

213. A. Franchimont: Ueber Heptylsäure aus dem Hexylalkohol des *Heracleum*-Oels.

(Eingegangen am 14. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Als Verfolg aus früheren Arbeiten, in Gemeinschaft mit Th. Zincke in diesen Berichten IV. S. 822. u. V. S. 19 mitgetheilt, über den, im ätherischen Oel von *Heracleum giganteum* vorkommenden, und aller Wahrscheinlichkeit nach normalen, Hexylalkohol und die aus ihm entstehende Capronsäure, sowie über die, aus dem ebenfalls in diesem Oel vorkommenden Octylalkohol dargestellte, Nonylsäure, habe ich nun auch den erwähnten Hexylalkohol in eine Säure mit sieben Kohlenstoffatomen verwandelt, und damit, wie ich hoffe, unsere Kenntnisse der normalen Fettsäuren vervollständigt.

Im Allgemeinen habe ich dieselbe Darstellungsmethode, wie früher für die Nonylsäure, auch jetzt wieder befolgt. Der Alkohol wurde also, mit rothem Phosphor und Jod, in Jodid verwandelt, dieses, nach fractionirter Destillation, mit Cyankalium und Alkohol erhitzt und das Gemenge schliesslich destillirt; das Destillat wurde ohne weitere Reinigung mit Kali gekocht und aus dem so erhaltenen Kalisalz die Säure durch Schwefelsäure abgeschieden, mit Phosphorsäure-Anhydrid getrocknet und destillirt.

Die Heptylsäure bildete, bei gewöhnlicher Temperatur, eine farblose, ölige Flüssigkeit von sehr schwachem Fettgeruch. Sie siedete unter einem auf 0° reducirten Barometerstand von 762,7 Mm, als der Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Dampf der Flüssigkeit war, bei 223° — 224° C. Sie erstarrte in einem Gemisch von Kochsalz und Eis, dessen Temperatur -18° C betrug, sofort zu einer blättrig krystallinischen Masse, welche bei -8° C wieder völlig flüssig war; ebenso verhielt sich auch die aus dem krystallisirten Baryumsalz ausgeschiedene Säure. Ihr spec. Gew. beträgt 0,9212 bei 24° C.

Der Aethylaether $C_7H_{13}(C_2H_5)_2O_2$, mit absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure aus der Säure dargestellt, ist eine farblose Flüssigkeit, von angenehmem Fruchtgeruch, welche bei 24° C. das spec. Gew. 0,874 hat und unter dem auf 0° reducirten Druck von 761,13 Mm. bei 187° — 188° C. kocht (Thermometer ganz in Dampf). Er blieb bei -18° C. noch vollkommen flüssig.

Heptylsaures Natron krystallisirt aus Wasser in dünnen, flachen, vollkommen durchsichtigen, sternförmig vereinigten Nadeln.

Die wässrige Lösung des Ammoniaksalzes verliert beim Erwärmen Ammoniak und gesteht dann beim Erkalten zu einer milchigen Gallerte.

Heptylsaures Baryt $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$ durch Sättigen der Säure mit Barytwasser dargestellt, krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung in glänzenden, sehr dünnen Blättchen, welche kein

Krystallwasser enthalten und bei 240° C. schmelzen. In absolutem Alkohol ist das Salz schwer löslich, aus der heiss gesättigten Lösung setzen sich beim Erkalten feine Nadeln ab. Die kalt gesättigte wässrige Lösung, über Schwefelsäure verdunstet, lieferte kleine, spitz raufenförmige, ziemlich dicke Tafeln, welche, nach dem Trocknen an der Luft, kein Wasser enthielten.

Heptylsaurer Kalk $(C_7 H_{13} O_2)_2 Ca + H_2 O$ durch Fällen einer Chlorcalciumlösung mit der Ammoniaksalzlösung der Säure und Krystallisiren aus heissem Wasser erhalten, bildete sehr dünne, flache, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die, getrocknet, wie atlasglänzende Blättchen aussehen. Durch Kochen mit Wasser scheint das Salz zersetzt zu werden, indem ein Theil der Säure sich verflüchtigt und ein Gemenge basischer Salzen entsteht. In siedendem, absolutem Alkohol ist es ziemlich leicht löslich und beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt es in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln.

Heptylsaures Zink $(C_7 H_{13} O_2)_2 Zn + \frac{1}{2} H_2 O$ durch Fällen einer Zinksulfatlösung mit dem Ammoniaksalz stimmte mit dieser Formel. Aus warmen, absolutem Alkohol, worin es ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt, enthielt es zwei Moleküle Alkohol. Diese Krystalle schienen unter der Flüssigkeit sternförmig vereinigte kurze Prismen, nach dem Trocknen atlasglänzende Schuppen. Der Schmelzpunkt dieses an der Luft getrockneten Salzes liegt bei 132° C. In Wasser ist es sehr schwer löslich und kann deshalb nicht daraus krystallisirt erhalten werden, beim Kochen mit Wasser und auch mit Alkohol wird es zersetzt, indem eine basische in Wasser und Alkohol so gut wie unlösliche Verbindung entsteht.

Heptylsaures Cadmium $(C_7 H_{13} O_2)_2 Cd + \frac{1}{2} H_2 O$, wie das Zinksalz dargestellt, ist in Wasser, selbst in siedendem, schwer löslich. In kaltem, absolutem Alkohol ist es leicht löslich und liefert beim Verdunsten dieser Lösung schöne, atlasglänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 96° C. liegt. Beim Kochen mit Wasser oder mit Alkohol wird es nicht zersetzt.

Heptylsaures Blei $(C_7 H_{13} O_2)_2 Pb$. durch Fällen einer neutralen Bleiacetatlösung mit dem Natron- oder Ammoniaksalz der Säure erhalten, bildete ein weisses Pulver, bei 79°—80° C. schmelzend. Es löst sich, obgleich schwer, in siedendem Wasser auf und beim Erkalten krystallisirt es in langen, dünnen, seideglänzenden Blättchen. Von siedendem Alkohol scheint es zersetzt zu werden.

Heptylsaures Kupfer $(C_7 H_{13} O_2)_2 Cu$ scheidet sich beim Vermischen der wässrigen Lösungen eines Kupfersalzes und des Ammoniaksalzes der Säure als grüne, weiche, bald körnig werdende Masse aus, welche in Wasser unlöslich ist. In Alkohol ist das Salz leicht löslich, beim Verdunsten scheidet es sich flüssig aus, erst nach längerer Zeit erstarren die Tropfen zu Gruppen von kurzen Prismen.

Heptylsaures Silber $C_7H_{13}AgO_2$ durch Fällen aus Silbernitrat und Krystallisiren aus siedendem Wasser, worin es aber sehr wenig löslich ist, erhalten, bildete dünne Krusten, welche sich unter dem Mikroskop als aus kurzen, dicken Prismen bestehend, erweisen. Das Salz enthält kein Wasser. Da der Alkohol, aus welchem ich die hier beschriebene Säure dargestellt habe, wie wir früher zeigten*), wahrscheinlich der normale ist, so kommt auch dieser Säure die normale Structur zu. Ob sie identisch ist mit der von Schorlemmer, aus normalem Heptan, dargestellten Säure ist vorläufig nicht zu entscheiden, da Schorlemmer fast keine Eigenschaften seiner Säure angiebt und destoweniger, weil er seine Säure identisch erklärt mit der Oenanthylsäure aus Ricinus-Oel, über welche eine ausführliche Untersuchung von Filley existirt, dessen Resultate aber in fast allen Punkten verschieden sind von den meinigen. Eigentlich sollte man erwarten, dass die hier beschriebene Säure mit derjenigen aus normalem Heptan identisch sei; der geringe Unterschied zwischen den Siedepunkten hat vielleicht seinen Grund in nicht völliger Reinheit von Schorlemmer's Säure oder in einer verschiedenen Bestimmungsmethode. Zu einer vergleichenden Untersuchung der aus Ricinus-Oel angeblich darstellbaren Oenanthylsäure fehlt mir vorläufig die Gelegenheit, und es bleibt also eine offene Frage, ob diese Säure verschieden ist von der hier beschriebenen Heptylsäure.

Auf zwei Punkte möchte ich hier indessen noch die Aufmerksamkeit lenken. Die Schmelzpunkte des heptylsauren und nonylsauren Zinks und Cadmiums sind genau dieselben, und es liegt also in diesen Zahlen kein Anhaltspunkt zur richtigen Beurtheilung der Reinheit dieser Salze.***) Betrachtet man die spec. Gew. der normalen Fettsäuren, von der Buttersäure an bis zur Nonylsäure, bei etwa derselben Temperatur oder wenigstens innerhalb solcher engen Grenzen, dass durch eine Correction keine Aenderung in der zweiten Decimale stattfinden würde, so fällt es auf, dass in der zweiten Decimale ein Unterschied von etwa einer Einheit zwischen zwei auf einander folgenden Säuren stattzufinden scheint, während zwischen Buttersäure und Propionsäure der Unterschied schon vier, zwischen Propionsäure und Essigsäure etwa sechs und zwischen Essig- und Ameisensäure noch mehr Einheiten zu betragen scheint. Ob dies mit der Structur dieser Säuren im Zusammenhang steht, hierüber lässt sich noch nichts sagen.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CLXIII. S. 193 u. f.

**) Später werde ich noch einige capronsäure Salze darstellen und deren Schmelzpunkte mit diesen vergleichen, um zu sehen, ob diese Uebereinstimmung noch allgemeiner vorkommt.