

Die vorstehende Tabelle giebt eine Uebersicht über die bisher in Untersuchung gezogenen Substanzen.

Die constante Grösse

$$K = \frac{3000 \cdot s}{760 + 28},$$

in welcher s das Gewicht von 1 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm in Grammen ausgedrückt bedeutet.

$$\log K = 0.24821 - 4.$$

Die Fehlergrenzen betragen bei in Eisessig löslichen Substanzen kaum mehr als 0.5 pCt. von P. Nur bei in Eisessig unlöslichen Substanzen geht die Reaction schliesslich sehr langsam vor sich, weshalb ein Fehler bis 2 pCt. beobachtet wurde.

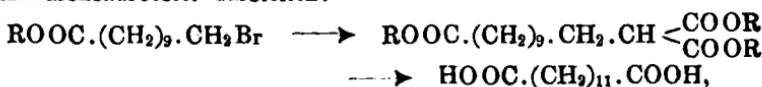
Wahrscheinlich lässt er sich durch Anwendung eines beträchtlichen Ueberschusses an Phenylhydrazin verkleinern.

Schliesslich erfülle ich eine angenehme Pflicht, indem ich Hrn. cand. chem. Gustav Teichner an dieser Stelle für die so schätzbare Unterstützung, die er mir bei der Durchführung dieser Arbeit widmete, meinen wärmsten Dank ausspreche.

142. Gust. Komppa: Ueber die Undekamethylenedicarbonsäure und die Elektrosynthese der Dekamethylenedicarbonsäure.

(Eingegangen am 26. März 1901.)

Vor ungefähr zwei Jahren wollte ich¹⁾ die Brasseylsäure — die als normale Undekamethylenedicarbonsäure betrachtet wurde — synthetisch aus dem Bromundecylensäureester Noerdlinger's²⁾ und Natriummalonsäureester darstellen:



da sie aus Erucasäure in reinem Zustande nur unter grossen Verlusten durch Destillation und Krystallisiren des Methylesters zu erhalten war. Ich erhielt dabei auch eine zweibasische Säure, von der erwarteten empirischen Zusammensetzung; sie war aber mit der Brasseylsäure nicht identisch, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

	Brasseylsäure	Die neue Säure.
Schmp. der Säure	114°	82°
» des Methylesters	85°	flüssig
Sdp. * *	326—328°	319—321°
Schmp. * Amids	117°	156°.

¹⁾ Festschrift d. Polyt. Institut. Helsingfors, April 1899. — Chem. Centralblatt 1899, II, 1016. ²⁾ Diese Berichte 23, 2358 [1890].

Ich betrachtete nun — auf Grund dieser Synthese — die neue, bei 82° schmelzende Säure als normale Undekamethylendicarbonsäure, um so mehr, als ich noch besonders bewiesen hatte, dass der Noerdlinger'sche Ester ein ψ -Bromsäureester und nicht etwa die isomere Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOR}$ ist.

Diese Beweisführung wurde durch den Nachweis erreicht, dass man aus normaler Pimelinsäure durch Elektrosynthese dieselbe — und also sicher normale — Dekamethylendicarbonsäure erhält, welche Noerdlinger (l. c) aus Bromundecylsäureester durch Kaliumcyanid bekommen hatte.

Diese Arbeit habe ich in allgemeiner zugänglichen Zeitschriften deshalb noch nicht publicirt, da ich sie in verschiedener Hinsicht noch vervollständigen und weiterführen wollte.

In einer interessanten Abhandlung über die »Umwandlung der Undecylensäure in ψ -Undecylensäure und in Brassylsäure« theilen nun F. Krafft und R. Seldis¹⁾ mit, dass sie durch die Einwirkung des Bromundecylsäureesters von Noerdlinger auf Natriummalonsäureester, die mit der Brassylsäure identische, bei $113-114^{\circ}$ schmelzende Undekamethylendicarbonsäure erhalten haben. Aus dieser Abhandlung könnte man die Ansicht gewinnen, meine Substanzen wären ganz unreine, oder meine Angaben überhaupt nicht zuverlässig²⁾. Dass dieser Widerspruch nun keineswegs auf diese Weise zu erklären ist, geht aus dem nachfolgenden experimentellen Theil mit voller Sicherheit hervor. Was aber die wirkliche Ursache der Verschiedenheit der Resultate der Arbeiten der HHrn. Krafft und Seldis und mir ist, und welche Constitution meine Dicarbonsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4$, tatsächlich besitzt, kann ich noch nicht angeben. Vielleicht ist der von mir zur Synthese angewandte Bromundecylsäureester nicht identisch mit dem von Krafft und Seldis angewandten, obgleich er auf gleiche Weise dargestellt war und denselben Siedepunkt (mindestens zum allergrößten Theil) besass. Es kann auch sein, dass das Bromatom beim Stehen seinen Platz gewechselt hat, was ja auch nicht ohne alle Analogie wäre³⁾. Diese Vermuthung will ich hier nur mit aller Reserve aussprechen, die wirkliche Erklärung wird hoffentlich durch weitere experimentelle Arbeiten erbracht werden.

Ich will hier nur noch hervorheben, dass meine Säure vom Schmp. 82° nicht nur einmal, sondern erst drei verschiedene Male, von einem meiner Mitarbeiter, Hrn. Chemiker E. Sarlin und

¹⁾ Diese Berichte 33, 3571 [1900].

²⁾ In dem Referat des chem. Centralblatts (1901, I, 200) heisst es z. B. »Diesen Widerspruch klären Vff. dadurch auf, dass sie die Angaben Komppa's als unrichtig erweisen«.

³⁾ Vergl. z. B. Hantzsch, diese Berichte 27, 356, 8168.

dann ein Jahr später noch einmal von Hrn. Chemiker V. Viljanen erhalten worden ist, und dass die Verflüssigungspunkte bei weiterem Krystallisiren nicht mehr stiegen. Wie auch die zahlreichen, gut stimmenden Analysen zeigen, müssen die Substanzen rein im gewöhnlichen Sinne sein. Dann habe ich noch selbst aus dem analysenreinen Ester durch Verseifen die Säure regenerirt und wieder den Schmp. 81—82° gefunden. Auch nach der Destillation im Vacuum stieg derselbe nicht mehr.

Dass der Schmp. 82° für eine normale Undekamethylendicarbonsäure mit den bekannten Regelmässigkeiten für die Schmelzpunkte der normalen Alkylen dicarbonsäuren nicht harmonirt, habe ich schon selbst beobachtet und darauf in meiner ersten Publication (I. c. pag. 11) ausdrücklich aufmerksam gemacht, obgleich die HHrn. Krafft und Seldis diesen Umstand so behandeln, als wäre derselbe mir unbekannt gewesen.

Experimenteller Theil.

Die erforderliche Undecylensäure wurde zum grössten Theil von uns selbst nach der Methode von Krafft dargestellt, zum Theil auch von Kahlbaum-Berlin bezogen.

Bei der Darstellung des Methylesters der Undecylensäure nach verschiedenen Methoden zeigte es sich, dass die Esterificirung am glattesten und bequemsten nach der E. Fischer'schen Methode durch Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure (10-proc.) zu erhalten ist. Sdp. 124° unter 10 mm Druck. Der so gewonnene Undecylen-säureester wurde dann mit Bromwasserstoff gesättigt, in geschlossenen Flaschen bei gew. Temperatur stehen gelassen und die Operation noch ein oder zwei Mal wiederholt. Die Lösung wurde dann mit etwas Methylalkohol versetzt und gekocht, damit die freigewordene Säure wieder esterificirt würde. Nach dem Behandeln mit Eiswasser, Waschen mit Sodalösung und Trocknen mit Chlorcalcium wurde der Ester im Vacuum rectificirt. Der ganz reine, auf diese Weise erhaltene Bromundecylsäuremethyleneester siedete unter 10 mm Druck bei 165°. Noerdlinger gibt unter diesem Druck den Sdp. 165.5° an.

Einwirkung von Bromundecylsäureester auf Natrium-malonsäureester.

3.4 g Natrium wurden in der 12-fachen Menge absoluten Alkohols gelöst, die erkalte Lösung mit 24 g Malonsäureester versetzt und tüchtig umgeschüttelt. Zu dieser Mischung wurden dann 41 g Bromundecylsäureester allmählich unter Umschütteln hinzugegeben. Die Reaction fängt bald an, unter Ausscheidung von Bromnatrium. Man lässt die Mischung erst ca. 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur

stehen und erhitzt dann im Wasserbade bis zur neutralen Reaction. Danach wird auf gewöhnliche Weise der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Als Hauptproduct erhielten wir dabei den bei 223—224° unter einem Druck von 10 mm siedenden Tricarbonsäureester, welcher also mit den Estern von Krafft und Seldis (Sdp. 233—234° unter 10 mm Druck) nicht identisch sein kann.

Der Ester wurde auf dem Wasserbade mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol abgedampft, aus der Kaliumsalzlösung die Tricarbonsäure mit verdünnter Schwefelsäure freigemacht und mit Aether extrahirt. Die erhaltene Tricarbonsäure habe ich nicht weiter untersucht, nicht einmal gereinigt, sondern direct im rohen Zustande weiter zur Dicarbonsäure verarbeitet.

Das habe ich nun auch ganz deutlich in meiner ersten Publication (l. c. pag. 10) angegeben, wo ich sagte: »Die so gewonnene, rohe, ölförmige Tricarbonsäure wurde, ohne weitere Reinigung, in einem weiten Probirrohr im Oelbade erhitzt.« Es ist mir daher ganz unverständlich, dass die HHrn. Krafft und Seldis, da sie erst angegeben haben, dass ihre Undekantricarbonsäure nach gewissen Reinigungen (Ausbreiten des bei Zimmertemperatur in dickeren Schichten ziemlich hartnäckig Aether zurückhaltenden Oels in ganz flachen Schichten) erstarrte und sogar pulverisirbar wurde, bald darauf hinzufügen: »Dieselbe ist also keineswegs ein Oel, wie Komppa angiebt.« Ob meine Tricarbonsäure nun fest oder ölförmig ist, habe ich garnicht angeben können, da ich überhaupt nicht versucht habe, sie zu reinigen, was ja auch für den Hauptzweck meiner Arbeit keine Bedeutung hatte. Es ist aber zwecklos, die Eigenschaften bei zwei Substanzen, von welchen man sicher weiss, dass die eine viel unreiner ist als die andere, mit einander zu vergleichen.

Uebrigens können unsere Tricarbonsäuren unmöglich identisch sein, und auch deshalb ist es nicht angängig, sie — auf diese Weise — mit einander zu vergleichen.

Beim Erhitzen spaltet meine Tricarbonsäure (bei ca. 125°) Kohlendioxyd ab und geht in die entsprechende Dicarbonsäure über, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Zur weiteren Reinigung wurde sie in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit etwas Thierkohle gekocht und abfiltrirt. Beim Zufügen von verdünnter Salzsäure fällt die neue Säure gewöhnlich ganz fest und weiss aus; andernfalls muss man sie fractionirt ausfällen. Sie wird auf Thonplatten gestrichen und aus kochendem Benzol umkrystallisiert. Für die synthetischen Zwecke ist sie dann rein genug. Die Ausbeute, von oben angegebenen Mengen ausgehend, betrug ca. 11 g. Für die

Analyse und die physikalischen Bestimmungen wurde sie aber noch einige Male aus kochendem, sehr verdünntem Alkohol umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt nicht mehr stieg.

Die so erhaltene reine Dicarbonsäure, $C_{13}H_{24}O_4$, bildet kleine, ganz farblose, flache Nadeln, die bei $81-82^\circ$ schmelzen. Im Vacuum destillirt sie unzersetzt unter einem Druck von 10 mm bei 238° (uncorr.). Die Brassylsäure siedet nach Krafft und Seldis bei 265° unter 25 mm. Die überdestillirte, ganz weisse und krystallinische Säure schmolz bei $79-81^\circ$ und nach dem Umkristallisiren aus sehr verdünntem Alkohol wieder bei $81-82^\circ$.

Hierdurch ist wohl mit Sicherheit bewiesen, dass meine Dicarbonsäure rein war.

0.1801 g Sbst.: 0.3048 g CO_2 , 0.1155 g H_2O . — 0.1236 g Sbst.: 0.1086 g H_2O .

$C_{13}H_{24}O_4$. Ber. C 63.93, H 9.84.

Gef. » 63.89, * 9.86, 9.76.

Dass die Säure eine zweibasische ist, zeigte eine Titrirung: 0.2883 g Säure verbrauchten in wässrig-alkoholischer Lösung 23.35 ccm $\frac{1}{10}\text{-}n$.-Natronlauge. Ber. 23.62 ccm.

Dieses Resultat bestätigte die Analyse des auf gewöhnliche Weise erhaltenen Silbersalzes:

0.1037 g Sbst.: 0.0489 g Ag.

$C_{13}H_{22}O_4Ag$. Ber. Ag 47.16. Gef. Ag 47.16.

Die Löslichkeit der Säure in kaltem Wasser, durch Titration bestimmt, ist sehr gering: 1 Theil Säure löst sich in 9660 Theilen Wasser. In Alkohol, Aether, Aceton und Benzol ist sie viel leichter löslich.

Das Baryumsalz wurde durch Digeriren der Säure in wässriger Lösung mit kohlensaurem Baryum bei gewöhnlicher Temperatur und Eindunsten des Filtrats dargestellt. Weisses, krystallinisches Pulver.

0.8270 g Sbst. (bei 150° getrocknet): 0.2001 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{22}O_4Ba$. Ber. Ba 36.15. Gef. Ba 36.07.

Diamid, $C_{11}H_{22}(CO.NH_2)_2$. Einige Decigramm der trocknen Säure (1 Mol.) wurden mit berechneter Menge (2 Mol.) Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Salzsäure-Entwickelung aufgehört hatte. Das erhaltene Gemisch wurde dann einer mit Eis abgekühlten, concentrirten Ammoniaklösung allmählich zugefügt. Das gebildete Amid fiel in weissen Flocken aus. Nach einigem Stehen wurde es abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Es bildet aus Alkohol ein weisses krystallinisches Pulver, aus Wasser dagegen lange, haarfeine Nadeln, die bei $155-156^\circ$ schmelzen¹⁾.

¹⁾ In meiner ersten Publication steht in Folge eines Schreibfehlers 150.5° , statt 155° .

0.0623 g Sbst.: 6.33 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{13}H_{26}N_2O_2$. Ber. N 11.57. Gef. N 11.61.

Der Dimethylester, $C_{11}H_{22}(CO.OCH_3)_2$, wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure dargestellt und auf gewöhnliche Weise isolirt.

Der reine, im Vacuum fractionirte Ester siedet bei 184° unter 11 mm und bei 319—321° unter atmosphärischem Druck. Er bildet eine farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit, die in einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis nicht erstarrt¹⁾ und das spec. Gew. $D_{20}^{20} = 0.9697$ besitzt.

0.1188 g Sbst.: 0.2883 g CO_2 , 0.1055 g H_2O .

$C_{15}H_{38}O_4$. Ber. C 66.17, H 10.29.

Gef. » 66.17, » 9.87.

Als der reine Ester mit alkoholischem Kali verseift wurde, erhielt ich die ursprüngliche Säure vom unveränderten Schmp. 82° zurück.

Die Elektrosynthese der Dekamethylendicarbonsäure.

Durch Elektrolyse des Estersalzes der *n*-Pimelinsäure, $HOOC.[CH_2]_5.COOH$, sollte man nach Crum-Brown und Walker²⁾ zu der sicher normalen Dekamethylendicarbonsäure, $C_{12}H_{22}O_4$, gelangen. Wie die folgenden Versuche zeigen, ist dieses nun auch der Fall.

Die reine Pimelinsäure (9 g) wurde durch 6-stündiges Kochen mit Alkohol (40 g) und concentrirter Schwefelsäure (4 g) esterificirt. Der erhaltene Diäthylester (9 g) wurde behufs Ueberführung in das entsprechende estersaure Kalium mit der berechneten Menge alkoholischen Kaliumhydrats (1 Mol.) versetzt und damit etwa 6 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Darauf wurde die Lösung, unter Einleiten von Kohlendioxyd, auf dem Wasserbade eingedampft. Der weisse, halbfeste Rückstand wurde in Wasser gelöst, die Lösung durch Extraction mit Aether vom unveränderten normalen Ester befreit und wieder auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft.

Für die Elektrolyse wurde dieser letztgenannte Rückstand (6.5 g), aus dem Estersalz und ein wenig Kaliumcarbonat bestehend, in 4.5 ccm Wasser gelöst und die Lösung in einen Platintiegel gegossen,

¹⁾ Der Brassylsäure-Dimethylester erstarrt aber schon bei Zimmer-temperatur auch in ziemlich unreinem Zustande (Sdp. zwischen 195—215° unter 10 mm), wie ich bei der Darstellung grösserer Mengen Brassylsäure aus der Erucäsäure beobachtet habe. Meine Säure kann also auch deshalb unmöglich unreine Brassylsäure sein.

²⁾ Ann. d. Chem. 261, 121 [1891].

der bis zur Hälfte davon erfüllt wurde. Als Anode fungirte ein spiralförmiger Platindraht, der Tiegel selbst war die Kathode. Die Stromstärke aus einer Accumulator-Batterie betrug während der Elektrolyse in den ersten 30 Minuten 2 Amp., danach während weiterer 15 Minuten 3 Amp. Obgleich der Tiegel mit Schneewasser abgekühlt wurde, war die Gasentwicklung doch sehr stark. Die entweichenden Gase hatten einen starken, an Melonen erinnernden Geruch.

Nach der Elektrolyse schwamm auf der Oberfläche des Elektrolyten eine gelbliche Oelschicht, die mit Aether extrahirt wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieben etwa 2 g von dem neuen Ester zurück, der in einer Kältemischung nicht erstarrte. Er wurde direct durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol abgedampft und das zurückgebliebene Salz in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und daraus die erhaltene Säure mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt.

Durch Umkristallisiren aus sehr viel kochendem Wasser erhielt man daraus feine, flache Nadeln, die, auf dem Filter getrocknet, ganz dasselbe Aussehen von «silberglänzenden Schuppen» besaßen, wie Noerdlinger¹⁾ es für seine Dekamethylendicarbonsäure angiebt. Der Schmelzpunkt der ganz reinen Säure lag bei 125.5 – 127°. Noerdlinger giebt für seine Säure den Schmp. 124.5 – 125.5° an.

Die ausgeführte Titrirung zeigte, dass eine zweibasische Säure von der erwarteten empirischen Zusammensetzung vorlag:

0.0423 g Säure (in wässrig-alkoholischer Lösung) verbrauchten 3.70 ccm $\frac{1}{10}\text{-n.}$ -Kalilauge; berechnet 3.68 ccm.

Zur weiteren Controlle wurde das Silbersalz dargestellt und analysirt:

0.0456 g Sbst.: 0.0223 g Ag.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Ag}_2$. Ber. Ag 48.65. Gef. Ag 48.90.

Auch die Löslichkeit meiner elektrolytischen Säure und der Noerdlinger'schen Säure stimmen ziemlich gut überein:

100 ccm bei 23° gesättigte Lösung brauchen 0.52 ccm $\frac{1}{10}\text{-n.}$ -KOH.

100 » » 100° » » 9.2 » »

100 Theile Wasser von 23° lösen also 0.0059 Theile Säure.

100 » » » 100° » » 0.105 » »

Noerdlinger giebt an, dass die entsprechenden Zahlen bei seiner Säure: 0.005 (bei 23°) und 0.113 (bei 100°) sind.

Aus dem Gesagten geht mit voller Sicherheit hervor, dass die Dicarbonsäure und die Substanzen überhaupt, welche ich durch die

¹⁾ Diese Berichte 23, 2358 [1890].

besprochene Synthese erhalten habe, von den Verbindungen, welche Krafft und Seldis bei derselben Synthese bekommen haben, ganz verschiedene Körper sind und mit diesen nicht verglichen werden können. Und Jedermann muss wohl gestehen, dass ich in Anbetracht der einfachen Synthese, durch welche die Säure erhalten wurde, und auf Grund der weiteren, oben angeführten, gewissenhaften Bestimmungen und Beweisführungen berechtigt war, meine Dicarbon-säure als normale Undekamethylendicarbonsäure zu betrachten, und daraus weitere Schlüsse auf die Constitution der Erucasäure und Brassidinsäure zu ziehen — bis neue Thatsachen vorgebracht werden, welche diese Betrachtung nicht mehr gestatten. Es ist wohl auch nicht das erste Mal, dass man in der organischen Chemie durch zwei äusserlich ganz ähnliche Synthesen zu verschiedenen Resultaten gekommen ist, ohne dass man behaupten kann, dass die Angaben des Einen oder des Anderen unrichtig sind. Durch solche »Collisionen« hat man sogar oft recht schöne Thatsachen gefunden.

Helsingfors (Finland), Laboratorium des Polytechnicums.

141. Bruno Schilling: Zur Kenntniss der Griess'schen γ -Diamidobenzoësäure und der Verbindungen derselben mit Zuckerarten¹⁾.

Aus dem gährungsschemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 2. April 1901.)

Während das Phenylhydrazin Emil Fischer's bekanntlich ein vorzügliches Mittel abgiebt zur Erkennung gewisser Zuckerarten, insbesondere der Monosaccharide, so gewährt es doch bei anderen Zuckerarten nicht die gewünschte Sicherheit. Letztere wird namentlich vermisst, wenn es sich darum handelt, Maltose und Isomaltose unter den hydrolytischen Spaltungsproducten der Stärke nachzuweisen. Emil Fischer²⁾ theilt selbst mit, synthetisches Isomaltosazon, mit der halben Menge Maltosazon umkristallisiert, verändere die Eigenschaften des Letzteren so stark, dass es nicht mehr wiedererkannt wird. Diese Thatsache hat denn auch dazu geführt, dass die Existenz der von C. J. Lintner und G. Düll unter den hydrolytischen Spaltungsproducten der Stärke nachgewiesenen Isomaltose in Zweifel gezogen wurde. Wenn nun auch noch andere als auf das Osazon sich erstreckende Beobachtungen für die Existenz der hydrolytischen

¹⁾ Inaugural-Dissertation, München 1899.

²⁾ Diese Berichte 28, 3024 [1895].