

Diese Uebersicht zeigt, dass bei der Substitution von Chlor für Wasserstoff im Naphtalintetrachlorid die Winkel einer Krystallzone ( $p:p$ ) ganz nahe gleich bleiben, gerade wie es bei den Benzolderivaten von Groth nachgewiesen ist, dass also auch hier die morphotrophische Einwirkung sich nur auf gewisse krystallographische Richtungen erstreckt, nur mit dem Unterschiede, dass diese Einwirkung bei den Benzolderivaten eine stärkere ist, als bei den Naphtalinderivaten. Diese Thatsache steht in vollem Einklang mit der bereits von Groth ausgesprochenen Ansicht, dass die morphotropische Wirkung eines Stoffes nicht nur von seiner chemischen Natur, sondern auch von der Beschaffenheit derjenigen Verbindung abhängt, in welche er substituierend eintritt. Es ist *a priori* aus mechanischen Gründen plausibler, anzunehmen, dass ein substituierendes Element oder Radical in den Eigenschaften eines complicirter zusammengesetzten Moleküls nur eine geringere Aenderung hervorzubringen vermag, als in denen eines aus weniger Atomen bestehenden Moleküls, wie es hier in der That stattfindet. Auf diese Annahme weisen auch manche Erscheinungen bei unorganischen Verbindungen hin, wo Elemente sich in complicirteren Verbindungen isomorph vertreten, die es in einfacheren nicht mehr thun.

Mineral. Labor. d. Univ. Strassburg, April 1873.

### 169. Harry Grimshaw und Carl Schorlemmer; Ueber die Oenanthylsäure und den normalen Heptylalkohol.

(Eingegangen am 6. Mai.; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

Weitere vergleichende Untersuchungen über die aus Oenanthol und die aus normalem Heptan erhaltene Oenanthylsäure haben Folgendes ergeben.

Der Aethyläther der Säure aus Oenanthol ist eine angenehm obstartig riechende Flüssigkeit, welche bei  $186-188^{\circ}$  siedet, wenn der Quecksilberfaden ganz im Dampf ist.

Die Bariumsalze der zwei Säuren haben nicht nur dieselbe Krystallform, sondern auch genau dieselbe Löslichkeit in Wasser. Die Calciumsalze enthalten, wie die Calciumsalze der anderen normalen Säuren<sup>1)</sup>, ein Molekül Krystallwasser und besitzen ebenfalls gleiche Löslichkeit; beide krystallisiren in sehr dünnen, meist büschelförmig vereinigten Nadeln. Die Kupfersalze werden als halbweiche Niederschläge erhalten, welche beim Stehen körnig werden; sie sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber leicht in absolutem Alkohol. Beim Ver-

<sup>1)</sup> Lieben und Rossi, Ann. Chem. Pharm. 165, 119.

densten dieser Lösung scheidet sich das aus Oenanthol erhaltene Salz in kleinen grünen Nadeln oder Prismen aus, während das aus Heptan sich zuerst flüssig ausschied und dann zu einer amorphen Masse eintrocknete. Das Kupfersalz von Franchimont's Heptylsäure schied sich ebenfalls zuerst in Tröpfchen aus, welche aber krystallinisch erstarrten. Im Uebrigen zeigen die von uns dargestellten Verbindungen die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden der Heptylsäure. Ob die bei den Kupfersalzen beobachteten Verschiedenheiten wesentliche sind, müssen weitere Versuche entscheiden.

Jedenfalls aber gehört die Oenanthylsäure der normalen Reihe an, und, da ihr Aldehyd so leicht zugänglich ist, bildet derselbe den besten Ausgangspunkt für die Darstellung der fast noch unbekannt normalen Heptylverbindungen. Die Umwandlung des Aldehyds in den Alkohol ist schon vor einigen Jahren von Bouis und Carlet ausgeführt worden; durch Einwirkung von Zink und Essigsäure auf Oenanthol erhielten sie ein Heptylacetat; der daraus dargestellte Alkohol soll bei  $165^{\circ}$  sieden<sup>1)</sup>). Wenn diese Angabe richtig ist, so kann dieser Heptylalkohol nicht der normale 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 Hauptprodukt bestand aus hochsiedenden Condensationsprodukten des Oenanthols<sup>2)</sup>).

Wir haben daher jetzt zur Reduction des Oenanthols uns des vortrefflichen Verfahrens von Lieben und Rossi bedient. Oenanthol wurde mit der fünfzigfachen Menge von Wasser zusammengesüttelt und dem Gemisch allmählig Natriumamalgam und verdünnte Schwefelsäure zugefügt. Das Produkt enthielt neben Heptylalkohol noch eine sehr hochsiedende Flüssigkeit, die leicht durch Destillation entfernt werden konnte.

Der so erhaltene Heptylalkohol ist eine farblose, etwas ölige Flüssigkeit, welche einen aromatischen Geruch besitzt und bei  $175$ – $177^{\circ}$  siedet, wenn die ganze Quecksilbersäule im Dampf ist. Der hohe Siedepunkt ist ein weiterer Beweis dafür, dass dieser Alkohol, und folglich auch die Oenanthylsäure, normale Verbindungen sind.

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 124, 352.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 136, 261.