

dabei ist Gasentwicklung zu beobachten. Bei der Destillation geht anfänglich Anilin über, später ein gelbes Destillat, aus welchem sich beim Stehen rotgelbe Nadeln in ziemlicher Menge ausscheiden. Dieses Destillat besitzt den charakteristischen Geruch des Azobenzols, dessen äussere Eigenschaften auch die genannte Krystallisation zeigt.

Phenol wirkt in wässriger Lösung für sich nicht auf Nitrosylsilber ein, wohl aber, wenn man aus letzterem durch Schwefelsäure die Säure frei macht. Die Lösung wird intensiv gelbroth, welche Farbe durch Alkalien nicht verändert wird. Beim Erhitzen, bei welchem kein Gas auftritt, entwickelt sich ein vom Phenol gänzlich verschiedener, an Azoverbindungen erinnernder Geruch. Ich hoffe auf diese Weise Azophenol zu erhalten.

Von nicht geringem Interesse ist schliesslich die Einwirkung des Nitrosylsilbers auf Acetessigester.

Versetzt man eine Lösung von Acetessigester in Natronlauge mit der aus Nitrosylsilber durch Behandeln mit Chlornatrium zu erhaltenden Lösung von Nitrosylnatrium (das Silbersalz ist hier wegen der Bildung von Silberoxyd, welches die Reaction compliciren könnte, nicht anwendbar) und säuert mit Schwefelsäure an, so verschwindet der Geruch des Acetessigesters und es tritt ein von diesem gänzlich verschiedener auf. Das Reactionsprodukt erhält man als ein auf Wasser schwimmendes, gelbes Oel. Ich erwarte durch diese Reaction zu den Azoverbindungen der Fettsäurereihe zu gelangen.

Mit dem genaueren Studium der bei genannten Reactionen entstehenden Körper bin ich eben beschäftigt, und möchte ich mir dasselbe durch diese Notiz vorbehalten wissen.

Zürich, den 8. December 1878.

Laboratorium des Prof. V. Meyer.

586. F. Krafft: Ueber Umwandlung der Undecylensäure in Undecylsäure $C_{11}H_{22}O_2$.

(Eingegangen am 13. December.)

Gelegentlich einer ersten Mittheilung¹⁾ über die so leicht zugängliche Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ hatte ich neben der Darstellung der kürzlich beschriebenen²⁾, wasserstoffärmeren Undecolsäure $C_{11}H_{18}O_2$ auch diejenige einer gesättigten Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt in Aussicht genommen. In der That gelingt es unschwer, einen solchen Körper zu gewinnen, welcher die erste Lücke ausfüllt, auf die man dermalen in der Ameisensäurereihe stösst.

¹⁾ Diese Berichte X, 2034.

²⁾ Ebendasselbst XI, 1414.

Die Undecylensäure geht unter Wasserstoffaufnahme in „Undecylsäure“ über, wenn man sie mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und rothem Phosphor in bekannter Weise auf 200—220° erhitzt. Das Reactionsprodukt wird zur Entfernung anhaftenden Jods mit schwefliger Säure und hierauf in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt. Die ausgeschiedene Fettsäure geht bei der Rectification im luftverdünnten Raume unter einem Drucke von ca. 160 mm grösstentheils (etwa 70 pCt.) bei 227—230° über und erstarrt in der Vorlage zu einer Krystallmasse, die, in der Kälte ausgepresst, bei 25—27° schmilzt. Es wurde dieselbe in alkoholischer Ammoniaklösung mit einer eben solchen Bleizuckerlösung, welche nur zur Fällung von 70—80 pCt. der ganzen Menge genügte, versetzt, und das Bleisalz durch Wasserzusatz ausgefällt. Schliesslich wurde dies letztere durch schwach erwärmte, verdünnte Salpetersäure zersetzt, wobei das Blei in Lösung geht, und die bald erstarrende Fettsäure als Krystallkuchen aufschwimmt. Bei nochmaliger Destillation siedete dieselbe unter obigem, niedrigen Druck jetzt völlig constant bei 228°. Erstarrt bildet sie nunmehr eine schuppige Krystallmasse, die sich bei weiterer Abkühlung aufblättert und hierbei undurchsichtig wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 28.5°, beim Abkühlen findet sofort Erstarrung statt. Krystallisirt man die Säure aus Weingeist um, der auf etwa —10° abgekühlt ist, und saugt die Mutterlauge bei gleicher Temperatur ab, so erleidet dieser Schmelzpunkt keine Veränderung. Auch durch anderweitige Reinigungsversuche wurde derselbe nicht mehr alterirt. Die destillierte Säure gab bei der Analyse 70.93 pCt. Kohlenstoff und 11.85 pCt. Wasserstoff; die Formel $C_{11}H_{22}O_2$ verlangt 70.96 pCt. Kohlenstoff und 11.82 pCt. Wasserstoff. Das unlösliche Silbersalz gab 45.04 pCt. Kohlenstoff; 7.26 pCt. Wasserstoff und 36.71 pCt. Silber; für $C_{11}H_{21}O_2 Ag$ berechnen sich 45.05 pCt. Kohlenstoff; 7.16 pCt. Wasserstoff und 36.86 pCt. Silber. Ausserdem wurde noch der Metallgehalt des sehr schwer löslichen Barytsalzes zu 26.87 pCt. und 26.99 pCt. bestimmt, während der Formel $(C_{11}H_{21}O_2)_2Ba$ 27.02 pCt. Barium entspricht.

Die „Undecylsäure“ bildet eine farblose, unmittelbar nach dem Erstarren durchsichtige, sich aber bald aufblätternde, schuppige Masse, löst sich nicht in Wasser, dagegen sehr leicht in Alkohol und auch in Aether auf. Sie besitzt noch nicht die indifferenten Eigenschaften der Palmitin- oder Stearinsäure, ätzt vielmehr ziemlich stark und besitzt einen eigenthümlichen, in der Kälte schwachen, an Capronsäure in nicht unangenehmer Weise erinnernden Geruch. Gegen Agentien zeigt sie eine gewisse Beständigkeit. Während beispielsweise Brom mit der Undecylensäure sich sofort unter Zischen und starker Erwärmung zu dem früher beschriebenen Additionsprodukt vereinigt, wirkt dasselbe auf Undecylsäure in der Kälte nicht merklich und

selbst beim Erwärmen nur sehr langsam unter Bromwasserstoffentwicklung ein. — Ueber einige Derivate der neuen Säure wird später berichtet werden.

Als ich an der Reinheit meiner Substanz und der sehr angehöerten Richtigkeit des obigen Schmelzpunktes von 28.5° , welcher unterhalb desjenigen der bei 30° schmelzenden Caprinsäure liegt, nicht mehr zweifeln konnte, war mein Erstes, mir in dem vortrefflichen Lehrbuche Fittig's einen nochmaligen Ueberblick über die Schmelzpunkte der Ameisensäurereihe zu verschaffen. Hier wurde ich nach der obigen Erfahrung sofort auf das zugleich mit der paaren und unpaaren Anzahl der Kohlenstoffatome abwechselnde Steigen und Fallen der Schmelzpunkte nicht nur in der Ameisensäurereihe aufmerksam, wie dies vor einiger Zeit ebenfalls Hrn. Baeyer zufolge einer mir dann nachher zu Gesicht gekommenen Notiz ¹⁾ ergangen ist. Für die angedeuteten Regelmässigkeiten ist der vorliegende Fall wohl eine willkommene Bestätigung, doch möchte auch ich für den Augenblick noch nicht versuchen, dieselben auf eine bestimmtere Gesetzmässigkeit zurückzuführen. Dagegen fordert der Umstand, dass nach meinen bisherigen Versuchen von den höheren Fettsäuren drei bisher schwer oder nicht zugängliche Glieder mit sehr geringer Mühe erhalten werden können — die Heptylsäure aus dem nach der früher angegebenen Methode ²⁾ in jeder Quantität zugänglichen Oenanthol, während die Undecylensäure beim Schmelzen mit Kalihydrat Nonylsäure und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Undecylsäure liefert — dazu auf, eine Untersuchung der Ameisensäurereihe unter mehrfachen, vorwiegend physikalischen Gesichtspunkten in Angriff zu nehmen.

Basel, Universitätslaboratorium, December 1878.

587. O. J. Kelly: Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf einige sauerstoffhaltige Haloidverbindungen der Fettreihe.

(Eingegangen am 9. December.)

Vor mehreren Jahren führte Wurtz ³⁾ die Synthese mehrerer aromatischer Monohaloidsäuren aus, indem er eine Mischung von einem Monochlor- oder Monobromkohlenwasserstoff und Chlorkohlensäureäthyläther der Einwirkung von Natriumamalgam unterwarf, wobei die Veränderung im Austausch des Restes COOC_2H_5 gegen das Haloid bestand. Es war nun wahrscheinlich, dass, wenn man statt des monosubstituirten einen di- oder trisubstituirten Kohlen-

¹⁾ Diese Berichte X, 1286.

²⁾ Ebendasselbst X, 2034.

³⁾ Compt. rend. LXVIII, 1298; LXX, 350.