

5 g (96.4% d.Th.). Zur Reinigung kann man aus absol. Alkohol mit Äther fällen, wobei sich der zunächst milchig trübe Niederschlag beim Stehen in Eis in kurze, weiße Nadelchen vom Schmp. 111–113° (nach Erweichen ab etwa 90°) verwandelt.

$C_6H_{11}O_3N \cdot HCl$ (181.6) Ber. C 39.65 H 6.66 N 7.72 Gef. C 39.61 H 6.76 N 7.87

Das ϵ -Amino- γ -keto-capronsäure-semicarbazon bildet sich, wenn die konz. wäbr. Lösung des Hydrochlorids der Aminosäure VI mit Semicarbazid und Natriumacetat auf dem Wasserbad 5 Stdn. erhitzt wird. Nach Zugabe von Methanol und Abkühlen fällt es als weißer Niederschlag aus, der aus Wasser umkristallisiert ein feinkristallines Pulver vom Schmp. 247° bildet.

$C_7H_{14}O_3N_4$ (202.2) Ber. N 27.73 Gef. N 27.50

ϵ -[α -Naphthyl-ureido]- γ -keto-capronsäure: Das Hydrochlorid der Aminosäure VI wird in wenig Wasser gelöst, 2 *n* NaOH bis zur schwach alkalischen Reaktion zugegeben und mit einem Überschuß von α -Naphthyl-isocyanat 5 Min. kräftig geschüttelt. Nach $\frac{3}{4}$ Stdn. wird vom unlöslichen Dinaphthylharnstoff abfiltriert und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die Naphthylureidosäure abscheidet. Nach dem Umlösen aus Wasser liegt ein feines Kristallpulver vom Schmp. 148.5–149° vor.

$C_{17}H_{18}O_3N_2$ (298.3) Ber. N 9.39 Gef. N 9.22

γ -Caprolacton (VII): 10 g ϵ -Nitro- γ -keto-capronsäure (II) wurden in 250 ccm Wasser mit aus 10 g Legierung frisch dargestelltem Raney-Nickel unter 100 atü Wasserstoff 6 Stdn. bei 225–240° in einem Schüttelautoklaven hydriert. Nach dem Erkalten und Abfiltrieren vom Katalysator wurde das Filtrat zur Entfernung gebildeter Nickelsalze in der Siedehitze mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die nach Abtrennung der Sulfide wasserklare Lösung wurde i.Vak. eingedampft und der Rückstand aus einem Luftbad, das bis auf 220° geheizt wurde, i.Vak. destilliert, wobei unter erheblicher Zersetzung neben Wasser eine gelbliche Flüssigkeit überging, die bei erneuter Destillation bei 121–124°/40 Torr siedete und sich als γ -Caprolacton VII erwies; Ausb. 2.2 g (33.7% d.Th.).

$C_6H_{10}O_2$ (114.1) Ber. C 63.11 H 8.84 Gef. C 62.65 H 9.38

Die Oxydation des Lactons mit verd. heißer Salpetersäure lieferte Bernsteinsäure, die durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurde.

155. Horst Korsching: Notiz über die elektrochemische Synthese von 1.20-Dibrom-eikosan

[Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen]

(Eingegangen am 8. Juni 1953)

Die Anwendbarkeit der Kolbeschen Elektrosynthese zur Darstellung von langkettigen ω, ω' -Dihalogen-Kohlenwasserstoffen wird am Beispiel des Dibrom-eikosans gezeigt.

Im Laufe von Untersuchungen über Trennungen von Stoffgemischen durch Thermodiffusion im flüssigen Zustand¹⁾ wurde 1.20-Dibrom-eikosan benötigt.

Für die Darstellung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit endständigen Halogenatomen gibt es bereits mehrere Verfahren^{2, 3, 4, 5)}. Jedoch setzen diese, wenn man an längeren Ketten interessiert ist, entweder den Besitz einer höheren Dicarbonsäure oder eines kürzeren Dihalogenids voraus. Es

¹⁾ H. Korsching, Z. Naturforsch. 7b, 187 [1952].

²⁾ P. Chuit u. J. Hausser, Helv. chim. Acta 12, 850 [1929].

³⁾ J. v. Braun, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 3210 [1904], 70, 973 [1937].

⁴⁾ K. Ziegler u. H. Weber, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1275 [1937].

⁵⁾ A. Lüttringhaus u. D. Schade, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1565 [1941].

schien nun erwünscht, einen möglichst kurzen, direkten Weg zur Darstellung des 1.20-Dibrom-eikosans zu besitzen. Kann man mit der bekannten 11-Brom-undecansäure^{6,7)} eine Kolbesche Synthese durchführen, so ist damit das Ziel erreicht. Zwar ist bekannt, daß die Elektrolyse⁸⁾ bromierter und jodierter Fettsäuren kurzer Kettenlänge nicht in der gewünschten aufbauenden Weise vonstatten geht, doch konnte man hoffen, daß bei langkettigen Fettsäuren mit einem endständigen Halogenatom die Kolbesche Synthese normal verlaufen würde.

Durch Elektrolyse des Kaliumsalzes der 11-Brom-undecansäure in wäßrig-alkoholischer und auch alkoholischer Lösung wurde an der Anode ein festes Reaktionsprodukt erhalten, das im Falle wäßrig-alkoholischer Lösung im wesentlichen aus einem Gemisch von Dibrom-eikosan und 11-Brom-undecansäure bestand.

Die Reinigung des erhaltenen Produktes lieferte das 1.20-Dibrom-eikosan in den bekannten glänzenden, plättchenförmigen Kristallen.

Beschreibung der Versuche

Undecylensäure: Es wurden zwei Präparate verwendet. Das eine war käufliche Säure von Merck, Darmstadt. Sie hatte nach Destillation i. Vak. (6 Torr) den Schmp. 20.7°. Das andere Präparat wurde durch thermische Zersetzung von Rizinolsäuremethyl-ester⁹⁾ hergestellt und zeigte den Schmp. 24.5°.

11-Brom-undecansäure: An Undecylensäure wurde nach J. Walker und J. S. Lumsden⁶⁾ Bromwasserstoff angelagert. Die erhaltene 11-Brom-undecansäure hatte den Schmp. 48–49°. Die in geringerem Maße ebenfalls gebildete isomere Säure mit nicht endständigem Bromatom (Schmp. 35°) ist leicht löslich und wird daher bei der Darstellung entfernt.

Elektrolyse: Anoden- und Kathodenraum waren durch ein Glasfilter G 3 voneinander getrennt. Der Anodenraum bestand aus einem Becherglas, das mit einem wasser-durchflossenen Kühlmantel umgeben war. Der Kathodenraum wurde durch einen eingestellten Glaszylinder gebildet und war mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gefüllt, durch die ein Kohlendioxidstrom perlte. 3.5 g Kaliumhydroxyd wurden in einem Gemisch von 50 ccm Wasser und 100 ccm Äthanol gelöst. Darin trug man allmählich 17.4 g 11-Brom-undecansäure ein und füllte diese Lösung in den Anodenraum. Die Anode war ein glattes Platinblech (2×4 cm), das langsam rotierte. Im ganzen wurde mit 600 mA/70 V. 3¼ Stde. elektrolysiert. Das Reaktionsprodukt (5.4 g) schied sich fest aus und blätterte während der Elektrolyse von der Anode langsam und ohne Stromunterbrechung ab. Es wurde aus 75 ccm absol. Alkohol unkristallisiert und ergab 3.5 g Rohprodukt. Dieses erhitzte man in gesätt. Bromwasserstoffsäure einige Zeit auf ungefähr 120° und kristallisierte dann nacheinander aus Äthanol und Methanol, das 10% Toluol enthielt, um. Es wurden 2.9 g 1.20-Dibrom-eikosan vom Schmp. 67.3–68° erhalten (Schmp. nach Chuit u. Hausser²⁾: 67.4–68°); Ausb. 20% d. Th., bez. auf die angewandte 11-Brom-undecansäure.

$C_{20}H_{40}Br_2$ (440.3) Ber. Br. 36.3 Gef. Br. 36.0 (titrimetr. mit $AgNO_3$)

Mol.-Gew. 444 (kryoskop. in Naphthalin)

Die Elektrolyse in absol. alkohol. Lösung, die ohne Diaphragma mit Quecksilberkathode durchgeführt wurde, lieferte ein gleich sehr reines Produkt, aber in geringerer Menge. Die Ablösung des Reaktionsproduktes von der Anode war hierbei unstetig und von Stromschwankungen begleitet.

⁶⁾ J. Chem. Soc. 79, 1191 [1901].

⁷⁾ R. Ashton u. J. C. Smith, J. Chem. Soc. 1934, 435, 1308.

⁸⁾ F. Kaufler u. C. Herzog, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3868 [1909].

⁹⁾ A. Haller, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 144, 462 [1907].