

dichlorid auftritt. Das fractionirte Krystallisiren setzte ich dabei nur so lange fort, bis die einzelnen Krystalle unter dem Mikroskop rein wasserhell erschienen. So erhielt ich unter Anderem einen Körper mit 3 Atomen Chlor im Molekül. Sein Schmelzpunkt lag etwas höher als der, des vorher beschriebenen Chlornaphtalindichlorids, nämlich bei 178—180° C. Nach seinem Verhalten schien er mir aber doch identisch mit letzterem zu sein, wurde indessen trotz häufigem Umkrystallisiren nicht auf den Schmelzpunkt 176° gebracht. Was übrigens die Unbestimmtheit der Schmelztemperaturen betrifft, so war es mir eben leider bis jetzt nicht möglich, dieselben genauer zu bestimmen, da bei dem Umkrystallisiren der Naphtalinchloride aus Eisessig die letzten Spuren desselben kaum zu entfernen sind, die Gegenwart derselben aber verändernd auf die Schmelztemperatur einwirken muss.

Ich werde übrigens in nächster Zeit meine frühere Arbeit wieder aufnehmen, namentlich in Betreff der Darstellung und Beschreibung des β -Naphtalintetrachlorids.

Stuttgart, chem.-technol. Laboratorium.

363. F. Becker: Zur Kenntniss der Undecylensäure $C_{11}H_{20}O$.
(Eingegangen am 8. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Folgendem sollen einige Versuche, die mit dem von Hrn. Prof. F. Kraff¹⁾ bei der trockenen Destillation des Ricinusöls aufgefundenen neuen Gliede der Oelsäurereihe ausgeführt wurden, mitgetheilt werden, soweit dieselben zu einer vorläufigen Charakteristik des Körpers dienlich sind.

Die Ausbeute an „Undecylensäure“ beträgt unter den früher angegebenen günstigen Bedingungen zwar, neben ca. 18 pCt. Oenanthol, nur etwa 10 pCt. vom Gewichte des angewandten Ricinusöls. Allein angesichts des Umstandes, dass von diesem wohlfeilen Rohmaterial ausgehend nur drei, höchstens vier Destillationen erforderlich sind, um die Säure zu erhalten und völlig rein abzuscheiden, ist dieselbe augenblicklich doch wohl das am leichtesten in grösseren Quantitäten erhältliche Glied der Oelsäurereihe. Die Analyse eines solchen Produktes ergab 71.79 u. 71.61 pCt. C., sowie 11.07 u. 11.12 pCt. H, woraus sich die Formel $C_{11}H_{20}O_2$ berechnet, welche 71.74 pCt. C. und 10.87 pCt. H verlangt. Die Undecylensäure erstarrt schon bei Zimmertemperatur, schmilzt dann stets bei 24.5° und siedet unter gewöhnlichem Druck bei 295° (uncorr.). Allein so lassen sich, indem der Siedepunkt rasch steigt, selbst geringe Mengen nicht ohne Ver-

¹⁾ Diese Berichte X, 2034.

änderung übertreiben — ein Umstand, welcher wohl bisher die Auffindung des Körpers vereitelte. Im luftverdünnten Raume sinkt dagegen der Siedepunkt, welcher dann sehr constant ist, auf 200° und darunter, eine Temperatur, die auf die Reingewinnung des Körpers keinen nachtheiligen Einfluss mehr ausübt.

Zur Fractionirung der Säure behufs Feststellung ihrer chemischen Individualität erwies sich das in glänzenden, flachen Nadelchen oder Blättchen anschliessende Barytsalz trotz seiner Schwerlöslichkeit (es löst sich bei 15.5° in 1073 Theilen Wasser) doch als das geeignetste Hilfsmittel. Dasselbe wurde in heissem Wasser gelöst und durch successives Eindampfen in drei Krystallisationen zerlegte. In den drei bei 120° getrockneten Präparaten fand sich:

	Gefunden			$(C_{11}H_{19}O_2)Ba_2$ verlangt
Ba	27.13	27.27	27.12 pCt.	27.23 pCt.

Durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure wurde aus allen drei Portionen die freie Säure abgeschieden und deren Schmelzpunkt untereinander und mit dem Ausgangsmaterial übereinstimmt bei 24.5° gefunden. Darnach ist die Möglichkeit, es könne etwa, wie so häufig bei den Fettsäuren, auch hier ein Gemisch vorliegen, wohl völlig ausgeschlossen.

Brom wird von der Undecylensäure, welche man dazu zweckmässig in Schwefelkohlenstoff löst, mit Begierde aufgenommen und zwar genau im Verhältniss gleicher Moleküle. Ein Mehrzusatz von Brom verschwindet wenigstens nicht ohne weiteres. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffes erstarrt das Additionsprodukt, bei dessen Darstellung übrigens ein unbedeutender Bromwasserstoffverlust nie ganz vermieden wurde, zu einer harten, grosskrystallinischen Masse, die stets um 38° schmolz. Die Analyse ergab: 39.5 pCt. C., 6.1 pCt. H, 45.7 pCt. Br. (berechnet für $C_{11}H_{20}Br_2O_2$ 38.37 pCt. C., 5.81 pCt. H, 46.51 pCt. Br). Wie begreiflich sind der Körper und seine Derivate sehr unbeständig.

Merkwürdig ist das Verhalten der Undecylensäure gegen schmelzendes Kalihydrat und rauchende Salpetersäure. Diese Agentien liefern nämlich Spaltungsprodukte von paarweise ungleichen Kohlenstoffgehalt. Aus der Kalischmelze, unter sehr verschiedenen Bedingungen ausgeführt, resultirte nach dem Auflösen und Ansäuern eine in Wasser unlösliche Fettsäure, welche nach dem Trocknen völlig bei $248 - 252^{\circ}$ (uncorr.) übergang und die von Verschiedenen dargestellt und ohne weitere Reinigung analysirt 67.67 pCt., 67.69 pCt., 68.07 pCt. C. und 11.52 pCt., 11.42 pCt., 11.49 pCt. H enthielt.

Nonylsäure $C_9H_{18}O_2$ verlangt 68.35 pCt. C. und 11.39 pCt. H. Dieselbe lässt sich unschwer durch Erstarrenlassen und Auspressen rein erhalten (Schmelzp. $11 - 12^{\circ}$). Auch das aus siedendem Wasser

umkrystallisirte schöne Barytsalz gab auf die Formel $(C_9H_{18}O_2)_2Ba$, stimmende Zahlen:

	verlangt	gefunden
Ba	30.38	30.32 30.34 pCt.

Neben der Nonylsäure befindet sich in der mit Schwefelsäure angesäuerten Schmelze noch Essigsäure, das wässrige Destillat in Kalksalz übergeführt und eingeengt liefert mit Silberlösung das charakteristische schwerlösliche Silberacetat mit 64.4 pCt. Ag.

In der 3—4 fachen Gewichtsmenge rauchender Salpetersäure löst sich die Undecylensäure beim vorsichtigen Mischen leicht und unter Gasentwicklung auf, welch' letztere beim sehr allmählichen Erwärmen bis auf ca. 60^0 nachlässt. Beim Erkalten gesteht dann die Reaktionsmasse zu einem Krystallbrei, aus dem die Salpetersäure durch Auswaschen entfernt werden kann. Die neugebildete Säure krystallisirt aus erkaltendem Wasser in glänzenden Blättern, schmilzt bei 129.5^0 und ist nach der Analyse Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$: gefunden wurde 59,5 pCt. C und 9.3 pCt. H (im geschlossenen Rohr), berechnet auf obige Formel 59.4 pCt. C. und 8.8 pCt. H.

Basel, Universitäts-Laboratorium, Juni 1878.

364. F. Krafft: Ueber Undecolsäure $C_{11}H_{18}O_2$.

(Eingegangen am 8. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Undecylensäuredibromid $C_{11}H_{20}Br_2O_2$ vom Schmelzpunkt 38^0 verliert in Berührung mit alkoholischem Kali schon bei gewöhnlicher Temperatur BrH unter Bildung eines öligen Körpers, der Analogie nach einer Monobromundecylensäure. Setzt man das in den erforderlichen Verhältnissen hergestellte Gemenge einer höheren Temperatur im geschlossenen Gefässe aus, so tritt nochmals BrH aus und es entsteht das Kalisalz einer neuen Säure aus der Stearolsäurereihe. Man erkennt die Vollendung der Reaction, zu welcher zwei- bis dreistündiges Erhitzen auf ca. 180^0 erforderlich ist, leicht daran, dass die mit Wasser hinreichend verdünnte alkoholische Reaktionsmasse auf Säurezusatz bei gewöhnlicher Temperatur eine blendendweisse und krystallinische Fällung giebt. Bei zu kurzem oder viel zu langem Erhitzen resultirt dagegen ein öliges, nicht zu reinigendes Produkt. Bei einigermaassen richtigem Arbeiten erhält man indessen die neue Säure, welche sich leicht durch Umschmelzen mit angewärmtem Wasser auswaschen lässt, in völlig quantitativer Ausbeute.

Die Analyse zweier Präparate ergab 72.76 pCt. und 72.43 pCt. C, sowie 9.93 pCt. und 10.02 pCt. H, woraus sich die Formel $C_{11}H_{18}O_2$ ableitet, welche 72.52 pCt. C und 9.88 pCt. H verlangt. Der Schmelzpunkt der „Undecolsäure“ liegt bei 59.5^0 ; dieselbe lässt sich zwar