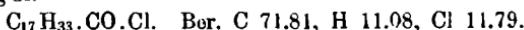


Gef. » 66.50, » 11.37, » 14.44.

Elaïdinsäurechlorid, C₁₇H₃₃.CO.Cl.

Dieses Chlorid entsteht leicht aus äquivalenten Mengen Elaïdin-säure 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.

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



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°. Erwärmte 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 destilliert man nicht ohne Weiteres, sondern nimmt es in Aether auf, wascht 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 Eläidinsäure.

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. AgNO₃).

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 Undecylensäurenitril 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 des Amins 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 Platin doppelsalz, (C₁₈H₃₅.NH₂.HCl)₂PtCl₄, bildet gelbe, aus Weingeist umkristallisirbare 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, krystallisiert 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 Vacuumexsiccatore wieder etwas Bromwasserstoff, seine Analyse zeigte aber doch hinlänglich, dass die Doppelbindung im Elaïdinamin durch den nascrenden 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 Schwefelwasserstoffentwickelung erwärmt, zu Dielaïdinthioharnstoff, ($C_{18}H_{35} \cdot NH_2CS$), 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 $BaSO_4$.

$(C_{18}H_{35} \cdot NH_2CS)$. 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, $C_{18}H_{35} \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, in weissen, bei 65° schmelzenden Blättchen.

0.4090 g Sbst.: 0.0280 g $BaSO_4$.

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

Das Oelsäurechlorid, $C_{17}H_{33} \cdot CO \cdot Cl$, 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, $C_{17}H_{33} \cdot CO \cdot NH_2$, 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, $C_{21}H_{41} \cdot CO \cdot Cl$, muss durch Ausfrieren lassen aus der vom Phosphoroxychlorid befreiten Reactionsmasse 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, $C_{21}H_{41} \cdot CN$, das man vor der weiteren Reinigung dem Reactionsgemisch 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 $\frac{1}{10}\text{-}n\text{-}AgNO_3$).

$C_{21}H_{41} \cdot CN$. 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, $C_{22}H_{43} \cdot NH_2$, 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.

$C_{22}H_{43} \cdot NH_2 \cdot HCl$. 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 Baryhydrat unter 11 mm Druck bei 250°; der Schmelzpunkt der farb- und nahezu geruch-losen Krystallmasse liegt bei 45—46°. 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, pulvige Salzmasse über.

0.1890 g Sbst.: 0.5685 g CO₂, 0.2325 g H₂O. — 0.2995 g Sbst.: 11.75 ccm N (21°, 761 mm).

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

Gef. » 82.03, » 13.79, » 4.47.

Das Platin-doppelsalz des Brassidinamins, ($C_{22}H_{43} \cdot NH_2 \cdot HCl$)₂PtCl₄, lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren. Es enthält 18.58 pCt. Platin, während die Theorie 18.63 pCt. verlangt.

Benzoylbrassidinamin, $C_{22}H_{43} \cdot NH \cdot COC_6H_5$,

entsteht leicht durch Erwärmen des freien Amins mit Benzoylchlorid auf 160° und bildet, aus Alkohol krystallisiert, silberglänzende Blättchen, die bei 74—75° schmelzen. Es nimmt unter Bildung eines zersetlichen Additionsproduktes 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°; dieses geht bei Wasserentziehung leicht unter Umlagerung in das oben beschriebene Nitril der Brassidinsäure über.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.