

Untersuchungen über Chlorophyll;

von *Richard Willstätter*.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium des Schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

XII. Über Phytol I;

von *Richard Willstätter*, *Erwin W. Mayer* und *Ernst Illüni*.

(Eingelaufen am 10. Oktober 1910.)

Theoretischer Teil.

Das Phytol ist als eine alkoholische Komponente des Phäophytins vor einigen Jahren aufgefunden worden. Nach den mitgeteilten Untersuchungen enthält das Chlorophyll stets das Phytol und der Gehalt beträgt konstant fast $\frac{1}{3}$ des Moleküls. Über die Konstitution des Phytols hat die erste Beschreibung¹⁾ soviel ergeben, daß es der Zusammensetzung $C_{20}H_{40}O$ entspricht und daß es ein ungesättigter primärer Alkohol der Fettreihe mit verzweigter Kohlenstoffkette ist.

Die Spaltung des Phytols am Ort der Doppelbindung haben wir nach zwei verschiedenen Methoden mit dem gleichen Ergebnisse ausgeführt. Durch die Einwirkung von Chromsäure wie von Ozon wird Phytol abgebaut zu einem Keton $C_{15}H_{30}O$, destilliertes Phytol aber zu einem Keton $C_{13}H_{26}O$. Somit unterscheiden sich rohes und destilliertes, die als α - und β -Phytol bezeichnet werden sollen, durch den Ort der Äthylenbindung, er liegt zwischen dem 5. und 6. Kohlenstoffatom



beim natürlichen Phytol, zwischen dem 7. und 8.



nach der Umlagerung durch die Destillation.

¹⁾ R. Willstätter und F. Hocheder, diese Annalen **354**, 205 (1907).

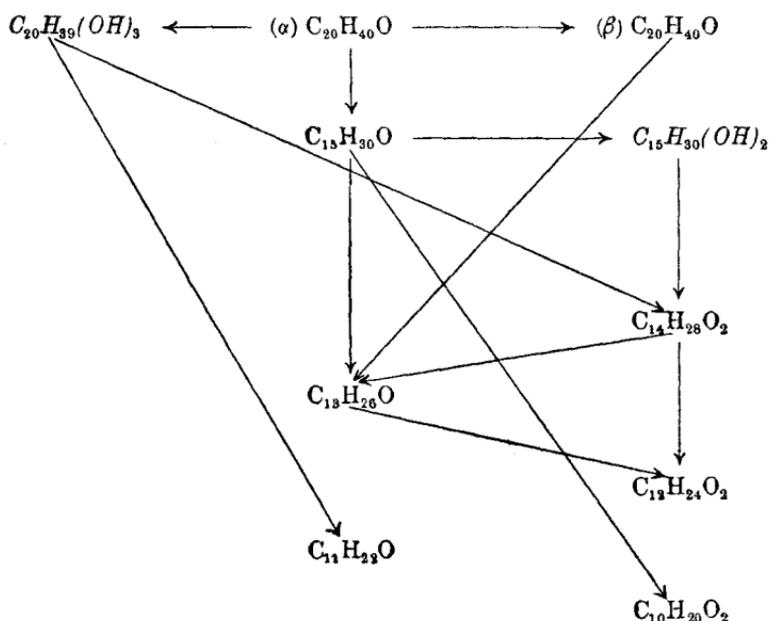
Abbau mit Chromsäure.

Leicht und glatt wird der ungesättigte Alkohol an der Stelle der Doppelbindung von Chromsäure angegriffen. Von verschiedenen Anwendungsformen des Oxydationsmittels haben wir namentlich zwei Verfahren in vielen Fällen vorteilhaft gefunden: Die Behandlung mit Chromtrioxyd unter Zusatz von konz. Schwefelsäure in Eisessig, oder mit Chromtrioxyd in Eisessig bei Gegenwart von Kaliumbisulfat. Die letztere Methode gibt uns die einfachsten Resultate und die reinsten Oxydationsprodukte.

Das Hauptprodukt der Oxydation von α -Phytol ist das Methylketon $C_{15}H_{30}O$, das in einer Ausbeute von über $\frac{3}{4}$ der Theorie auftritt; dabei verbrauchen die abgespaltenen fünf Kohlenstoffatome viel Sauerstoff. Untergeordnet entsteht durch die Oxydation der Carbinolgruppe zum Carboxyl die dem Phytol entsprechende Säure $C_{20}H_{38}O_2$, Phytensäure, und zwar nach dem Chromtrioxyd-Bisulfatverfahren in reinem Zustande. Die meisten anderen Bedingungen der Oxydation führen zu einem größeren Anteil an Säure, aber zu einem Gemisch von Phytensäure und einer gesättigten Säure von niedriger Kohlenstoffatomzahl.

An anderer Stelle wird die durch viele tertiäre Kohlenstoffatome empfindliche Kette gespalten, wenn man zuerst durch Vermittelung des Dibromids Hydroxyle an Phytol addiert und dann Chromsäure anwendet. So entsteht ein Methylketon $C_{11}H_{22}O$, das dem ersten Keton sehr ähnlich ist und die Säure $C_{14}H_{28}O_2$, welche auch aus dem Keton $C_{15}H_{30}O$ auf dem Wege über das Olefin $C_{15}H_{30}$ und sein Glykol hervorgeht. Die Säure $C_{14}H_{28}O_2$ liefert dann mit Chromsäure noch ein gleichartiges Methylketon $C_{13}H_{26}O$ und wieder eine Säure $C_{12}H_{24}O_2$. Dieses Keton $C_{13}H_{26}O$ tritt auch zugleich mit einer Säure $C_{10}H_{20}O_2$ bei der Oxydation des Methylketons $C_{15}H_{30}O$ mit Chromsäure auf. Auch ist es mit dem Abbauprodukt identisch, das aus β -Phytol mit Chromsäure

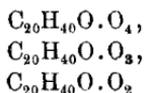
gebildet wird. Die folgende Tabelle stellt diese Ergebnisse der Oxydation zusammen.



Abbau mit Ozon.

Die Methode der Ozonidspaltung von C. Harries¹⁾ hat die Möglichkeiten der Oxydation ungesättigter Verbindungen wesentlich bereichert. Die Methode war uns für die Oxydation der Phytole wertvoll, um auf mehr als einem Wege den Ort ihrer Doppelbindungen festzustellen. Außerdem haben wir die Ozonmethode auch für den Abbau des Methylketons $C_{15}H_{30}O$ angewandt, indessen nicht mit so einfachen Resultaten, wie sie ein ungesättigtes Ausgangsmaterial gibt.

Die Phytolozonide



zeigen Bemerkenswertes, so genau auch das Bild der

¹⁾ Diese Annalen 343, 311 (1905) und 374, 288 (1910).

Ozonide bereits in den schönen Arbeiten von Harries gezeichnet worden ist.

Das Rohozonid weist bei nicht zu langem Ozonisieren die Zusammensetzung $C_{20}H_{40}O_4$ auf, aber es ist nicht einheitlich. Ein großer Teil ist leicht löslich in Holzgeist, der kleinere darin unlöslich. Das lösliche Ozonid ist sauerstoffreicher, gehört also zu den Oxozoniden, die von Harries¹⁾ und seinen Mitarbeitern und von O. Diels²⁾ bei Olefinen und Cycloolefinen beobachtet worden sind. Es ist interessant, daß das Oxozonid bei monatelangem Stehen im Vakuumexsiccator ein Atom Sauerstoff verliert, so daß die Verbindung im Zustand der Gewichtskonstanz der Formel mit drei Atomen addierten Sauerstoffs entspricht.

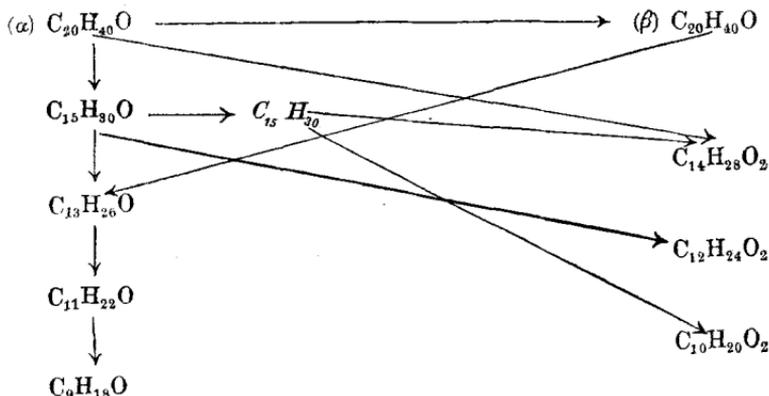
Eine neue Erscheinung bei der Einwirkung von Ozon ist die Bildung des Moloxydes $C_{20}H_{40}O.O_2$, das im holzgeistunlöslichen Teil des Rohozonids vorliegt. Im Verhalten und im Zerfall beim Verkochen unterscheidet es sich nicht von den anderen Sauerstoffverbindungen.

Die Ozonide von α -Phytol liefern beim Verkochen das Keton $C_{15}H_{30}O$ und in untergeordneter Menge die Säure $C_{14}H_{28}O_2$, aus destilliertem Phytol entsteht auf gleiche Weise das Keton $C_{13}H_{26}O$. Das erste Keton wird durch Einwirkung von Ozon und Hydrolyse der gebildeten Peroxyde je nach der Arbeitsweise abgebaut zu den Methylketonen $C_{13}H_{26}O$, $C_{11}H_{22}O$ und $C_9H_{18}O$, neben welchen die Säure $C_{12}H_{24}O_2$ auftritt. Die Säure $C_{14}H_{28}O_2$ entsteht mit Ozon zwar nicht direkt aus dem Keton $C_{15}H_{30}O$, aber aus dem durch Reduktion zum sekundären

¹⁾ C. Harries und H. Neresheimer, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2846 (1906) und **41**, 38 (1908); C. Harries und A. Himmelmann, ebenda **41**, 2198 (1908); C. Harries und H. v. Splawa-Neymann, ebenda **41**, 3552 (1908); C. Harries und K. Häffner, ebenda **41**, 3098 (1908); diese Annalen **374**, 331 (1910); C. Harries und R. Koetschau, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3305 (1909); K. Langheld, ebenda **41**, 1023 (1908).

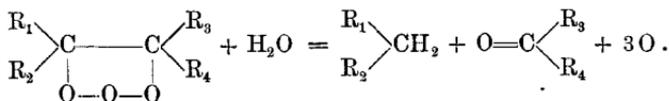
²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2596 (1908).

Alkohol und Wasserabspaltung erhaltenen Olefin $C_{15}H_{30}$. Sie wird bei dieser Bildung von der Säure $C_{10}H_{20}O_2$ begleitet.

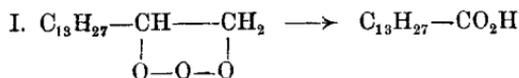


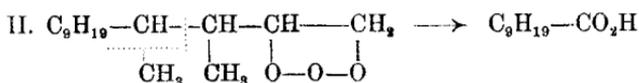
Außer den normalen Spaltungsproduktern Ozonide und Peroxyde begegnen wir eigentümlichen Nebenprodukten.

Der Zerfall der α -Phytolozonide läßt immer in kleiner Menge einen gesättigten Kohlenwasserstoff, $C_{15}H_{32}$, entstehen. Die Hydrolyse hat an das größere Spaltungsstück des Phytols zwei Atome Wasserstoff gefügt, und der addierte Sauerstoff ist entweder gänzlich vom kleineren Bruchstück verbraucht oder z. T. entbunden worden, sei es molekular oder in Form von Hydroperoxyd:



Das Olefin $C_{15}H_{30}$, dessen Doppelbindung gemäß der Oxydation seines Glykols zur Säure $C_{14}H_{28}O_2$ am Ende der Kette steht, zerfällt beim Verkochen des Ozonides nur zum kleineren Teil (Schema I) zwischen den mit Sauerstoff beladenen Kohlenstoffatomen, überwiegend aber an einer gesättigten Stelle (Schema II).





Dabei tritt die Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ in eigentümlicher Form auf, nämlich mit dem entsprechenden primären Alkohol verestert.

Diesen Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$ beobachtet man auch in der Form seines Äthers bei vielen Spaltungen in kleiner Menge, so bei der Einwirkung von Ozon auf das Keton $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}$ und auch bei dessen Oxydation mit Chromsäure.

Die Oxydationsprodukte.

Die wichtigsten Abbauprodukte des Phytols, indifferent und saure, gehören zwei homologen Reihen an. Eine Reihe umfaßt die Ketone; von ihnen sind die Glieder mit 15 und 13 Kohlenstoffatomen rein erhalten und genau untersucht worden, die Verbindungen mit 11 und 9 Kohlenstoffatomen schwerer zugänglich geblieben und nicht ebenso sicher bearbeitet. Die Ketone entstehen nach folgenden Methoden:

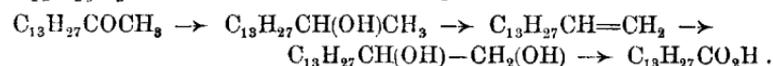
$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}$ aus α -Phytol mit Chromsäure oder durch die Ozonidspaltung,

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$ aus β -Phytol mit Chromsäure oder durch die Ozonidspaltung, aus dem Keton $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}$ mit Chromsäure oder Ozon, aus der Säure $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$ mit Chromsäure,

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$ aus Trioxyphytan mit Chromsäure und aus den Ketonen $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}$ und $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$ mit Ozon,

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ aus den drei ersten Ketonen mit Ozon.

Diese Verbindungen sind Methylketone. Obwohl mit Hypobromit nur eine Spur Bromoform und durch Beckmannsche Umlagerung nur wenig Methylamin entsteht, wird die Acetylgruppe im Keton $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}$ dadurch bewiesen, daß es sich auf dem Wege über den Alkohol, das Olefin und dessen Glykol mit Chromsäure zur Säure $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$ abbauen läßt nach folgenden Formeln:

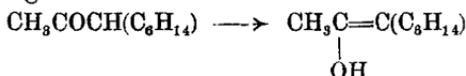


Die vier Ketone sind einander im Verhalten und in den physikalischen Eigenschaften überraschend ähnlich.

Nach der Destillation bilden sie hellgelbgrünliche Öle, deren Farbe erst bei längerem Stehen verschwindet. Ihre Siedepunkte liegen sehr nahe beieinander, $C_{11}H_{22}O$ siedet sogar eine Spur höher als $C_{13}H_{26}O$, $C_9H_{18}O$ kaum tiefer.

Daher erscheinen die Siedepunkte, namentlich der Ketone mit 9 und 11 Kohlenstoffatomen, obwohl sie viele Verzweigungen enthalten, weitaus zu hoch im Vergleich mit den normalen Methylketonen und mit niedrigeren verzweigten Methylketonen z. B. $CH_3-CO-CH(CH_3)-CH(CH_3)_2$ vom Siedep. $135-140^\circ$. Die Anomalie reiht sich an wenige Fälle der Literatur an, in denen homologe Reihen fallenden Siedepunkt aufweisen, z. B. die aliphatischen Säureamide und die α -Glykole.

Diese rätselhaft hohen Siedepunkte¹⁾, welche die Tabelle zusammenstellt, scheinen uns nur mit der experimentell zu prüfenden Annahme erklärlich, daß die Ketone nicht als Carbonylverbindungen, sondern als Enole vorliegen:



Keton	Siedepunkt im Vakuum	Siedep. bei 720 mm	d_4^0	Schmelzpt. des Semicarbazons	Siedep. des entspr. norm. Methylketons
$C_{15}H_{30}O$	173—174° (9 mm)	292°	0,853	64,5°	294°
$C_{13}H_{26}O$	168—170 (10 mm)	288—289°	0,865	62°	263°
$C_{11}H_{22}O$	168—170 (8 mm)	—	—	68—72°	232°
$C_9H_{18}O$	168 (10 mm)	282°	0,836	75°	195°

Die zweite Reihe von Abbauprodukten der Phytole besteht aus gesättigten Fettsäuren, nämlich:

¹⁾ Auch bei einigen anderen Abbauprodukten des Phytols beobachten wir ungewöhnlich hohe Siedepunkte. Der Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{32}$ z. B., der viele Methylgruppen enthält, siedet (261 bis 263°) nur 8° niedriger als sein normales Isomeres, und das Olefin $C_{16}H_{30}$ siedet (290°) sogar um fast 30° höher als der gesättigte Kohlenwasserstoff.

$C_{14}H_{28}O_2$ aus α -Phytol mit Ozon, aus Trioxyphytan mit Chromsäure und aus dem Olefin $C_{15}H_{30}$ nach der Ozonmethode oder über das Glykol mit Chromsäure;

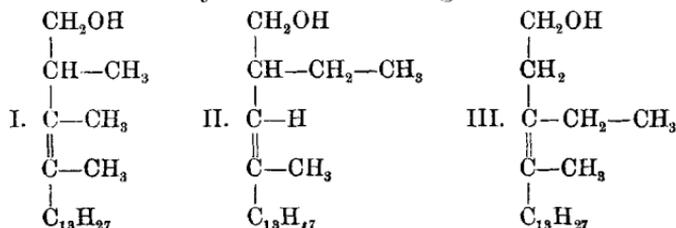
$C_{12}H_{24}O_2$ aus dem Keton $C_{15}H_{30}O$ mit Ozon, aus $C_{13}H_{26}O$ durch Chromsäure, aus der ersten Säure mit Chromsäure;

$C_{10}H_{20}O_2$ aus dem Keton $C_{15}H_{30}O$ mit Chromsäure, aus dem Ozonid des Olefins $C_{15}H_{30}$.

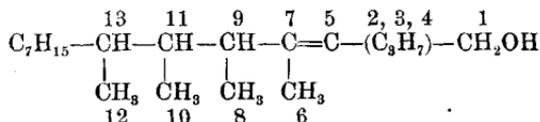
Keine von diesen Säuren krystallisiert, sie erinnern im Habitus noch an Phytol. Obwohl gegen Brom gesättigt, sind sie gegen Permanganat nur kurze Zeit beständig.

Struktur des Phytols.

Zwischen dem Carbinolrest und dem doppelt gebundenen Kohlenstoff des α -Phytols liegen drei Kohlenstoffatome. Die dem Phytol entsprechende Phytensäure ist gemäß ihrer Umwandlung in das isomere γ -Lacton eine Δ^2 -Säure. Demnach stehen für die ersten fünf Kohlenstoffatome des Phytols nur drei Möglichkeiten zur Wahl:

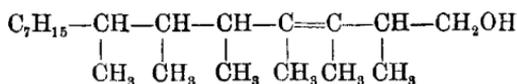
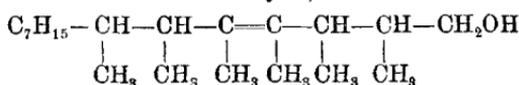


Von diesen drei Formeln erscheint die mit Methylgruppen (I) als die wahrscheinlichste, weil auch die Kohlenstoffatome 7, 9, 11 und 13

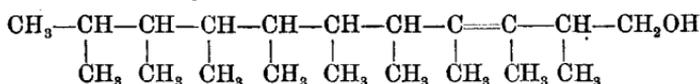


Methylgruppen tragen, die durch das Auftreten der Methylketone und der um je ein Kohlenstoffatom ärmeren Carbonsäuren nachgewiesen sind.

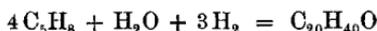
Mit dieser einen Wahrscheinlichkeitsannahme sind die Strukturformeln der beiden Phytole, die sich durch den Ort der Doppelbindung unterscheiden, folgendermaßen bestimmt:

 α -Phytol, β -Phytol.

Soweit reichen für die sichere Kenntnis der Struktur die bisherigen Abbauprodukte. Aber die niedrigsten Oxydationsprodukte erlauben noch Vermutungen über die Struktur des in diesen Formeln nicht aufgelösten Alphyls C_7H_{15} . Die Säure $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CO}_2\text{H}$ und das Keton $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ sind in ihren Eigenschaften den höheren Homologen merkwürdig ähnlich und von den normalen Isomeren ganz verschieden. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Gruppe C_7H_{15} viele Verzweigungen und zwar Methylene enthält. Und es erscheint uns als eine für die weitere Untersuchung des Phytols wegleitende Vermutung, daß dieses Alphyll dem Teile des Moleküls von bekannter Struktur ähnlich konstituiert ist, also noch vier Methylene enthält, gemäß folgender hypothetischer Formel für α -Phytol:



Nach dieser Annahme denken wir uns das Phytol aus den gleichen Bausteinen zusammengesetzt wie aliphatische und cyclische Terpene und Kautschuk. Nämlich wie Geraniol und Limonen aus 2 Mol. Isopren aufgebaut sind, so erscheinen 4 Mol. Isopren kondensiert

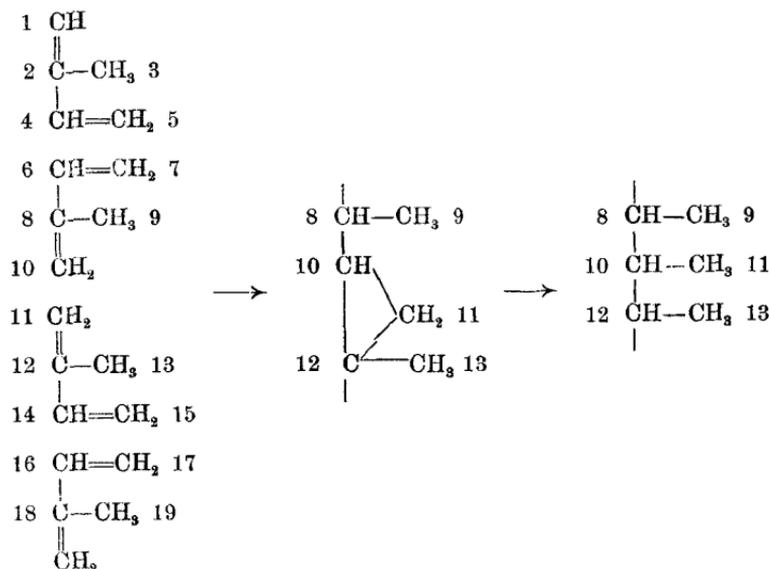


zum Phytol, vielleicht 8 Mol. zum Carotin¹⁾ von der Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$.

Wenn man allerdings aus Isoprensystemen das Gerüst des Phytols zusammensetzt, so lassen sich Widersprüche zu dem sicheren Inhalt unserer Phytolformel

¹⁾ R. Willstätter und W. Mieg, diese Annalen 355, 1 (1907).

nur mit der Annahme einer Strukturverschiebung vermeiden, am einfachsten so, wie sie die folgende Skizze andeutet:



Experimenteller Teil.

I. Kapitel. Phytol und seine Derivate.

α- und β-Phytol.

Das Ausgangsmaterial für unsere Arbeit, 860 g Phytol, gewannen wir durch die Hydrolyse von 3 kg Phäophytin hauptsächlich aus Brennesseln, Gras und Holunder, nämlich aus ungefähr 1000 kg trockener Blätter. Wir führten die Verseifung nach dem Verfahren von Willstätter und Hocheder aus, mit den Abänderungen, die für die Bestimmung der Phytolzahl¹⁾ erprobt worden sind. Das Phytol wird nach der Verseifung mit siedender methylalkoholischer Kalilauge ohne Verdünnen mit Wasser durch Ausschütteln mit Äther und Dekantieren extrahiert; die ätherische Lösung wird zweimal mit sehr

¹⁾ R. Willstätter in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II, S. 705 und R. Willstätter, F. Hocheder und E. Hug, diese Annalen 371, 18 (1909).

verdünnter Lauge und noch oftmals mit Wasser (nicht mit konz. Salzsäure) gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und mit Tierkohle entfärbt.

Rohes und destilliertes Phytol enthalten die Doppelbindung an verschiedenem Ort und zeigen charakteristische Unterschiede; sie sollen als α - und β -Phytol bezeichnet werden.¹⁾

Die Destillation des Phytols haben Willstätter und Hocheder unter äußerst niedrigem Drucke ausgeführt. Im Vakuum der Wasserstrahlpumpe war es nicht gelungen, Phytol ohne Zersetzung zu destillieren, gewiß weil Destillationskolben mit Wurtzschen Kugeln angewandt wurden, die ein Überhitzen der Substanz notwendig machten. Es hat sich gezeigt, daß Phytol aus Claisenkolben sogar in Portionen von 10—30 g bei 8—12 mm Druck ganz ohne Zersetzung und ohne Bildung erheblichen Rückstandes destilliert werden kann. Es siedet unter 9—10 mm Druck konstant bei 203—204° (Quecksilber im Dampf). Das Destillat zeigte sich in der Zusammensetzung²⁾ und in der Mischbarkeit mit Holzgeist, Petroläther und Eisessig unverändert.

I.	0,1716 g	gaben	0,5092 CO ₂	und	0,2086 H ₂ O.
II.	0,1580 g	„	0,4712 CO ₂	„	0,1904 H ₂ O.
III.	0,1403 g	„	0,4168 CO ₂	„	0,1732 H ₂ O.

	Ber. für	Gef.		
	C ₂₀ H ₄₀ O	I	II	III
C	80,99	80,95	81,33	81,02
H	13,61	13,52	13,48	13,80

Zur Beschreibung führen wir noch den Brechungsindex an, der bei α - und β -Phytol ziemlich übereinstimmt.

α -Phytol: $d_4^{20} = 0,856$; $n_D^{20} = 1,46364$;

Mol.-Refr. (nach der Formel: $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$) gef. 96,05, ber. 95,29.

β -Phytol: $d_4^{20} = 0,852$; $n_D^{20} = 1,46380$;

Mol.-Ref. gef. 95,95, ber. 95,29.

¹⁾ Unter Phytol schlechtweg ist das nicht destillierte (α) zu verstehen.

²⁾ Die Analysen sind mit drei verschiedenen Präparaten ausgeführt worden.

Die Angabe von Willstätter und Hocheder für die optische Aktivität von α -Phytol finden wir bestätigt.

Die Jodzahl der beiden Phytole nach von Hübls¹⁾ Methode stimmt mit der Addition von Brom scharf überein, die mit der Aufnahme von 1,05 Mol. beendigt ist.²⁾

α -Phytol: 0,2183 g erforderten entsprechend 15,56 ccm $\frac{n}{10}$ -Thio-sulfat 0,1976 g Jod, d. i. 1,05 Mol. Jodzahl gef. 90,5, ber. 85,5.

β -Phytol: 0,4316 g erforderten entsprechend 30,92 ccm $\frac{n}{10}$ -Thio-sulfat 0,3973 g Jod, d. i. 1,05 Mol. Jodzahl gef. 91,2, ber. 85,5.

Eine zum Nachweis des Phytols z. B. in Phäophytinpräparaten brauchbare Reaktion ist die Bildung eines beständigen farblosen Öles beim Kochen mit konz. Salpetersäure. Wenn man Phytol mit reiner Salpetersäure erhitzt, so tritt eine lebhaftere Reaktion ein. Verdünnt man nach einigen Minuten, so wird ein zu Boden sinkendes dickes Öl vollständig gefällt, das in ätherischer Lösung durch Einleiten von Ammoniak von einer kleinen Menge Säure befreit wird. Das Öl hat den Stickstoffgehalt eines Nitrosites; nur ist es zweifelhaft, ob es das Molekül des Phytols intakt enthält.

0,1277 g gaben 8,80 ccm Stickgas bei 18° und 723 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{40}O_4N_2$	Gef.
N	7,53	7,51

Bei längerem Kochen mit der Salpetersäure entsteht eine stickstoffhaltige Säure, deren alkalische Lösung intensiv gelb ist.

Autoxydation des Phytols.

In der ersten Beschreibung des Phytols ist eine Eigenschaft noch nicht erwähnt worden, die zwar nicht an allen, aber an zahlreichen Präparaten von Phytol, und zwar in recht verschiedenem Maße, bei längerem Stehen bemerkbar wurde. Viele Phytolpräparate, rohe

¹⁾ Dingl. Polyt. Journ. **253**, 281 (1884).

²⁾ Diese Annalen **354**, 248 (1907).

wie destillierte, veränderten sich nämlich bei mehrmonatlichem Stehen in mit Kork verschlossenen Gefäßen; die Stopfen wurden hell gebleicht, das Öl nahm einen scharfen, stechenden Geruch an und die Atmosphäre über der Flüssigkeit rötete befeuchtetes Lackmuspapier stark. Dabei wurde das Phytol allmählich ganz zähflüssig und seine alkoholische Lösung verbrauchte dann erhebliche Mengen Alkali zur Neutralisation.

Phytol ist also autoxydabel in der Art wie ungesättigte Kohlenwasserstoffe nach den Untersuchungen von C. Engler und J. Weißberg,¹⁾ z. B. Terpentiniöl und Amylen. Es ist also nicht nur Autoxydator, sondern zugleich Acceptor, indem es den Sauerstoff des nachweislich entstehenden Moloxyds zum großen Teil selbst verbraucht. Nebenher geht beim Phytol immer die Zerstörung des Korkes. Das Auftreten eines Peroxydes läßt sich nach den Angaben von Engler nachweisen: Versetzt man Titansulfat mit ein wenig Phytol, so tritt oft schon nach einer Stunde Gelbfärbung ein, die sich bei weiterem Stehen stark vertieft, während uns Olein- und Erucylalkohol die Reaktion nicht, Geraniol und Nerol nur langsam zeigen. Die Chromsäurereaktion des Hydroperoxyds bleibt dabei aus. Aus neutraler Jodkaliumlösung setzt das autoxydierte Phytol Jod in Freiheit. Den Oxydationsverlauf bei verschiedenen Präparaten haben wir durch die Titration der gebildeten Säure verglichen. Es war wohl denkbar, daß von der entstandenen Säure ein Teil durch Esterbildung mit noch vorhandenem Phytol verbraucht würde, daß also die freie Säure nicht den ganzen Betrag an saurem Oxydationsprodukt darstellt. Wir haben aber durch die Verseifungsprobe gefunden, daß diese Esterifizierung nicht eintrat; die Säurezahl war gleich der Verseifungszahl.

Die Bildung von Säure ging bei beliebig langem

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3046 (1898); C. Engler, ebenda 33, 1090 (1900); C. Engler u. J. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation (Braunschweig 1904).

Stehen nicht über etwa 32 Proz. des Phytols hinaus. Wir rechnen durchgehends mit der Annahme, daß 1 Mol. Phytol 1 Mol. Säure bilde.

Präparat	ccm $\frac{n}{10}$ -Alkali für 1 g Substanz	Säure Proz.	Zeit
β -Phytol	10,60	31,2	6 Monate
Dasselbe	10,64	31,5	29 „

Die Geschwindigkeit der Autoxydation ist sehr ungleich bei Phytolpräparaten aus verschiedenen Pflanzen, und auch bei mehreren Darstellungen aus der nämlichen Pflanze; während manche sich mehr als ein Jahr ohne merkliche Änderung halten, beginnt bei anderen die Oxydation schon in den ersten Monaten.

Phytol aus	ccm $\frac{n}{10}$ -Alkali für 1 g Substanz	Säure Proz.	Zeit
Brennesseln a .	0,847	2,5	28 Monate
Dasselbe b .	6,58	18,9	14 „
Dasselbe c .	10,58	31,3	39 „
Gras	10,84	32,1	49 „
Platane . . .	4,45	13,1	13 „
Weichsel . . .	10,27	30,4	16 „
Alchemilla . .	8,84	26,2	13 „
Frauenhaar . .	1,64	4,9	15 „
Senna	1,27	3,8	17 „
Bärenklau . .	1,32	3,9	13 „

Hiernach ist es sehr wahrscheinlich, daß die Autoxydation katalytisch beschleunigt wird durch eine noch nicht zu definierende, ungleichmäßig auftretende, spurenweise Beimischung, die übrigens auch im destilliertem Phytol anzunehmen ist.

Aus einigen wiederholt titrierten Proben ergibt sich, daß die Bildung von Säure durch die Autoxydation zuert mit sich steigender Geschwindigkeit erfolgt (bei A ist nämlich die Geschwindigkeit vom 14.—20. Monat größer als vorher). Dann nimmt die Geschwindigkeit ab (bei B ist sie vor dem 14. Monat größer als nachher), bis in

gleichen Zeiten (bei B vom 14.—43. Monat) genau gleiche Mengen von Säure hinzukommen, solange als noch eine Vermehrung derselben eintritt.

Phytol aus	ccm $\frac{n}{10}$ -Alkali für 1 g Substanz	Säure Proz.	Zeit	
A {	Gras . . .	6,07	17,8	14 Monate
	Dasselbe . .	10,52	30,9	20 „
B {	Brennesseln .	6,58	18,9	14 „
	Dasselbe .	6,86	20,2	20 „
	Dasselbe .	8,41	24,9	43 „

Die bei der Autoxydation gebildete Säure ist nicht einheitlich. Sie ist ungesättigt. Ihre Jodzahl (38) und die Elementaranalyse deuten darauf hin, daß ein Gemisch annähernd gleicher Gewichtsmengen von Phytensäure und einer gesättigten Carbonsäure mit ungefähr 10 Kohlenstoffatomen vorliegt.

0,1239 g erforderten entsprechend 3,89 ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat 0,0494 J.
0,1510 g gaben 0,4076 CO₂ und 0,1620 H₂O.

Gefunden

C 73,62

H 12,00

Phytolphthalestersäuren, C₆H₄(COOH)(COOC₂₀H₃₉).

Willstätter und Hocheder¹⁾ haben vergebens versucht, die Phytolphthalestersäure durch Erhitzen des Alkohols mit Phthalsäureanhydrid in Benzol darzustellen; sie beobachteten dabei die Umwandlung des Anhydrides in Phthalsäure. Es ist uns gelungen, nach derselben Methode die Phthalestersäure zu gewinnen, und eine überraschende Erklärung zu finden für das negative Resultat von Willstätter und Hocheder.

Die Phthalestersäure zerfällt nämlich bei sehr geringem Überhitzen in *Phytadien* und Phthalsäure. Wenn man α - und β -Phytol oder Dihydrophytol in benzolischer Lösung mit Phthalsäureanhydrid auf dem Wasserbad am

¹⁾ Diese Annalen 354, 249 (1907).

Rückflußkühler kocht, so entstehen die drei Phthalestersäuren in guter Ausbeute. Erwärmt man dagegen im Baboschen Trichter aus Eisenblech, so trüben sich die Lösungen allmählich und scheiden schließlich quantitativ Phthalsäure aus. So entsteht *Phytadien* aus Phytol, *Phyten* aus Dihydrophytol.

Der Zerfall trat schneller beim destillierten Phytol ein, das auch unter den Bedingungen der Esterbildung nach Menschutkin ein viel stärkeres Sinken der Esterausbeute bei längerem Erhitzen zeigt. Dieselbe Neigung zur Olefinbildung beim Überhitzen hat auch die Destillation des Phytols im Vakuum erschwert (s. S. 83).

Die Isolierung der Phytolphthalestersäuren gründet sich auf die ungewöhnlichen Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze.

Wir erwärmen α -Phytol mit dem gleichen Gewicht Phthalsäureanhydrid und dem vierfachen trocknen Benzols am Rückflußkühler 5 Stunden lang; die klare Lösung wird eingedampft und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Um die Estersäure zu reinigen, kann man sie mittelst eines ätherlöslichen Salzes von etwas Phthalsäure befreien, mit Hilfe eines wasserlöslichen von Anhydrid und Phytol. Die ätherische Lösung wird mit etwa der berechneten Menge sehr verdünnter Kalilauge versetzt und zur Vermeidung von Emulsionen nur ganz vorsichtig umgeschwenkt. Der Äther enthält dann die Kaliseife, er reagiert alkalisch. Mit Natron, Soda oder Ammoniak kann man die Säure nicht aus dem Äther in Wasser überführen, hingegen mit Piperidin, wenn man die ätherische Lösung mit dieser Base und dann vorsichtig mit Wasser versetzt. Aus der Lösung des Piperidinsalzes scheiden wir mit Kochsalz die schwerlösliche Natronseife ab, die beim Schütteln in Äther übergeht, und durch Ansäuern die freie Phytolphthalestersäure.

Einfacher wird diese aus der rohen ätherischen Lösung isoliert, indem man sie zuerst zusammen mit

beigemischter Phthalsäure in sehr verdünnte wäßrige Piperidinlösung überführt. Dann bringt man sie durch Zufügen von reinem Kochsalz als Natronsalz in Äther. Die Lösung wird mit Schwefelsäure geschüttelt, gewaschen und nach dem Trocknen im Vakuum eingedampft. Die Estersäure hinterbleibt als Sirup in einer Ausbeute von etwa 84 Proz. der Theorie.

Die α -Phytolphthalestersäure ist leicht löslich in den Alkoholen, Eisessig, Benzol und Chloroform. Sie entfärbt in Eisessiglösung Permanganat wie Phytol und addiert 1 Mol. Brom; das Bromid ist ein leicht zersetzliches Öl. In alkoholischer Lösung läßt sich die Estersäure unter Anwendung von Lackmus titrieren.

0,2587 g erforderten 5,00 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH, ber. für $C_{28}H_{44}O_4$ 5,10 ccm.

Zur Kennzeichnung des Phytols eignet sich besonders das Silbersalz der α -Phytolphthalestersäure, welches beim Vermischen der genau neutralisierten alkoholischen Lösung der Säure mit etwas weniger als der berechneten Menge alkoholischer Silbernitratlösung krystallinisch ausfällt. Es läßt sich durch Verdünnen der benzolischen Lösung mit Holzgeist umkrystallisieren und bildet dann mikroskopische flache Prismen vom konstanten Schmelzp. 119° . Das Silbersalz ist in Äther, Benzol und heißem Alkohol leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol, noch schwerer in Holzgeist; auch in heißem Ligroin löst es sich beträchtlich. Für die Analyse dienten Rohprodukt (Best. I) und umkrystallisiertes Salz (Best. II).

I. 0,1984 g gaben 0,0392 Ag.

II. 0,1449 g „ 0,0285 Ag.

Ag	Ber. für	Gef.	
	$C_{28}H_{43}O_4Ag$	I	II
	19,57	19,76	19,66

β -Phytolphthalestersäure. Destilliertes Phytol lieferte unter denselben Bedingungen wie rohes eine Phthalestersäure, aber die Ausbeute war geringer. Die Säure ist der α -Verbindung sehr ähnlich, ein dickes Öl, das

in Alkohol, Äther und Eisessig leicht löslich ist, aber nicht in jedem Verhältnis damit mischbar.

0,4702 g erforderten 1,05 ccm n-NaOH; ber. für $C_{28}H_{44}O_4$
1,04 ccm.

Auch die Salze stimmen in den Löslichkeitsverhältnissen und anderen Eigenschaften mit den α -Derivaten überein. Das Silbersalz läßt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren, worin es sich leicht in der Hitze, schwer in der Kälte löst. In Äther, Chloroform und Benzol ist es sehr leicht löslich, in Petroläther fast unlöslich. Es bildet Prismen vom Schmelzp. 116° .

0,2642 g gaben 0,0519 Ag.

	Ber. für $C_{28}H_{48}O_4Ag$	Gef.
Ag	19,57	19,64

Zum Vergleich mit dem Phytolderivat stellten wir die *Phthalestersäure* eines normalen höheren Alkohols dar, des *Cetylalkohols*. Auch diese Säure bildet ätherlösliche, seifenähnliche Salze. Die Löslichkeitsverhältnisse weichen von den oben beschriebenen ab; das Natriumsalz ist in Wasser schwer, in Äther leicht löslich, das Kaliumsalz verhält sich umgekehrt, löst sich aber leicht in Äther-Alkoholgemisch. Die *Cetylphthalestersäure* wird daher isoliert durch Überführen als Kaliumsalz in wäßrige und dann als Natriumsalz in ätherische Lösung. Die freie Säure ist paraffinartig und bildet undeutliche Krystalle, die aus Benzol und aus Chloroform wiederholt umkrystallisiert bei $61-62^\circ$ schmelzen.

0,3014 g erforderten 7,90 ccm $\frac{n}{10}$ -Ba(OH)₂; ber. für $C_{24}H_{38}O_4$
7,82 ccm.

Das *cetylphthalestersäure Silber* ist in Äther und Alkohol in der Kälte schwer, leichter in der Wärme löslich und krystallisiert aus den beim Sieden erhaltenen Lösungen schön aus. Beim Übergießen mit Benzol, worin es sich schon kalt ziemlich leicht löst, wird das Salz schleimig; eigentümlicherweise krystallisiert es reichlich aus der heiß- wie auch aus der kaltgesättigten Benzollösung.

I.	0,2065 g (Rohprodukt)	gaben 0,0459 Ag.	
II.	0,1979 g (umkrystallisiert)	gaben 0,0432 Ag.	
	Ber. für	Gef.	
	$C_{24}H_{37}O_4Ag$	I	II
Ag	21,71	22,22	21,83

Phytyläther $C_{20}H_{39}OC_{20}H_{39}$.

Versetzt man die Eisessiglösung von Phytol mit konz. Schwefelsäure, so trübt sie sich und scheidet in einigen Minuten den Äther als dickliches Öl ab. Dieser ist im Gegensatz zum Phytol und Phytadien sehr schwer löslich in Eisessig und in Methylalkohol, mit Äther und Petroläther ist er mischbar. Für die Analyse wurde das Öl im Vakuum bei 100° vom Lösungsmittel befreit.

0,1356 g	gaben 0,4175 CO_2 und 0,1627 H_2O .	
	Ber. für $C_{40}H_{78}O$	Gef.
C	83,53	83,97
H	13,68	13,42

Der Phytyläther addiert Brom in Chloroformlösung anfangs schnell, gegen Ende langsam und unter geringer Entwicklung von Bromwasserstoff; er verbrauchte 2,12 Mol. Brom. Der Äther ist vielleicht identisch mit einem früher bei der Destillation des Phytols beobachteten Nebenprodukt, dessen Zusammensetzung und Molekulargewicht angegeben worden ist.¹⁾

Phytanol (Dihydrophytol), $C_{20}H_{42}O$.

Elektrolytische Reduktion von Phytol.

Die Hydrierung des Phytols gelingt nicht mit Hilfe von Alkalimetall und Äthyl- oder Amylalkohol. Hingegen konnten wir sie auf elektrolytischem Wege ausführen, nämlich unter Anwendung von platinieren Platinelektroden²⁾ in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung nach dem Verfahren, mit welchem C. F. Böhringer und Söhne³⁾

¹⁾ Diese Annalen 354, 257 (1907).

²⁾ Bei Anwendung von Bleielektroden verlief die Reduktion viel weniger günstig.

³⁾ D. R. P. 187788; Chem. Centralbl. 1907, II, 1287 und 1908, I, 185.

die Reduktion ungesättigter Fettsäuren und ihrer Ester erzielt haben.

Wir tauchten die platinierete Platinkathode in die, Lösung von 5 g Phytol in 200 ccm absolutem Alkohol die mit 5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt war, und trennten diese Flüssigkeit mittelst eines Tondiaphragmas, das mit einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure beschickt war, vom Raume der ebenfalls platinieren Platinanode. Es erwies sich als vorteilhaft, während der Dauer des Stromdurchganges die Phytollösung zu kühlen. Zur Reduktion diente ein Strom von etwa 3 Amp. auf 1 qm Elektrodenfläche und einer Spannung von 6 Volt. Wir verfolgten die Veränderung des Phytols durch Titration mit Brom und fanden das Produkt erst nach 8 Tagen gesättigt. Die Ausbeute betrug 3,8 g, den Verlust hatte Diffusion von Phytol durch das Diaphragma in den Anodenraum verursacht.

Das Reduktionsprodukt war ein Gemisch von *Dihydrophytol* und *Phytan*. Daher mischte es sich zwar mit wenig Holzgeist, trübte sich aber mit mehr Lösungsmittel. Schon bei einmaliger Fraktionierung im Vakuum ging unter 9,6 mm Druck zwischen 201,5—204,5° der Alkohol annähernd rein über nach Abtrennung des bei 170,5—170,7° siedenden Kohlenwasserstoffs. Durch wiederholte Fraktionierung wurde das Dihydrophytol vollkommen gereinigt (Best. II). Die Menge des Kohlenwasserstoffs war nicht hinreichend, um ihn von sauerstoffhaltigen Verbindungen ganz zu befreien, doch konnten wir das Phytan durch sein Verhalten gegen Lösungsmittel und gegen Brom identifizieren.

Das Phytanol stimmte in seinen Eigenschaften mit dem Produkt der folgenden Reduktionsmethode überein.

I. 0,1618 g gaben 0,4747 CO₂ und 0,2037 H₂O.

II. 0,1953 g „ 0,5777 CO₂ „ 0,2481 H₂O.

	Ber. für	Gef.	
	C ₂₀ H ₄₂ O	I	II
C	80,45	80,01	80,67
H	14,19	14,08	14,21

Reduktion mit Platin und Wasserstoff.

Die Methoden von Sabatier und Senderens sowie von Ipatiew waren für Phytol wegen seiner Nichtflüchtigkeit und seiner Zersetzlichkeit bei höherer Temperatur nicht anwendbar. Das Erfordernis, Phytol zu reduzieren, hat uns dazu geführt, eine von S. Fokin¹⁾ gegebene Anregung zu verfolgen und die Anwendung der Platinkatalyse zur Reduktion auszuarbeiten. Auf diese Weise ist es gelungen, den Effekt der Sabatier-Senderens-Methode an Olefinen, z. B. Phytol, Phyten, Cholesterin und anderen bei gewöhnlicher Temperatur zu erzielen. Da die Reduktionsmethode schon mitgeteilt worden ist²⁾, haben wir hier nur ihre Anwendung zu beschreiben. Sie verdient wegen ihres glatteren Verlaufes den Vorzug gegenüber der elektrolytischen Reduktion.

Bei unseren ersten Versuchen mit der Platinmethode haben wir Wasserstoff in die ätherische Lösung der ungesättigten Verbindung eingeleitet. Wir versetzten die Mischung von 40 g Phytol und 200 g absolutem Äther mit 12 g Platinschwarz und unterhielten einen langsamen Wasserstoffstrom 3 Wochen lang, bis eine reichliche Probe der Substanz keine Spur Brom mehr entfärbte. Bei kleineren Portionen des Alkohols war die Reduktion je nach der Qualität des Platins in 6—9 Tagen beendet. Später haben wir die Hydrierung viel rascher und bequemer ausgeführt, indem wir die Substanz mit dem Lösungsmittel verdünnt oder unverdünnt in einen

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. **39**, 607 (1907); Chem. Centralbl. **1907**, II, 1324. Die späteren Arbeiten von Fokin sind veröffentlicht worden in der Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 1496 (1909) und Zeitschr. f. analyt. Chem. **48**, 337 (1909) und die fast gleichzeitigen Untersuchungen von C. Paal und seinen Schülern über die Reduktion mit kolloidalen Platinmetallen in den Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1406 (1905); **40**, 2209 (1907); **41**, 2273 und 2282 (1908); **42**, 1541, 1553, 2239, 3930 (1909); **43**, 243 (1910).

²⁾ R. Willstätter und E. W. Mayer, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1475 und 2199 (1908); R. Willstätter und E. Waser, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1176 (1910).

sog. Einschlußkolben füllten, dessen langer, umgebogener Hals durch ein T-Stück mit dem Wasserstoffgasometer kommunizierte. Durch das T-Rohr wurde das Gefäß vor Beginn der Reduktion luftfrei gepumpt. Den Wasserstoff ließen wir unter Druck einwirken und den Kolben schüttelten wir mit Hilfe eines Exzenters.

Die ätherische Lösung des Reduktionsproduktes hat oft etwas Platin als Organosol aufgenommen; durch wiederholtes Abdampfen der Lösung oder durch Schütteln mit Natriumsulfat läßt es sich ausflocken.

Das Rohprodukt wies die Zusammensetzung des Dihydrophytols auf.

0,2150 g gaben 0,6350 CO₂ und 0,2742 H₂O.

	Ber. für C ₂₀ H ₄₂ O	Gef.
C	80,45	80,55
H	14,19	14,26

Aber es war weniger rein, als die Analyse vermuten ließ. Denn auch bei dieser Art der Hydrierung war neben dem Phytanol etwas von dem gesättigten Kohlenwasserstoff entstanden. In einigen ähnlichen Fällen haben wir geprüft, ob die Paraffine durch weitere Reduktion der gesättigten Alkohole gebildet werden oder direkt aus den Olefinalkoholen. Tetrahydrogeraniol¹⁾ z. B., bei dessen Bildung sehr reichlich Dimethyloctan auftritt, liefert keine Spur dieses Kohlenwasserstoffes beim Behandeln mit Wasserstoff und Platin; ebenso erweist sich der normale Octadecylalkohol als beständig.

Durch wiederholte gründliche Fraktionierung²⁾ im Vakuum und durch Ausfällen aus den Vorläufen mit Holzgeist wurde das Phytan abgetrennt.

Das *Dihydrophytol* destillierte in reinem Zustand konstant bei 201,5—202° (Quecksilber im Dampf) unter 9,5 mm Druck als farbloses und geruchloses, phytolähn-

¹⁾ R. Willstätter und E. W. Mayer, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1478 (1908).

²⁾ Ausführlicheres enthält die Diss. von E. W. Mayer: Zur Kenntnis des Phytols, Zürich 1908.

liches Öl, das auch beim Abkühlen nicht krystallisiert und in flüssiger Luft zu einer spröden, glasigen Gallerte erstarrt.

I.	0,2141 g (1 mal fraktioniert)	gaben	0,6307 CO ₂	u.	0,2681 H ₂ O.
II.	0,1880 g (2 mal „)	„	0,5538 CO ₂	u.	0,2376 H ₂ O.
III.	0,1891 g (3 mal „)	„	0,5572 CO ₂	u.	0,2388 H ₂ O.

	Ber. für		Gef.	
	C ₂₀ H ₄₂ O	I	II	III
C	80,45	80,43	80,34	80,36
H	14,19	14,01	14,14	14,13
D ₄ ²⁰ = 0,8487, d ₄ ²⁰ = 0,8398; n _D ²⁰ = 1,45213, Mol.-Refr. ber. 95,68, gef. 95,86.				

Auch aus β -Phytol haben wir mit der gleichen Methode das Phytanol dargestellt und es mit Hilfe seiner Phthalestersäure identifiziert.

Das Dihydrophytol ist mit allen üblichen organischen Lösungsmitteln mischbar. Gegen Brom ist es vollkommen gesättigt, von Kaliumpermanganat wird es in Eisessiglösung¹⁾ weit langsamer als Phytol, jedoch merklich, angegriffen, sogar rascher als Phyten. Beim Erhitzen mit Natronkalk und bei der Einwirkung von Chromtrioxyd in Eisessig wird der Alkohol zur Phytansäure oxydiert.

Die Verbindungen des Phytanols neigen ebensowenig zur Krystallisation wie die Phytolderivate.

Das Dihydrophytol ist isomer mit dem normalen Arachylalkohol, den A. Haller und G. Blanc²⁾ nach der Methode von L. Bouveault und G. Blanc aus Arachinsäureester dargestellt und als wachsartige Masse vom Schmelzp. 71° beschrieben haben. Wir haben den Arachylalkohol für den Vergleich mit dem Phytanol aus dem Ester der Arachinsäure³⁾ bereitet, er destillierte um mehr als 40° höher als unser Alkohol, nämlich zwischen 243 und 250° unter 8,5 mm Druck und schmolz unscharf bei 63–64°, bei 61–62° erweichend.

¹⁾ Diese Annalen 354, 248 (1907).

²⁾ Compt. rend. 144, 597 (1907).

³⁾ Die Arachinsäure (Schmelzp. 75°) war z. T. von E. Merck bezogen und noch umkrystallisiert, z. T. aus Erucasäure durch die Kalischmelze gewonnen worden.

Gleichfalls als ein Isomeres des Arachylalkohols hat A. Haller den Hauptbestandteil eines Palmenwachses von Madagascar (aus *Raphia Ruffia*) angesprochen. Er kennzeichnet ihn mit dem ungefähren Siedep. 280—300° (10 mm Druck) und dem Schmelzp. 80°. Da indessen dieser Siedepunkt soviel höher liegt als der des normalen Paraffinalkohols, so erfordert die Erklärung des Raphiawachses noch weitere Untersuchungen.

Andere krystallisierende Alkohole, denen die Formel $C_{20}H_{42}O$ zukommen soll, hat A. Etard¹⁾ aus den Blättern mehrerer Pflanzen isoliert, und nach ihrer Herkunft Avenol, Hordeol, Triticol genannt. Endlich hat W. Heubner²⁾ einen Alkohol von der nämlichen Zusammensetzung, bei 63—64° schmelzend, im Spinat aufgefunden.

Natriumsalz, $C_{20}H_{41}ONa$. Die absolut-ätherische Lösung von Dihydrophytol reagiert in der Kälte nur träge, beim Erwärmen lebhaft mit Natrium, wobei sie klar bleibt und stark alkalische Reaktion annimmt. Das Natriumsalz ist ein dickes Öl von ähnlichen Eigenschaften wie Phytolnatrium, nämlich leicht löslich in Äther und sogar in Petroläther. Zur Analyse wurde die mit dem Metall gesättigte Lösung von gewogenem Dihydrophytol mit Säure zersetzt und das Natrium als Sulfat bestimmt.

2,0109 g gaben 0,4892 Na_2SO_4 .

	Ber. für $C_{20}H_{41}ONa$	Gef.
Na	7,73	7,9

Phenylurethan, $C_{20}H_{41}O.CO(NHC_6H_5)$. Der Alkohol wurde mit dem halben Gewicht Phenylcyanat vermischt und nach einigem Stehen in der Kälte 2 Stunden lang auf 130° erhitzt. Dann fügten wir etwas Wasser hinzu und trennten das Urethan von entstandenem Diphenyl-

¹⁾ La Biochimie et les Chlorophylles, Paris, Masson et Cie. 1906. — Für Medicagol, dem Etard früher auch die Formel $C_{20}H_{42}O$ zugeschrieben hatte (Compt. rend. 114, 364 [1892]), wird in diesem Buche die Zusammensetzung $C_{16}H_{32}O$ angenommen.

²⁾ Nach einer brieflichen Mitteilung.

harnstoff durch Extraktion mit wenig Hexan und nach dem Abdampfen durch wiederholtes Aufnehmen mit diesem. Das Urethan bildete ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliches, dickes Öl, das auch bei tiefer Temperatur nicht krystallisierte.

0,2943 g gaben 9,5 ccm Stickgas bei 19° und 724 mm Druck.

	Ber. für $C_{27}H_{47}O_2N$	Gef.
N	3,35	3,51

Phthalestersäure. Phytanol verbindet sich mit Phthalsäureanhydrid beim Kochen in benzolischer Lösung auf dem Wasserbad. Die Estersäure läßt sich mit Hilfe ihres Natriumsalzes reinigen und aus Äther in wäßrige Lösung bringen; das Salz wird durch Kochsalz gefällt und wieder in Äther übergeführt. Die freie Säure ist ein in den organischen Solvenzien leicht löslicher Sirup.

0,3923 g erforderten 8,84 ccm $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)₂, ber. für $C_{28}H_{46}O_4$ 8,90 ccm.

Das *Silbersalz* der Dihydrophytolphthalestersäure, dargestellt wie das Phytolderivat, ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und warmem Ligroin, recht leicht in heißem Äthyl- und Methylalkohol; hieraus krystallisiert es in weißen, warzigen Konglomeraten vom Schmelzp. 106–106,5°.

0,1695 g gaben 0,0329 Ag.

	Ber. für $C_{28}H_{46}O_4Ag$	Gef.
Ag	19,51	19,41

Brenztraubensäureester, $C_{20}H_{41}CO_2COCH_3$. L. Bouveault¹⁾ empfiehlt zur Charakterisierung von Alkoholen die Semicarbazone ihrer Brenztraubensäureester, welche man nach L. Simon²⁾ durch Erhitzen der Komponenten auf 110–120° erhält. Wir gewannen so mit frisch im Vakuum destillierter Brenztraubensäure den Phytanolester und reinigten ihn nach vollständigem Wegwaschen der Brenztraubensäure mit Wasser durch mehrmals

¹⁾ Compt. rend. **138**, 984 (1904).

²⁾ Bull. soc. chim. [3] **13**, 477 (1895).

wiederholte Fraktionierung im Vakuum. Das Öl destillierte unter 10 mm Druck bei 219—220°. Viel leichter als nach der Literaturvorschrift erhält man den Brenztraubensäureester in reinem Zustand durch sehr lang dauerndes Schütteln des Alkohols mit der fünffachen Menge Brenztraubensäure in der Kälte.

0,1807 g gaben 0,4986 CO₂ und 0,1991 H₂O.

	Ber. für C ₂₃ H ₄₁ O ₃	Gef.
C	74,93	75,25
H	12,03	12,82

Das *Semicarbazon* des Esters krystallisiert aus warmem Holzgeist in Nadeln von wachsartiger Konsistenz, die bei 88—91° schmelzen. Es ist schwer löslich in kaltem Methylalkohol und in Petroläther.

0,1392 g gaben 12,1 ccm Stickgas bei 17° und 728,5 mm Druck.

	Ber. für C ₂₃ H ₄₇ O ₃ N ₃	Gef.
N	9,87	9,61

Den *Cetylester der Brenztraubensäure* stellten wir zum Vergleich ebenfalls in der Kälte dar. Er schmilzt in rohem Zustand bei 26,5—27,5° und gibt ein schönes *Semicarbazon*, das aus Essigester umkrystallisiert bei 140—141° schmilzt. Es bildet tafelige Prismen und ist in Alkohol und Essigester schwer in der Kälte, leichter in der Wärme löslich.

0,1371 g gaben 14,9 ccm Stickgas bei 17° u. 725,5 mm Druck

	Ber. für C ₁₉ H ₃₉ O ₃ N ₃	Gef.
N	11,76	11,96

Esterifizierung von Phytol und Dihydrophytol.

Zur Kennzeichnung des Phytols als primärer Alkohol wurde in der ersten Arbeit¹⁾ die Geschwindigkeit der Esterbildung bestimmt gemäß der Methode der älteren Untersuchungen von N. Menschutkin.²⁾ Wenn der Wert dieser Methode auch zweifelhaft geworden ist und die Folgerungen hinsichtlich der wahren Geschwindig-

¹⁾ Diese Annalen 354, 249 (1907).

²⁾ Diese Annalen 195, 334 (1879) und 197, 193 (1879).

keit der Reaktion strittig sind,¹⁾ so bleiben doch die Zahlen für Anfangsgeschwindigkeit und Grenze der Esterbildung nach der alten Arbeitsweise von Menschutkin sehr nützlich für die Beschreibung und den Vergleich unserer Alkohole miteinander und mit anderen höheren aliphatischen Alkoholen.

Die Mischungen der Alkohole mit Eisessig stellten wir her, indem wir auf den Boden des kleinen Einschlußrohres zuerst aus einer Kapillarpipette Eisessig und danach die berechnete Menge Alkohol fließen ließen; man erzielt so genaue Mischungsfaktoren, da man die größere Menge des Alkohols schärfer abmessen kann als die Säure. Schwieriger ist das Arbeiten mit den festen Alkoholen; hier wurde zuerst der Alkohol abgewogen und dann die berechnete Menge Säure hinzugefügt; die Abweichungen der angewandten Faktoren von den berechneten werden so etwas größer. Feste Reaktionsprodukte haben wir aus dem Röhrchen mit Hilfe eines indifferenten Lösungsmittels herausgespült. Für den Vergleich der hohen Alkohole mit den von Menschutkin untersuchten niedrigen gilt die Einschränkung, die Menschutkin schon beim Octyl- und Cetylalkohol gemacht hat. Menschutkin sowie Berthelot haben in diesen Fällen die Inhomogenität der Systeme erwähnt. Es ist möglich, daß der hohe Wert der Esterifizierungsgrenze bei den hohen Alkoholen wenigstens zum Teil durch die Inhomogenität bedingt wird, die ihrerseits eine Folge der von Molekulargewicht und Konstitution abhängigen Schwerlöslichkeit ist.

a) *Phytol und andere ungesättigte Alkohole.*

β -Phytol stimmt mit α - überein in der Anfangsgeschwindigkeit und unterscheidet sich charakteristisch durch den Endwert bei 155°. Beim rohen Phytol ist

¹⁾ Siehe A. Michael und K. Wolgast, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3157 (1909); A. Michael, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 464 (1910); B. N. Menschutkin, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4020 (1909).

bei dieser Temperatur die Endausbeute an Ester nicht größer als der Betrag nach einer Stunde, beim destillierten Phytol aber sinkt die Ausbeute sogar auf 7 Proz. infolge einer sekundären Zersetzung von entstandenem Ester (Bildung von Phytadien). Die Versuche 3 und 4 sind gleichzeitig ausgeführt worden. Einen ganz analogen Fall für das Zurückgehen des gebildeten Esters bis auf wenige Prozente beobachten wir bei zwei anderen primären Alkoholen, Geraniol und Nerol.¹⁾ Das Verhalten des Phytols gegen Phthalsäureanhydrid erklärt diese Anomalie.

Nr.	Alkohol	Faktor		Temp.	Zeit	Ester Proz. d. angew. Säure
		ber.	angew.			
1	β -Phytol . . .	0,1685	0,1692	156 ^o	1 Stunde	34,5
2	„ . . .	0,1685	0,1672	155	144 Stunden	6,9
3	„ . . .	0,1685	0,1688	155	144 „	6,8
4	α - „ . . .	0,1685	0,1694	155	144 „	29,5
5	Geraniol . . .	0,2803	0,2796	155	144 „	3,8
6	Nerol . . .	0,2803	0,2842	155	144 „	3,3

Die Anfangsgeschwindigkeiten sind bei den Olefinalkoholen niedriger als bei den gesättigten. Wenn gleich diese Unterschiede bei den höher molekularen, sogar bei dem doppelt ungesättigten Geraniol und Nerol, viel kleiner sind als bei dem von Menschutkin untersuchten Allylalkohol (Anfangsgeschwindigkeit 36,1; Esterifizierungsgrenze 59,4), so bleiben sie doch deutlich. Auch bei einem sekundären Olefinalkohol, dem Cholesterin, und seinem Dihydroderivat²⁾ fanden wir eine analoge Differenz. Die Esterifizierungsgrenzen nehmen bei den ungesättigten Alkoholen mit steigendem Molekular-

¹⁾ Wir verdanken reine Präparate von Geraniol und Nerol der Freundlichkeit der Firma Heine & Co. in Leipzig. Die beiden Alkohole waren durch ihre Urethane gereinigt und fraktioniert.

²⁾ R. Willstätter und E. W. Mayer, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2199 (1908).

gewichte zu, aber sie sind gleichfalls etwas tiefer als die entsprechenden Werte der Paraffinalkohole.

Nr.	Alkohol	Faktor		Temp.	Zeit	Ester Proz. d. angew. Säure
		ber.	angew.			
7	Oleinalkohol. . .	0,1829	0,1806	155°	1 Stunde	42,2
8	„ . . .	0,1829	0,1815	155	1 „	42,3
9	„ . . .	0,1829	0,1829	155	144 Stunden	70,7
10	Erucylalkohol . .	0,1540	0,1538	155	1 Stunde	41,6
11	„ . . .	0,1540	0,1569	155	144 Stunden	73,6
12	Geraniol	0,2803	0,2805	155	1 Stunde	43,5
13	Nerol	0,2803	0,2753	155	1 „	42,9
14	Cholesterin . . .	0,1339	0,1351	154	1 „	27,8
15	„	0,1339	0,1356	154	1 „	28,5
16	Dihydrocholesterin	0,1334	0,1311	154	1 „	30,0
17	„	0,1334	0,1323	156	1 „	30,3

Für diese Versuche haben wir den noch unbekanntem

Erucylalkohol, $C_{22}H_{44}O$,

nach der schönen Methode von L. Bouveault und G. Blanc dargestellt. Die siedend heiße Mischung von 15 g Erucasäureäthylester (Siedepunkt zwischen 226 und 233° bei 8,5 mm Druck) mit 30 g Amylalkohol ließen wir zu 15 g Natrium fließen. Die stürmische Reaktion wurde durch Erhitzen unterstützt und das Metall durch heftiges Schütteln in kleine Kugeln zerteilt. Sobald Krusten von Natriumamylat sich ansetzten, fügten wir langsam in kleinen Portionen innerhalb 2—2½ Stunden noch 120 g Amylalkohol hinzu. Dann bliesen wir den Amylalkohol mit Wasserdampf ab und isolierten den Erucylalkohol durch häufiges Anschütteln der Erucaseife mit Äther und Dekantieren in einer Ausbeute von 3—4 g.

Den Erucylalkohol kann man durch Abkühlen der heiß gesättigten Lösung in Holzgeist auf -30° umkrystallisieren. Die dreimal umkrystallisierte Substanz destillierte unter 10 mm Druck scharf bei 240,5—241,5° und

erstarrte zu spitz rhomboedrischen Krystallen vom Schmelzpunkt 34,5—35,5°.

0,1934 g gaben 0,5764 CO₂ und 0,2348 H₂O.

	Ber. für C ₂₂ H ₄₄ O	Gef.
C	81,40	81,28
H	13,67	13,58

Erucylalkohol ist eine paraffinähnliche Substanz, die sich in der Kälte leicht löst in Petroläther, Benzol und Eisessig, mäßig in den Alkoholen. Er entfärbt Permanganat momentan in Eisessiglösung, wie auch Erucasäure, während diese in Sodalösung nur träge die von Baeyersche Reaktion zeigt. Der ungesättigte Alkohol addiert bei 0° in Chloroform glatt 1 Mol. Brom; sein *Dibromid* bildet, aus Holzgeist und aus Essigester umkrystallisiert, nierenartige Drusen oder seidenglänzende Prismen vom Schmelzp. 45—45,5°. Es ist leicht löslich in Essigester und Benzol, mäßig in Petroläther, schwer in kaltem Methylalkohol.

0,1836 g gaben 0,1415 AgBr.

	Ber. für C ₂₂ H ₄₄ OBr ₂	Gef.
Br	33,02	34,80

Der Erucylalkohol wird bei Gegenwart von Platin durch Wasserstoff leicht in den gesättigten Alkohol verwandelt. Der gegen Brom oder Permanganat beständige *Dokosylalkohol* krystallisiert aus Chloroform in glänzenden Schuppen, die bei 71—71,5° schmelzen. Er ist schwer löslich in kaltem Äther, leicht in warmem, in Chloroform und Petroläther mäßig in der Kälte, leicht in der Wärme, in kaltem Holzgeist und Alkohol leicht löslich.

0,1927 g gaben 0,5731 CO₂ und 0,2460 H₂O.

	Ber. für C ₂₂ H ₄₆ O	Gef.
C	80,90	81,11
H	14,20	14,28

Das *Phenylurethan des Dokosylalkohols* bildet beim Umkrystallisieren aus Essigester lange seidenglänzende Prismen, an den Enden schräg abgeschnitten. Schmelzpunkt 86—86,5°.

0,1915 g	gaben 6,0 ccm Stickgas bei 17° und 724 mm Druck.
	Ber. für C ₂₀ H ₅₁ O ₂ N
N	3,15
	Gef.
	3,44

b) *Dihydrophytol und andere Paraffinalkohole.*

Die Anfangsgeschwindigkeit, die sonst ziemlich unabhängig vom Molekulargewicht = 47 bis 48 gefunden wird, erscheint bei dem Dihydrophytol etwas zu niedrig. Für die Grenze der Esterbildung gibt das Dihydrophytol einen entschieden tieferen Wert als das normale Isomere. Auch das Beispiel des Tetrahydrogeraniols spricht dafür, daß die Verzweigung der Kohlenstoffkette die Esterifizierungsgrenze herabsetzt. Hingegen beobachten wir bei Dihydrophytol und Arachylalkohol hinsichtlich der „relativen Anfangsgeschwindigkeit“ (Dihydrophytol 62,8 und Arachylalkohol 62,6) nicht den Einfluß der Verzweigung, den Menschutkin beim Butyl- und Isobutylalkohol verzeichnet hat. Mit wachsendem Molekulargewicht finden wir in Übereinstimmung mit den älteren Beobachtungen die Grenze der Esterbildung ansteigend.

Nr.	Alkohol	Faktor		Temp.	Zeit	Ester Proz. d. angew. Säure
		ber.	angew.			
18	Dihydrophytol . .	0,1675	0,1673	155°	1 Stunde	45,8
19	„ . .	0,1675	0,1701	156	144 Stunden	73,0
20	„ . .	0,1675	0,1681	155	144 „	73,2
21	Arachylalkohol . .	0,1675	0,1664	155	1 Stunde	47,7
22	„ . .	0,1675	0,1679	155	144 Stunden	76,2
23	Tetrahydrogeraniol	0,2751	0,2732	155	1 Stunde	48,0
24	„	0,2751	0,2762	155	144 Stunden	68,5

Phytansäure, C₂₀H₄₀O₂.

Dihydrophytol liefert nach der Methode von J. Dumas und J. S. Stass¹⁾ die entsprechende Carbonsäure in einer Ausbeute von über 50 Proz. der Theorie. Beim Erhitzen der Mischung des Alkohols mit ausgeglühtem Natronkalk in einem einseitig geschlossenen Rohr begann die Ent-

¹⁾ Diese Annalen 35, 129 (1840).

wickelung von Wasserstoff bei 260°; die Temperatur wurde auf 280° gesteigert, solange als Wasserstoff entwich. Der saure Anteil des Reaktionsproduktes war reine Phytansäure (Analyse I).

Noch besser war die Ausbeute bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig unter Zusatz von Kaliumbisulfat nach dem Verfahren, das uns für den Abbau des Phytols gedient hat (Präparat für Bestimmung II).

Phytansäure ist ein schwer bewegliches farbloses Öl vom Siedep. 221° unter 7,5 mm Druck, das ist vom gleichen Siedepunkt mit Stearinsäure.

$$d_4^0 = 0,8879, \quad d_4^{20} = 0,8761.$$

- I. 0,1637 g gaben 0,4605 CO₂ und 0,1909 H₂O.
 II. 0,1738 g „ 0,4922 CO₂ „ 0,2031 H₂O.

	Ber. für	Gef.	
	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	I	II
C	76,85	76,72	77,24
H	12,94	13,04	13,07

Die Säure wurde in alkoholischer Lösung unter Anwendung von Phenolphthalein titriert.

- 0,2131 g erforderten 6,87 ccm $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)₂, ber. für C₂₀H₄₀O₂ 6,87 ccm.

Phytansäure ist mit den gewöhnlichen Solvenzien mischbar; sie wird aus ätherischer Lösung durch Ammoniakgas nicht gefällt. Sie addiert nicht Brom und ist in Eisessiglösung gegen Permanganat momentan beständig, entfärbt aber allmählich das Reagens, und zwar schneller als Dihydrophytol.

Silbersalz, C₂₀H₃₉O₂Ag. In alkoholischer Lösung gab phytansaures Natrium mit Silbernitrat eine Fällung, die aus Benzol mit Holzgeist umgeschieden wurde. Das Salz ist in Alkohol und Äther schwer, in kaltem Holzgeist sehr schwer, in Benzol beträchtlich löslich. Es bräunt sich allmählich beim Erhitzen, stark bei 165° unter Zusammenschrumpfen und schmilzt bei 177—177,5°.

0,1677 g gaben	0,0435 Ag.	
	Ber. für C ₂₀ H ₃₉ O ₂ Ag	Gef.
Ag	25,75	25,94

Phytansäureamid, $C_{19}H_{39}CONH_2$. Beim Eintragen des mit Phosphortrichlorid bereiteten Säurechlorides in abgekühltes konz. Ammoniak schied sich das Amid als wachsartige Masse aus. Nach wiederholtem Umkrystallisieren, wofür die Lösung in Petroläther und in Methylalkohol eingeeengt und stark abgekühlt werden mußte, schmolz die Substanz bei $53-53,5^\circ$. Sie ist in den angeführten Solvenzien und in Äther sowie Aceton leicht löslich und zeigt Löslichkeitsunterschiede erst bei tiefen Temperaturen. Läßt man einen Tropfen petrolätherischer Lösung auf dem Objektträger verdunsten, so beobachtet man schöne Prismen eingebettet in eine paraffinartige Grundmasse.

0,2659 g gaben 11,1 ccm Stickgas bei 17° und 732 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{41}ON$	Gef.
N	4,50	4,64

Δ^1 -Phytensäure, $C_{20}H_{38}O_2$.

Bei der Oxydation von Phytol mit Chromsäure zum Keton $C_{15}H_{30}O$ tritt unter allen Umständen als Nebenprodukt Säure auf, und zwar zumeist ein Gemisch von Phytensäure mit gesättigten Säuren von geringerer Kohlenstoffatomzahl. Unter den günstigsten Bedingungen für die Darstellung des Ketons, nämlich bei der Einwirkung von 5 At. Sauerstoff in Eisessig bei Gegenwart von Kaliumbisulfat, wird zwar die Ausbeute an Säure nur gering, aber in diesem Falle erweist sich der saure Anteil als reine Phytensäure. Wir verarbeiteten 50 g Phytol in acht Portionen von 6,25 g in Eisessig unter Zusatz des feingepulverten Kaliumbisulfates und führten die Oxydation mit der konz. wäßrigen Lösung von je 7,1 g Chromsäure aus. Die Temperatur stieg dabei auf 55° . Aus der ätherischen Lösung des rohen Ketons trennt man mit sehr verdünnter Natronlauge das saure Nebenprodukt ab. Mit Hilfe von Äther isoliert und nach dem Eindampfen von Spuren desselben durch Erwärmen mit eingetauchter Kapillare im Vakuum befreit, bildete die Säure ein bräunliches Öl in einer Ausbeute von 3,6 g.

Bei der Destillation im Vakuum von 11,5 mm ging die Phytensäure zwischen 210 und 220° über als ein noch schwach gelbliches dickes Öl; ihr spez. Gewicht ist beträchtlich höher als das der gesättigten Säure, nämlich $d_4^0 = 0,917$ und $d_4^{20} = 0,893$.

0,3005 g gaben 0,8491 CO₂ und 0,3408 H₂O.

	Ber. für C ₂₀ H ₃₈ O ₂	Gef.
C	77,34	77,06
H	12,34	12,69

0,3914 g erforderten 1,22 ccm n-KOH statt ber. 1,26 ccm.

Phytensäure ist mit den üblichen organischen Solvenzien mischbar. Sie reduziert in Eisessiglösung Permanganat momentan und addiert in verdünnter Tetrachlorkohlenstofflösung langsam die molekulare Menge von Brom.

0,3785 g entfärbten in mehr als einem Tage ohne Entwicklung von Bromwassertoff 0,1924 g Brom, das ist 98,7 Proz. der Theorie und weitere 0,0107 g unter starker Bromwasserstoffabspaltung.

Jodzahl nach v. Hübl.

0,1536 g erforderten entsprechend 9,7 ccm ⁿ/₁₀-Thiosulfat 0,1232 g Jod, das ist 0,98 Mol. Jodzahl gef. 80,2, ber. 81,8.

Die Phytensäure enthält die Äthylenbindung am gleichen Ort wie Phytol. Sie erweist sich als $\Delta^{\beta,\gamma}$ -Säure durch ihre Lactonisierung nach der Methode von R. Fittig.¹⁾ Wir erhitzen die ungesättigte Säure mit dem Gemisch gleicher Volumina konz. Schwefelsäure und Wasser unter Durchschütteln zum Sieden und fanden hiernach das Öl völlig alkaliunlöslich und gesättigt. Es destillierte unter 10 mm Druck bei ungefähr 170°.

0,1069 g gaben 0,3046 CO₂ und 0,1206 H₂O.

	Ber. für C ₂₀ H ₃₈ O ₂	Gef.
C	77,34	77,71
H	12,34	12,62

Das so gebildete γ -Lacton ist bereits beobachtet worden von R. Willstätter und F. Hocheder.²⁾ Unter

¹⁾ Diese Annalen 283, 51 (1894).

²⁾ Diese Annalen 354, 254 (1907).

etwas anderen Bedingungen der Oxydation mit Chromsäure war eine komplexe Chromverbindung erhalten worden, die beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge das Chrom abgab und das indifferente Isomere der Phytensäure als ein dickes Öl lieferte.

Silbersalz, $C_{20}H_{37}O_2Ag$. Phytensaures Kalium gibt in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat eine flockige weiße Fällung, die in Alkohol und Äther nicht löslich ist und von Benzol gelatiniert wird.

0,2003 g gaben 0,4207 CO_2 und 0,1667 H_2O .

0,0849 g „ 0,0219 Ag.

	Ber. für $C_{20}H_{37}O_2Ag$	Gef.
C	57,54	57,28
H	8,94	9,31
Ag	25,86	25,80

Phytan, $C_{20}H_{42}$.

Der gesättigte Kohlenwasserstoff entsteht rasch und glatt durch die Reduktion von Phyten mit Platin und Wasserstoff (Analyse I). Ferner begleitet er das Dihydrophytol sowohl bei der elektrolytischen Reduktion von Phytol, wie bei der Hydrierung mittelst der Platinmethode. Wir trennten das Phytan durch gründliches Fraktionieren unter vermindertem Druck von dem höher siedenden Alkohol und reinigten es durch Verdünnen der Vorläufe mit der doppelten Menge Methylalkohol. Der in Holzgeist schwer lösliche Teil gab bei weiterer zweimaliger Destillation reines Phytan vom Siedep. $169,5^{\circ}$ unter 9,5 mm Druck (Analyse II).

I. 0,1874 g gaben 0,5821 CO_2 und 0,2517 H_2O .

II. 0,2080 g „ 0,6451 CO_2 „ 0,2770 H_2O .

	Ber. für $C_{20}H_{42}$	Gef.	
		I	II
C	85,01	84,71	84,59
H	14,99	15,02	14,90

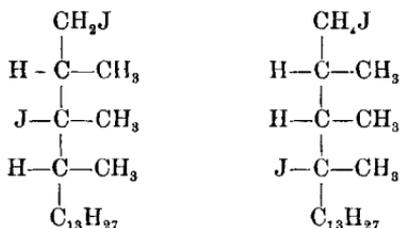
Phytan ist eine farblose, leicht bewegliche, in flüssiger Luft krystallinisch erstarrende Flüssigkeit von $d_4^{\circ} = 0,803$. Es ist anders als die Alkohole mit 20 Kohlenstoffatomen in Holzgeist und Eisessig kalt schwer löslich, leichter

in der Wärme. Mit Petroläther und vielen anderen Lösungsmitteln ist Phytan mischbar. Es ist in Chloroform völlig beständig gegen Brom und wirkt in Eisessig nur äußerst langsam auf Kaliumpermanganat ein.

Phyten, $C_{20}H_{40}$.

Ein Phyten entstand¹⁾ bei der Behandlung von Phytol mit Jodwasserstoff und dann mit Zinkstaub als Hauptprodukt. Es ist mit dem Siedep. 167—168° (7,5 mm Druck) und $d_4^0 = 0,817$ beschrieben worden.

Bei dieser eigentümlichen Umwandlung des Olefinalkoholes in das Olefin wird in der ersten Phase das alkoholische Hydroxyl durch den Jodwasserstoff esterifiziert und ein zweites Molekül Jodwasserstoff an die Doppelbindung addiert. Trotzdem die zwei eingetretenen Jodatome nicht benachbart sind, gibt das gebildete Dijodphytan, das einer der beiden Strukturformeln



entspricht, bei der Reduktion den ungesättigten Kohlenwasserstoff. Wir bestimmten bei eintägigem Schütteln von Phytol mit konzentriert-wäßriger Jodwasserstoffsäure den angewandten und den übriggebliebenen Jodwasserstoff und fanden, daß 5 g Phytol 4,0 statt ber. (für 2 Mol. JH) 4,4 g und 6 g Phytol 5,2 g = ber. 5,2 g Jodwasserstoff verbraucht hatten.

Das Dijodid, ein schweres Öl, das eine kleine Menge von Krystallen (Schmelzp. 108—109°) enthielt, reduzierten wir mit Zinkstaub und Eisessig, oder mit Zinkstaub und Jodwasserstoff und erhielten so unreines Phyten. Durch Umscheiden aus Holzgeist und Behandlung mit Per-

¹⁾ Diese Annalen **354**, 255 (1907).

manganat und Eisessig, wobei es von einer stärker ungesättigten Beimischung befreit wurde, erhielten wir das Phytol in reinem Zustand.

Der Kohlenwasserstoff reduziert Permanganat in Eisessig nur sehr träge, aber er addiert beim Schütteln mit wässriger Jodwasserstoffsäure ein Molekül davon und verbindet sich auch in Chloroformlösung mit genau 1 Mol. Brom; diese Addition beginnt langsam und wird erst rasch, wenn ein größerer Teil des erforderlichen Broms auf einmal zugesetzt wird.

0,4430 g erforderten 2,60 Brom statt ber. $C_{20}H_{40}$ 2,55 g.

Den Siedepunkt des Phytols beobachteten wir unter 10,5 mm Druck bei ungefähr 177—178°.

Phytadien $C_{20}H_{38}$.

Bei eintägigem Kochen von 3 g Phytol mit 3 g Phthalsäureanhydrid und 13 g trockenem Benzol im Babo-schen Trichter begann die anfangs klare Lösung bald Phthalsäure auszuschleiden, und die Abscheidung entsprach schließlich fast der molekularen Menge. Um ihn von beigemischtem Anhydrid zu befreien, ließen wir den Abdampfrückstand der benzolischen Lösung von zwei Versuchen mit methylalkoholischem Kali stehen und isolierten dann das Phytadien aufs neue mit Hilfe von Äther. In größerem Maßstabe haben wir den Kohlenwasserstoff aus β -Phytol dargestellt. Er destillierte unter 13 mm Druck bei etwa 186—187° als farbloses, ziemlich leicht bewegliches Öl.

0,1100 g gaben 0,3463 CO_2 und 0,1366 H_2O .

	Ber. für $C_{20}H_{38}$	Gef.
C	86,24	85,86
H	13,76	13,89

$d_4^{20} = 0,826$. Phytadien ist im Gegensatz zum Phytan und Phytol mit Holzgeist und Eisessig mischbar, ebenso mit Petroläther. Es entfärbt Permanganat in Eisessig und addiert Brom; ein Molekül wird schnell aufgenommen, ein zweites äußerst langsam unter Entwicklung

von Bromwasserstoff und ohne daß ein Ende im Verbrauch von Brom bestimmt werden kann.

0,2503 g entfärbten momentan 0,1418 g Brom; ber. für $C_{20}H_{38}$
1 Mol = 0,1440 g Br.

Die Jodzahl deutet hingegen darauf hin, daß der Kohlenwasserstoff ein Diolefin ist.

0,2610 g erforderten entsprechend 33,6 cem $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat
0,4267 g Jod d. i. 1,8 Mol.

Ozonide des α -Phytols.

Für die Behandlung des Phytols mit Ozon sind uns die Methoden maßgebend gewesen, die C. Harries¹⁾ in seiner ersten Abhandlung „Über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen“ gelehrt hat. Wir haben 500 g α -Phytol mit Ozon oxydiert. Unsere Arbeitsweise und die erhaltenen Ozonide beschreiben wir im Folgenden, die Spaltung derselben bildet den Inhalt eines späteren Abschnittes (siehe Keton $C_{15}H_{30}O$).

Zur Erzeugung des Ozons dient uns ein Ozonapparat von Siemens & Halske, der aus fünf hintereinander geschalteten Berthelotröhren besteht; für seinen Betrieb steht uns der auf 10000 Volt transformierte städtische Wechselstrom von 220 Volt zur Verfügung. Mit dem neuen Apparat haben wir (1908) bei verschiedenen Durchströmungsgeschwindigkeiten nachstehende Ausbeuten an Ozon erhalten, die nach A. Ladenburg und R. Quasig²⁾ bestimmt worden sind.³⁾

¹⁾ Diese Annalen 343, 311 (1905).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1184 (1901).

³⁾ Der ozonisierte Sauerstoff entwickelte beim Durchströmen der Absorptionsgefäße mit Jodkaliumlösung stets die in der Literatur (Gmelin-Kraut-Friedheim Bd. I, 47) oft besprochenen weißen Nebel. A. Engler und W. Wild (Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1929 [1896], siehe auch Garzarolli-Thurnlackh, Monatsh. f. Chem. 22, 955 [1901]) haben angegeben, daß die Nebel aus Jodpentoxyd bestehen und diese Ansicht ist auch in Lehrbücher übergegangen. Wir stoßen indessen auf ernstliche Widersprüche gegen diese Auffassung. Die Nebel, die am stärksten bei Anwendung von $\frac{1}{2}$ -Jodkaliumlösung auftraten, konnten wir durch eine Zehnkugel-

22 Liter pro Stunde;	0,12 g O ₃ aus 1 Liter;	8,4 proz. Ozon.
11—12 „ „ „	0,13—0,14 g O ₃ aus 1 Liter;	9,8 proz. Ozon.
5 „ „ „	0,16 g O ₃ aus 1 Liter;	11,1 proz. Ozon.

Unser Apparat ist leider nicht wie der des Herrn Harries¹⁾ mit den Jahren besser geworden, sondern er hat uns später kein so hochprozentiges Ozon mehr geliefert. Wir haben ihn meistens mit einer Durchströmung von 12 Liter pro Stunde arbeiten lassen und später stets 0,08—0,1 g O₃ aus 1 Liter Sauerstoff, also 5,6—6,3 prozentiges Ozon bekommen.

Wir lösen je 5 g Phytol in 36 g getrocknetem Chloroform. Unter Kühlung leiten wir nur während einer Stunde gegen 12 Liter 6 prozentiges Ozon ein (berechnet sind 10 Liter); sobald die Chloroformlösung gegen Brom beständig ist, passiert Ozon die Flüssigkeit und die Behandlung wird abgebrochen. Das Chloroform wird im Bad von 20° unter vermindertem Druck aus einem Helmkolben²⁾ bis zur Gewichtskonstanz³⁾ abgedampft. Die Ausbeute an rohem Ozonid ist fast quantitativ; sie betrug z. B. aus 5,33 g Phytol 6,15 g statt berechneter 6,19 g und aus 90 g Phytol 98 g statt theoretischer 104,6 g.

Rohozonid. Das Produkt bildet einen dicken, nicht ganz klaren, schwach grünlichen Sirup von stechendem Geruch, dem sich etwas Estergeruch beimischt. Das Rohozonid und ebenso das konstant getrocknete Ozonid C₂₀H₄₀O.O₃ zeigt alle von Harries angegebenen Merkmale der Ozonide; es setzt nämlich aus neutraler Jodid-

röhre, sowie eine lange festbeschiedene Röhre mit feuchter Glaswolle nur zum kleinen Teile zurückhalten. Sie traten auch auf, wenn die Jodkaliumlösung viel freies Ätzkali enthielt, sie passierten, ohne Jod auszuscheiden, allerdings auch ohne geschwächt zu werden, angesäuertes Jodkalium. Auch konzentrierte Schwefelsäure brachte sie nicht zum Verschwinden. Die Nebel waren ohne Reaktion auf Lackmus und Indigolösung und ohne Wirkung beim Einatmen.

¹⁾ Diese Annalen 374, 311 (1910).

²⁾ Diese Annalen 371, 19 (1910).

³⁾ Nämlich eine halbe Stunde lang in der zweiten Dezimale nicht abnehmend.

lösung Jod frei, bleicht Indigotinktur und gibt beim Schütteln mit Titansulfat kräftige Hydroperoxydreaktion. Es ist nicht explosiv, aber beim Betupfen mit Schwefelsäure zersetzt es sich stürmisch unter Verkohlung.

Das durch kurze Ozonisierung erhaltene Rohozonid (Analyse I) besaß ungefähr die normale Ozonidzusammensetzung ($C_{20}H_{40}O.O_3$), ein Produkt der Überozonisierung (Analyse II) näherte sich der Zusammensetzung des Oxozonides ($C_{20}H_{40}O.O_4$).

- I. 0,2030 g gaben 0,5099 CO_2 und 0,2050 H_2O .
 II. 0,2080 g „ 0,5054 CO_2 „ 0,1997 H_2O .

	Ber. für		Gef.	
	$C_{20}H_{40}O_4$	$C_{20}H_{40}O_5$	I	II
C	69,70	66,61	68,51	66,27
H	11,71	11,19	11,30	10,50

Das Ozonid ist leicht löslich in Petroläther, Ligroin, Benzol, Äther, Eisessig und Essigester; es kann daher nicht nach Harries aus Essigester mit Petroläther umgeschieden werden. Es war überraschend, daß sich das Rohozonid durch Holzgeist in zwei Bestandteile¹⁾ zerlegen ließ, nämlich in *unlösliches Oxyd* $C_{20}H_{40}O.O_2$ (Moloxyd) und *lösliches Oxozonid* $C_{20}H_{40}O.O_4$.

Das *unlösliche Moloxyd* bildete bei kurzem Ozonisieren etwa ein Drittel des Gemisches, dagegen sank es bei langem Behandeln mit Ozon (Präp. f. Analyse) auf ein Zehntel vom Rohprodukt und noch weniger. Die Fraktionierung von 98 g Rohozonid mit Methylalkohol lieferte 28 g Moloxyd und 62 g²⁾ Oxozonid. Bei starkem Abkühlen der methylalkoholischen Ozonidlösung schied sich das Moloxyd in krystallinischem Zustande ab und die Lösung konnte dekantiert werden. Die Auflösung und Abscheidung bei tiefer Temperatur wiederholten wir mehrmals und verjagten dann den Holzgeist im Vakuum

¹⁾ Siehe die Dissertation von E. W. Mayer, Zürich 1908.

²⁾ Durch einen Unfall war ein kleiner Teil des holzgeistlöslichen Ozonides verlorengegangen.

bis zur Gewichtskonstanz des Peroxydes. Das Moloxyd stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein Öl dar.

Bei der Spaltung durch Verkochen mit Wasser hat das Moloxyd die nämlichen Produkte wie das Oxozonid ergeben und in gleicher Ausbeute.

Im Vakuum über Phosphorperoxyd wurde das Moloxyd mit einer ganz geringfügigen Abnahme in einem Tage vollkommen gewichtskonstant. Für die Analyse haben vier verschiedene Darstellungen gedient, die Präparate I, II, III waren kurz, IV lang getrocknet.

I.	0,1251 g	gaben	0,3345 CO ₂	und	0,1347 H ₂ O.
II.	0,1890 g	„	0,5096 CO ₂	„	0,2047 H ₂ O.
III.	0,1264 g	„	0,3414 CO ₂	„	0,1407 H ₂ O.
IV.	0,3324 g	„	0,3679 CO ₂	„	0,1491 H ₂ O.

	Ber. für	Gef.			
	C ₂₀ H ₄₀ O ₅	I	II	III	IV
C	73,10	72,92	73,54	73,66	73,72
H	12,28	12,04	12,12	12,45	12,25

Das lösliche Ozonid ist nach der Trennung mit Holzgeist für die Analyse durch Eindampfen der Lösung zur annähernden Gewichtskonstanz und kurzes Aufbewahren im Vakuumexsiccator vorbereitet worden. Die Analyse würde zwar gut für das Oxozonid stimmen, aber die unten angeführte Gewichtsabnahme bei der Konstanztrocknung verrät, daß das Produkt ein Molekül Holzgeist gebunden hat.

I. ¹⁾	0,2013 g	gaben	0,4159 CO ₂	und	0,1971 H ₂ O.
II.	0,1742 g	„	0,4301 CO ₂	„	0,1782 H ₂ O.

	Ber. für		Gef.	
	C ₂₀ H ₄₀ O ₅	C ₂₀ H ₄₀ O ₅ + CH ₃ OH	I	II
C	66,61	65,89	67,18	67,34
H	11,19	11,31	10,95	11,44

Auch an diesem Oxozonid hat sich nämlich etwas Neues gezeigt. Bei monatelangem Aufbewahren im Vakuum über Phosphorperoxyd erlitt es Dissoziation, durch welche es schließlich reines normales Ozonid der Formel

¹⁾ Dieses Präparat stammte aus der durch kurze Ozonisierung dargestellten Probe von Rohozonid der oben angeführten Analyse I.

$C_{20}H_{40}O_3$ lieferte, das keine weitere Gewichtsänderung zeigte. Die Gewichtsabnahme bei dieser Verwandlung entspricht dem Verlust eines Sauerstoffatoms und eines Moleküls Holzgeist.

I.	1,1648 g	verloren in 70 Tagen	0,1469 g.
II.	0,9705 g	„ „ 70 „	0,1161 g.
		Ber. für	Gef.
		$C_{20}H_{40}O_5$	I II
	$O + CH_3OH$	12,3	12,6 11,9
I.	0,1766 g	gaben	0,4573 CO_2 und 0,1898 H_2O .
II.	0,2612 g	„	0,6755 CO_2 „ 0,2698 H_2O .
		Ber. für	Gef.
		$C_{20}H_{40}O_4$	I II
	C	69,70	70,62 70,53
	H	11,71	12,02 11,55

II. Kapitel. Abbauprodukte. A. Ketone.

Keton $C_{15}H_{30}O$.

1. Darstellung mit Chromsäure-Eisessig-Bisulfat.

Mit Chromsäure kann man Phytol an der Stelle der Doppelbindung spalten. Da der Verlauf der Reaktion wesentlich von den Bedingungen abhängt, haben wir die Oxydation so ausgearbeitet, daß das Keton in maximaler Ausbeute und höchstem Reinheitsgrad auftritt, und daß sein saures Nebenprodukt aus einheitlicher Phytensäure besteht. Im ganzen haben wir 53 g Keton $C_{15}H_{30}O$ aus 95 g α -Phytol mit Chromsäure dargestellt.

Die für die Sprengung der Äthylenbindung berechnete Menge von Chromtrioxyd (2 Atome O) ist unzureichend. Wenden wir so wenig Oxydationsmittel an, so tritt überhaupt fast kein Abbauprodukt auf, sondern das Oxydationsmittel zerstört einen kleinen Teil der Substanz und läßt die Hauptmenge des Phytols intakt (Versuch 2 der Tabelle). Am geeignetsten sind 4—5 Atome Sauerstoff, das ist reichlich so viel, als die Oxydation der Carbinolgruppe zum Carboxyl sowie die Spaltung des Moleküls an der Doppelbindung erfordert.

Das Oxydationsprodukt ist in allen Fällen in indifferenten und sauren Anteil getrennt worden. Der indifferente Teil war bei gelungenen Versuchen mehr oder weniger reines Keton $C_{15}H_{30}O$, bei einigen mißlungenen unverändertes Phytol. Der saure Anteil bestand aus Phytensäure im Gemisch mit einer gesättigten niedrigeren Säure von ungefähr der Formel $C_{12}H_{24}O_2$. Die Zusammensetzung des Säuregemisches ist in mehreren Fällen durch die Jodzahl und die Elementaranalyse ermittelt worden. Die Ausbeuteangaben der nachstehenden Tabelle beziehen sich auf die vom Lösungsmittel quantitativ befreiten Rohprodukte, die analytischen Angaben hingegen auf die Hauptfraktionen der Destillationen im Vakuum.

a) *Oxydation in Eisessig* (Vers. 1). Die Lösung von 5,5 g Phytol in 100 ccm Eisessig versetzten wir mit der konzentrierten wäßrigen Lösung von 6,2 g Chromtrioxyd. Die Oxydation verlief unter Kohlensäureentwicklung und die Temperatur stieg dabei von 17 auf 58°. Die schmutzig grüne Lösung wurde mit Wasser gefällt und ausgeäthert, und die Essigsäure aus dem ätherischen Extrakt gründlich herausgewaschen. Das indifferente Produkt der Oxydation war nicht ganz reines Keton $C_{15}H_{30}O$.

b) *Oxydation in Eisessig unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure* (Vers. 6—9 der Tab.). Wir lösten das Phytol in 25 Teilen Eisessig und fügten zugleich mit der konzentrierten Lösung der Chromsäure die zum Binden des Chroms erforderliche Menge Schwefelsäure hinzu. Die Temperatur stieg rapid auf 70—80° und unter lebhafter Kohlensäureentwicklung war die Oxydation in 4 Minuten beendet. Die Schwefelsäure fällt das Chromoxyd fast quantitativ in schön krystallinischer Form aus, so daß die Flüssigkeit über dem Chromsalz nur schwach grünlich gefärbt ist. Wir filtrierten vom Sulfat ab und verjagten den Eisessig unter vermindertem Druck, um die Reaktionsprodukte mit Äther aufzunehmen.

Die Ausbeute an Keton war nach diesem Verfahren am besten bei Anwendung von 4 Atomen Sauerstoff, aber reiner war das Produkt bei der Oxydation mit 5 Atomen.

Von erheblichem Einfluß ist der Zeitpunkt des Schwefelsäurezusatzes. Es ist erforderlich, sie zugleich mit dem Chromtrioxyd oder unmittelbar vorher einzutragen. Wenn die Schwefelsäure einige Zeit (z. B. eine halbe Stunde) vorher zugefügt wird, so scheidet sich, wie im ersten Kapitel beschrieben, der Phytoläther aus. Bei einem solchen Versuch (Nr. 3 der Tab.) nahm die Oxydation einen ganz anderen Verlauf. Wurde hingegen die Schwefelsäure eine halbe Minute nach dem Chromtrioxyd zugesetzt (Nr. 5), so schnellte die bereits auf 60° angestiegene Temperatur bis auf 90° und das Chrom war momentan verbraucht. Das Indifferente von diesem Versuch war lediglich unverändertes Phytol.

Das Keton aus verschiedenen von diesen Oxydationsversuchen (1, 6, 8) schien eher der Zusammensetzung $C_{13}H_{26}O$ oder $C_{14}H_{28}O$ zu entsprechen. Allein der zu tiefe Kohlenstoffgehalt beruhte wohl nur auf Verunreinigungen, und der Hauptmenge nach war die Kohlenstoffkette wahrscheinlich immer zwischen dem 15. und 16. Atom gesprengt. Wir fraktionierten 2,5 g von solchem unreinen Keton unter 9 mm Druck und analysierten von den Fraktionen:

I.	bis 168°	0,2 g
II.	168—172°	0,8 g
III.	172—175°	0,9 g

die erste (Best. I) und dritte (Best. II und III) mit Ergebnissen, die für $C_{15}H_{30}O$ genügend stimmten.

I.	0,1432 g	gaben	0,4158	CO_2	und	0,1692	H_2O .
II.	0,2071 g	„	0,6080	CO_2	„	0,2476	H_2O .
III.	0,1761 g	„	0,5171	CO_2	„	0,2106	H_2O .

	Ber. für		Gef.		
	$C_{15}H_{30}O$	$C_{14}H_{28}O$	I	II	III
C	79,56	79,16	79,19	80,07	80,08
H	13,37	13,25	13,22	13,37	13,38

c) *Oxydation in Eisessig bei Gegenwart von Kaliumbisulfat* (Tab. Versuch 10, 11, 12). Der Zusatz des primären Kaliumsulfates bewirkt den glattesten Verlauf der Chromsäureoxydation des Phytols. Die Ausbeute an Keton beträgt 73—97 Proz. der Theorie und das Präparat ist nach einmaliger Destillation im Vakuum von der schärfsten Reinheit. Die Ausfällung des Chroms durch das saure Sulfat ist allerdings nicht so vollständig wie bei der Eisessig-Schwefelsäuremethode, sondern ein Sechstel des Chromoxydes bleibt im Eisessig gelöst.

Wir haben folgende Vorschrift erprobt: 6 g Phytol werden mit 150 ccm Eisessig vermischt und mit 30 g feingepulvertem Kaliumbisulfat versetzt. Das Chromtrioxyd (6,8 g d. i. 5 Atome O) tragen wir in konzentrierter wäßriger Lösung auf einmal ein und schütteln lebhaft. Die Temperatur steigt nur auf 55° und bleibt etwa 10 Minuten stehen; dabei erfolgt mäßige Kohlensäureentwicklung. Die dunkelgrüne Lösung wird vom Sulfatschlamm abfiltriert und mit Eisessig nachgewaschen. Dann konzentriert man die Eisessiglösung stark unter niedrigem Druck und nimmt den Rückstand mit Wasser auf. Er wird ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen. Dem Äther entziehen wir den sauren Anteil des Oxydationsproduktes durch vorsichtiges Schwenken mit ganz verdünnter Natronlauge, dann isolieren wir das indifferente Produkt durch Abdampfen. Es geht bei der Destillation im Vakuum in seiner ganzen Menge in engen Grenzen über.

- I. 0,1552 g gaben 0,4519 CO₂ und 0,1867 H₂O.
 II. 0,2001 g „ 0,5861 CO₂ „ 0,2393 H₂O.

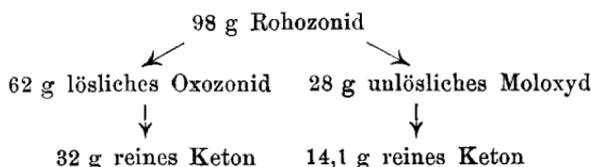
	Ber. für	Gef.	
	C ₁₅ H ₃₀ O	I	II
C	79,56	79,41	79,52
H	13,37	13,46	13,32

Nr.	Oxydationsmethode	Phytol in g	Indifferentes in g, Keton in Proz.d.Theor.	Indifferenter Anteil		Säure in g	Saurer Anteil ¹⁾		Formel	
				Formel	Zusammen- setzung C,H		Zusammen- setzung C,H	Zusammen- setzung C,H		
1	5 Atome O in Eisessig	5,51	2,55 60,6 Proz.	C ₁₅ H ₉₀ O unrein	78,97	13,11	1,00	76,45	12,42	83,5 Proz. C ₂₀ H ₉₈ O ₂ + 16,5 Proz. C ₁₉ H ₉₄ O ₂
	2 Atome O in Eisessig-Schwefelsäure									
3	5 Atome O H ₂ SO ₄ vor CrO ₃	5,80	2,09 0 Proz.	kein C ₁₇ H ₉₀ O	76,80	12,63	1,60	74,91	12,88	55,1 Proz. C ₂₀ H ₉₈ O ₂ + 44,9 Proz. C ₁₉ H ₉₄ O ₂
	4 Atome O H ₂ SO ₄ vor CrO ₃									
5	5 Atome O H ₂ SO ₄ schnell nach CrO ₃	5,91	3,60 0 Proz.	Phytol	81,02	13,80	0,28	—	—	• —
6	6 Atome O H ₂ SO ₄ mit CrO ₃	5,59	1,60 36,7 Proz.	C ₁₅ H ₉₀ O unrein	78,54	12,83	2,15	78,37	12,11	13,6 Proz. C ₂₀ H ₉₈ O ₂ + 86,4 Proz. C ₁₉ H ₉₄ O ₂
	5 Atome O H ₂ SO ₄ mit CrO ₃									
8	4 Atome O H ₂ SO ₄ mit CrO ₃	5,72	3,77 86,3 Proz.	C ₁₅ H ₉₀ O unrein	78,93	13,33	1,27	75,05	12,48	57,7 Proz. C ₂₀ H ₉₈ O ₂ + 42,3 Proz. C ₁₉ H ₉₄ O ₂
	4 Atome O H ₂ SO ₄ mit CrO ₃									
10	4 Atome O in Eisessig mit KHSO ₄	6,25	3,50 73,3 Proz.	C ₁₅ H ₉₀ O rein	79,52	13,32	0,80	—	—	—
11	5 Atome O in Eisessig mit KHSO ₄	5,83	4,30 96,6 Proz.	C ₁₅ H ₉₀ O rein	79,41	13,46	0,40	77,06	12,69	C ₂₀ H ₉₈ O ₂ rein
	5 Atome O in Eisessig mit KHSO ₄									

¹⁾ Ausführlichere Angaben siehe die Promotionsarbeit v. Ernst Hüni, Über die Oxydation des Phytols. Zürich 1910.

2. Darstellung aus den Phytolozoniden.

Nach der Ozonidmethode haben wir 220 g des Ketons dargestellt. Die Ausbeute beträgt beim Verarbeiten von 100 g Phytol, dessen Ozonid 5 g-wise bereitet und in Portionen von 25 g verkocht wird, 75 g vom rohen Keton und nach sorgfältigem Fraktionieren über 50 g vom reinen Keton, d. i. 63 Proz. der Theorie. Dabei ist kein Unterschied zwischen holzgeistlöslichen und unlöslichen Ozoniden zutage getreten.



Die Phytolozonide spalteten wir nach dem älteren Verfahren von Harries durch Kochen mit Wasser am Rückflußkühler; nach etwa 3 Stunden gab das auf der Flüssigkeit schwimmende Öl keine Ozonidreaktion mehr. Es wurde mit Äther von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt, die stark sauer reagierte und mit ammoniakalischer Silberlösung, fuchsinschwefliger Säure sowie Phenylhydrazin Aldehydreaktionen gab. Die in dieser wäßrigen Mutterlauge enthaltenen kleinen Spaltungsstücke haben wir noch nicht genügend untersucht.

Der ätherischen Lösung des gebildeten Öles entzieht man durch vorsichtiges Waschen mit sehr verdünnter Natronlauge die als konstantes Nebenprodukt in kleiner Menge auftretende (3,5 Proz. vom Phytol) Säure, die im Kapitel der sauren Abbauprodukte beschrieben wird; sie besteht aus einem Gemische von $C_{14}H_{28}O_2$ mit Phytensäure. Dann wird der indifferente Anteil durch Eindampfen isoliert; man kann ihm durch kurze Wasserdampfdestillation eine fruchtätherartig riechende Beimischung (wahrscheinlich Äther $C_{20}H_{42}O$, s. S. 130) entziehen. Aber da das Keton selbst mit Wasserdampf erheblich flüchtig ist, empfiehlt es sich mehr, die Reinigung ausschließlich durch Fraktionierung unter ver-

mindertem Druck vorzunehmen. Wir fanden diese sehr erleichtert durch die im Anhang beschriebene neue Fraktioniervorrichtung.

Unter 9 mm Druck lieferte das Rohketon aus 100 g Phytol folgende Fraktionen:

Vorlauf bis 173°	9,1 g
173—182°	49,2 g
Nachlauf über 182°	2,5 g.

Nach weiterem Anreichern der Hauptfraktion aus Vor- und Nachlauf gibt die wiederholte Fraktionierung konstant bei 177—178° unter 12 mm Druck siedendes Keton in analysenreinem, aber in nicht ganz so reinem Zustand, als die Chromsäurebisulfatmethode.

I.	0,1528 g	gaben	0,4438 CO ₂	und	0,1813 H ₂ O.
II.	0,2038 g	„	0,5910 CO ₂	„	0,2393 H ₂ O.
III.	0,1626 g	„	0,4720 CO ₂	„	0,1927 H ₂ O.
IV.	0,1957 g	„	0,5706 CO ₂	„	0,2255 H ₂ O.
V.	0,2111 g	„	0,6131 CO ₂	„	0,2491 H ₂ O.

	Ber. für	Gef.				
	C ₁₅ H ₃₀ O	I	II	III	IV	V
C	79,56	79,22	79,09	79,17	79,52	79,21
H	13,37	13,28	13,13	13,25	12,89	13,20

Der Vorlauf des Ketons enthält nur eine einzige Beimischung in merklicher Menge, nämlich den gesättigten *Kohlenwasserstoff* C₁₅H₃₂, der dem Keton entspricht. Durch wiederholte Fraktionierung, anfangs im Vakuum, dann unter gewöhnlichem Druck erhielten wir ihn nicht genügend rein. Aber da diese Substanz in Eisessig sehr schwer löslich, das Keton hingegen damit mischbar ist, konnten wir die Reinigung vervollständigen durch wiederholtes Ausschütteln des Kohlenwasserstoffes mit dem dreifachen Volumen Eisessig. Dann ging der Kohlenwasserstoff bei 723 mm konstant bei 258—261° über (korr. Siedep. 260,5—263,5°, während normales Pentadekan nach F. Krafft¹⁾ bei 270,5° siedet).

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1701 (1882).

0,1627 g gaben 0,5025 CO₂ und 0,2218 H₂O.

	Ber. für C ₁₅ H ₃₂	Gef.
C	84,81	84,23
H	15,19	15,25

Denselben Kohlenwasserstoff, unter 9,5 mm Druck bei 127—130° siedend, haben wir, allerdings in schlechter Ausbeute, neben viel unverändertem Ausgangsmaterial, durch Reduktion des Ketons mit Zinkstaub und Eisessig erhalten. Er war beständig gegen Brom und Permanganat.

Der Kohlenwasserstoff C₁₅H₃₂ ist in Holzgeist schwer löslich, mit den meisten organischen Solvenzien aber mischbar.

$d_4^{20} = 0,789$, $d_4^{25} = 0,779$; $n_D^{20} = 1,43322$ Mol.-Refr. Gef. 70,87, ber. 71,15.

3. Beschreibung des Ketons.

Das Keton C₁₅H₃₀O und unsere niedrigeren Methylketone C₁₃H₂₆O, C₁₁H₂₂O und C₉H₁₈O gehen bei der Destillation stets als *hellgelbgrüne* leicht bewegliche Öle über, deren Farbe sich in einigen Tagen aufhellt und in ein paar Wochen ganz verschwindet, um bei der Destillation von neuem aufzutreten.

Das Keton siedet unter 9 mm Druck bei 173—174° (Hg im Dampf) und zeigt unter 722 mm nach der Methode von A. Schleiermacher¹⁾ den Siedep. 291,8—292,4°. Dieser Siedepunkt erscheint im Vergleich mit den von F. Krafft untersuchten normalen Methylketonen merkwürdig hoch, was bei dem Keton C₁₃H₂₆O noch viel auffälliger wird. Nach Krafft²⁾ siedet nämlich das Methyl-n-tridecyketon unter normalem Druck bei 294° (unkorr.).

Das Keton ist mischbar mit den organischen Lösungsmitteln. Es ist optisch inaktiv.

Bestimmung des Molekulargewichtes nach Lehner in Aceton (Konstante 17,1):

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 24, 944 (1891).

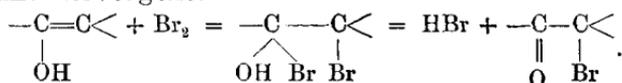
²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1669 (1879).

0,4615 g Substanz gaben in 11,42 g Aceton 0,286° Siedepunktserhöhung. Mol.-Gew. gef. 241, ber. 226.

$d_4^{20} = 0,853$, $d_4^{20} = 0,844$; $n_D^{20} = 1,44434$, Mol.-Refr. 71,06, ber. 71,33.

Das Carbonyl in der Substanz wird nachgewiesen durch die Bildung von Oxim, Semicarbazon und Hydrazonen; die Aldehydreaktionen mit fuchsinschwefliger Säure, Diazobenzolsulfosäure und Natriumamalgam und mit Benzosulfohydroxamsäure nach A. Angeli¹⁾ bleiben aus, und namentlich die Reaktion von O. Doebner²⁾ mit Brenztraubensäure und β -Naphthylamin gibt ein sicheres negatives Resultat.

Das Keton addiert in kalter Chloroformlösung Brom. Anfangs dauert das Verschwinden der Bromfarbe einige Zeit. Wenn aber die Reaktion eingeleitet ist, so wird Tropfen für Tropfen der Bromlösung ohne Bromwasserstoffentwicklung entfärbt bis beinahe zum Verbrauch von einem Molekül Brom. Diese Beobachtung erklären wir als eine Reaktion der Enolform des Ketons, die mit Brom ein Additionsprodukt bildet, aus dem erst sekundär durch Abspaltung von Bromwasserstoff das Substitutionsprodukt hervorgeht:



Beim Cholestanon³⁾ haben wir die gleiche Beobachtung⁴⁾ gemacht. Sie bestätigen alte, von E. Linne-
mann⁵⁾ beim Aceton und von E. Lippmann⁶⁾ beim Acetessigester angestellte gute Beobachtungen.⁷⁾

¹⁾ Über einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffes, Stuttgart (1908), S. 25.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 352 und 2020 (1894).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2202 (1908).

⁴⁾ Auch beim Methyläthylketon sowie beim Önanthol konnten wir die Bildung von farblosen Dibromiden in Lösung feststellen.

⁵⁾ Diese Annalen **125**, 307 (1863).

⁶⁾ Zeitschr. f. Chem. **5**, 29 (1869).

⁷⁾ Die Untersuchungen von C. Duisberg [diese Annalen **213**, 137 (1882)] und die Versuche von T. H. Norton und J. H. Westenhoff [Amer. chem. Journ. **10**, 213 (1888)] widerlegen nicht die Bildung zersetzlicher Enoldibromide.

Bei mehrstündigem Kochen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 und 1,20 bleibt das Keton unverändert. Mit Natriumhypobromit gelingt es nicht, nachzuweisen, daß ein Methylketon vorliegt¹⁾; beim Digerieren mit Brom und Alkali und Erwärmen bis auf Wasserbadtemperatur wird nur eine Spur Bromoform und eine Spur Säure gebildet. Hingegen wird das Keton von Chromtrioxyd-Schwefelsäure in Eisessig leicht oxydiert zu einem Gemisch von überwiegend Keton $C_{13}H_{26}O$ und wenig, aber reiner Säure $C_{10}H_{20}O_2$, die auf diesem Wege schön gewonnen werden kann.

Durch Ozon wird das Keton in Peroxyde übergeführt, welche aus Jodkalium Jod frei machen und mit Schwefelsäure betupft verpuffen; der ozonisierte Sauerstoff wird von der Ketonlösung nur unvollständig desozonisiert.

- I. 5,5 g Keton in 30 g Chloroform sind mit 36 Liter etwa 5,5 prozentigen Ozons behandelt worden.
0,1704 g gaben 0,4468 CO_2 und 0,1825 H_2O .
- II. 5,7 g Keton in 35 g Chloroform sind mit 65 Liter etwa 5,5 prozentigen Ozons behandelt worden.
0,1532 g gaben 0,4119 CO_2 und 0,1684 H_2O .

	Ber. für		Gef.	
	$C_{15}H_{30}O \cdot O_2$	$C_{15}H_{30}O \cdot O$	I	II
C.	70,06	74,69	71,51	73,33
H	11,71	12,48	11,98	12,30

Bei längerer Behandlung mit Ozon wird also das Oxyd sauerstoffärmer. Viele interessante Beobachtungen über das Verhalten gesättigter Aldehyde gegen Ozon, die C. Harries²⁾ vor kurzem mitgeteilt hat, lassen sich wohl auch so deuten, daß die Carbonylverbindungen bei gelinder Behandlung O_2 aufnehmen und bei energischer Behandlung wieder ein Sauerstoffatom an den Ozonstrom abgeben. Es kann sich auch hier um ein Reagieren der Enolform handeln.

¹⁾ Ähnliche Erfahrungen bei Methylketonen haben C. Harries und F. Hübner mitgeteilt. Diese Annalen 296, 301 (1897).

²⁾ Diese Annalen 374, 288 (1910).

Durch Verkochen der Peroxyde des Ketons mit Wasser entstehen die Ketone $C_{13}H_{26}O$ und $C_{11}H_{22}O$.

4. Derivate des Ketons.

Oxim, $(C_{15}H_{30})NOH$. Beim Erwärmen mit alkoholischer Hydroxylaminlösung entsteht das Oxim, ein dickes farbloses Öl von $d_4^{20} = 0,885$ und dem Siedep. $201-202^{\circ}$ unter etwa 10 mm Druck. Es ist mit den organischen Lösungsmitteln mischbar, in Wasser unlöslich.

0,2279 g gaben 12,5 ccm Stickgas bei 15° u. unter 723 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{31}ON$	Gef.
N	5,81	6,16

Die Beckmannsche Umlagerung tritt schwierig ein und verläuft nur mit geringer Ausbeute. Wir konnten sie aber nachweisen, indem wir nach dem Erhitzen mit Eisessig-Schwefelsäure, oder mit Eisessig-Chlorwasserstoff-Essigsäureanhydrid das Produkt hydrolysierten und gebildetes Methylamin durch die Analyse seines Chlorplatinates identifizierten.

Semicarbazon, $(C_{15}H_{30})N.NH.CO.NH_2$. Läßt man das Keton mit der konz. Lösung von Semicarbazidbase in Methylalkohol bei Zimmertemperatur stehen, so erstarrt die Flüssigkeit beim Abkühlen zu einem Krystallbrei, der mit gekühltem Holzgeist nachgewaschen wird. Das Semicarbazon ist sehr leicht löslich in Essigester, Aceton und Benzol, sowie in den Alkoholen in der Wärme, auch leicht bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Umkrystallisieren aus Äthyl- und Methylalkohol und aus Essigester bildet es schön ausgebildete schief abgeschnittene Prismen vom konstanten Schmelzp. $64,5^{\circ}$.

0,1178 g gaben 16,5 ccm Stickgas bei 20° und 723 mm Druck

	Ber. für $C_{16}H_{33}ON_3$	Gef.
N	14,84	15,14

p-Nitrophenylhydrazon, $(C_{15}H_{30}):N_2H.C_6H_4.NO_2$. Beim Versetzen des durch Alkohol verdünnten Ketons mit der Lösung von Nitrophenylhydrazin in 50 prozentiger Essigsäure fällt das Hydrazon als hellgelbes Öl aus, das durch

Waschen mit verdünnter Säure von etwa beigemengtem Hydrazin befreit wird. Bei langem Aufbewahren kristallisierte das dunkelbraun gewordene Öl nicht.

0,2067 g gaben 22,8 ccm Stickgas bei 22° und 722 mm Druck.		
	Ber. für $C_{21}H_{35}O_2N_3$	Gef.
N	11,63	11,79

Auch das Pikrylhydrazon erhielten wir in der Form eines tiefbraunen Öles.

5. Alkohol, $C_{15}H_{32}O$.

Wir reduzierten das Keton in Portionen von 3 g mit je 3,2 g Natrium und der zehnfachen Menge Alkohol, und wiederholten mit dem einmal isolierten Reaktionsprodukt in größeren Portionen diese Bearbeitung. Der sekundäre Alkohol war dann rein und ging bei der Destillation im Vakuum in engen Grenzen über als eine wasserklare, sehr visköse Flüssigkeit, die zum Unterschied vom Keton die Glaswand schlecht netzt und mit Wasserdampf nicht flüchtig ist.

I.	0,1819 g gaben 0,5274 CO_2 und 0,2296 H_2O .		
II.	0,1624 g „ 0,4705 CO_2 „ 0,2025 H_2O .		
	Ber. für	Gef.	
	$C_{15}H_{32}O$	I	II
C	78,84	79,07	79,01
H	14,14	14,12	13,95

Der Alkohol siedet unter 12 mm Druck bei 178 bis 180°, unter 8 mm bei 173—174° (Hg im Dampf), also geradezu übereinstimmend mit dem Keton.

$d_4^{20} = 0,848$, $d_4^{25} = 0,838$; $n_D^{20} = 1,44912$; Mol.-Refr. gef. 73,08, ber. 72,67.

Bei der Esterbildung durch Erhitzen mit Eisessig fügt sich der Alkohol hinsichtlich der absoluten Anfangsgeschwindigkeit gut in die von N. Menshutkin¹⁾ untersuchte Reihe der sekundären Carbinole ein.

Faktor ber. 0,2205, angew. 0,2199, 155°, 1 Std., Ester 21,1 Proz. der angew. Säure.

¹⁾ Diese Annalen 197, 200 (1879).

6. Olefin, $C_{15}H_{30}$.

Der Abbau des Methylketons zur Säure $C_{14}H_{28}O_2$, der nicht durch direkte Oxydation gelingt, ist auf dem Umwege über den durch Abspaltung von Wasser aus dem sekundären Alkohol entstehenden Kohlenwasserstoff ausgeführt worden. Das Olefin liefert nämlich die um ein Kohlenstoffatom ärmere Säure sowohl nach der Ozonidmethode, wie auch durch Hydrolyse seines Dibromides zum Glykol und Oxydation mit Chromsäure. Die Abspaltung von Wasser aus dem Carbinol ist demnach entgegen der Erwartung gemäß dem Schema



eingetreten, nur ist es zweifelhaft, ob der Kohlenwasserstoff in seiner ganzen Menge die Doppelbindung am Ende der Kette enthält. Seine Konstitution ist übrigens von den Bedingungen der Darstellung abhängig; bei zu kräftiger Einwirkung von Phosphorperoxyd ist dem Olefin ein gesättigtes Isomeres beigemischt. Der Austritt von Wasser hat dann teilweise unter Ringbildung stattgefunden.

Wir erwärmten 23 g Alkohol in kleinen Portionen mit 28 g Phosphorperoxyd nur eine halbe Stunde auf $60-70^\circ$; der gebildete Kohlenwasserstoff destillierte mit Hinterlassung von etwas sirupösem Rückstand bei 150 bis 152° unter 11 mm Druck¹⁾, auch unter gewöhnlichem Druck (724 mm) unzersetzt bei $287-288^\circ$, d. i. bei 290° korrigiert, also um beinahe 30° höher, als der oben beschriebene gesättigte Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{32}$.

I. 0,1532 g gaben 0,4806 CO_2 und 0,2035 H_2O .

II. 0,1383 g „ 0,4336 CO_2 „ 0,1802 H_2O .

¹⁾ Wir haben den unerwartet hohen Siedepunkt noch bei drei Wiederholungen bestätigt gefunden mit folgenden Beobachtungen: $150-153^\circ$ (11 mm), $148-149^\circ$ (9 mm), $147-148^\circ$ (8 mm).

	Ber. für C_nH_{2n}	Gef.	
		I	II
C	85,62	85,56	85,51
H	14,38	14,86	14,57

Das Olefin ist in Alkohol schwer, in Aceton und Eisessig sehr schwer löslich, mit den übrigen organischen Solvenzien mischbar. $d_4^0 = 0,803$, $d_4^{20} = 0,790$. Der Kohlenwasserstoff reduziert sofort die Acetonlösung von Kaliumpermanganat und addiert momentan 1 Mol. Brom (Best. I). Wurde aber bei seiner Darstellung 1 Stunde lang mit Phosphorpentoxyd auf 150^0 erhitzt, so nahm er merklich weniger Brom auf (Best. II); auch der reine Kohlenwasserstoff isomerisiert sich ein wenig bei mehrstündigem Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid auf 130^0 , wie die Titration mit Brom erkennen ließ. (Best. III u. IV.)

I.	0,3002 g	addierten	0,2260	Brom	d. i.	98,7	Proz.	d. ber.	Menge.
II.	0,4903 g	„	0,3480	„	d. i.	93,7	„	„	„
III.	0,1626 g	„	0,1175	„	d. i.	94,8	„	„	„
IV.	0,2856 g	„	0,1976	„	d. i.	94,9	„	„	„

Ozonid, $C_{15}H_{30}O_3$. Wir ozonisierten den Kohlenwasserstoff in Chloroform mit etwa 6-prozentigem Ozon und zwar in Portionen von 3—4 g mit je 12 Litern. Beim Abdampfen des Chloroforms im Vakuum zu annähernder Gewichtskonstanz hinterblieb das Ozonid als dickes Öl von schwachgrünlicher Farbe und süßlichem Geruch. Es war in Holzgeist spielend, in Petroläther mäßig löslich.

0,1096 g gaben 0,2790 CO_2 und 0,1144 H_2O .

	Ber. für $C_{15}H_{30}O_3$	Gef.
C	69,70	69,43
H	11,71	11,67

Bei langem Aufbewahren im Vakuum wurde das Ozonid sauerstoffärmer, ein erheblicher Teil verflüchtigte sich aber dabei.

Keton $C_{13}H_{26}O$.1. *Gewinnung aus β -Phytol.*

a) *Mit Chromsäure-Eisessig-Bisulfat.* Wir oxydierten nach der beim α -Phytol ausgearbeiteten Methode 18,9 g im Vakuum der Wasserstrahlpumpe destilliertes Ausgangsmaterial in drei Portionen mit der 5 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Chromtrioxyd. Unter gelinder Entwicklung von Kohlensäure stieg die Temperatur auf 58° und blieb eine Viertelstunde stehen; nach dem Erkalten war die Oxydation beendet. Den indifferenten Teil des Produktes bilden 11,7 g reines Keton $C_{13}H_{26}O$ vom Siedep. $169\text{--}170^{\circ}$ unter 12 mm Druck, d. i. 94 Proz. der berechneten Ausbeute (Analyse I); der saure Anteil (2,8 g) bestand aus einem ähnlichen Gemisch einer Phytensäure mit einer gesättigten niedrigeren Säure, wie es bei der Oxydation von α -Phytol aufgetreten war.

Nach der Methode mit Chromsäure-Eisessig-Schwefelsäure verläuft die Oxydation heftiger. Sie liefert auch reines Keton $C_{13}H_{26}O$ (Analyse II), aber eine schlechtere Ausbeute (4,1 g aus 10,4 g β -Phytol), zugleich steigt der Betrag an Säuregemisch (3,4 g).

b) *Mit Hilfe von Ozon.* Der Zerfall der Kohlenstoffkette findet an der gleichen Stelle statt, wenn man das Ozonid des β -Phytols, dargestellt wie das α -Derivat, durch Kochen mit Wasser spaltet. Das Keton entsteht reiner als das analog aus Rohphytol gebildete, es hinterläßt bei der Destillation im Vakuum keinen Rückstand. Neben einer Spur Säure erhielten wir aus 5 g Phytol in rohem Zustand 3,4 g, reines Destillat (Analyse III) 2,8 g, d. i. 82 Proz. der Theorie.

2. *Bildung aus der Säure $C_{14}H_{28}O_2$.*

Die Entstehung aus der Säure $C_{14}H_{28}O_2$ ist ungeachtet der schlechten Ausbeute für die sichere Kenntnis des Ketons sehr wichtig, weil hier jede Ver-

unreinigung durch ein höheres Homologes, also auch die Bildung eines Gemisches von der durchschnittlichen Zusammensetzung $C_{13}H_{26}O$ ausgeschlossen war. 5,14 g Säure haben wir in 150 ccm Eisessig mit 4,5 g konz. Schwefelsäure und mit der konz. wäßrigen Lösung von 3,1 g Chromtrioxyd (entsprechend zwei Atomen O) vermischt. Die Oxydation setzte träge ein, es kam nur zu einer geringen Erwärmung. Wir führten daher die Reaktion zu Ende, indem wir während zehn Minuten allmählich bis auf 60° erwärmten. Aus der von Chromsulfat abfiltrierten Lösung isolierten wir nach dem Abdampfen im Vakuum und der üblichen Trennung 1,3 g indifferentes Öl und 3,2 g sauren Anteil, der im Abschnitt Säure $C_{12}H_{24}O_2$ behandelt wird.

Das Keton enthielt im Vorlauf ein wenig von dem fruchtessenzartig riechenden Äther $C_{20}H_{42}O$; die Hauptfraktion der Vakuumdestillation stimmt in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften des Semicarbazons mit dem Keton aus β -Phytol überein.

3. Darstellung aus dem Keton $C_{15}H_{30}O$.

a) *Mit Chromsäure.* Diese Oxydation ist eine wertvolle Abbaumethode, weil außer dem Keton mit 13 die reine Säure mit 10 Kohlenstoffatomen dabei auftritt.

Wir haben 30 g Keton in 6 Portionen oxydiert. Je 5 g in 150 ccm Eisessig wurden mit 4,4 konz. Schwefelsäure und 2,92 g Chromtrioxyd (entsprechend zwei Atomen O) in gesättigter Lösung versetzt. Die Temperatur stieg auf 40 – 50° , die Reduktion der Chromsäure ging in 2–3 Stunden zu Ende. Das Oxydationsprodukt setzte sich aus 7 g Säure $C_{10}H_{20}O_2$ und 16,7 g rohem Keton zusammen. Dieses ging bei der Destillation unter 11 mm Druck zwischen 165 und 175° über, größtenteils bei 168 – 169° . Es wurde wieder durch Analyse (V) und die Umwandlung in das Semicarbazou als rein erkannt.

Im Vorlauf des indifferenten Produktes von dieser

und einigen anderen Oxydationen war eine sauerstoffärmere Verbindung von intensivem, amylicetartähnlichem Geruch enthalten, die keine Carbonylreaktionen zeigte, nicht verseifbar war und für einen Alkohol zu niedrig siedete. Die Substanz besaß die Zusammensetzung des an 100° höher siedenden Dihydrophytols. Sehr wahrscheinlich ist sie der mit ihm isomere *Äther des Alkohols* $C_{10}H_{21}OH$, welcher der erwähnten Carbonsäure mit gleich viel Kohlenstoffatomen entspricht. Das merkwürdige Auftreten des Äthers findet eine Analogie in der Bildung des Esters $C_9H_{19}COOC_{10}H_{21}$ aus dem Ozonid des Olefins $C_{15}H_{30}$.

Nach wiederholtem Fraktionieren unter gewöhnlichem Druck war der bei $220\text{--}235^{\circ}$ aufgefangene Äther noch nicht ganz rein.

0,1246 g gaben 0,3626 CO_2 und 0,1547 H_2O .

	Ber. für $C_{20}H_{42}O$	Gef.
C	80,44	79,37
H	14,19	13,89

Er ließ sich durch Behandeln mit methylalkoholischem Kali von etwas beigemischtem Ester befreien und dadurch rein erhalten.

0,1492 g gaben 0,4421 CO_2 und 0,1897 H_2O .

	Ber. für $C_{20}H_{42}O$	Gef.
C	80,44	80,81
H	14,19	14,22

Bestimmung des Molekulargewichtes nach Lehner in Aceton (Konstante 17,1): 0,3126 g Substanz gaben in 9,86 g Aceton $0,171^{\circ}$ Siedepunktserhöhung. Molgew. gef. 317, ber. 298.

Der Äther ist ein mit den organischen Lösungsmitteln mischbares, leicht bewegliches Öl von $d_4^0 = 0,836$ und dem Siedep. $228\text{--}233^{\circ}$ bei 722 mm Barometerstand.

b) *Mit Ozon.* Keton $C_{15}H_{30}O$ wird beim Behandeln mit Ozon und Verkochen des oben beschriebenen Peroxydes abgebaut. Wir haben es in der Hand, je nach der Dauer der Ozonbehandlung zu Ketonen verschiedener

Zusammensetzung zu gelangen, die wir aber (namentlich das Keton $C_{13}H_{26}O$) nicht zu unseren reinen Präparaten zählen können.

Nur ganz kurze Ozonisierung gibt bei darauffolgendem Verkochen ein Keton von der genauen Zusammensetzung $C_{13}H_{26}O$ (VI), mittellange oder lange Einwirkung aber Präparate von der Zusammensetzung $C_{11}H_{22}O$. Das saure Nebenprodukt entspricht der Formel $C_{13}H_{26}O_2$. Wiederholte Bearbeitung mit Ozon führt zu kohlenstoffärmeren Ketonen.

Wir leiteten in die Chloroformlösung von 5 g des ersten Ketons nur 14—15 Liter gegen 6 prozentigen Ozons ein, während für 1 Mol. Ozon 12,6 Liter berechnet waren. Nach dem Verkochen des Oxydes reinigten wir den ätherischen Extrakt durch Waschen mit verdünnter Natronlauge. Das oxydierte Keton betrug nach der Destillation im Vakuum 4 g.

4. Beschreibung des Ketons.

Die Analysen der im Vakuum einmal destillierten Präparate aus den verschiedenen Darstellungen führen wir ohne Auslese an.

I.	0,1574 g	gaben	0,4547 CO_2	und	0,1830 H_2O .
II.	0,1141 g	„	0,3299 CO_2	„	0,1370 H_2O .
III.	0,1552 g	„	0,4471 CO_2	„	0,1861 H_2O .
IV.	0,1448 g	„	0,4167 CO_2	„	0,1709 H_2O .
V.	0,1443 g	„	0,4157 CO_2	„	0,1692 H_2O .
VI.	0,1938 g	„	0,5607 CO_2	„	0,2341 H_2O .

	Ber. für	Gef.					
	$C_{13}H_{26}O$	I	II	III	IV	V	VI
C	78,71	78,69	78,58	78,57	78,65	78,55	78,91
H	13,22	13,01	13,44	13,41	13,20	13,12	13,51

Das Keton ist dem um zwei Kohlenstoffatome höheren Homologen in seinen physikalischen Eigenschaften fast zum Verwechseln ähnlich, so daß nur seine Analyse und die seiner Derivate die sichere Unterscheidung erlaubt. Beim Destillieren größerer Mengen fanden wir den Siedepunkt unter 10 mm Druck um 5—6° niedriger als

bei dem Keton $C_{15}H_{30}O$, nämlich bei $168-170^{\circ}$; unter gewöhnlichem Druck (722 mm) bestimmten wir nach Schleiermacher den Siedep. $288-289^{\circ}$, es siedet also $3-4^{\circ}$ niedriger als das höhere Keton, aber um etwa 25° höher als das normale Methylundecylketon von F. Krafft¹⁾ (Siedep. unkor. 263°). Das Keton destilliert als hellgelbgrünes Öl und wird beim Stehen farblos; es ist leicht beweglich, mit den organischen Solvenzien mischbar. Die Dichte ist etwas höher, als die des ersten Ketons, nämlich $d_4^0 = 0,865$, $d_4^{20} = 0,848$. Unverdünnt im 1-cm-Rohr geprüft, erweist sich die Substanz als optisch inaktiv.

Durch Chromsäure wird das neue Keton weniger glatt abgebaut als $C_{15}H_{30}O$. Zum großen Teil wird es mit wenig veränderter Zusammensetzung wieder gewonnen als ein Gemisch mit etwas niedrigerem Keton; die zugleich gebildete Säure scheint eine Mischung von $C_{10}H_{20}O_2$ und $C_{12}H_{24}O_2$ zu sein.

Die Verbindung gibt die bekannten Carbonylreaktionen, ohne Aldehydeigenschaften zu zeigen.

Das Oxim ($C_{13}H_{26}$)NOH ist ein dickes Öl vom Siedep. $196-198^{\circ}$ unter 11 mm Druck und $d_4^0 = 0,891$; es ist mit Holzgeist, Eisessig und Petroläther mischbar.

0,3333 g gaben 20,9 ccm Stickgas bei 20° und 720 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{27}ON$	Gef.
N	6,57	6,77

Semicarbazon, ($C_{13}H_{26}$) $N_2H.CO.NH_2$. In methylalkoholischer Lösung reagiert das Keton beim Stehen mit der Semicarbazidbase. Bei tiefem Abkühlen krystallisiert ein Teil des Semicarbazons aus, etwas mehr nach starkem Einengen. Die Löslichkeitsunterschiede zwischen kalt und warm sind sehr klein. Die Substanz ist daher aus Benzol und Essigester schwierig umzukrystallisieren. Sie bildet feine Nadelchen, die ihren Schmelzp. 62° beim Umkrystallisieren nicht ändern.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1667 (1879).

I. 0,1353 g gaben 20,1 ccm Stickgas bei 18° u. 724 mm Druck.
 II. 0,1004 g „ 15,05 ccm „ „ 18° „ 724 mm „ .

	Ber. für	Gef.	
	$C_{14}H_{26}N_2O$	I	II
N	16,47	16,25	16,39

Keton $C_{11}H_{22}O$.

1. Bildung aus Dioxyphytanol.

Wenn man an das α -Phytol zwei Hydroxyle addiert hat, so zerfällt entgegen der Erwartung die Kohlenstoffkette bei der Einwirkung von Chromsäure nicht mehr zwischen dem 15. und 16. Kohlenstoffatom, sondern die Oxydation liefert als Hauptprodukte die bei verschiedenen Abbauversuchen auftretende Säure $C_{14}H_{28}O_2$ und das Methylketon $C_{11}H_{22}O$, das wir auf diesem umständlichen Wege in zuverlässigerer Reinheit erhalten haben, als durch den Abbau des Ketons $C_{15}H_{30}O$ mit Ozon. Der dreiwertige Alkohol des Phytans ist aus dem Dibromid des α -Phytols durch die Reaktion mit Acetat und Hydrolyse dargestellt und in rohem Zustand weiter verarbeitet worden.

Wir vereinigten 20 g Phytol in Eisessiglösung mit etwas mehr als der molekularen Menge von Brom in Eisessig und erhitzen die farblos gewordene Flüssigkeit mit dem Doppelten des erforderlichen Silberacetates unter Rühren 15 Stunden lang im Wasserbad, bis eine Probe des Öles nur noch Spuren von Brom enthielt. Die Lösung wurde vom Silberschlamm abfiltriert und so lange nachgewaschen, bis der Eisessig mit Wasser keine Trübung mehr gab. Die durch Verdünnen und Ausäthern isolierte Acetylverbindung dampften wir nach dem Waschen mit Sodalösung ein und verseiften den Rückstand in der Kälte mit konz. methylalkoholischer Kalilauge. So gewannen wir 16 g eines sehr viskösen Öles, das in kaltem Holzgeist ziemlich schwer, in heißem leicht löslich, mit Eisessig und Petroläther mischbar war.

Die Analyse eines solchen Präparates stimmte gut,

die eines zweiten nur annähernd, für die Formel des dreiwertigen Alkohols $C_{20}H_{39}(OH)_3$. Es ist wahrscheinlich, daß der Alkohol dazu neigt, Wasser abzuspalten, und dadurch kohlenstoffreicher zu werden, vielleicht beim Eindampfen der ätherischen Lösung und längerem Erhitzen auf 95° zum Verjagen des Lösungsmittels.

- I. 0,1391 g gaben 0,3729 CO_2 und 0,1544 H_2O .
 II. 0,1885 g „ 0,5118 CO_2 „ 0,2085 H_2O .

	Ber. für	Gef.	
	$C_{20}H_{42}O_3$	I	II
C	72,65	73,11	74,05
H	12,82	12,42	13,38

Von dem rohen Trioxyphytan wurden 14,7 g in sechs Portionen mit der für zehn Atome Sauerstoff berechneten Menge Chromsäure oxydiert. Wir fügten zur Lösung von 2,5 g Substanz in 80 ccm Eisessig auf einmal 1,9 g Schwefelsäure und 1,3 g Chromtrioxyd. Die Oxydation verlief fast momentan, wobei die Temperatur 45° erreichte. Nach dem Erkalten wiederholten wir den Zusatz der Schwefelsäure und des Oxydationsmittels, das wieder rasch und fast ganz verbraucht wurde. Die vom Chromsulfat abfiltrierten Lösungen lieferten 6,9 g indifferentes und 5,4 g saures Öl.

Das rohe Keton war dickflüssig und braun gefärbt und besaß den Geruch des Äthers $C_{20}H_{42}O$. Die fraktionierte Destillation im Vakuum, die durch Schäumen sehr erschwert war, gab viel zähen Rückstand und lieferte das Keton nur annähernd rein, wie die Analysen von Vorlauf (I), Hauptfraktion (II) und Nachlauf (III) zeigten.

- I. 0,1083 g gaben 0,3058 CO_2 und 0,1253 H_2O .
 II. 0,1431 g „ 0,4042 CO_2 „ 0,1664 H_2O .
 III. 0,1378 g „ 0,3894 CO_2 „ 0,1548 H_2O .

	Ber. für	Gef.		
	$C_{11}H_{22}O$	I	II	III
C	77,56	77,01	77,03	77,07
H	13,04	12,94	13,01	12,57

Bei wiederholter gründlicher Fraktionierung wurde dann der reinste Anteil des Ketons fast ebenso siedend, wie die zwei homologen Methylketone, aufgefangen.

0,1194 g gaben 0,3392 CO₂ und 0,1395 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₂₂ O	Gef.
C	77,56	77,48
H	13,04	13,07

2. Darstellung aus dem Keton C₁₅H₃₀O mit Ozon.

Nur die sehr kurze Behandlung mit Ozon hat zu einem Produkt von der Zusammensetzung C₁₃H₂₆O geführt. Wenn man überschüssiges Ozon länger auf das Methylketon C₁₅H₃₀O einwirken läßt, so liefern die Peroxyde beim Verkochen mit Wasser Präparate, die mit guter Annäherung der Formel C₁₁H₂₂O entsprechen. Wir haben die Proben von sauerstoffreicherem und -ärmerem Peroxyd verkocht, deren Analysen bei der Beschreibung des ersten Ketons angeführt worden sind. Im Kochwasser war etwas Formaldehyd und reichlich Ameisensäure enthalten, die wir mittelst ihres Silber-, Quecksilber- und Bleisalzes identifizierten. Schwer lösliche Säure trat nur in sehr kleiner Menge auf. Aus 11 g Ausgangsketon gingen 9 g indifferentes Öl hervor, die zum großen Teil bei 168—174° unter 8 mm Druck destillierten. Für die Analysen haben zwei Darstellungen gedient.

I. 0,1789 g gaben 0,5117 CO₂ und 0,2084 H₂O.

II. 0,1489 g „ 0,4260 CO₂ „ 0,1750 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₂₂ O	Gef.	
		I	II
C	77,56	78,01	78,03
H	13,04	13,02	13,14

3. Beschreibung.

Das Keton ist ein leicht bewegliches, farbloses Öl von sehr schwachem Geruch, das sich mit den üblichen Solvenzien in jedem Verhältnis mischt. Den Siedepunkt haben wir beim Destillieren einer hinlänglichen Menge sogar um ein Geringes höher als den des Homologen mit

13 Kohlenstoffatomen gefunden, nämlich bei 168—170° unter 8 mm Druck. Bei der Oxydation mit Chromsäure verhält sich das Keton $C_{11}H_{22}O$ genau wie das Keton $C_{13}H_{26}O$.

Semicarbazon ($C_{11}H_{22}$) $N_2H.CO.NH_2$. Aus der methylnalkoholischen Lösung der Komponenten wurde das Semicarbazon nur durch starkes Abkühlen abgeschieden in Nadelchen, die den unscharfen Schmelzpunkt 68—72° besaßen und auch bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol und Essigester keinen schärferen gewannen. Das Semicarbazon ist in Holzgeist, Essigester und anderen Solvenzien spielend löslich.

0,0902 g gaben 14,98 ccm Stickgas bei 19° und 722 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{22}ON_3$	Gef.
N	18,49	18,03

Keton $C_9H_{18}O$.

Wir haben mit dem Keton $C_{15}H_{30}O$ die langdauernde Ozonisierung wiederholt durchgeführt. 3 g Keton wurden in Chloroformlösung 2 Stunden d. i. mit 40 Liter Ozon bearbeitet. Nach dem Verkochen des Peroxyds nahmen wir mit dem der Stufe $C_{11}H_{22}O$ entsprechenden Zwischenprodukt genau die gleiche Behandlung abermals vor. So erhielten wir schließlich 1,8 g eines leicht beweglichen Öles von den physikalischen Eigenschaften der schon beschriebenen Methylketone, aber etwas tieferem Siedepunkt, nämlich 168° unter 10 mm Druck. Die Analyse (I) ergab die geänderte Zusammensetzung. Ein damit ganz übereinstimmendes Ketonpräparat vom Siedepunkt etwa 170° unter 14 mm Druck hat die dreimalige Ozonisierung des Ketons $C_{15}H_{30}O$ geliefert, bei welcher die Einwirkung des Ozons in den zwei ersten Phasen kürzer, in der dritten fast ebenso lang (1½ Stunden) gehandhabt wurde. (Analyse II).

I. 0,2348 g gaben 0,6525 CO_2 und 0,2642 H_2O .

II. 0,1774 g „ 0,4936 CO_2 „ 0,2001 H_2O .

	Ber. für	Gef.	
	$C_9H_{18}O$	I	II
C	75,98	75,79	75,89
H	12,76	12,59	12,61

Das neue Keton destillierte hellgelbgrün und wurde in einigen Wochen farblos; mit den gebräuchlichen organischen Solvenzien war es mischbar, mit alkoholischer Kalilauge reagierte es nicht, bei 720 mm Barometerstand beobachteten wir nach Schleiermacher den Siedepunkt bei 282° , $d_4^0 = 0,836$. Das Semicarbazon bildete sehr leicht lösliche Nadelchen vom Schmelzpunkt 75° .

Gemische der homologen Ketone.

Von den Abbauprobungen durch wiederholte Behandlung mit Ozon oder Chromsäure, oder kombinierte Anwendungen beider Methoden sind hier diejenigen beschrieben worden, die zu wahrscheinlich homogenen Methylketonen geführt haben. Viele andere Versuche

Nr.	Ausgangsmaterial	Oxydationsmethode	Zusammensetzung			Bestandteile
			C	H	O	
1	$C_{15}H_{30}O$	kurz ozonisiert und verkocht, wiederholt	78,26	13,19	8,55	$C_{13}H_{26}O + C_{11}H_{22}O$
2	$C_{15}H_{30}O$	mäßig ozonisiert und verkocht, wiederholt	76,93	12,85	10,22	$C_{11}H_{22}O + C_9H_{18}O$
3	$C_{15}H_{30}O$	lang ozonisiert und verkocht, wiederholt	75,79	12,59	11,62	$C_9H_{18}O$
4	$C_{15}H_{30}O$	sehr lang ozonisiert u. verkocht, wiederholt	74,27	12,30	13,43	$C_9H_{18}O + C_7H_{14}O$
5	$C_{13}H_{26}O$	Chromsäure-Bisulfat (3 At. O)	78,32	13,14	8,54	$C_{13}H_{26}O + C_{11}H_{22}O$
6	$C_{13}H_{26}O$	Chromsäure-Schwefelsäure (2 At. O)	78,27	12,83	8,90	$C_{13}H_{26}O + C_{11}H_{22}O$
7	$C_{13}H_{26}O$	ozonisiert	76,47	12,72	10,81	$C_{11}H_{22}O + C_9H_{18}O$
8	$C_{11}H_{22}O$	Chromsäure-Schwefelsäure (2 At. O)	76,81	12,47	10,72	$C_{11}H_{22}O + C_9H_{18}O$
			77,12	12,66	10,22	
9	Phytoläther	Chromsäure-Schwefelsäure (5 At. O)	76,80	12,63	10,67	$C_9H_{18}O + C_7H_{14}O$
			76,60	12,52	10,88	

sind, obwohl sie nur Gemische geliefert haben, wertvoll für die Schlußfolgerung, daß beim Abbau des Phytols die Atomgruppierung der Methylketone immer wieder in gleichartiger Weise auftritt. Wir erhielten Präparate vom gleichen Siedepunkt und ganz gleichem Habitus, Carbonylverbindungen ohne Aldehydeigenschaften, nur dadurch voneinander unterschieden, daß der Sauerstoffgehalt ansteigt, je häufiger und energischer die Oxydation ausgeführt worden ist, Mischungen der Methylketone mit 13, 11, 9 und 7 Kohlenstoffatomen.

B. Carbonsäuren.

Säure $C_{14}H_{28}O_2$.

1. Bildung aus α -Phytolozonid.

Beim Verkochen der Phytolozonide wird in einer Ausbeute von etwa $3\frac{1}{2}$ Proz. hochmolekulare Säure gebildet, die man durch Ausziehen der ätherischen Lösung des Rohketons mit sehr verdünnter Natronlauge isoliert. Bei der Destillation im Vakuum ließ sie viel wachsartigen Rückstand im Kolben; die Hauptfraktion, zwischen 180 bis 193° unter 9 mm Druck übergehend, zerlegten wir durch erneute Destillation in Fraktionen vom Siedepunkt

182—184°

184—186°

186—189°,

welche wir in der Form ihrer Silbersalze analysiert haben.

- I. 0,1090 g gaben 0,0395 Ag.
 II. 0,0804 g „ 0,0256 Ag.
 III. 0,0640 g „ 0,0207 Ag.

	Ber. für	Gef.		
	$C_{14}H_{27}O_2Ag$	I	II	III
Ag	32,19	32,03	31,84	32,34

Die freie Säure war übrigens nicht so rein, wie ihr Silbersalz. Das Rohprodukt aus dem Ozonid hat nämlich Phytensäure enthalten; bei den Destillationen war sie in das tiefer siedende isomere γ -Lacton übergegangen und dieses begleitete die Säure $C_{14}H_{28}O_2$ in den Haupt-

fraktionen. Es ist daher zweckmäßig, die gesättigte Säure bei den Oxydationen des Phytols zu reinigen, indem man die im Rohprodukt enthaltene Phytensäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure nach Fittig lactonisiert und dann Säure und Lacton mit verdünntem Alkali trennt.

2. Aus Dioxyphytanol.

Die beschriebene Oxydation des Dioxyphytanols hat neben dem Keton $C_{11}H_{22}O$ ein saures Öl ergeben (5,4 g aus 14,7 g Trioxyphytan). Davon destillierten unter Hinterlassung von viel Unflüchtigem nur 1,9 g zwischen $179-192^{\circ}$ (8 mm Druck); bei nochmaligem Destillieren ging die Hauptfraktion zwischen $186-191^{\circ}$ als dickes Öl über (Analyse I). Sie stimmte im Siedepunkt, in der Dichte und den übrigen physikalischen Eigenschaften mit der Säure $C_{14}H_{28}O_2$ aus den anderen Darstellungen überein. Auch der Nachlauf (Analyse II) bestand aus der reinen Säure.

I. 0,1163 g gaben 0,3160 CO_2 und 0,1274 H_2O .

II. 0,1779 g „ 0,4819 CO_2 „ 0,1940 H_2O .

	Ber. für	Gef.	
	$C_{14}H_{28}O_2$	I	II
C	73,61	74,10	73,88
H	12,37	12,25	12,20

Die Identität der Säure ist durch die Umwandlung der Hauptfraktion in das Silbersalz sichergestellt worden.

Silbersalz.

I. 0,2088 g gaben 0,3844 CO_2 und 0,1542 H_2O

II. 0,2219 g „ 0,0713 Ag.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{14}H_{27}O_2Ag$	I	II
C	50,14	50,21	—
H	8,12	8,26	—
Ag	32,19	—	32,13

3. Aus dem Glykol $C_{15}H_{30}(OH)_2$.

Das Olefin $C_{15}H_{30}$ läßt sich zur Säure $C_{14}H_{28}O_2$ abbauen durch die Umwandlung seines Dibromides in Glykol und Oxydation desselben mit Chromsäure. Wir

versetzten unter Kühlung und Schütteln die Suspension des Kohlenwasserstoffes in Eisessig mit der molekularen Menge von Brom im gleichen Solvens. Das Bromid fiel sofort als gelbliches Öl zu Boden und wurde ohne weiteres im Eisessig mit Silberacetat (2 Mol.) an der Maschine geschüttelt. Dabei reagierte nur ein Bromatom.

Das *Bromid* aus 1,06 g Olefin lieferte 0,524 g AgBr statt für 1 Mol. berechnet 0,538 g AgBr.

Das *Bromacetylderivat*, ein dickes Öl, analysierten wir nach zweistündigem (Best. I) und nach weiterem 24stündigem Schütteln (Best. II) mit dem Acetat.

I. 0,1552 g gaben 0,3314 CO₂ und 0,1366 H₂O.

II. 0,1430 g „ 0,3087 CO₂ „ 0,1292 H₂O.

	Ber. für	Gef.	
	C ₁₇ H ₃₂ O ₂ Br	I	II
C	58,42	58,24	58,87
H	9,52	9,84	10,10

Beim Erwärmen der Monobromverbindung mit überschüssigem Silberacetat in Eisessig auf Wasserbadtemperatur unter Rühren mit der Turbine reagierte auch das zweite Bromatom; sodann verseiften wir das Diacetat mit konz. methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte. Das im Vakuum bei 100° vom Lösungsmittel befreite Produkt, ein bräunliches visköses Öl (7,25 g aus 9 g Kohlenwasserstoff), besitzt nicht die erwartete Zusammensetzung des α -Glykols. Wir schließen aus der Analyse (I und II), daß in der Hauptsache aus 2 Mol. des Glykols durch Austritt von 1 Mol. Wasser ein Äther entstanden ist, ein Diäthylenglykol, nicht etwa ein Gemisch von Glykol und Äthylenoxyd, denn mehrstündiges Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure bewirkt keine Änderung der Zusammensetzung (Analyse III).

I. 0,1659 g gaben 0,4605 CO₂ und 0,1967 H₂O.

II. 0,1316 g „ 0,3671 CO₂ „ 0,1564 H₂O.

III. 0,1506 g „ 0,4199 CO₃ „ 0,1757 H₂O.

	Ber. für	Gef.			
	C ₃₂ H ₆₂ O ₃	[C ₁₅ H ₃₂ O ₂]	I	II	III
C	76,52	73,69	75,70	76,08	76,04
H	13,28	13,21	13,25	13,29	13,05

Diese Verbindung ist ohne weitere Reinigung mit Erfolg für die Oxydation verwendet worden. Auf Portionen von 3 g ließen wir in Eisessiglösung 3,75 g Schwefelsäure und 2,5 g Chromtrioxyd (d. i. 3 At. Sauerstoff) einwirken. Nach eintägigem Stehen war die Chromsäure nicht verbraucht, wir führten dann die Reaktion durch 5ständiges Erwärmen im Wasserbad zu Ende. Bei der üblichen Trennung in sauren und indifferenten Bestandteil isolierten wir nur 0,85 g Säure und mehr, nämlich 1,48 g, von einem Zwischenprodukt, das um 2 At. Wasserstoff ärmer war, als das Glykol $C_{15}H_{30}(OH)_2$. Das indifferente Öl wurde bei zwei Versuchen für die Analyse im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

I. 0,0953 g gaben 0,2599 CO_2 und 0,1043 H_2O .

II. 0,1018 g „ 0,2772 CO_2 „ 0,1128 H_2O .

	Ber. für $C_{15}H_{30}O_2$	Gef.	
		I	II
C	74,38	74,38	74,26
H	12,39	12,24	12,40

Diese Carbonylverbindung mußte bei weiterer Oxydation noch mehr von der gleichen Säure liefern, die in der ersten Phase erhalten worden war. Zu diesem Ende lösten wir 1,91 g Zwischenprodukt in 100 ccm Eisessig und oxydierten unter Zusatz von 1,58 g Schwefelsäure mit 1,05 g Chromtrioxyd bei Wasserbadtemperatur. So entstanden noch 0,68 g von der Säure. Die Hauptfraktion destillierte zwischen $181-191^\circ$ unter 7,5 mm Druck; der Vorlauf enthielt stechend riechende niedrigere Fettsäuren.

0,1319 g gaben 0,3572 CO_2 und 0,1511 H_2O .

	Ber. für $C_{14}H_{28}O_2$	Gef.	
		C	73,61
H	12,37	12,81	

Silbersalz.

I. 0,1044 g gaben 0,1909 CO_2 und 0,0782 H_2O .

II. 0,1423 g „ 0,2606 CO_2 „ 0,1057 H_2O .

III. 0,2000 g „ 0,0648 Ag.

	Ber. für	Gef.		
	$C_{14}H_{27}O_2Ag$	I	II	III
C	50,14	49,87	49,94	—
H	8,12	8,38	8,31	—
Ag	32,19	—	—	32,40

4. Darstellung aus dem Ozonid des Olefins $C_{15}H_{30}$.

Das Ozonid des Kohlenwasserstoffs wird schwieriger hydrolysiert, als das des Phytols; es gab nach 3stündigem Kochen noch kräftige Reaktion auf Jodkalium und war erst nach 5 Stunden vollständig gespalten. Das Ozonid aus 34 g des Olefins gab beim Verkochen 10 g Säure neben 18 g eines indifferenten Öles von der Zusammensetzung $C_9H_{17}CO_2C_{10}H_{21}$, das bei der Säure $C_{10}H_{20}O_2$ besprochen wird. Bei einer Darstellung analysierten wir den unter 8,5 mm Druck bei $179-184^\circ$ übergegangenen Vorlauf (Best. I), sowie die darauffolgende Hauptfraktion (Best. II), bei einem anderen Versuche teilten wir das Destillat in drei Fraktionen, nämlich bei 8 mm 181 bis 184° (Analyse III), $184-188^\circ$ (IV), $188-190^\circ$ (V).

I.	0,0984 g gaben	0,2684 CO_2	und	0,1133 H_2O .
II.	0,1383 g „	0,3746 CO_2	„	0,1538 H_2O .
III.	0,1056 g „	0,2799 CO_2	„	0,1172 H_2O .
IV.	0,2381 g „	0,6486 CO_2	„	0,2674 H_2O .
V.	0,1506 g „	0,4073 CO_2	„	0,1677 H_2O .

	Ber. für	Gef.				
	$C_{14}H_{28}O_2$	I	II	III	IV	V
C	73,61	74,29	73,87	73,97	74,29	73,77
H	12,37	12,78	12,42	12,70	12,57	12,46

Die Analysenwerte würden nicht entscheiden zwischen der Säure $C_{14}H_{28}O_2$ und dem Homologen $C_{15}H_{30}O_2$, für welches berechnet ist C 74,31, H 12,49. Aber die Zusammensetzung des aus den Fraktionen für die Analysen II, IV und V dargestellten *Silbersalzes* war für die Identität der Säure mit 14 Kohlenstoffatomen beweisend.

I.	0,1769 g gaben	0,3320 CO_2	und	0,1324 H_2O .
II.	0,1645 g „	0,0531 Ag.		
III.	0,1594 g „	0,0507 Ag.		
IV.	0,3209 g „	0,1047 Ag.		

	Ber. für	Gef.			
	$C_{14}H_{27}O_2Ag$	I	II	III	IV
C	50,14	49,64	—	—	—
H	8,12	8,37	—	—	—
Ag	32,19	—	32,27	31,80	32,62

5. Beschreibung.

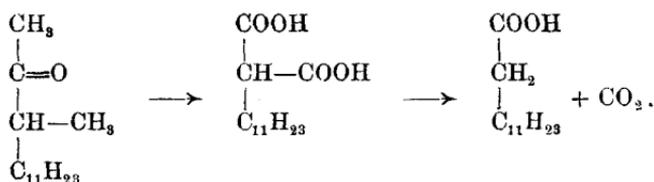
Die Säure $C_{14}H_{28}O_2$ stellt in reinem Zustand ein farbloses, ziemlich dickes Öl dar. Sie siedet unter 8 bis 9 mm Druck bei 186—188°; $d_4^0 = 0,887$, $d_4^{20} = 0,870$. Mit Holzgeist, Eisessig, Petroläther und anderen organischen Solvenzien ist sie mischbar. Die Säure ist gegen Permanganat in Eisessig momentan beständig, aber sie reduziert es allmählich, gegen Brom erweist sie sich ganz gesättigt. Von Chromtrioxyd in Eisessig-Schwefelsäure wird sie träge oxydiert zum Keton $C_{13}H_{26}O$ und der nachstehenden Säure mit 12 Kohlenstoffatomen.

Das *Silbersalz* fällt aus der neutralisierten alkoholischen Lösung der Säure auf Zusatz von alkoholischem Silbernitrat krystallinisch aus. Es ist in den Alkoholen und Petroläther nicht löslich und nur spurenweise löslich in Äther. Erwärmt man ein wenig von dem Silbersalz mit Benzol, so löst es sich mit etwas bräunlicher Farbe, aber bei weiterem Erhitzen scheidet es sich als Gallerte wieder vollständig aus. Das Salz schmilzt unter Braunfärbung unscharf bei 186—188°.

Säuren $C_{13}H_{26}O_2$ (?) und $C_{12}H_{24}O_2$.

Bei dem Abbau des Phytols sind wir außer den zwei reinen Säuren $C_{14}H_{28}O_2$ und $C_{10}H_{20}O_2$ auch nicht homogenen sauren Ölen von der Zusammensetzung $C_{13}H_{26}O_2$ bis $C_{11}H_{22}O_2$ begegnet. Obwohl nur Nebenprodukte, sind sie von Interesse für den Nachweis, daß unserer Reihe von Methylketonen analog eine Reihe homologer Säuren von sehr ähnlichen Eigenschaften auftritt. Die Säure $C_{13}H_{26}O_2$ ist das zu erwartende Zwischenglied für die zwei genau untersuchten Säuren mit 14 und 10 Kohlenstoffatomen, die Säure $C_{13}H_{26}O_2$ hingegen kann aus den

Methylketonen $C_{15}H_{30}O$ und der Säure $C_{14}H_{28}O_2$ nur hervorgehen durch intermediäre Bildung einer Malonsäure nach dem Schema:



Beim Verkochen des Peroxyds aus 15 g Keton $C_{15}H_{30}O$ erhielten wir 1,1 g Säure vom Siedep. $182-183^\circ$ (9 mm). Gleichviel ob die Behandlung mit Ozon mehr oder weniger lang ausgeführt worden, entsprach die Zusammensetzung

C 72,75, 72,62 H 12,21, 12,31

der Formel $C_{13}H_{26}O_2$, für die sich berechnet C 72,82, H 12,24. Nach der Untersuchung des Silbersalzes war diese Säure nicht einheitlich.

Ein ebenso zusammengesetztes Produkt (C 72,69 und H 12,21) lieferte die Oxydation von Phytansäure. Wir oxydierten 1,8 g in Eisessig-Schwefelsäure mit 1,55 g Chromtrioxyd ohne zu erhitzen. Die gebildete Säure (1,14 g) destillierte bei etwa 176° (9 mm).

Aus der Säure $C_{14}H_{28}O_2$ (5,1 g) entstand bei derselben Behandlung mit Chromsäure und zwar bei zweimaliger Oxydation die Säure $C_{12}H_{24}O_2$ (2,5 g), welcher wahrscheinlich noch etwas unveränderte Ausgangssäure beigemischt war. Das Produkt destillierte unter 9 mm Druck bei $186-189^\circ$ als dickes, mit den üblichen Lösungsmitteln mischbares Öl, das gegen Permanganat die gleiche Beständigkeit zeigte wie Phytansäure. Das Silbersalz stimmte in seiner Löslichkeit mit dem Salz $C_{14}H_{27}O_2Ag$ überein.

0,1477 g gaben 0,3900 CO_2 und 0,1600 H_2O .

	Ber. für $C_{12}H_{24}O_2$	Gef.
C	71,93	72,01
H	12,09	12,12

Silbersalz.0,1415 g gaben 0,2489 CO₂ und 0,0996 H₂O.

0,2158 g „ 0,0728 Ag.

	Ber. für C ₁₂ H ₂₀ O ₂ Ag	Gef.
C	46,90	47,97
H	7,55	7,87
Ag	35,13	34,52

Nach der entgegengesetzten Seite, also mit einer niedrigeren Säure, verunreinigt war das Produkt der Oxydation des Methylketons C₁₃H₂₆O. Dieses lieferte zum Unterschied vom Keton C₁₅H₃₀O mit Chromsäure-Schwefelsäure-Eisessig nicht die Säure C₁₀H₂₀O₂, sondern ein bei etwa 175° (11 mm) destillierendes Öl, das annähernd gemäß der Formel C₁₂H₂₄O₂ zusammengesetzt war.

0,1769 g gaben 0,4620 CO₂ und 0,1880 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Gef.
C	71,93	71,23
H	12,09	11,99

Säure C₁₀H₂₀O₂.**1. Aus Keton C₁₅H₃₀O.**

Die Oxydation des Ketons C₁₅H₃₀O in Eisessig mit Chromtrioxyd-Schwefelsäure ist S. 129 als Methode für die Gewinnung des Ketons C₁₃H₂₆O beschrieben worden. Dabei entsteht die Säure C₁₀H₂₀O₂ als Nebenprodukt, das durch Waschen mit sehr verdünnter Lauge der ätherischen Lösung des Ketons entzogen wird, und zwar beträgt die Ausbeute in rohem Zustand zwischen 20 und 25 Proz. vom angewandten Keton, d. i. 26—33 Proz. der Theorie. Bei drei Versuchen lag die Säure schon nach einmaligem Destillieren analysenrein vor.

I. 0,1251 g gaben 0,3210 CO₂ und 0,1305 H₂O.II. 0,1302 g „ 0,3343 CO₂ „ 0,1338 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Gef.	
		I	II
C	69,70	69,98	70,02
H	11,71	11,67	11,50

Obwohl die Säure nur noch das halbe Kohlenstoffgerüst des Phytols enthält, erinnert sie in ihrem Habitus stark an das Phytol. Sie ist ein dickes, farbloses und geruchloses Öl, das sich mit den üblichen organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis mischt. Sie siedet unter 11 mm Druck bei 155—158° (Quecksilber im Dampf) und zeigt bei 722 mm Barometerstand nach Schleiermacher den Siedep. 261°.

$d_4^{20} = 0,956$, $d_4^{25} = 0,936$; $n_D^{20} = 1,45205$. Molrefr. gef. 49,55, ber. 49,84.

In alkoholischer Lösung rötet die Säure Lackmus stark. Sie entfärbt Brom und ist gegen Permanganat in Eisessig kurze Zeit beständig, dann erfolgt langsam Farbumschlag.

Silbersalz, $C_{10}H_{19}O_2Ag$. Das Natriumsalz gibt in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat eine weiße kristallinische Fällung, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Mit Benzol entsteht eine kolloidale Lösung, ebenso wie bei dem Salz der Säure $C_{14}H_{28}O_2$. Das Silbersalz besitzt keinen Schmelzpunkt, es verkohlt beim Erhitzen.

I. 0,1678 g gaben 0,2637 CO_2 und 0,0996 H_2O .

II. 0,2008 g „ 0,0774 Ag.

	Ber. für $C_{10}H_{19}O_2Ag$	Gef.	
		I	II
C	43,01	42,86	—
H	6,86	6,64	—
Ag	38,6	—	38,55

Leitfähigkeit.

Die Untersuchung der Leitfähigkeit der hier beschriebenen Säuren wird erschwert durch ihre sehr geringe Löslichkeit.

Herr Professor Bredig hatte die Freundlichkeit, die Prüfung von Herrn Assistenten Dr. Braune ausführen zu lassen und uns die folgenden Angaben zur Verfügung zu stellen. Wir danken beiden Herren bestens für die Ausführung der Untersuchung.

Die Leitfähigkeiten lassen sich mit einfachen Mitteln nicht genauer als auf etwa 2 Proz. messen. Die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels betrug $0,5-1 \cdot 10^{-6}$ und wurde nicht abgezogen. Der angegebene Prozentgehalt bedeutet Gewichtsprocente Alkohol.

Säure $C_{10}H_{20}O_2$.

0,1710 g gelöst in 50 ccm = 45,48 g Alkohol von 50 Proz.

<i>v</i> in Litern	<i>A</i>
50,3	0,684
100,6	0,950
201,2	1,31

Die zwei Säuren mit 20 Kohlenstoffatomen lösten sich erst in einer Mischung von 100 ccm 50 prozentigen und 50 ccm absoluten Alkohols. Das Lösungsmittel bestand dann aus 84,90 g Alkohol und 45,43 g Wasser und war in bezug auf Alkohol 65,2 prozentig.

Phytansäure $C_{20}H_{40}O_2$.

0,4156 g gelöst in 150 ccm.

<i>v</i>	<i>A</i>
112	0,544
224	0,814

 Δ^2 -Phytensäure $C_{20}H_{38}O_2$.

0,3040 g gelöst in 150 ccm.

<i>v</i>	<i>A</i>
153	0,749
306	1,09

Essigsäure zum Vergleich.

<i>v</i>	<i>A</i>
50	0,452
100	0,708

Die Δ^2 -Säure übertrifft also, wie zu erwarten war, die Phytansäure in der Leitfähigkeit.

2. Bildung aus dem Olefin $C_{15}H_{30}$.

Die Hydrolyse des Ozonids aus $C_{15}H_{30}$ lieferte neben der Säure $C_{14}H_{28}O_2$ ein indifferentes Spaltungsprodukt (18 g aus 34 g Olefin), das keine Aldehyd- und Keton-

reaktionen zeigte. Es destillierte zunächst in sehr weiten Grenzen, beim Fraktionieren haben wir von einem Kohlenwasserstoff, der im Vorlauf enthalten war, den Hauptbestandteil des indifferenten Produktes abgetrennt als ein ziemlich dünnflüssiges, geruchloses Öl, das sich mit den organischen Lösungsmitteln mischte; nach dem Destillieren war es hellgrünlich, beim Stehen entfärbte es sich. Die Analyse I ist mit einmal fraktionierter, unter 8 mm Druck zwischen 170—184° übergegangener Substanz, die Bestimmungen II und III mit zweimal fraktioniertem Destillat vom Siedep. 175—176° bei 11 mm Druck ($d_4^{20} = 0,889$; $d_4^{20} = 0,808$) und zwar aus zwei Darstellungen ausgeführt worden.

I.	0,1921 g	gaben	0,5357 CO ₂	und	0,2195 H ₂ O.
II.	0,1651 g	„	0,4647 CO ₂	„	0,1888 H ₂ O.
III.	0,1969 g	„	0,5515 CO ₂	„	0,2294 H ₂ O.

	Ber. für	Gef.		
	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	I	II	III
C	76,84	76,05	76,59	76,39
H	12,91	12,77	12,79	13,03

Die Substanz, die in ihren Eigenschaften an die Methylketone erinnert, besitzt hiernach die gleiche Zusammensetzung wie Phytansäure. Sie ist ein Säureester und wird beim Stehen mit konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte verseift. Wir extrahierten, ohne mit Wasser zu verdünnen, aus dem Verseifungsprodukt den alkoholischen Bestandteil mit Äther und verjagten das Lösungsmittel quantitativ im Vakuum, um das gebildete indifferente Öl ohne weitere Reinigung zu analysieren. Es entsprach genau der Formel C₁₀H₂₂O.

0,1198 g gaben 0,3317 CO₂ und 0,1487 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₂₂ O	Gef.
C	75,86	75,51
H	14,02	13,89

Aus der Zusammensetzung des Esters und dieses Alkohols ergibt sich, daß auch die saure Komponente 10 Kohlenstoffatome enthält. Dieses hat sich bei der Analyse des durch Ansäuern und Ausäthern nach der

Verseifung isolierten sauren Öles mit genügender Annäherung bestätigt.

0,1298 g gaben 0,3289 CO_2 und 0,1405 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	Gef.
C	9,70	69,10
H	11,71	12,11

Der Ester ist also wahrscheinlich aus der beschriebenen Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ mit dem entsprechenden primären Alkohol zusammengesetzt.

Anhang: Zur fraktionierten Destillation im Vakuum.

Bei der Fraktionierung im Vakuum arbeiteten wir lange mit einer Kombination von Wurtz- und Claisen-

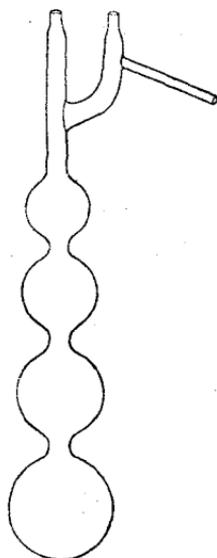


Fig. 1.

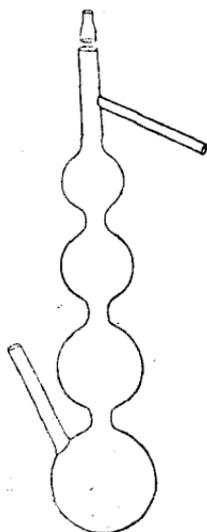


Fig. 2.

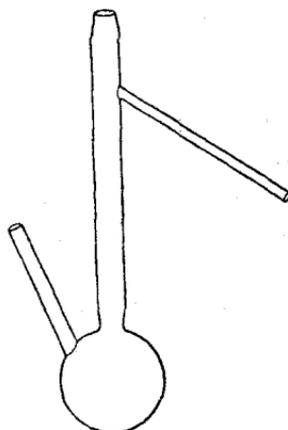


Fig. 3.

Kolben (Fig. 1), aber dann haben wir viel wirksamere Fraktionierkolben erprobt, welche die Besonderheiten des Wurtzschen Kugelaufsatzes und der Hempelschen Glasperlenkolonne vereinigen. Eine ähnliche Kombination hat bereits A. Michael¹⁾ empfohlen. Er verwendet

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 34, 4059 (1901).

Wurtzsche Fraktionierkolben, auf deren Boden ein oben verjüngtes Glasrohr als Träger einer Hempelschen Säule steht. Die Kapillare wird in den Stopfen neben dem Thermometer eingesetzt und geht durch den Perlensatz.

Wir ziehen eine abgeänderte Form von Destillationskolben vor (Fig. 2). Die Kapillare führen wir durch ein seitliches Ansatzrohr direkt in die unterste Kugel ein und ersetzen außerdem, um das Bespülen des Kautschuks zu verhüten, den Stopfen durch einen kleinen eingeschliffenen Helm. Die Perlen, oder besser die prismatischen Glasröhrchen schichten wir nicht auf eine Glasröhre als Unterlage, sondern wir machen noch von der Vorrichtung des Linnemannschen Aufsatzes Gebrauch und führen an die verjüngten Stellen, meistens zwei bis drei, je nach der Zahl der Kugeln, Netze von Platin-, Silber- oder gewöhnlich Nickeldraht ein.

Wir finden diese Kolben namentlich für Substanzen geeignet, die nicht höher als etwa 170° im Vakuum sieden. Bei der Trennung von niedrig- und hochsiedenden Verbindungen unterbricht man zweckmäßig, sobald die letztere rein übergeht, die Destillation und spült den Rückstand in einen einfachen Kolben.

Ohne seitliches Einführungsrohr für die Kapillare verwenden wir die nämliche Fraktionierungsmethode für die Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Die Anwendung der Kolben ist auf Substanzen beschränkt, die Überhitzen vertragen. Bei viskösen Stoffen staut sich die Flüssigkeit zuweilen in einer mittleren Kugel, so daß man das Erhitzen jeweils unterbrechen muß. Für solche Öle eignet sich ein Fraktionskolben mit Hempelscher Säule (Fig. 3); die Glasröhrchen liegen auf einem Netz, die Kapillare geht durch ein Ansatzrohr direkt in die Kugel.

Die Wirkung unserer Wurtz-Hempel-Kolben, die sehr leicht verstärkt oder vermindert werden kann, ist schon bei einmaliger Destillation ausgezeichnet, wie die folgenden Beispiele zeigen.

1. Benzoesäureester (Siedep. 88,5—89,5° unter 10 mm Druck) und Phthalsäureester (Siedep. 157° unter 10 mm Druck) (Fig. 4).

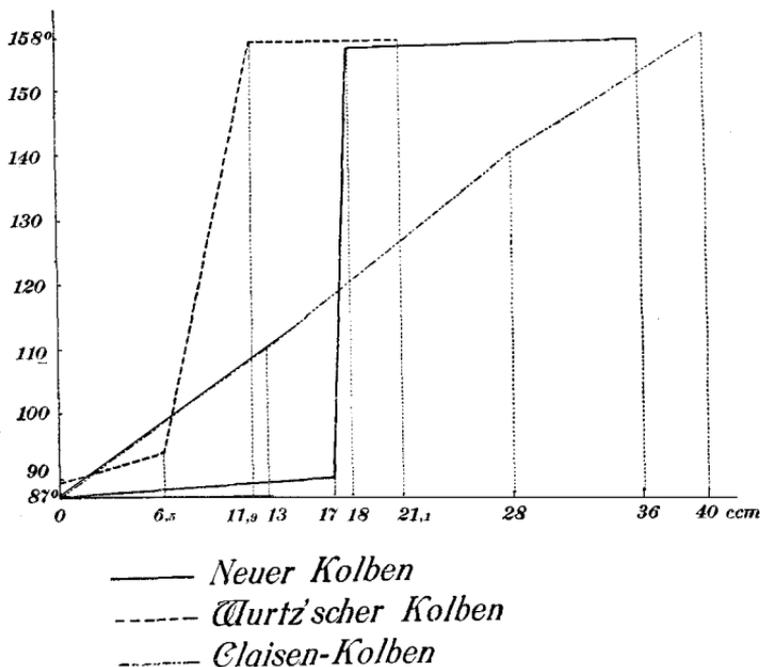


Fig. 4.

a) Claisen-Kolben (Ablaufrohr mittelhoch).

Je 20 ccm Ester. Druck 11,5 mm. Dauer 1 Stunde.

Bad 110—135°	Siedep. 87—110°	13 ccm
135—160°	110—140°	15 „
160—220°	140—158°	12 „

b) Wurtz-Kolben mit vier Kugeln.

Je 11 ccm Ester. Druck 10 mm. Dauer 1 3/4 Stunden.

Bad 130—148°	Siedep. 89—94°	6,5 ccm
148—208°	94—157°	5,4 „
über 208°	157°	9,2 „

c) Der neue Kolben, vier Kugeln mit Glasprismen.

Je 18 ccm Ester. Druck 10 mm. Dauer 2 3/4 Stunden.

Bad 180—260°	Siedep. 87—90°	17 ccm
260—310°	90—156,5°	1 „
	157°	18 „

(Die letzte Fraktion aus gewöhnlichem Kolben)

2. Zimtsäureester (Siedep. 138,5° unter 10 mm Druck)
und Phthalsäureester.

Der neue Kolben mit Glasprismen.

Je 20 g Ester. Druck 10 mm. Dauer 2³/₄ Stunden.

Siedep. 136—140°	18,3 g
140—154°	7,7 g
über 154°	14,0 g

3. Cetylalkohol (Siedep. 174—175° unter 10 mm Druck)
und Ölsäureester (Siedep. 191,5° unter 10 mm Druck).

Der neue Kolben, drei Kugeln mit Glasprismen.

Je 20 g Substanz. Druck 10 mm. Dauer 3 Stunden.

Bad 220—240°	Siedep. 173—177°	14 g
240—260°	177—190°	15 g
260—330°	190—192°	11 g

(Geschlossen den 11. Dezember 1910.)