

# Ueber die Oenanthylsäure und den normalen Heptylalkohol;

von *Harry Grimshaw* und *Carl Schorlemmer*.

(Eingelaufen den 26. September 1873.)

Unter den Producten, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ricinusöl entstehen, fand Tilley im Jahre 1841 eine fette Säure mit sieben Atomen Kohlenstoff, welche er *Oenanthylsäure* benannte \*). Bussy erhielt dieselbe Säure, indem er das von ihm entdeckte Oenanthol mit Chromsäure und Salpetersäure oxydirte \*\*), und Williamson zeigte, daß sie sich auch durch Einwirkung von Aetzkali auf Oenanthol bildet \*\*\*). Tilley, welcher das Oenanthol eingehender untersuchte, als es Bussy gethan hatte, stellte die Säure dann ebenfalls nach diesen Methoden dar †). Es war hiermit bewiesen, daß das Oenanthol der Aldehyd der Oenanthylsäure ist.

Redtenbacher fand, daß dieselbe Säure sich auch unter den Producten der Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure findet ††), und Schneider erhielt sie, als er die Destillationsproducte des Rüböls mit Salpetersäure oxydirte †††). Schliefslich zeigte Arzbächer, daß Oenanthylsäure sich auch bildet, wenn man Ricinusöl mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure oxydirt \*).

---

\*) Diese Annalen **39**, 160.

\*\*) Daselbst **60**, 246.

\*\*\*) Daselbst **31**, 38.

†) Daselbst **67**, 105.

††) Daselbst **69**, 41.

†††) Daselbst **70**, 107.

\*) Daselbst **73**, 199.

Tilley giebt an, die Oenanthylsäure sei eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche, nachdem sie über geschmolzener Phosphorsäure getrocknet ist, bei  $148^{\circ}$  zu sieden anfängt, aber wenn sie längere Zeit auf diese Temperatur erhitzt wird sich plötzlich unter Schwärzung zersetzt. Hieraus geht hervor, daß Tilley's Säure keine reine Verbindung war; denn eine fette Säure mit sieben Atomen Kohlenstoff muß ohne Zersetzung über  $200^{\circ}$  sieden. Uebrigens fand er auch 0,7 pC. zu viel Kohlenstoff.

Strecker giebt in seinem Lehrbuche an, daß die Oenanthylsäure bei  $212^{\circ}$  siede und diese Angabe ist in die meisten Lehrbücher übergegangen. Woher Strecker diese Zahl entnommen hat, ist uns unbekannt; doch wollen wir hier bemerken, daß der Siedepunkt sich nach dem Gesetze von Kopp zu  $213^{\circ}$  berechnet.

Städeler sagt, daß der Siedepunkt nicht  $112^{\circ}$  sei, wie gewöhnlich angegeben werde, sondern daß die durch freiwillige Oxydation von Oenanthol erhaltene Säure bei  $118^{\circ}$  siede \*). Diese Zahlen sind jedenfalls Schreibfehler für 212 und  $218^{\circ}$ , worauf auch schon im Jahresbericht für 1857 aufmerksam gemacht wurde.

Landolt, welcher ebenfalls diese Säure nach der ursprünglichen Methode von Tilley darstellte, fand, daß das Product bei  $208^{\circ}$  zu sieden anfing, und daß die Hälfte constant bei  $218,5$  bis  $220^{\circ}$  destillirte unter einem Drucke von 756,5 MM. \*\*).

Der Eine von uns erhielt durch Oxydation, der aus normalem Heptan dargestellten Alkohole eine Säure, welche die Zusammensetzung der Oenanthylsäure hat und die bei 219 bis  $220^{\circ}$  siedet. Da es nicht unwahrscheinlich war, daß sie

---

\*) Journ. für pract. Chemie **72**, 243.

\*\*) Pogg. Annalen **117**, 379.

identisch mit der Oenanthylsäure sei, wurde letztere dargestellt und gefunden, daß sie, unter gleichen Bedingungen, bei 219 bis 221° kochte. Diese Zahlen sind nicht corrigirt, da es sich nur um eine vergleichende Beobachtung handelte. Als gleiche Mengen der zwei Säuren mit Wasser und Baryumcarbonat gekocht und die Lösungen zu demselben Volum eingedampft wurden, schieden sich beim Erkalten irisirende Blättchen aus, welche sich nach und nach in gröfsere wasserfreie Blätter oder breite Nadeln verwandelten. Hieraus wurde geschlossen, daß die Säuren identisch sind \*).

Seitdem hat Franchimont eine *Heptylsäure* synthetisch aus normalem Hexylalkohol dargestellt \*\*). Dieselbe ist eine ölige Flüssigkeit, welche unter einem Drucke von 762,7 MM. bei 223 bis 224° siedet, wenn der ganze Quecksilberfaden im Dampf ist.

Franchimont glaubt, daß diese Säure wahrscheinlich identisch ist mit der aus normalem Heptan erhaltenen, aber jedenfalls verschieden von Tilley's Säure, wenn dieselbe eine reine Verbindung war. Er sagt dann weiter: „Anders wird aber die Sache durch die oben erwähnte Behauptung Schorlemmer's, daß die Oenanthylsäure dieselben Eigenschaften (wovon aber nur der Siedepunkt angeführt ist) hat, wie die von ihm aus normalem Heptan dargestellte normale Heptylsäure. Da aber Schorlemmer keine weiteren Eigenschaften als den Siedepunkt angiebt und keine anderen Derivate als das Baryumsalz dargestellt zu haben scheint, so ist eine Vergleichung eigentlich schwer, und ich halte es *in diesem Falle* wenigstens für zu gewagt, beide Säuren für identisch zu erklären, obgleich es sehr leicht möglich und selbst nicht unwahrscheinlich ist, daß sie es sind. Bei der Oxydation des

---

\*) Diese Annalen **161**, 280.

\*\*) Daselbst **165**, 237.

Ricinusöls mit Salpetersäure entsteht, den vielen Angaben nach, eine ganze Reihe von Säuren, und es scheint vom Concentrationsgrade der angewandten Salpetersäure, von der Temperatur und der Dauer der Einwirkung abzuhängen, welche dieser Säuren man in gröfserer Quantität erhält; die Möglichkeit existirt hier also (denn Tilley hat auch Capronsäure gefunden), dafs man ein Gemenge bekommt, das den gefundenen Siedepunkt hat (man denke nur an die Butteressigsäure), und dann scheint mir die Aehnlichkeit des Baryumsalzes mit dem entsprechenden Salze der Heptylsäure nicht Grund genug, auf die Identität der beiden Säuren zu schliessen.“

Nun ist aber in der erwähnten Abhandlung mit keinem Worte die Rede davon, dafs die Oenanthylsäure durch Oxydation des Ricinusöls mit Salpetersäure erhalten wurde. Es ist allgemein bekannt, dafs Salpetersäure kein sehr geeignetes Oxydationsmittel für die Darstellung fetter Säuren ist, da sie dieselben leicht weiter oxydirt. Brazier and Gossleth geben allerdings an, dafs Tilley's Verfahren eine bessere Ausbeute liefere, als irgend ein anderes \*); aber trotzdem ist die Oxydation ihres Aldehydes mit Chromsäure jedenfalls die beste Methode zur Gewinnung einer reinen Säure und deshalb wurde die zur Vergleichung dienende auf diese Weise dargestellt.

Tilley hat den Aethyläther und mehrere Salze der Oenanthylsäure beschrieben, aber da seine Säure unrein war, so waren wohl auch die Derivate nicht alle rein. Da von den anderen Chemikern, welche sich mit dieser Säure beschäftigten, keiner ihre Salze eingehender untersucht hat, so schien es uns geboten, eine neue Untersuchung vorzunehmen.

---

\*) Diese Annalen **75**, 249.

*Darstellung der Oenanthylsäure.*

Man unterwirft Ricinusöl einer raschen Destillation und reinigt das rohe Oenanthol durch fractionirte Destillation \*). Es ist nicht erforderlich, ganz reines Oenanthol darzustellen; die zwischen 150 und 160° siedende Fraction, welche neben etwas Acrolein noch andere Körper enthält, kann zur Darstellung der Säure verwandt werden, da letztere sich leicht reinigen läßt.

Zur Oxydation des Oenanthols benutzten wir ein Gemisch, bestehend aus 300 Grm. Kaliumdichromat, 450 Grm. Schwefelsäure und 900 Grm. Wasser. Zu der noch warmen Lösung wurden allmähig 300 Grm. Oenanthol hinzugesetzt und nachdem die Einwirkung vorbei war wurde die Flüssigkeit noch einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die obere Schicht von der wässrigen Lösung getrennt und mit Natronlauge tüchtig umgeschüttelt, wobei sich eine reichliche Menge von Chromoxyd ausschied. Die untere Schicht, welche noch etwas Oenanthylsäure in Lösung hielt wurde destillirt und das Destillat mit Natron neutralisirt. Die Lösungen des Natriumsalzes wurden eingedampft, der Rückstand mit Schwefelsäure zersetzt und die ausgeschiedene Oenanthylsäure mit Phosphorpentoxyd getrocknet.

---

\*) Reines Oenanthol siedet bei 154°, wenn der ganze Quecksilberfaden vom Dampf umspült ist. Nach Tilley siedet es bei 155° und nach Städeler bei 151 bis 152°; die letztere Bestimmung ist wohl nicht corrigirt. Dasselbe Thermometer, welches von Dr. Geißler in Bonn bezogen war, diente auch zur Bestimmung der anderen Siedepunkte, welche in dieser Abhandlung aufgeführt sind. Nachdem die Versuche beendet waren wurden die Fundamentalpunkte aufs neue bestimmt und gefunden, daß unter einem Drucke von 761,7 MM. Wasser bei 100,8° und reines Naphtalin constant bei 218° kochte.

Die so gewonnene Säure enthält stets etwas Acrylsäure und fängt daher etwas über  $140^{\circ}$  an zu siedeu; der Siedepunkt steigt rasch auf  $200^{\circ}$  und dann langsamer auf  $230^{\circ}$  und zuletzt bleibt ein theerartiger Rückstand im Destillationsgefäß. Auch bei erneuter Rectification bleiben im Anfange solche Rückstände, welche sich zum Theil unter Bildung von Wasser zersetzen. Man muß deshalb die Destillate mit Phosphor-pentoxyd trocknen und die fractionirte Destillation so lange fortsetzen, bis man eine Säure mit constantem Siedepunkt erhält, welche sich ohne Rückstand verflüchtigt und Phosphor-pentoxyd unverändert läßt.

#### *Oenanthylsäure und Derivate.*

Die reine Oenanthylsäure ist eine farblose ölige Flüssigkeit, welche in der Kälte schwach talgartig, beim Erhitzen aber unangenehm sauer und stechend riecht. Sie siedet unter einem Druck von 763 MM. und wenn der ganze Quecksilberfaden im Dampf ist constant bei  $223$  bis  $224^{\circ}$ . In einer Kältemischung erstarrt sie rasch zu großen Blättern oder breiten Nadeln. Um den Erstarrungspunkt zu bestimmen wurde eine größere Menge in ein weites Probirrohr gebracht und ein empfindliches Thermometer, dessen Nullpunkt richtig war, in die Mitte der Flüssigkeit getaucht. Bei  $-10^{\circ}$  erschienen die ersten Krystalle und bei  $-11^{\circ}$  war das Ganze eine feste Masse. Das Rohr wurde nun aus dem Kälte-Gemisch entfernt; bei  $-10,5$  fingen die Krystalle an zu schmelzen und bei  $-10^{\circ}$  war der letzte verschwunden. Die Oenanthylsäure erstarrt daher bei  $-10,5^{\circ}$  und schmilzt bei derselben Temperatur; dieß beweist, daß unsere Säure eine reine Verbindung ist.

Franchimont's Säure erstarrt bei  $-8^{\circ}$ ; doch giebt er an, daß der richtige Erstarrungspunkt wahrscheinlich zwei Grade tiefer liegt.

Die Säure aus Heptan erstarrt nicht in einer Kältemischung; dieß ist aber kein Beweis, daß sie nicht identisch mit der Oenanthylsäure ist. Es ist bekannt, daß der Erstarrungspunkt einer fetten Säure durch Beimischung anderer Säuren bedeutend erniedrigt wird. Nun aber enthält das Steinöl, aus welchem das normale Heptan erhalten wurde, einen isomeren Kohlenwasserstoff, welcher nur  $7^{\circ}$  niedriger siedet, und ein Octan, das etwa  $17^{\circ}$  höher kocht, und es ist nicht möglich, ein solches Gemisch durch fractionirte Destillation vollständig zu trennen. Folglich enthielt die Säure auch noch geringe Mengen anderer Säuren.

Das specifische Gewicht der Oenanthylsäure ist, verglichen mit Wasser von  $4^{\circ}$  :

0,9345 bei $0^{\circ}$
0,9278 bei $8,5^{\circ}$
0,9208 bei $16^{\circ}$
0,9110 bei $29^{\circ}$ .

Städeler fand 0,9167 bei  $24^{\circ}$  und Landolt 0,9179 bei  $18^{\circ}$  und 0,9175 bei  $20^{\circ}$ .

Die Säure aus Heptan hat die folgenden specifischen Gewichte :

0,9359 bei $0^{\circ}$
0,9348 bei $9^{\circ}$
0,9235 bei $28^{\circ}$ .

Das specifische Gewicht von Franchimont's Säure ist 0,9212 bei  $24^{\circ}$ .

Die Analyse der Oenanthylsäure gab folgende Resultate :

0,2426 Grm. gaben 0,5744 Kohlendioxyd und 0,2300 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>7</sub>	84	64,61	64,57
H <sub>14</sub>	14	10,77	11,53
O <sub>2</sub>	32	24,62	—
	130	100,00.	

*Aethylönanthylat*,  $C_7H_{13}(C_2H_5)O_2$ . — Zur Darstellung dieses Aethers wurde ein halber Raumtheil Schwefelsäure zu einem Gemische gleicher Raumtheile von absolutem Alkohol und der Säure hinzugefügt und die Flüssigkeit mehrere Stunden im Wasserbad erhitzt. Der Aether, der sich als leichte Schicht ausgeschieden hatte, wurde mit Wasser und sehr verdünnter Natronlauge gewaschen und zuerst mit Calciumchlorid und dann etwas Phosphorpentoxyd getrocknet. Durch fractionirte Destillation gereinigt bildet er eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche angenehm obstartig riecht und unter einem Drucke von 763 MM. bei 187 bis 180° siedet, wenn der Quecksilberfaden ganz im Dampf ist. Sein specifisches Gewicht ist 0,8735 bei 16°; er erstarrt noch nicht bei  $-20^\circ$ , während Tille y's Aether in einer Kältemischung fest wurde.

0,1936 Grm. gaben 0,4848 Kohlendioxyd und 0,1977 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>9</sub>	108	68,35	68,29
H <sub>18</sub>	18	11,39	11,34
O <sub>2</sub>	32	20,26	—
	158.		

Franchimont's Aether siedet bei derselben Temperatur und hat bei 24° das specifische Gewicht 0,874.

*Natriumönanthylat* krystallisirt beim langsamen Erkalten der warmen Lösung in feinen verzweigten Nadeln; wird aber eine concentrirte Lösung rasch abgekühlt, so erstarrt sie zu einer Gallerte, in der man unter dem Mikroskop deutlich Nadeln erkennt.

*Kaliumönanthylat* erhält man beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung als durchsichtige Gallerte.

*Baryumönanthylat*,  $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$ , wurde erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und reinem Baryumcarbonat. Es krystallisirt aus einer heißen concentrirten Lösung in sehr dünnen Blättchen und aus einer mehr verdünnten scheiden



sich beim Erkalten zuerst irisirende Blättchen aus, welche zu größeren Blättern oder breiten Nadeln anwachsen. Beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure wurde es in langen, sternförmig vereinigten Nadeln erhalten. Dieses Salz ist schon wiederholt beschrieben und analysirt worden.

0,1767 Grm. gaben 0,0877 Baryumcarbonat.

	Berechnet	Gefunden
Ba	34,68	34,51.

Um die Löslichkeit zu bestimmen wurde ein Ueberschufs des Salzes mit Wasser zusammengebracht und das Gemisch unter häufigem Umschütteln in einem Keller stehen gelassen. Da beim Eintrocknen sich leicht basische Salze bilden, so wurde das Baryum als Carbonat bestimmt.

10 CC. der bei 12° gesättigten Lösung gaben 0,0848 Baryumcarbonat.

100 CC. dieser Lösung enthalten folglich 1,700 Grm. Baryumönanthylat.

Das Baryumsalz der Säure aus Heptan hat, wie schon erwähnt, dieselben Eigenschaften; seine Löslichkeit wurde zu derselben Zeit und auf dieselbe Weise wie die des Oenanthylates bestimmt.

10 CC. der bei 12° gesättigten Lösung gaben 0,0885 Baryumcarbonat.

100 CC. enthalten daher 1,774 Grm. Salz.

Die Löslichkeit des Baryumheptylats, das ebenfalls in wasserfreien dünnen Blättchen krystallisirt, ist von Franchimont nicht bestimmt worden.

*Calciumönanthylat*,  $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + H_2O$ , wurde durch Zusatz von Calciumchlorid zu einer Lösung von Natriumönanthylat als weißer Niederschlag erhalten und nachdem er gewaschen war aus heissem Wasser umkrystallisirt. Dieses Salz bildet dünne flache büschelförmig vereinigte Nadeln, die beim Trocknen sich zu einer silberglänzenden Masse verfilzen.

0,2690 Grm. verloren bei 180° 0,0160 Wasser; 0,2530 des wasserfreien Salzes gaben 0,0490 Kalk.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	5,70	5,94
Ca	13,42	13,83.

Das Calciumsalz der Säure aus Heptan hat dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung.

0,0632 Grm. verloren 0,0040 Wasser und der Rückstand gab 0,0108 Kalk.

	Gefunden
H <sub>2</sub> O	6,33
Ca	13,03.

Die Löslichkeit der zwei Salze wurde auf ähnliche Weise ermittelt, wie die der Baryumsalze.

10 CC. der bei 8,5° gesättigten Lösung des Calciumönanthylats gaben 0,0170 Kalk.

10 CC. der bei derselben Temperatur gesättigten Lösung des Salzes aus Heptan gaben 0,0170 Kalk.

Beide Salze besitzen daher die gleiche Löslichkeit; 100 CC. der bei 8,5° gesättigten Lösung enthalten 0,9046 wasserfreies Salz oder 0,9593 krystallisiertes Salz.

Calciumheptylat ist ein sehr ähnliches Salz; seine Löslichkeit ist nicht bekannt.

*Zinkönanthylat*, (C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>)Zn, ist ein weißer Niederschlag, der aus heissem absoluten Alkohol bei rascher Abkühlung in kleinen Nadelchen krystallisirt. Beim langsamen Erkalten erhält man kleine kurze vierseitige Prismen, welche zu silberglänzenden Blättchen eintrocknen, die sich wie Talk anfühlen. Die Nadelchen sowie die Prismen verlieren nichts an Gewicht beim Erhitzen über 120° und schmelzen bei 130°; bei einer höheren Temperatur zersetzt sich das Salz.

0,1527 Grm. verloren bei 100° nur 0,0009 und hinterließen beim Glühen 0,0380 Zinkoxyd.

	Berechnet	Gefunden
Zn	20,17	20,10.

Zinkheptylat krystallisirt ebenfalls in kurzen Prismen, welche aber zwei Molecule Alkohol enthalten; das getrocknete Salz schmilzt bei 131 bis 132°.

*Bleiönanthylat*,  $(C_7H_{13}O_2)_2Pb$ , ist ein schwerer weißer Niederschlag, welcher in kochendem Wasser nicht sehr löslich ist, aber daraus krystallisirt werden kann. Man erhält so dünne irisirende rhombische Blättchen oder flache sternförmig vereinigte Nadeln.

0,2875 Grm. des bei 125° getrockneten Salzes gaben 0,1370 Bleioxyd.

	Berechnet	Gefunden
Pb	44,51	44,23.

Bleiheptylat ist ein ähnliches Salz, das nach *Franchimont* bei 79 bis 80° schmilzt. Wir fanden, daß das gefällte Bleiönanthylat bei dieser Temperatur zu erweichen anfängt, aber erst bei 90° vollkommen flüssig und klar wird. Das krystallisirte Salz erweicht bei 88°, wird bei 94 bis 96° vollkommen flüssig und erstarrt wieder bei 75 bis 76°.

Nach *Tilley* ist das Bleiönanthylat ein unlösliches citrongelbes Pulver. Die gelbe Farbe deutet wohl darauf hin, daß *Tilley's* Säure Nitroverbindungen enthielt.

*Kupferönanthylat*,  $(C_7H_{13}O_2)_2Cu$ , wird als halbweiche Masse erhalten, wenn man das Natriumsalz mit Kupfersulfat fällt; beim Stehen wird der Niederschlag körnig. Es ist ganz unlöslich, selbst in kochendem Wasser, löst sich aber leicht in absolutem Alkohol und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in seideglänzenden grünen Nadeln oder kurzen Prismen.

0,2055 Grm. gaben 0,0501 Kupferoxyd.

	Berechnet	Gefunden
Cu	19,75	19,47.

Das Kupfersalz der Säure aus Heptan ist ein sehr ähnlicher Niederschlag, wie auch Kupferheptylat; das erstere scheidet sich aber aus der alkoholischen Lösung flüssig aus und trocknet schließlichs zu einer amorphen Masse ein, während das Heptylat ebenfalls sich zuerst in Tropfen ausscheidet, welche aber zu Gruppen von kurzen Prismen erstarren.

Wir haben unser Kupfersalz mehreremal dargestellt, konnten aber nie beobachten, daß es sich im flüssigen Zustande ausschied; die Lösungen gaben bis zum letzten Tropfen deutliche Krystalle.

Tilley's Kupfersalz krystallisirte ebenfalls in seideglänzenden grünen Nadeln.

*Silberönanthylat*,  $C_{14}H_{13}O_2Ag$ , ist ein weißer Niederschlag, der in kochendem Wasser wenig löslich ist und daraus in wolligen Nadelchen krystallisirt.

0,2150 Grm. gaben 0,0981 Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	45,57	45,63.

Von der Säure aus Heptan besaßen wir nur eine sehr geringe Menge und konnten sie daher nicht weiter untersuchen. Wir glauben jedoch, daß sie identisch mit der Oenanthylsäure ist, weil die Baryum- und Calciumsalze beider Säuren dieselbe Zusammensetzung und Löslichkeit haben.

Die Heptylsäure ist ebenfalls der Oenanthylsäure äußerst ähnlich, doch zeigen einige Salze kleine Abweichungen. Ob diese Unterschiede wesentliche sind oder nicht, kann wohl nur dadurch entschieden werden, daß man die Salze der beiden Säuren genau unter denselben Bedingungen darstellt und direct mit einander vergleicht. Jedenfalls gehören beide Säuren der normalen Reihe an, was jedoch nicht einschließt, daß sie wirklich identisch sind. Es ist sehr möglich und sogar wahrscheinlich, daß der im Herakleumöl enthaltene Hexylalkohol sowie die daraus dargestellte Heptylsäure optisch wirksam sind und die Oenanthylsäure es wohl nicht ist.

#### *Normaler Heptylalkohol.*

Da der Aldehyd der Oenanthylsäure so leicht zugänglich ist, so bildet derselbe den besten Ausgangspunkt für die

Darstellung der fast noch unbekannten normalen Heptylverbindungen.

Bouis und Carlet haben allerdings schon vor einigen Jahren den Aldehyd in den Alkohol übergeführt, indem sie ihn mit Zink und Essigsäure unter Druck behandelten. Sie erhielten so ein Heptylacetat, das bei  $181^{\circ}$  siedete, und daraus den Alkohol, welcher bei  $165^{\circ}$  sieden soll \*). Wenn diese Angabe richtig ist, so kann dieser Heptylalkohol nicht ein normaler sein, denn sein Siedepunkt liegt nur  $8^{\circ}$  höher als der des normalen Hexylalkohols.

Der Eine von uns hat schon früher diese Versuche wiederholt, konnte aber keinen Alkohol erhalten; das Hauptproduct bestand aus hoch siedenden Condensationsproducten des Oenanthols.

Wir haben daher jetzt versucht, die Reduction des Aldehyds nach der vortrefflichen Methode von Lieben und Rossi auszuführen. Oenanthol, welches zwischen  $150$  und  $160^{\circ}$  siedete, wurde mit der fünfzigfachen Menge Wassers zusammengeschüttelt und dem Gemenge allmählig etwas mehr als die berechnete Menge von einprocentigem Natriumamalgam und eine äquivalente Menge verdünnter Schwefelsäure zugefügt. Sobald die Einwirkung aufhörte wurde abdestillirt und das Destillat wieder auf dieselbe Weise behandelt. Der oben aufschwimmende Alkohol wurde dann abgenommen und der in der wässerigen Flüssigkeit aufgelöste durch wiederholte Destillation von der größeren Menge des Wassers getrennt und schließlich vollständig durch Potasche abgeschieden. Das Rohproduct wurde dann zunächst über geglühter Potasche getrocknet und durch Destillation von einer hochsiedenden Flüssigkeit befreit. Dann wurde er wiederholt über kleine

---

\*) Diese Annalen **124**, 352.

\*\*) Daselbst **136**, 261.

Mengen von Natrium destillirt, um etwas Oenanthol und Wasser zu entfernen und zuletzt mehrere Wochen über wasserfreiem Aetzbaryt stehen gelassen. Der aus dem Oelbade abdestillirte Heptylalkohol ist eine klare farblose ölige Flüssigkeit, welche aromatisch riecht und unter einem Drucke von 766 MM. bei 175,5 bis 177,5° siedet, wenn der Quecksilberfaden ganz vom Dampf umgeben ist.

0,2800 Grm. gaben 0,7405 Kohlendioxyd und 0,3483 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>7</sub>	84	72,42	72,13
H <sub>16</sub>	16	13,79	13,81
O	16	13,79	—
	116	100,00.	

Dieser Alkohol sowohl als andere normale Heptylverbindungen werden in einer zweiten Mittheilung genauer beschrieben werden.

Die Reihe der normalen Alkohole ist jetzt vollständig bis zum Octylalkohol. Wie die folgende Tabelle zeigt steigt der Siedepunkt ziemlich regelmäfsig um je 19,6°. Die angeführten Siedepunkte wurden entweder mit dem Quecksilber ganz im Dampf bestimmt, oder wenn dieses nicht der Fall war wurden sie corrigirt.

<i>Normale Alkohole.</i>	Siedepunkt.	Beobachter.
Aethylalkohol	78,4°	Kopp.
Propylalkohol	97 bis 98°	Verschiedene.
Butylalkohol	116°	Lieben und Rossi.
Pentylalkohol	137°	" " "
Hexylalkohol	157°	Franchimont und Zincke.
Heptylalkohol	175,5 bis 177,5°	Grimshaw u. Schorlemmer.
Octylalkohol	196 bis 197°	Renesse.

The Owens College, Manchester.