JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

189. Band.

Ueber den normalen, primären Heptylalkohol und einige seiner Derivate;

von *Charles J. Cross.*

(Eingelaufen den 6. Juni 1877.)

Dieser Alkohol wurde zuerst von Grimshaw und Schorlemmer durch Reduction des Oenanthols nach dem Verfahren von Lieben und Rossi erhalten *). Schorlemmer zeigte dann später, daß diese Methode, welche sich so vorzüglich bei den niederen Aldehyden bewährt, für das Oenanthol nicht sehr geeignet ist, wahrscheinlich weil dasselbe so schwer löslich in Wasser ist; denn, wie Friedel gefunden hat, liefert auch das Aceton, welches in wässriger Lösung bei der Einwirkung von Wasserstoff hauptsächlich Isopropylalkohol bildet, wenn man es durch Zusatz von Potasche aufser Lösung hält, viel Pinakon, aber nur wenig Alkohol.

Eine viel bessere Ausbeute erzielte Schorlemmer, als er das Oenanthol, in starker Essigsäure gelöst, der Einwirkung von flüssigem Natriumamalgam aussetzte **). Derselbe hat mich aufgefordert, die Bedingungen zu ermitteln, unter wel-

*) Diese Annalen 170, 137.

**) Daselbst 177, 303.

chen die beste Ausbeute erhalten wird und den Alkohol, sowie seine Derivate, näher zu untersuchen.

Das Oenanthol bereitete ich nach der Vorschrift von Erlenmeyer und Sigel *), das eine vorzügliche Ausbeute liefert. Zur Reduction verwandte ich den zwischen 150 und 160° siedenden Theil; ich stellte daraus durch fractionirte Destillation auch etwas reines Oenanthol dar. Dasselbe siedete bei 152° **) unter dem Druck von 748,6 MM. und hatte bei 16° das specifische Gewicht 0,823. Eine Verbrennung desselben gab folgende Zahlen :

0,2047 Grm. gaben 0,552 CO₂ und 0,223 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C ₇	84	73,68	73,73
H ₁₄	14	12,28	12,11
O	16	—	—
	114.		

Eine Reihe von Versuchen ergab, dafs die beste Ausbeute an Alkohol erhalten wird, wenn man das Oenanthol in der zehnfachen Menge Essigsäure von 65 pC. löst und dazu einprocentiges Natriumamalgam allmähig während 10 Tagen zusetzt, bis auf 3 Th. des Aldehyds 2 Th. Natrium verbraucht sind. Die ausgeschiedene ölige Schicht wurde abgehoben und die wässrige Lösung mit Natriumcarbonat neutralisirt, wobei sich eine weitere Menge des Alkohols abschied, und der noch in Lösung enthaltene wurde durch Destillation gewonnen, da er mit dem ersten Antheil des Wasserdampfs übergeht.

Der rohe Alkohol wurde zunächst mit verdünnter Kalilauge gekocht, um vorhandenes Acetat zu zersetzen und dann nach dem Trocknen über Potasche fractionirt.

*) Diese Annalen **176**, 341.

**) Bei diesen und den folgenden Siedepunktsbestimmungen, bei denen die ganze Quecksilbersäule sich im Dampf befand, benutzte ich dasselbe Thermometer, dessen Schorlemmer sich bei seinen Versuchen bedient hatte.

300 Grm. zwischen 150 und 160° siedendes Oenanthol gaben 180 Grm. Rohproduct, aus dem 120 Grm. zwischen 170 und 180° siedender Alkohol gewonnen wurde. Ein Theil desselben wurde durch wiederholte Destillation über kleine Mengen Natriums gereinigt. Der reine Alkohol riecht angenehm aromatisch, kocht unter dem Druck von 764,1 MM. constant bei 175,5° und hat verglichen mit Wasser von derselben Temperatur das specifische Gewicht

0,828 bei 0°;

0,830 „ 16°;

0,824 „ 27°.

0,1768 Grm. gaben 0,4685 CO₂ und 0,2175 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C ₇	84	72,42	72,23
H ₁₆	16	13,79	13,67
O	16	13,79	—
	116	100,00.	

Die folgenden Derivate wurden aus dem zwischen 170 und 180° siedendem Alkohol dargestellt.

Heptylchlorid, C₇H₁₅Cl, wurde durch Sättigen des Alkohols, der von einer Kältemischung umgeben war, mit Chlorwasserstoff und Erhitzen der Lösung mit concentrirter wässriger Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis 130° erhalten. Das Product wurde über Calciumchlorid getrocknet und mit etwas Phosphorchlorid destillirt. Das durch fractionirte Destillation gereinigte Chlorid kocht bei 159,2° unter dem Druck von 750 MM. und hat bei 16° das specifische Gewicht 0,881.

0,210 Grm. gab 0,224 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	26,39	26,43.

Heptylbromid, C₇H₁₅Br, wurde auf ähnliche Weise wie das Chlorid dargestellt; es siedet bei 178,5° unter dem Druck von 750,6 MM. und hat bei 16° das specifische Gewicht 1,133.

4 *Cross, normaler, primärer Heptylalkohol*

0,217 Grm. gab 0,225 AgBr und 0,1446 Grm. gab 0,1515 AgBr.

	Berechnet	Gefunden	
Br	44,69	44,20	44,64.

Heptyljodid, $C_7H_{15}J$, wurde ebenfalls durch Erhitzen des Alkohols mit Jodwasserstoff und fractionirte Destillation als farblose Flüssigkeit erhalten, die unter dem Druck von 754,8 MM. bei 201° siedet und bei 16° das specifische Gewicht 1,346 hat.

0,2334 Grm. gab 0,240 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	56,19	55,86.

Heptylacetat, $\left. \begin{matrix} C_7H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix} \right\} O$. — Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Jodid mit Kaliumacetat und Eisessig in zugeschmolzenen Röhren auf 180° erhitzt. Es ist auffallend, daß bei 170° das Jodid nur wenig zersetzt wird und ebenso verhalten sich das Chlorid und Bromid. Das Product wurde in eine concentrirte Calciumchloridlösung gegossen, die aufschwimmende Schicht gewaschen, getrocknet und fractionirt. Heptylacetat riecht wie alle Essigäther angenehm wie Birnen, hat bei 16° das specifische Gewicht 0,874 und siedet unter dem Druck von 758,5 MM. bei $191,5^\circ$.

0,120 Grm. gaben 0,300 CO_2 und 0,121 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	68,35	68,18
H_{18}	18	11,39	11,20
O_2	32	20,26	—
	158	100,00.	

Heptylönanthylat, $\left. \begin{matrix} C_7H_{15} \\ C_7H_{13}O \end{matrix} \right\} O$, wurde durch Erhitzen des Jodids mit aus Oenanthol dargestelltem Silberönanthylat bereitet. Das Gemisch wurde zuerst auf 100° und dann in einem Oelbad auf 180° erhitzt, wobei vollständige Umsetzung eintrat. Das Oelbad wurde dann stärker erhitzt; der Inhalt

des Kölbchens fing bei 260° an zu kochen, und zwischen 270 und 290° destillierte eine Flüssigkeit, aus der durch fractionirte Destillation das bei 270 bis 272° unter dem Druck von 760 MM. siedende Heptylönanthylat abgeschieden wurde. Dieser Aether hat einen schwachen, unangenehmen Fettgeruch.

0,207 Grm. gaben 0,555 CO₂ und 0,2315 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₄	168	73,68	72,94
H ₂₈	28	12,28	12,42
O ₂	32	14,04	—
	228	100,00.	

Aethylheptyläther, $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_7\text{H}_{15} \end{matrix} \right\} \text{O}$. — Zwei vergebliche Versuche zur Gewinnung von Heptylamin durch Erhitzen des Jodids mit Alkohol und Kaliumcyanat und Kochen des Products mit Aetzkali ergaben keine Spur einer Base, sondern eine leichte Flüssigkeit, die gereinigt bei 165° unter dem Druck von 748,3 MM. kochte. Sie riecht schwach citronenartig und hat bei 16° das specifische Gewicht 0,790.

Die Analyse führte zur Formel C₉H₂₀O :

0,2085 Grm. gaben 0,5695 CO₂ und 0,2605 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C ₉	108	75,00	74,48
H ₂₀	20	13,89	13,86
O	16	11,11	—
	144	100,00.	

Diese Verbindung hat folglich die Zusammensetzung des Aethylheptyläthers. Zum Vergleich wurde letzterer Körper durch Erhitzen des Jodids mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat auf 180° dargestellt. Die so erhaltene Verbindung hatte bei 0° das specifische Gewicht 0,791, siedete unter dem Druck von 755 MM. bei 166° und roch schwach nach Citronen. Es kann demnach kein Zweifel über die Identität der beiden Körper herrschen.

Zum Schlufs möchte ich noch erwähnen, dafs die von mir gefundenen Siedepunkte mit den von Schorlemmer für die normalen, primären Heptylverbindungen berechneten *) gut übereinstimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet	Gefunden
Heptylchlorid	158°	159,2° ;
Heptylbromid	179°	178,5° ;
Heptyljodid	202°	201,0° ;
Heptylacetat	189°	191,5°.

The Owens College, Mai 1877.

Beiträge zur Kenntnifs der Amidosäuren;

von Dr. *Franz Hofmeister*,

Assistenten der Lehrkanzel für angewandte medicinische Chemie in Prag.

(Eingelaufen den 17. Juni 1877.)

(Der k. k. Acad. der Wissensch. zu Wien vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1877.)

Wenn es bis heute trotz zahlreicher und sorgfältiger Untersuchungen nicht gelungen ist, über die nähere Constitution der Eiweiskörper den erwünschten Aufschluß zu erhalten, so liegt die Schuld hiervon zum nicht geringen Theile daran, dafs Erkennung und Isolirung der bei ihrer Zersetzung erhaltenen Spaltungsproducte mit grofsen, zum Theile noch unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden ist. Diesen mit Erfolg zu begegnen, wird man erst im Stande sein, wenn man über Eigenschaften und Verbindungen der hier in Betracht kommenden, zumeist der Gruppe der Amidosäuren angehörenden Körper genauer als bisher unterrichtet ist.

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1872, 34.