

417. F. Krafft:

Ueber Dehydroundecylensäure, $\text{CH}:\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

(Eingegangen am 15. August.)

Bei Anwendung der üblichen rein chemischen Hülfsmittel auf die Constitutionsbestimmung der von mir¹⁾ durch trockne Destillation des Ricinusöls im luftverdünnten Raume erhaltenen Undecylensäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$, gelangt man für diese Substanz schon bei Sichtung des älteren experimentellen Materials mit der grössten Wahrscheinlichkeit zur Formel einer ω -ungesättigten Säure $\text{CH}_2:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Hierfür spricht die bei niedriger Temperatur eintretende glatte Umwandlung in Sebacinsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, bei vorsichtiger oxydirender Spaltung vermittelst rauchender Salpetersäure²⁾; auch können noch am besten bei Annahme jener ω -Formulirung die unter vergleichbaren Umständen erfolgenden bekannten Zerlegungen der Ricinoleinsäure in Undecylensäure und Oenanthon, $\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{COH}$ einerseits, sowie in Sebacinsäure und Caprylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_3$ (durch Kalihydrat) andererseits, mit Hilfe ein und desselben Schemas $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ gedeutet werden³⁾. Endlich schliessen die Eigenschaften der aus Undecylensäure gewonnenen und bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtigen Dicarbon-säure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{20} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, deren Zugehörigkeit zu den alkylirten Reihen der niederen Dicarbonsäuren völlig aus, sind aber bei Zugrundelegung eines Ausgangsmaterials $\text{CH}_2:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ leicht verständlich⁴⁾. Fasst man diese und andere Thatsachen zusammen, so kommt man nothwendigerweise zu dem Schluss, dass sich zahlreiche Beobachtungen zu Gunsten der obigen Undecylensäureformel, keine aber gegen dieselbe verwerthen lassen.

Die Detailfrage der Undecylensäureformel hätte sonach, als hinreichend aufgeklärt, neben Wichtigerem auf sich beruhen können, wäre sie nicht neuerdings wieder in Fluss gebracht, und durch die Form, in welcher das geschah, von allgemeinerem Interesse geworden. Es erklärte nämlich Hr. Fittig in seinem der Gesellschaft vor nahezu zwei Jahren gehaltenen Vortrage (diese Berichte 27, 2671) in Betreff der Frage nach der Existenz ungesättigter Säuren bei denen die doppelte Bindung von dem Carboxyl noch weiter entfernt ist, als bei der Allylessigsäure, dass er deren keine kenne, und fährt dann fort: »Wohl ist es mir bekannt, dass wiederholt derartige Formeln aufgestellt sind, wie z. B. bei der Undecylensäure, welche nach Krafft, Brunner und Noerdlinger nach der Formel $\text{CH}_2:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ constituiert sein soll, aber es sind keine Thatsachen bekannt, welche mir derartige Formeln auch nur wahrscheinlich machen könnten.«

¹⁾ Diese Berichte 10, 2034.

²⁾ Diese Berichte 11, 1414.

³⁾ Diese Berichte 21, 2734.

⁴⁾ Diese Berichte 23, 2358.

Wie ich nun demgegenüber und im engen Anschluss an die bereits bekannten Thatsachen unten zeigen werde, lässt sich die Undecylensäure unter Bedingungen, welche eine Verschiebung des Orts ihrer mehrfachen Bindung ausschliessen, durch Wasserstoffentziehung in eine acetylenartige Säure $\text{CH:C(CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$ überführen, und damit ist ihre bisherige, übrigens bereits im höchsten Grade wahrscheinliche Formel ebenso streng bewiesen, wie diejenige irgend einer anderen Kohlenstoffverbindung. Beifügen will ich aber noch, dass der Ausspruch Fittig's meine Eingangs dargelegten Ansichten über die Wahrscheinlichkeit der Undecylensäureformel schon deshalb nicht beeinflussen konnte, weil der Genannte mit Beziehung auf eine ähnliche Frage schon drei Zeilen unterhalb (l. c.) weiter erklärt: »Ich kann diese Frage nicht beantworten, denn meine eigenen Erfahrungen erstrecken sich in der aliphatischen Reihe nicht über die ungesättigten Säuren mit C_{10} hinaus«. Weil dem nun so ist, hätte es sich für Hrn. Fittig aber doch wohl verlohnt, vor Fällung seines oben citirten Urtheils sich durch einige wenige Versuche über die durch meine Arbeiten so leicht zugänglich gewordenen höheren Glieder der aliphatischen Säurerien zu orientiren. Vielleicht hätte er sich dann der von ihm so energisch in Abrede gestellten, aber fast gleichzeitig auch durch Untersuchungen anderer Fachgenossen über hochmolekulare ungesättigte Säuren durchaus ins Bereich des Wahrscheinlichen gerückten Undecylensäureformel gegenüber weniger ablehnend verhalten. Eines freilich liegt klar auf der Hand: mit der Richtigkeit der Undecylensäureformel, $\text{CH}_2:\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$, mit der Möglichkeit ähnlicher Formeln überhaupt, wächst sofort — entgegen den Ansichten Fittig's — die Zahl der existenzfähigen ungesättigten Säuren, wie Jeder sieht, fast ins Endlose, und die Zahl der bisher untersuchten Fälle wird dem gegenüber sehr gering.

Erhitzt man die aus Undecylensäurebibromid, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_2$ vom Schmp. 38° beim Zusammenbringen mit alkoholischem Kali entstehende rohe Monobromundecylensäure mit alkoholischem Kali im geschlossenen Gefässe auf höhere Temperatur, dann erhält man in quantitativer Ausbeute Undecolsäure vom Schmp. 59.5° . Zur Ausführung der Reaction mit grösseren Quantitäten habe ich mich übrigens stets eines Autoclaven mit kupferinem Einsatz bedient, niemals aber »Einschmelzröhren« benutzt, wie Welander¹⁾, der einige Versuche mit der Undecolsäure anstellte, versehentlich citirt. Berücksichtigt man nun die neueren Erfahrungen bei der Entziehung von Bromwasserstoff vermittelst alkoholischen Kalis, so ergiebt sich mit aller Sicherheit schon aus meinen früheren Angaben, dass die Undecolsäure aus der Undecylensäure unter Umlagerung (d. h. Verschiebung der

¹⁾ Diese Berichte 28, 1448.

mehrfachen Bindung) entstehen muss. Ich beobachtete wie angegeben nämlich, dass zur Vollendung der Reaction mehrstündigtes Erhitzen des bromhaltigen Zwischenproducts mit alkoholischem Kali bis auf etwa 180° erforderlich ist; hierdurch erfolgt aber bekanntlich nach neueren Erfahrungen noch bis hoch hinauf in die aliphatischen Reihen Umlagerung, beispielsweise wird, wie ich mich gelegentlich durch den Versuch überzeugen konnte, Tetradecylacetylen, $C_{14}H_{29} \cdot C : CH$ auf dieselbe Weise in einen isomeren, mit alkoholischer Silberlösung keinen Niederschlag mehr gebenden Kohlenwasserstoff, das Hexadecyliden, $C_{13}H_{27} \cdot C : C \cdot CH_3$ (diese Berichte 25, 2248) umgelagert. Es kann also aus der Undecylensäure $CH_2 : CH \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2 H$ unter den angegebenen Bedingungen keine wahre acetylenartige Säure $CH : C \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2 H$ entstehen, wie Welander voraussetzt (I. c. 1449), sondern eine solche acetylenartige Säure muss, wenn vorher entstanden, sich in $CH_3 \cdot C : C \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2 H$ umlagern. Dass aber letzteres die Formel der Undecolsäure ist, ergiebt sich aus ihrer glatten Ueberführung in Azelaïnsäure, $CO_2 H \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2 H$, die ich sogar als bequeme Reindarstellungswaise der letzteren empfehlen konnte. Ausserdem erhielt ich damals ein scharf nach der Formel $C_{11}H_{17}O_2Ag$ zusammengesetztes Silbersalz, was bei einer Acetylen-säure nicht der Fall gewesen wäre. Dementsprechend sind auch die wenigen bisherigen Beobachtungen Welander's, nach dessen eigener Annahme, mit der aus meinen Angaben unmittelbar folgenden Undecolsäureformel $CH_3 \cdot C : C \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2 H$ ganz wohl verträglich.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich aber, dass die nähere Kenntniss der Undecolsäure für die von Fittig aufgeworfene Undecylen-säurefrage nicht entscheidend sein kann. Ich will deshalb meine eigenen, schon vor anderthalb Jahren angestellten Versuche über diese Frage mittheilen.

Von der Thatsache ausgehend, dass nicht die hohe Temperatur allein, sondern die gleichzeitige Einwirkung des alkoholischen Kalis Ursache der Umlagerung bei der Undecolsäuredarstellung ist, führte ich zunächst folgenden Versuch aus. Monobromundecylensäure wurde in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Kaliumcarbonat mehrere Stunden am Rückflusskühler erwärmt, die Lösung des entstandenen monobromundecylensauren Kalis abfiltrirt, der Alkohol verjagt und das Salz im Vacuum bei 100° getrocknet. Wurde hierauf die Salzmasse in einem Destillirkolben mit angeschmolzener Vorlage, unter einem Druck von ca. 12 mm auf 250° erhitzt, dann trat Zersetzung ein:

$C_{11}H_{18}BrO_2K = C_{11}H_{18}O_2 + BrK$, und im Maasse wie sie sich bildete, destillirte die entstandene Carbonsäure in die Vorlage über, wo sie alsbald krystallinisch erstarrte. Von kleinen Mengen anhaftenden Oels durch Auspressen befreit, stellte die Säure eine unter

15 mm bei 174—175° siedende, grossblättrig erstarrende Masse dar, deren Schmelzpunkt zwischen 42.5—43° lag. Diese Säure war somit völlig verschieden von der bei 59.5° schmelzenden Undecolsäure, deren Siedepunkt zudem, unter genau denselben Umständen des Vergleichs halber bestimmt, etwa 2.5° höher lag. Aber die Analyse zeigte, dass die neue Säure dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Undecolsäure $C_{11}H_{18}O_2$, mit welcher sie also isomer ist.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{18}O_2$.

Procente: C 72.52. H 9.88.

Gef. » » 72.32, 72.39, » 9.94, 9.98.

Oxydirt man die neue Säure, die zur Kennzeichnung ihrer weiterhin darzulegenden nahen Beziehungen zur Undecylensäure Dehydroundecylensäure genannt werden mag, vorsichtig mit rauchender Salpetersäure (indem man unter Wasserkühlung in das vierfache Gewicht Salpetersäure einträgt, während 3 Stunden allmählich bis auf 60° erhitzt und hier mehrere Stunden bleibt), dann erhält man Sebacinsäure. Letztere wurde zur Reinigung aus viel heißem Wasser umkristallisiert und sodann destilliert, wobei sie unter 15 mm vollständig zwischen 241—243° überging; ihr Schmelzpunkt lag ohne Reinigung bei 131° und der Silbergehalt ihres Silbersalzes war derjenige eines Sebinats. Von der (bei der Oxydation) Azelaïnsäure liefernden Undecolsäure unterscheidet sich also die Dehydroundecylensäure sehr deutlich, indem sie in die koblenstoffreichere Sebacinsäure übergeht. Dies lässt sich dadurch am einfachsten erklären, dass man annimmt, die Undecylensäure, $CH_2 : CH \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H$, gehe bei dem oben beschriebenen Verfahren der Wasserstoffentziehung ohne Umlagerung in Dehydroundecylensäure $CH : C \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H$ über.

Dieser Annahme und dem oben Gesagten völlig entsprechend, verwandelt sich unter Verschiebung der mehrfachen Bindung die Dehydroundecylensäure beim Erwärmen mit alkoholischem Kali auf 180° in Undecolsäure, $CH_3 \cdot C : C \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2H$. Zu letzterer kommt man aber auch, wenn man die Dehydroundecylensäure mit äusserst concentrirter Kalilauge in einem Proberohr im Oelbad auf 180° erwärmt. Rectificirt siedete die so erhaltene Undecolsäure unter 15 mm bei 177° und schwoll, nur durch Auspressen gereinigt, bei ca. 58°; ihr Silbersalz enthielt 37.57 pCt. Silber, ganz der Berechnung gemäss.

Die Dehydroundecylensäure kann aber, wie sich nun weiterhin zeigte, aus dem Bibromid der Undecylensäure auch in einer Weise gewonnen werden, welche die Zusammengehörigkeit des Ausgangsmaterials mit der wasserstoffärmeren Säure noch deutlicher zeigt. Der betreffende Versuch wurde im Anschluss an andere, deshalb hier kurz zu erwähnende Thatsachen ausgeführt. Wie frühere Beob-

achtungen¹⁾ darthaten, wird Monobromhexadecylen durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali im Autoclaven auf ca. 150° in Hexadecyliden Schmp. 20°, der Analogie nach ein Methyltridecylacetylen, C₁₃H₂₇.C:CH₃, übergeführt; wenn man dagegen das Monobromhexadecylen unter mässig vermindertem Druck mit überschüssigem (alkoholfreiem) Kalihydrat destillirt, entsteht das Tetradecylacetylen, C₁₄H₂₉.C:CH, Schmp. 15°, das als wahres Acetylenhomologon mit alkoholischem Silbernitrat fast quantitativ in die Verbindung C₁₄H₂₉.C:CAg·AgNO₃ übergeht. Versuche, welche ich seither gemeinsam mit G. Leonard ausgeführt habe, zeigten nun, dass der letztere Kohlenwasserstoff, Schmp. 15°, aus dem Monobromhexadecylen durch alkoholisches Kali schon bei niedriger Temperatur gebildet, durch stärkeres Erhitzen mit alkoholischem Kali aber in den gegen Silberlösung indifferenten Kohlenwasserstoff vom Schmp. 20° umgelagert wird. Erwärmt man nämlich Hexadecylbromid, C₁₄H₂₉.CHBr·CH₂Br mit überschüssigem alkoholischem Kali im offenen Gefäss am Rückflusskübler während einiger Stunden zu gelindem Sieden, dann geht ein Theil des Materials in Tetradecylacetylen über, während ein anderer Theil in ein anscheinend durch alkoholisches Kali nur schwer angreifbares Monobromhexadecylen übergeführt wird. Um den Acetylenkohlenwasserstoff rein zu gewinnen, wurde das in Alkohol gelöste Reactionsproduct unter Eiskühlung mit alkoholischem Silbernitrat versetzt, der sofort entstehende voluminöse, glänzend-weiße Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Das krystallinische Präparat zeigte beim Erhitzen für sich die den höheren Homologen des Acetylensilbers eigene schwache Verpuffungerscheinung und hatte die Zusammensetzung und sämmtliche Eigenschaften des bereits früher (diese Berichte 25, 2245) beschriebenen Tetradecylacetylensilbernitrats, C₁₄H₂₉.C:CAg·AgNO₃.

Analyse: Ber. für C₁₆H₂₉Ag₂NO₃.

Procente: Ag 43.21.

Gef. » » 43.47.

Die Zerlegung der Silberverbindung wurde genau nach meinen früheren Angaben (l. c. 2247) durch verdünnte Salzsäure ausgeführt, und konnte dann aus dem ätherischen Auszug ohne Mühe das Tetradecylacetylen, vom Schmp. 15° und Siedepunkt 155° unter 15 mm, isolirt werden.

Der eigenthümliche Umstand, dass wie oben bemerkt, das Hexadecylbromid durch alkoholisches Kali beim Kochen am Rückflusskübler nicht vollständig in das Acetylenhomologon umgewandelt werden kann, erklärt und rechtfertigt die früher (diese Berichte 17, 1373)

¹⁾ Krafst, diese Berichte 17, 1373. Krafst und Reuter, diese Berichte 25, 2245.

von mir angewandte Reactionstemperatur von ca. 150°, bei welcher dann freilich nur das stabilere Hexadecyliden, vom Schmp. 20° und Siedepunkt 160° unter 15 mm. erhalten werden kann. Versuche, die dann weiterhin Hr. G. Leonard auf meine Veranlassung anstellte, um die Dehydroundecylensäure aus Monobromundecylensäure auch vermittelst alkoholischen Kalis zu gewinnen, führten zu dem gewünschten Ziele, stiessen jedoch auf mehrfache Schwierigkeiten und geringe Ausbeuten, weil wir die Monobromsäure durch Vacuumdestillation zunächst zu reinigen versucht hatten.

Die Kenntniss der Dehydroundecylensäure und die zu verschiedenen Zeiten beim Hexadecylenbromid gesammelten Erfahrungen legten es mir daher nahe, aus dem Undecylensäuredibromid direct, wenn auch durch unvollständige Zersetzung vermittelst alkoholischen Kalis zu der erstgenannten Säure zu gelangen. Das Säurebromid wurde mit einer Lösung des gleichen Gewichts Kalihydrat in sechs Theilen Alkohol nach vorsichtiger Mischung zunächst 12 Stunden gelinde erwärmt, und hierauf während eines gleichen Zeitraums zum Sieden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde Wasser zur Lösung der entstandenen Seife und des Bromkaliums zugefügt, und hierauf unter Kühlung mit Salzsäure übersättigt. Der in der Kälte erstarrte Säurekuchen wurde von mir im Vacuum sorgfältig fractionirt und zerfiel hierbei alsbald in zwei Anteile: zunächst krystallinische Dehydroundecylensäure und ein etwa 30° höher siedendes, specifisch schweres, noch bromhaltiges und nicht leicht erstarrndes Oel. Da ich es von vornherein nicht für nötig gehalten hatte, in Bezug auf letzteres quantitativ zu arbeiten, sei nur nebenbei erwähnt, dass schliesslich auf 37 g völlig reiner bromfreier Säure 32 g des bromhaltigen Oels vorhanden waren. Was die Dehydroundecylensäure anbetrifft, so erstarrte dieselbe grossblättrig-krystallinisch, schmolz bei 42.7—42.9° und siedete unter 15 mm bei 175°.

Analyse: Ber. für C₁₁H₁₈O₂.

Procente: C 72.52, H 9.88.

Gef. » » 72.51, » 9.76.

Im Uebrigen zeigte die Säure alle Eigenschaften des aus monobromundecylensaurem Kali durch trockne Destillation unter verminderter Druck erhaltenen Präparats; sie ging namentlich bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure in Sebacinsäure über. Entscheidend für die Constitutionsfrage der Säure selbst, wie auch der Undecylensäure, ist ihr Verhalten gegen Silberlösung, mit welcher sie silberreiche Niederschläge gibt.

Besonders charakteristisch ist in dieser Hinsicht der Dehydro-undecylensäureäthylester, CH₃C(CH₂)₈.CO₂.C₂H₅. Zur Darstellung derselben wurde die Säure in alkoholischer Lösung einige-

Stunden mit geglühtem Kaliumcarbonat erhitzt und die filtrirte Lösung nach Zusatz von Aethyljodid unter Druck bis auf 110° erwärmt. Der Ester wurde durch Vacuumdestillation als ein angenehm riechendes, unter 15 mm bei 145° constant siedendes Oel völlig rein erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{17}O_2 \cdot C_2H_5$.

Procente: C 74.28, H 10.48.

Gef. » » 74.24, » 10.87.

Dieser Ester zeigt das Verhalten eines wahren Acetylens, denn er giebt mit der berechneten Menge Silbernitrat in alkoholischer Lösung einen krystallinischen Niederschlag, der bei mässiger Concentration sofort, bei starker Verdünnung nach kurzer Zeit in glänzenden Blättchen ausfällt. Die Ausbeute betrug 85—95 pCt. der Theorie. Ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet, brennt der Körper mit blitzartigem Aufflammen ab. Der Silbergehalt liess sich leicht durch Zersetzen des mit Alkohol befeuchteten Präparats vermittelst verdünnter Salzsäure bestimmen.

Analyse: Ber. für $NO_3Ag \cdot AgC:C \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

Procente: Ag 44.39.

Gef. » » 44.88.

Zersetzt man die mit Alkohol befeuchtete Silververbindung in der Kälte durch verdünnte wässrige Salzsäure, dann scheidet sich der regenerirte Dehydroundecylensäureester wieder ab, kann leicht in Aether aufgenommen werden und siedet bei der Destillation unter 15 mm wieder genau bei 145°.

Nach alledem kann man der aus Undecylensäuredibromid durch alkoholisches Kali leicht entstehenden Dehydroundecylensäure keine andere Formel geben als die obige $CH_2:C \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H$ und der Undecylensäure selbst kommt entsprechend die Constitution



zu. Die letztere Schlussfolgerung erscheint um so sicherer, als eine Verschiebung der mehrfachen Bindung, zumal bei niedriger Temperatur, durch alkoholisches Kali von der Mitte der Kohlenstoffkette nach deren Ende bisher niemals nachgewiesen worden ist; die Undecylensäure hätte daher mit einer anderen Constitution als der obigen keine wabre acetylenartige Säure liefern können. Ich wiederhole übrigens, dass die Formel der Undecylensäure auch vor diesen Versuchen für den objectiven Beurtheiler der Thatsachen kaum zweifelhaft sein konnte.

Einiges Interesse hat neben der Dehydroundecylensäure aber auch das oben erwähnte höher siedende bromhaltige Oel dadurch, dass es, wie ich dies nach früheren Erfahrungen erwartend beobachtete, trotz weiteren etwa 30 stündigen Kochens mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler nicht mehr verändert wurde, die behandelten

32 g vielmehr aus dem zweiten Versuch ohne Gewichtsverminderung wieder hervorgingen. Die Trennung nahe siedender Carbonsäuren durch fractionirte Destillation ist zwar eine undankbare Aufgabe, jedoch liess sich die Isolirung des auf andere Weise wohl leichter zu reinigenden Products rasch so weit führen, dass 9–10 g einer unter 15 mm scharf bei 206–207°, unter 13 mm bei 203–204° siedenden Monobromundecylensäure resultirten, die fast vollständig kry stallinisch erstarrte. Bei einer Analyse zeigte sich, dass das in geringer Menge anhaftende Oel bromfrei sein musste, denn es wurden statt der für $C_{11}H_{19}BrO_2$ berechneten 50.19 pCt. C und 7.22 pCt. H gefunden 51.94 pCt. C und 7.81 pCt. H; scharf ausgepresst bestand dagegen die farblose, bei ca. 41.5° schmelzende, specifisch schwere Krystallmasse aus reiner Monobromundecylensäure, denn sie enthielt 30.67 pCt. Brom, während sich für obige Formel 30.4 pCt. Brom berechnen. Mit diesem reinen Präparat habe ich die relativ grosse Beständigkeit gegen alkoholisches Kali nochmals festgestellt; 2.16 g der ausgepressten, unter 13 mm genau bei 203–204° siedenden Monobromundecylensäure wurden mit einer Lösung von 4 g Kalihy drat in 20 g Alkohol während 9 Stunden am Rückflusskübler lebhaft gekocht; hierauf konnten 2.15 g der völlig unverändert siedenden Säure zurückgewonnen werden.

Diese Beobachtung stimmt nun durchaus mit meiner älteren Angabe (diese Berichte 11, 1414), dass es zur Vollendung der Reaction d. h. zur vollständigen Entziehung der Elemente des Bromwasserstoffs aus der Monobromundecylensäure erforderlich ist, letztere mit alkoholischem Kali im Autoclaven anhaltend auf 150° zu erhitzen; wobei dann freilich nur die bei solcher Temperatur gegen alkoholisches Kali ziemlich beständige Undecolsäure entsteht.

Man wird kaum fehlgehen, wenn man annimmt, dass aus dem Undecylensäurebromid die Monobromundecylensäure in zwei Modificationen entsteht, deren eine, vielleicht in Folge ihrer Configuration (trans-, z. B. $\text{Br}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$), gegen alkoholisches Kali relativ beständig ist. Aehnliches scheint übrigens auch beim Hexadecylen bromid der Fall zu sein, das wie oben angegeben, durch alkoholisches Kali ja auch nur theilweise entbromt wird. Ich werde daher in diesem Sinne die Einwirkung des Kalihydrats auf eine Reihe von bisher daraufhin noch nicht untersuchten Dibromiden näher prüfen; obwohl es von vornherein schwer ist, anzunehmen, dass in überaus zahlreichen Fällen einer häufig benutzten Reaction die Bildung verschiedener Modificationen von Monobromkörpern sollte unbeachtet geblieben sein, sprechen doch bei manchen Beispielen die bezüglichen Angaben über Nebenproducte, sowie die geringen Ausbeuten eher hierfür, als dagegen.

Bei einigen der mitgetheilten Versuche bin ich von den Herren A. Kaschau und E. Scriba in dankenswerther Weise unterstützt worden.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

**418. F. Krafft und H. Weilandt:
Sublimationstemperaturen beim Vacuum des Kathodenlichts.**

(Eingegangen am 15. August.)

Nachstehend erlauben wir uns die Mittheilung von Beobachtungen über die Flüchtigkeit bekannter aromatischer und heterocyclischer Verbindungen, zur Ergänzung unserer kürzlich gemachten Angaben (Diese Berichte 29, 1316) über die »eigentliche Vacuumdestillation«. So darf man ja das streng durchgeführte Arbeiten im Vacuum des Kathodenlichts wohl nennen, mit Rücksicht auf das nochmalige starke und scharfe Sinken der Siedepunkte im Vergleich mit den Zahlen, welche bisher meist unter Drucken von 10—15 mm an der Wasserluftpumpe erhalten wurden. Es war vorauszusehen, dass zahlreiche hochschmelzende Vertreter der obengenannten Körperklassen in einem fast vollständigen Vacuum nicht mehr schmelzen, sondern unmittelbar sublimiren würden: und der Versuch hat dies auch bestätigt. Die Bestimmungen wurden ganz in der schon beschriebenen Weise ausgeführt, und sei daher nur nochmals bemerkt, dass die Ermittelung von Sublimationstemperaturen nicht immer mit derselben Sicherheit ausführbar ist, wie diejenige von Siedepunkten. Denn nur bei letzterer bleibt die Kugel des Thermometers stets frei, und lässt sich der Gang des Versuchs unter Beobachtung der Destillatmenge mit voller Sicherheit reguliren. Bei einiger Uebung kann man das letztere indessen auch für Sublimationen erreichen, und so glauben wir, dass die nachstehenden Zahlen im Allgemeinen als genau betrachtet werden können und weiteren Untersuchungen zum Anhaltspunkte dienen dürfen.

Als Siedepunkt im Vacuum des Kathodenlichts gaben wir u. a. bereits an für das Benzil $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ 104—105°; für das häufig wegen seines constanten Siedepunkts 306° unter gewöhnlichem Druck zur Prüfung von Thermometern und zu ähnlichen Zwecke benutzte Benzophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$ fanden wir nach der Entfernung des Luftdrucks entsprechend den Sdp. 95°.

Wurde Anthracen (Sdp. 351° bei 760 mm) im Vacuum ungefähr so rasch sublimirt, als die gleiche Substanzmenge einer Flüssigkeit destillirt sein würde, so zeigte das Thermometer für diesen Kohlenwasserstoff die Sublimationstemperatur 103—104° an. Die Flüchtigkeit des Alizarins in einem Vacuum, das ebenfalls durch