

## 213. C. Schall: Notizen vermischten Inhalts.

(Eingegangen am 23. April; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

## 1. Undecan als Hauptbestandtheil des flüchtigen Ameisenöls.

Vor einiger Zeit erhielt ich von befreundeter Seite 20—30 ccm sogenanntes flüchtiges Ameisenöl, bekanntlich das Nebenproduct bei der Bereitung grösserer Mengen von spiritus formicarum.

In der Fortsetzung des Handbuchs der organischen Chemie von Leopold Gmelin, Bd. IV, S. 330 heisst es: Flüchtiges Ameisenöl. In den Waldameisen (*Formica Rufa* L.). Man destillirt sie mit Wasser oder Weingeist, cohobirt das Destillat wiederholt (Marggraf, Nölle) und sammelt das aufschwimmende Oel. Man gewinnt 0.12 pCt. Oel (Nölle), 1 pCt. (Herbstedt). Wasserhell, riecht angenehm (Nölle), schmeckt nicht brennend (Marggraf: Chym. Schriften 1, 342), löst sich selbst in absolutem Weingeist nur schwierig (Marggraf, Nölle, N. Br. Arch. 31, 383).

Soweit mir bekannt, findet sich nicht viel mehr, als in diesen Angaben steht, in den grösseren, pharmaceutischen Sammelwerken und muss ich, auf Grund von Erkundigungen bei berufenen pharmaceutischen Kräften, annehmen, dass auch, bis in die neueste Zeit hinein, weitere Aufklärungen über die Natur jenes obenerwähnten Oeles nicht gebracht wurden.

Das überschickte Präparat entsprach der l. c. gegebenen Beschreibung.

Fractionirt destillirt gingen vom Gesamtvolumen über:

Bei 175—192° C. ca.  $\frac{1}{11}$ , wobei die Temperatur langsam und stetig anwuchs,  
 » 192—194 » »  $\frac{1}{3}$ , wobei die Temperatur zeitw. stationär blieb,  
 » 194—200 » »  $\frac{1}{3}$ , » » langsam stieg,  
 » 200—213 » »  $\frac{1}{6}$ , » » rasch stieg.

Der wasserhelle, nahezu geruchlose, ganz schwach brennend schmeckende bei 192—194° C. unter 720 mm Druck übergehende Antheil roch, zwischen den Fingern zerrieben, entfernt an Petroleum und zugleich Fette erinnernd.

Das chemische Verhalten glich dem eines Fettkohlenwasserstoffs. Verbrennung und Dampfdichte wiesen auf die Formel des Undecans hin.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{24}$
C	84.84	84.615 pCt.
H	15.49	15.385 »
	<hr/> 100.33	<hr/> 100.000 »

Die Dampfdichte ergab nach dem (diese Berichte XXIII, 919 und 1701) geschilderten Verfahren Substanz 0.0234 g, Soda 0.0900 g,  $k_5 - k_3 = 199$  mm.,  $k_5 - k_4 = 34$  mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{24}$
Mol. Gewicht	161.7	156

Für normales Undecan giebt Fr. Krafft (diese Berichte XV, 1718) den Kochpunkt bei 760 mm Druck zu  $194.5^{\circ}C$ ., für 100 mm zu  $127^{\circ}C$ . an. Für letztere Pression fand ich  $127.8-128.2^{\circ}C$ .

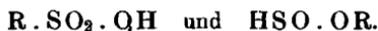
Nach obenerwähntem Autor beträgt das spec. Gewicht des flüssigen Kohlenwasserstoffs  $0.7411\frac{1}{4}^{\circ}$  bei  $20^{\circ}C$ . Für die mir zu Gebote stehende, kleine Quantität ergab sich  $0.73995\frac{1}{4}^{\circ}$ . Der Schmelzpunkt soll bei  $-26.5^{\circ}C$ . liegen, mein Präparat erstarrte noch nicht bei  $-22^{\circ}C$ . Eine kleine Menge künstlich aus Nonymethylketon nach Krafft dargestelltes Undecan verhielt sich wie das Präparat aus Ameisenöl, soweit untersucht werden konnte.

Da, wie üblich und durch sorgfältige Erkundigung bestätigt, die obiges Ameisenöl liefernden Ameisen, bei ihrer Verarbeitung, nur mit reinem Alkohol in Berührung kamen, so muss das erhaltene Undecan als ein Product des Lebensprocesses jener Thiere betrachtet werden.

## 2. Ueber ein Derivat des Sulfonsäurephenylesters, $HSO_2 \cdot OC_6H_5$ , den Natriumsulfonsäurephenylester.

(Vorläufige Mittheilung.)

Bekanntlich nimmt man zwei Formeln für die schweflige Säure an. Die eine  $=HO \cdot SO \cdot OH$ , die sogenannte symmetrische, die andere  $=HSO_2 \cdot OH$  die unsymmetrische. Denken wir uns in letzterer für ein Wasserstoffatom einen organischen Rest  $=R$  eingefügt, so ergeben sich zwei Isomere



Bedeutet R den Atomcomplex  $C_6H_5$ , so resultirt im ersten Fall die bekannte Benzolsulfonsäure  $=C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OH$ , im zweiten der noch nicht dargestellte Sulfonsäurephenylester  $HSO_2 \cdot OC_6H_5$ . Ist hierin das noch übrige Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt, so haben wir die Verbindung  $NaSO_2 \cdot OC_6H_5 =$  Natriumsulfonsäurephenylester, und ein derartiger Körper scheint glatt zu entstehen, wenn trocknes Schwefeldioxyd über wasserfreies Phenolnatrium bei Zimmertemperatur geleitet wird. Wenigstens vermag er sich mit Alkyljodiden in erwarteter Weise zu den Phenylestern der Alkylsulfonsäuren umzusetzen.

Ich habe Hrn. stud. K. Kopp mit der Untersuchung dieser Vorgänge betraut und erfolgt diese Mittheilung zur Sicherung des Arbeitsgebiets.

## 3. Vorsichtsmaassregel für Dampfdichtebestimmungen unter vermindertem Druck.

Bei solchen Bestimmungen hat man die Variabeln,  $V =$  Volum der Birne (beidem A. W. von Hofmann'schen Verfahren  $=$  Barometerleere plus Raum des verdrängten Quecksilbers),  $p =$  Druck, unter dem die

Vergasung stattfindet,  $M$  = Moleculargewicht,  $g$  = Menge der zu verdampfenden Substanz,  $T$  = Heiztemperatur in Graden Celsius.

Es ist  $M$  constant im einzelnen Fall,  $V$  meist gegeben,  $p$  und  $T$  sind, wegen Zersetzlichkeit des Körpers, möglichst klein zu wählen, zumal da dessen Siedepunktsabnahme pro mm Quecksilber durchgängig mit Verkleinerung von  $p$  zunimmt. Alsdann ist sehr zu beachten, dass  $g$  nicht zu gross wird. Für  $M = 200$ ,  $T = 227^{\circ}$ ,  $p = 5$  mm,  $g = 0.02$  g wächst das Dampfvolumen schon über 600 ccm, es sind daher Birnen von 4500 mm (W. la Coste, Lunge und Neuberg) nicht mehr ausreichend, wenn man  $g$  nicht verkleinern will. Auch ist ein zu grosser Inhalt des Verdampfungsgefässes, der unbequemen Erhitzung wegen, zu vermeiden. Andererseits sind Grenzwerte von  $g$  umständlich anzugeben, da sie, falls  $V$  constant, von den drei Variablen  $M$ ,  $p$  und  $T$  abhängen. Ein stets ausreichendes, kleinstes  $g$  beeinträchtigt die Genauigkeit der Resultate für hohe Dichten. Ermittelt man aber  $g$  in jedem einzelnen Fall durch die Formel:

$$g = \frac{\frac{x}{y}V \times M \times p \times 273 \times 0.0012937}{(T + 273) 28.87 \times 760} \quad \text{oder abgekürzt } g = \frac{\frac{x}{y}V \times M \times p}{(T + 273) 62000}$$

wo  $M$  das kleinste, muthmaassliche Moleculargewicht,  $\frac{x}{y}$  den Bruchtheil  $V$ , welchen der Dampf anfüllen soll (z. B. =  $\frac{2}{3}$  ca.) bedeuten, so ist jeder mögliche Zweifel, wie er bei Angabe von Grenzwerten sich einstellt, behoben. Die Rechnung geht schnell, da sie nur angenähert ausgeführt zu werden braucht, man sieht bald, mit wie kleinen Birnen man oft auskommen kann, und hat nur zu achten, dass bei kleinen Drucken  $p$  der Rechnung möglichst entspricht.

Ich halte diese Notiz, als Anhang zu meinem (diese Ber. XXIII, 919 und 1701) beschriebenen Dichtebestimmungsverfahren nicht für überflüssig. Dasselbe ist, ohne die l. c. bereits mitgetheilten Beleganalysen, in eingehenderer Form inzwischen a. a. O. veröffentlicht worden (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 45, S. 134) und hat sich im hiesigen Laboratorium gut bewährt. Der Glasbläser J. Cramer, hier, liefert den Apparat<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese, für verminderten Druck ausgearbeitete Methode, die ich, soweit meine Literaturkenntniss reicht, in Bezug auf allgemeine Anwendbarkeit, Einfachheit und Genauigkeit als zur Zeit nicht übertroffen betrachten muss, findet sich nicht in einem (diese Ber. XXIV, 729) veröffentlichten Aufsatz der HHrn. G. Lunge und O. Neuberg citirt, obwohl mein Verfahren vor Mittheilung der Herren publicirt wurde. Was das Urtheil derselben bezüglich anderer Dichtebestimmungsarten meinerseits betrifft, so wäre dies dahin zu ergänzen, als es der Zweck jener Bestimmungen war (wie ausdrücklich erwähnt) möglichste Schärfe der Resultate ohne zu grosse Complicirtheit von Apparat und Berechnung zu erzielen. Es gelang denn auch die Genauigkeit bis auf  $\frac{1}{10}$  pCt. der auf Luft bezogenen Dichte zu treiben (l. c. XXII, 140), eine Genauigkeit, die sich in den Belegresultaten ebengenannter Herren nicht findet.