

anthracen, noch bei der des Zimmtsäureesters in Polyzimmtsäureester beobachten können. Die Benzoljodlösung des Thymochinons ging am Licht nicht in Polythymochinon über, und auch eine Umwandlung des Opianoximsäureanhydrids gelang durch Belichtung der mit Jod versetzten Lösung nicht.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

295. E. Welander: Ueber Undekanon- und Undekanoxim-
säure¹⁾.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Zur Darstellung von Undekolsäure aus Undecylensäuredibromid schreibt Krafft²⁾ vor, das letztere mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohr auf 180° zu erhitzen. Ich habe gefunden, dass sich die Undekolsäure in, namentlich für grössere Mengen, viel weniger umständlicher Weise, durch zehnstündiges Erhitzen des Undecylensäuredibromids mit der 8fachen Menge höchst concentrirter wässriger Kalilösung im offenen Gefäss und im Oelbade bei 180° gewinnen lässt. Die Ausbeute ist dabei so gut wie quantitativ und die Säure leicht rein zu gewinnen³⁾.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{18}O_2$.

Procente: C 72.52, H 9.88.

Gef. » » 72.14, » 10.01.

Undekolsäureäthylester, $C_{11}H_{17}O_2 \cdot C_2H_5$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung dargestellt, bildet ein Oel, welches unter 49 mm Druck bei 197° siedet.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{22}O_2$.

Procente: C 74.29, H 10.48.

Gef. » » 74.10, » 10.19.

Die alkoholische Lösung des Esters giebt weder mit ammoniakalischer Silber- noch mit der gleichen Kupferchloridlösung Nieder-

¹⁾ Zu dieser kurzen Notiz veranlasst mich eine Erkrankung, welche mich vorübergehend an der Fortsetzung der begonnenen Arbeit verhindert.

²⁾ Diese Berichte 11, 1414.

³⁾ Auch die Ricinestearolsäure lässt sich, wie Dr. Goldsobel in meinem Laboratorium gefunden hat, in ähnlicher Weise, durch 4—5stündiges Kochen von 1 Th. Ricinusölsäuredibromid mit 1.3—1.5 Th. festem Aetzalkali und 1.25 Th. Wasser darstellen. Nach dem Zersetzen der Seife durch verdünnte Schwefelsäure scheidet sich die Ricinestearolsäure als Oel ab, das aber bald erstarrt und durch Absaugen auf Thon und Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden kann. Ausbeute: 150 g Ricinestearolsäure aus 500 g Ricinölsäuredibromid.

schläge, darnach dürfte der Undekolsäure nicht die nach Krafft's Formel der Undecylensäure zu erwartende Formel $\text{CH} : \text{C} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, sondern vielmehr die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ zukommen.

Undekanonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (?). Diese Säure entsteht durch Behandeln von Undekolsäure mit Schwefelsäure. Da aber die unter den üblichen Bedingungen erhaltenen Ausbeuten sehr mangelhaft waren, habe ich eine Anzahl Ausbeuteversuche mit wechselnder Menge und Concentration der Schwefelsäure und Variiren der Zeitdauer angestellt. Als bestes Verhältniss ergab sich eine untersorgfältiger Kühlung zu bewerkstelligende Mischung von 1 Theil Undekolsäure mit 5 Theilen reiner englischer Schwefelsäure, welcher man vorher 12 pCt. ihres Gewichts an Wasser zugesetzt hatte. Die Mischung lässt man 3 Tage an einem kühlen Ort oder im Eisschrank stehen, und giesst sie dann in viel Eiswasser. Das zuerst sich ausscheidende grünliche Oel erstarrt bald grossentheils; die erstarrte Masse wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen durch Absaugen auf der Thonplatte von noch beigemischem Oel befreit. Man reinigt die Substanz durch Auflösen in heissem Petroläther und AuskrySTALLISIREN nach theilweisem Abdestilliren und Erkalten des Lösungsmittels. Je 5 g Undekolsäure gaben so 3 g Undekanonsäure.

Die Säure ist in Benzol und Alkohol löslich; aus letzterer Lösung fällt Wasser sie als Oel. Dagegen scheidet sie sich aus der Lösung in siedendem Wasser in Blättchen aus. Sie schmilzt bei 49° .

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$.

Procente: C 66.00, H 10.00.

Gef. » » 65.42, » 10.16.

Das Silbersalz, als weisser Niederschlag erhalten, gab:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{Ag}$.

Procente: C 43.00, H 6.19, Ag 35.18,

Gef. » » 42.78, » 6.15, » 35.50, 34.92.

Aus der Lösung ihres Ammonsalzes fallen Ca, Ba, Cd und Pb-lösungen die entsprechenden Salze als weisse Niederschläge.

Undekanoximsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (?)
NOH

Ihre Darstellung gelang unter den von Auwers vorgeschlagenen Versuchsbedingungen, die in analogen Fällen von Baruch und von Goldsobel benutzt wurden, nicht; leicht dagegen in der Weise, dass 1 Mol. Undekanonsäure in Soda (3 At. Na) gelöst und mit salzsaurer Hydroxylaminlösung (1.1 Mol.) 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Aus der Lösung wird dann die Säure mit Salzsäure gefällt, mit Aether aufgenommen, dieser mit Chlorcalcium getrocknet und weggedampft. Die Säure bildet ein nicht erstarrendes Oel. Die Umwandlung vollzieht sich so gut wie quantitativ, wie die Analyse zeigt.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{21}NO_3$.

Procente: C 61.40, H 9.77, N 6.51.

Gef. » » 61.23, » 9.53, » 6.24.

Beim Kochen mit 20procentiger Schwefelsäure zerlegt sie sich vollständig in Undekanonsäure und Hydroxylamin; mit Ca, Ba, Cd, Pb und Ag-Lösungen giebt sie weisse Niederschläge.

Das Silbersalz ergab:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{20}AgNO_3$.

Procente: Ag 33.47.

Gef. » » 33.24.

Die Beckmann'sche Umlagerung der Oximsäure ist mir bisher nicht gelungen, doch hoffe ich die Versuche bald wieder aufnehmen zu können. Bis dahin bleibt die Stellung der Carbonyl- (resp. Ketoxim-) Gruppe in den beiden obigen Säuren unsicher, weshalb deren obige Constitutionsformeln zunächst mit einem Fragezeichen versehen worden sind ¹⁾.

Organisches Laborat. d. Technischen Hochschule zu Berlin.

296. I. Goldstein: Ueber die Additon von aromatischen Basen an Benzal- und Furfuralmalonsäureester.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Vor Kurzem hat Hr. R. Blank ²⁾ im hiesigen Laboratorium die interessante Beobachtung gemacht, dass der neutrale Benzalmalonsäuremethylester Additionsverbindungen mit je 1 Mol. Anilin oder Phenylhydrazin einzugehen vermag.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann habe ich die Allgemeinheit dieses Verhaltens durch Variiren sowohl der Alkylidenmalonsäureester als der Basen und ferner das Verhalten dieser Verbindungen etwas näher festgestellt.

¹⁾ Wie andere Säuren mit tertiär gebundenem Kohlenstoff, addirt auch Undekolsäure im Sonnenlicht bei Gegenwart von Eisenjodür ein Mol. Jod. Die so entstehende Dijodundecylensäure, $C_{11}H_{18}J_2O_2$, welche ein farbloses Oel darstellt, ist vor einiger Zeit in meinem Laboratorium von Hrn. Wilke dargestellt worden.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{18}J_2O_2$.

Procente: J 58.16.

Gef. » » 58.27.

Das einen weissen Niederschlag bildende Silbersalz ergab:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{17}J_2AgO_2$.

Procente: Ag 20.29.

Gef. » » 19.77.

Liebermann.

²⁾ Diese Berichte 28, 145.