

der Reduction Kohlenwasserstoffe der Naphtalinreihe liefern.

Dass ich aus dem Benzoëharz neben Toluol und Xylol auch geringe Mengen von Naphtalin und Methylnaphtalin erhalten habe, röhrt wahrscheinlich nur davon her, dass, da dieses Harz bekanntlich ein Gemenge vieler Substanzen ist, einige davon, welche die Natur der Terpenharze haben, diese Produkte liefern. Die Untersuchung muss jedenfalls wiederholt werden, sowie ich überhaupt beabsichtige, noch andere von den Harzen, welche Hlasiwetz und Barth mit Aetzkali verschmolzen haben, in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen.

Wien, Laboratorium des Prof. v. Barth.

427. F. Krafft: Ueber die Laurinsäure und ihre Umwandlung in Undecylsäure.

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit machte ich darauf aufmerksam, dass der Bearbeitung von schwerer flüchtigen Verbindungen eine ganz wesentliche Erleichterung aus der bisher nur zu wenig benutzten Verminderung des gewöhnlichen Luftdrucks erwachsen dürfte, indem so die Siedepunkte unter möglichster Fernhaltung secundärer Zersetzungerscheinungen bedeutend sinken und der bei erhöhten Temperaturgraden doch immer mehr oder weniger aggressive Sauerstoff ausgeschlossen wird. Einen Beleg für die grossen Vortheile dieser Operationsweise liefert die bereits in jener Richtung etwas eingehender studirte trockene Destillation des Ricinusöls, welche namentlich zur leichten Gewinnung der Undecylsäure, Undecylensäure und Undecolsäure führte¹⁾. Gerade die Schlussbemerkung der zuletzt citirten Notiz liess mich vorerst noch auf dem Gebiete der hochsiedenden Fettsäuren verweilen, und es sei mir hier die Mittheilung eines weiteren Cyclus brauchbarer Beobachtungen gestattet.

Einen beachtenswerthen Anhaltspunkt zur Behandlung hochmolekularer Fettkörper liefern die von verschiedenen Chemikern²⁾ über das Rautenöl gesammelten Erfahrungen, wonach dieses sich durch die trockene Destillation eines Gemenges von Bariumacetat und Bariumcaprinat gewinnen und im entgegengesetzten Sinne vermittelst Oxydation in Essigsäure und Nonylsäure zerlegen lässt. Demgemäß wurde in erster Linie die Synthese der Homologen des Rautenöls ins Auge gefasst, theils zum Zweck der späteren Untersuchung für sich

¹⁾ Diese Berichte X, 2084; XI, 1412; 1414; 2218.

²⁾ Zuletzt Giesecke u. Fittig, Zeitschrift für Chemie, XIII, 429. v. Gorup-Besanez und Grimm, diese Berichte III, 518. Siehe auch Jahresber. 1870, 619.

und Vergleichung mit den schon bekannten, gleich zusammengesetzten Ketonen, die auch bei den untern Gliedern der Reihe schon in Angriff genommen worden ist, besonders aber, um dieselben als Ausgangsmaterial zur Darstellung noch fehlender Glieder der Ameisen-säurereihe zu verwerthen. Die Anwendbarkeit obiger Reactionen auch für deren höhere Glieder, sowie die Details der Ausführung, ergeben sich wohl zur Genüge aus der nachstehend beschriebenen Darstellung der Laurinsäure und ihrer Ueberführung in die Undecyl-säure.

In Liebig's Laboratorium entdeckte Marsson 1842 die Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$. Aus dem weingeistigen Auszuge zerpuulverter Lorbeerblätter wurde zuerst das „Laurostearin“ isolirt und durch dessen Verseifung die neue Säure gewonnen. Dieser Weg ist, wenn es sich um Darstellung irgend beträchtlicher Mengen Laurinsäure handelt, mit äusserst zeitraubenden und verlustbringenden Operationen verknüpft, und das Gleiche gilt bei den später aufgefundenen Vorkommnissen dieses Körpers. Die Laurinsäure blieb deshalb uozugänglich und so schloss bisher die Gruppe der Fettkörper als zusammenhängendes Ganzes schon bei der Caprinsäure ab.

Das nächstliegende Rohmaterial zur Gewinnung der Laurinsäure, das im Handel befindliche Lorbeeröl (*Ol. laurin. unguinos.*) hat man zu diesem Zweck noch nicht nutzbar gemacht; schon Marsson berichtet von vergeblichen Versuchen, daraus das Laurostearin in reinem Zustande darzustellen, obwohl es einen wesentlichen Bestandtheil desselben bilden müsse. Wie mir indessen gleich der erste Versuch zeigte, gelangt man ohne die leiseste Schwierigkeit mit diesem Oel auf dem folgenden Wege, der noch beliebig modifizirt werden kann, zum Ziele.

Das Lorbeeröl wird durch mehrstündigtes Sieden mit starker Kalilauge verseift, gleichzeitig seine flüchtigeren Bestandtheile mit den Wasserdämpfen entfernt und schliesslich der klare Seifenleim in der Wärme durch überschüssige Salzsäure zersetzt. Das nunmehr aufschwimmende, geschmolzene Produkt bestand bei der gerade in Arbeit genommenen Oelsorte nur zum kleineren Theile aus Laurinsäure, allein dieser Umstand wird durch die Leichtigkeit ihrer Abscheidung reichlich aufgewogen. Man trocknet nach dem Umschmelzen mit Wasser und Abheben durch gelindes Erwärmen und destillirt aus geräuunigen, aber um das Uebergehen zu erleichtern, recht flach gewählten Retorten unter stark verminderterem Luftdruck ein Fünftel bis ein Viertel der Gesammtmenge ab, so lange das Uebergehende noch rasch und leicht erstarrt. Hierbei bleiben die Antbeile des verseiften Lorbeeröls, welche nicht aus Laurinsäure bestehen, grössttentheils zurück, und diese befindet sich fast ganz im Destillate. Langsames, bei der Wiederholung beschleunigteres Rectificiren dieses letzteren,

wobei schliesslich mit dem Thermometer immer nur das zuerst übergehende aufgefangen wird, führen alsbald zu reiner Laurinsäure.

Das Kilo Lorbeeröl lieferte so zwar nicht viel über 100 g reine Säure; die Einfachheit sämtlicher Operationen gestattet indessen die bequeme und rasche Darstellung ganz beliebiger Mengen. Dieselbe schmilzt dann bei circa 43.5° und siedet ganz constant unter einem Druck von circa 100 mm bei 225.5°. Das Silbersalz enthielt 35.29 pCt. Silber, während die Formel $C_{12}H_{23}O_2$ Ag 35.18 pCt. Silber verlangt; nach der Behandlung mit Aether zur Entziehung vielleicht beigemengter, fremder Stoffe blieb der Silbergehalt völlig unverändert 35.16 pCt. Ein etwaiges Zuviel oder Zuwenig bei dem obigen Verfahren, wodurch ein öliges Produkt entstehen kann, wird leicht durch eine scharf wirkende Presse ausgeglichen. Für alle gewöhnlichen Zwecke ist eine weitere Reinigung dieser Laurinsäure nicht mehr erforderlich. Vorbehaltlich einer mehrseitigen Untersuchung des Körpers soll diesmal nur von seiner Umwandlung in Undecylsäure berichtet werden.

Bekanntlich ist die trockene Destillation von organischen Baryt- oder Kalksalzen eine manchmal unumgängliche, allein wegen der geringen Ausbeuten und zahlreichen Nebenprodukte nur wenig beliebte Operation. Dieselbe ändert sich jedoch aus den eingangs angedeuteten Gründen sofort, wenn man sie im luftleeren Raume vornimmt, vorausgesetzt, dass die geringere Flüchtigkeit der gewollten Produkte dies ohne Verlust gestattet (bei einem eventuellen Siedepunkte von mindestens 120° unter gew. Druck). Wenngleich der Vortheil dieser Änderung durch den Umstand, dass auch hier die im Inneren der geschmolzenen Salzmasse entstehenden Dämpfe des neuen Körpers sich einen Weg bis an deren Oberfläche durchkämpfen müssen, an gewisse Grenzen gebunden ist, so wächst doch im Allgemeinen die Ausbeute um das Doppelte bis Dreifache, während die Zeitspanne des Versuchs durch zuletzt beschleunigte Destillation sehr abgekürzt werden kann. Und wenn aus dem ebenerwähnten Grunde auch hier tiefer siedende Spaltungsprodukte mitunter in merklichen Quantitäten gebildet werden, so entweichen dieselben doch mit einer Schnelligkeit, welche verhindert, dass aus ihnen aufs neue (tertiäre) Condensationsprodukte entstehen, deren physikalischen Eigenschaften denen des Hauptproduktes wieder näher liegen und dessen Reinigung mehr als alles Andere erschweren.

Um die Laurinsäure in ein kohlenstoffreicheres Keton $C_{13}H_{26}O$ überzuführen, wird ein inniges Gemenge von Bariumlaurinat und Bariumacetat aus geräumigen Retorten, die man durch enganschliessende Sandbäder und eine halbcentimeterstarke Sandschicht schützt, im luftverdünnten Raume der trockenen Destillation unterworfen. Den hierzu verwandten laurinsauren Baryt, und überhaupt die Barytsalze der

höheren Fettsäuren erhält man durch Auflösen der Säure in erwärmtem, ammoniakalischen Weingeist (für die schwerer löslichen Alkohol) und Zusatz einer heissen, wässrigen Chlorbariumlösung, schliessliches Ausfällen und Auswaschen mit Wasser; eine Probe Bariumlaurinat, welche einem solchen Präparat von circa 200 g entnommen war, enthielt 25.80 pCt. Barium, während sich für $(C_{12}H_{23}O_2)_2Ba$ 25.61 pCt. Barium berechnen. Ein Ueberschuss von Bariumacetat (5—6 Thle.) über das Bariumlaurinat (4 Thle.) verhindert die Bildung von Laurinon fast ganz, darf aber nicht zu gross genommen werden, da das dann allzu reichlich entstehende Dimethylketon bei seinem Entweichen starkes Aufblähen und Uebersteigen des Retorteninhaltes zur Folge haben würde. Das neue Keton wird durch Rectification im luftverdünnten Raume und Auspressen oder auch eine Krystallisation aus schwachem Weingeist bei tieferer Temperatur gereinigt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{26}O$
C	78.9 pCt.	C 78.8 pCt.
H	13.1 -	H 13.1

Es beträgt schliesslich etwa die Hälfte vom Gewicht der dazu verwandten Laurinsäure, schmilzt bei 28° , siedet unter einem Druck von circa 110 mm bei 195.5 und unter normalem Luftdruck bei 263° (Uncorrigirt; bei dieser und den folgenden Bestimmungen befand sich das Thermometer bis $140-150^{\circ}$ im Dampfstrom; mittlere Lufttemperatur um den freien Skalentheil $80-100^{\circ}$; für das benutzte Thermometer mit bohler („Luftbad-“) Röhre dürfte jedoch die jedesmalige Correctur eine nur sehr geringe sein).

Die Oxydation des Ketons $C_{13}H_{26}O$ wird leicht, aber, um einen zu weit gehenden Verlauf ganz auszuschliessen, zweckmässig nur theilweise ausgeführt, wenn man dasselbe mit dem nahezu dreifachen Gewichte Kaliumbichromat und dem neunfachen einer verdünnten Schwefelsäure, welche aus etwa gleichen Gewichtstheilen Säurehydrat und Wasser besteht, zusammenbringt. Man leitet die Reaction durch sehr gelindes Erwärmen ein, muss dieses jedoch bei der alsbald beginnenden Einwirkung wiederholt einstellen, nötigenfalls auch durch mässige Abkühlung unterbrechen, da sonst ein zu heftiger, ja selbst stürmischer Verlauf unter Bildung harziger Produkte eintreten kann. Schliesslich erhitzt man 20—30 Stunden zum Sieden, bis das gänzliche Nachlassen der Einwirkung durch ein fast farblos aufschwimmendes, sich scharf abgrenzendes Oel angezeigt wird. So gut wie reine Essigsäure befindet sich in der unteren Chromlösung und ist darin leicht qualitativ und quantitativ nachzuweisen. Das Oel, welches durch Abheben von der wässrigen Schicht getrennt, mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und getrocknet worden ist, geht, ohne einen ins Gewicht fallenden Rückstand zu lassen, unter circa 100 mm von circa $195-215^{\circ}$ über und giebt sich schon hierdurch als ein Gemenge von

beiläufig etwa einem Viertheil intacten Ketons und drei Viertheilen neugebildeter Undecylsäure zu erkennen. Beide Körper lassen sich quantitativ trennen, indem man das Gemenge auf Barytsalz verarbeitet, genau als hätte man wie oben mit reiner Fettsäure zu thun, durch Auspressen und Erwärmten auf dem Wasserbade trocknet und dann mit Aether auszieht. In diesem löst sich das unzersetzt gebliebene Keton und kann nach dem Abdunsten des Aethers ohne jeden Verlust und in gleich verwendungsfähigem Zustande wieder gewonnen werden. Das zurückgebliebene Barytsalz liefert nach dem Zersetzen mit erwärmer, verdünnter Salzsäure und Auspressen des beim Erkalten alsbald entstandenen Krystallkuchens eine fast sogleich reine, schuppig erstarrende Undecylsäure. Die Verbrennung gab 71.12 pCt. Koblenstoff und 12.15 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{11}H_{22}O_2$ 70.96 pCt. Koblenstoff und 11.82 pCt. Wasserstoff verlangt; im Silbersalz fanden sich 36.83 und 36.82 pCt. Silber, statt der für $C_{11}H_{22}O_2$ Ag berechneten 36.86 pCt. Silber. Die Fettsäure schmolz bei 28—28.5°, während ein aus Undecylensäure vermittelst Jodwasserstoff erhaltenes Präparat den Schmelzpunkt 28.5° zeigte. Dieses letztere siedete unter circa 100 mm bei 212.5°, während die aus Laurinsäure neu dargestellte Säure unter ganz gleichen Umständen von 212.5—213° überging. Der weitere Vergleich der auf den zwei verschiedenen Wegen, einmal durch Reduction eines wasserstoffärmeren, sodann durch Aboxydation eines kohlenstoffreicherem Körpers dargestellten Undecylsäuren liess an ihrer Identität nicht den geringsten Zweifel.

Wie das Vorstehende auf's Neue zeigt, gestattet die Ausschliessung des „anormalen“ Luftdrucks die Lösung zahlreicher, sonst unzugänglicher Probleme in der einfachsten Weise. Im Folgenden soll die Anwendung der soeben erörterten Methode auf die Darstellung der schon so oft gesuchten Glieder der Ameisensäurerreihe mit 13 und mit 15 Kohlenstoffatomen, deren völliges Fehlen in der Ameisenstearinsäurerreihe sich nach Erlangung der Undecylsäure um so empfindlicher für alle vergleichenden Untersuchungen würde fühlbar gemacht haben, kurz beschrieben werden.

Basel, Universitätslaboratorium, Juli 1879.

428. F. Krafft: Ueber Tridecylsäure, $C_{13}H_{26}O_2$, Pentadecylsäure, $C_{15}H_{30}O_2$, und Margarinsäure.
(Eingegangen am 15. August.)

Wie die Laurinsäure ist auch die Myristinsäure unter Liebig's Auspicien und zwar von Playfair 1841 in der Muscatbutter aufgefunden worden. Man kann sie aus diesem Material, das sie in reich-