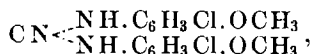


Sie bildet orangegelbe Nadeln, schmilzt bei 198° und ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich.

Sulfoharnstoff des Chlororthoanisidins,



wurde durch Erhitzen des Chloranisidins mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol während 5 Stunden im Wasserbad erhalten. Er bildet glänzende, weisse Nadeln, schmilzt bei 152.5° , löst sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig.

Chloranisidin und salpetrige Säure lieferten in alkoholischer Lösung ein Oel, welches bei 190 — 193° siedet und vermuthlich das entsprechende Chloranisol ist. Da die Chloranisole noch unvollständig bekannt sind, so konnte ich die relative Stellung von Chlor und Sauerstoff im Chloranisidin nicht durch Vergleich der Eigenschaften ermitteln.

Genf, Universitätslaboratorium.

341. F. Krafft: Ueber neunzehn höhere Normalparaffine $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ und ein einfaches Volumengesetz für den tropfbar flüssigen Zustand. I.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Eine Reihe ebenso leichter als ergiebiger Versuche, welche von mir mit den früher trotz ihrer hervorragenden Bedeutung viel zu wenig gekannten höheren Fettsäuren angestellt wurden, bildeten wohl das lohnendste Ergebniss meiner bisherigen Nachforschungen auf diesem Gebiete¹⁾. Die nachstehenden Resultate von dessen fortgesetzter Bearbeitung liefern einen ersten Beleg für den damals beigefügten Schlusssatz: es werde auf Grund der genannten Vorarbeiten die Untersuchung der grossen homologen Reihe mit ihren wichtigeren Derivaten zu einer umfassenden Ausführung gebracht werden können.

Unter den Gliedern einer heterologen Gruppe beansprucht durchweg der Kohlenwasserstoff ein ganz besonderes Interesse: daher ist es selbst da, wo ein solcher Körper sich nicht in ergiebigen Vorkommnissen als Ausgangsmaterial zur Bereitung seiner Abkömmlinge in bequemer Weise darbietet — man also für derartige Zwecke dem verwandten Alkohol oder der Säure den Vorzug geben muss — von Werth über Mittel zu verfügen die ohne erhebliche Mühe zu beträchtlicheren Mengen des Hydrocarburs gelangen lassen. Für die höheren

¹⁾ Diese Berichte XII, 1664, 1668; ferner X, 2034; XI, 1412, 1414, 2218; XIII, 1413.

Homologen des Methans, die sogenannten Paraffine, blieb diese Forderung, obwohl man ein massenhaftes Auftreten solcher Körper in gewissen Mineralöl- und Paraffinsorten seit lange annimmt, oberhalb des achten Gliedes der Reihe bis jetzt ein thatsächlich offenes, freilich auch im Hinblick auf die zu erwartenden Schwierigkeiten nur selten in Angriff genommenes Problem. Dessen sichere Lösung schien nach den Anfangs erwähnten Untersuchungen nicht nur dringend geboten, sondern wurde auch ganz wesentlich durch dieselben vorbereitet. Wenn sich daher an einen weiterhin erstatteten Bericht über die aus den Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ leicht erhältlichen Aldehyde $C_nH_{2n}O$ mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen die Absicht anknüpfte, aus diesen selbst in solcher Höhe noch sehr reaktionsfähigen Substanzen die correspondirenden Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ zu gewinnen, so war damit namentlich auch die successive, vollständige Reduktion der höheren Glieder der Ameisensäurereihe durch diese Aldehyde und deren Alkohole hindurch bis zu den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} in Aussicht genommen. Es hat sich inzwischen, wie sogleich angegeben werden soll, in erfreulicher Weise gezeigt, dass es eines derartigen Weges nicht einmal bedarf, um zu dem erwünschten Ziele zu gelangen.

Bei einer früher beschriebenen Darstellung der Undecylsäure vermittelst Reduktion der Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ wurde die Ausbeute nach den gerade vorliegenden Resultaten auf ca. 70 pCt. angegeben. Länger fortgesetztes Erhitzen mit Jodwasserstofflösung und Phosphor auf $220-240^\circ$ vergrößert dieselbe keineswegs, wie spätere Versuche, veranlasst durch ein anfänglich bei Seite gestelltes sehr flüchtiges Nebenprodukt, ergaben. Es trat vielmehr ziemlich rasch ein Punkt ein, wo die gesammte, anfangs so reichlich gebildete Fettsäure wieder verschwunden war, und das Ergebniss bestand nun in einer mit Wasserdämpfen, übrigens auch für sich leicht übergelenden Flüssigkeit, neben einer anderen kaum flüchtigen, anscheinend mitunter complexen Substanz: also aus zwei Produkten, deren jedes für sich ziemlich genau der Hälfte der verarbeiteten Undecylensäure entsprechen mochte. Der Siedepunkt des specifisch leichten Liquidums, welches in erster Linie die Aufmerksamkeit fesselte, stellte sich alsbald auf $193-195^\circ$ (unter gewöhnlichem Druck) ein, und schon die oberflächliche Untersuchung der Substanz ergab das Vorliegen eines Kohlenwasserstoffes, wie man solches in der Fettreihe bei Anwendung von Jodwasserstofflösung für sich allein, wegen der secundären Einwirkung des in hoher Temperatur freiwerdenden Jods stets nur mit sehr unbefriedigendem Ergebnisse beobachtet hat:

Die oben erörterte Sachlage führte dazu, alsbald dieses Resultat an den ja vollzählig disponibeln höheren Homologen der Ameisensäure zu verwerthen, wo von vornherein ein womöglich noch glatterer Verlauf der Reaktion als bei einer ungesättigten Substanz, wie es die

Undecylensäure ist, und somit ein direkt sehr reines Produkt zu erwarten stand. In der That blieb der Erfolg, sobald empirisch die vortheilhafteste Erhitzungsweise ausgemittelt worden war, bei der Reduktion der Säuren von der Nonylsäure bis zur Stearinsäure hinauf durchweg derselbe, indem stets der mit dem Ausgangsmaterial gleich viel Kohlenstoffatome enthaltende Kohlenwasserstoff in grosser Reinheit resultirte. Bei dieser Sachlage, und besonders weil sich bald in den früher von mir beschriebenen Ketonen (und Aldehyden) noch dankbarere Reduktionsmaterialien als die Fettsäuren boten, erschien es statthaft, zuvörderst vom Studium des genannten Reagens selbst, welches ich übrigens schon bei der Darstellung der Undecylsäure als ein ziemlich complicirtes erkannt hatte (wenn dort die geschlossenen Röhren nach kurzer Erhitzungsdauer wieder aus dem Luftbad entfernt wurden, bemerkte man stets Jodphosphor und Jodphosphonium) sowie von einer Zergliederung der Reaktion in ihre verschiedenen Phasen abzusehen. Mittlerweile wurde auch von anderer Seite wiederum auf die eigenthümliche Wechselwirkung zwischen Phosphor und Jodwasserstofflösung hingewiesen (diese Berichte XIII, 2410). Wie der gewöhnliche Phosphor verhält sich bei ca. 200^o auch der rothe.

Da während der Arbeit immer wieder die gleichen Bedingungen und Vorsichtsmassregeln beobachtet wurden, ist es das einfachste, die kurze Angabe derselben einer Aufzählung der Resultate voranzustellen. Man beschickt die starkwandige Einschmelzröhre aus strengflüssigem Glase mit (2—4 g) der zu reducirenden Fettsäure, 3—4 Gewichtstheilen Jodwasserstofflösung von 1.7 specifischem Gewicht, sowie 0.3 bis 0.4 Gewichtstheilen rothem Phosphor und erhitzt nach dem Zu schmelzen zunächst 3—5 Stunden auf 210—240^o, jedoch nicht so hoch oder so lange, dass, wenigstens bei den vorgenannten für Beendigung des Processes ungenügenden Verhältnissen, merkliche Jodmengen frei werden und zersetzend wirken können. Dieses Erhitzen wiederholt man, ohne obige Zeitdauer und Temperaturhöhe wesentlich zu überschreiten, noch zwei- bis dreimal, wobei man zwischenein jedes Mal behutsam öffnet, um den Phosphor zu erneuern und (hiermit etwa vor der dritten Erhitzung beginnend) auch eine geringe, ungefähr gleiche Quantität Wasser zur nachherigen Zersetzung der Phosphorverbindungen (unter Regeneration von Jodwasserstoff) aus einer Bürette zu fliessen zu lassen.

Wenn man von der Nonylsäure aufwärts steigend die Fettsäuren in dieser Weise verarbeitet hat, sieht man nach hinlänglicher Erhitzung häufig drei verschiedenfarbige, scharf von einander abgegrenzte Schichten: zu unterst die concentrirte Lösung des mehr oder weniger zersetzten Reduktionsgemisches, darüber eine dunkle, übrigens schon mit Wasser sich entfärbende Schicht und obenauf das völlig farblose Hydrocarbür, welches sich nach Wasserzusatz von der mittleren, specifisch schwereren

Neubildung scharf trennt und durch ein langes, heberförmiges Capillarrohr oder eine geeignete Pipette direkt abgehoben werden kann. Die beiden soeben angedeuteten, sich indessen nicht immer freiwillig von einander scheidenden Produkte treten stets, wenn eine höhere, freie Fettsäure in der geschilderten Weise behandelt wird, so regelmässig und mit so constantem Gewichtsverhältniss auf, dass man vorbehaltlich eingehenderen Studiums nicht umhin kann, anzunehmen: es beruhe die Bildung von nur so viel Kohlenwasserstoff, als gerade der Hälfte des Ausgangsmaterials entspricht, auf einem eigenthümlichen Mechanismus der Reaction. Sei es nun, dass das flüssige Hydrocarbür sich von seinem Nebenprodukte getrennt hat und direkt abgehoben werden konnte oder nicht: man beseitigt zunächst die anorganischen Beimengungen durch Waschen mit Wasser. Weiter nach oben in der homologen Reihe, wo stets feste, krystallinische Gemenge entstehen, erhitzt man mit Wasser bis zum Schmelzen der schliesslich aufschwimmenden Kohlestoffverbindungen. Behufs bequemen Abpipettirens lässt man die Flüssigkeiten durch Wasserzusatz immer bis in den engen Hals der Gefässe steigen, während man da, wo feste Produkte sich bilden, die weitere Manipulation durch Aufnehmen derselben in Aether erleichtern kann. Aus dem vorgereinigten Reaktionsprodukt destillirt man das Hydrocarbür mit Wasserdämpfen über, oder man rektificirt es für sich unter Anwendung genügend verminderten Druckes und aus einem passenden Bade, wodurch man der Bildung selbst von Spuren secundärer Produkte auf alle Fälle noch am sichersten ausweicht. Der so erhaltene, in der Regel auch schon ohne Weiteres reine Kohlenwasserstoff wird noch einer Behandlung mit erwärmter concentrirter Kalilauge und zuletzt einer, ausnahmsweise zwei oder drei langsam geleiteten Rektifikationen (im luftverdünnten Raume) unterworfen, womit die Darstellung abschliesst. Die festen Kohlenwasserstoffe der zu beschreibenden Folge wurden meistens noch aus Alkohol, Aetheralkohol oder Aether umkrystallisirt, dadurch aber Schmelzpunkt und andere Eigenschaften kaum mehr alterirt, was für die Zuverlässigkeit der entsprechenden Beobachtungen mit den flüssigen, lediglich durch Rektifikation gereinigten Gliedern der Reihe von Bedeutung ist.

Neben den freien Fettsäuren und mit womöglich noch günstigerem Ergebnisse wurden gleich beim Beginn der Untersuchung die durch trockene Destillation ihrer Barytsalze mit Acetat entstehenden Ketone $C_nH_{2n}O$ in den Kreis der Versuche gezogen. Eliminirt man — und dies scheint unerlässlich zu sein — aus solchen Körpern zuvörderst den Sauerstoff durch überschüssiges PCl_3 unter allmählichem Erwärmen im Oelbade bis auf schliesslich $190-200^\circ$, unterbricht das Erhitzen, nachdem der nicht verbrauchte Chlorphosphor theilweise überdestillirt ist und gerade bevor die Masse durch Zersetzung sich schwärzt, wäscht mit Wasser u. s. f. — dann ist die Reduktion der

solchermassen gebildeten gechlorten Kohlenwasserstoffe, deren intermediäre Reinigung und Isolirung völlig zwecklos erscheint, durch die eben so durchgreifend als glatt wirkende Jodwasserstoffphosphormischung eine sehr leichte und mit quantitativem Erfolg ausführbare Operation. Die Reduktion erfordert hier eine geringere Wasserstoffzufuhr als im vorerwähnten Falle, und deshalb können schon grössere Substanzmengen auf einmal verarbeitet werden. Das ausschliessliche Produkt ist reiner Kohlenwasserstoff und zur Beseitigung seltener öligler Verunreinigungen genügt eine Krystallisation aus Aetherweingeist. Man versäumt indessen auch hier nie, den Kohlenwasserstoff mit concentrirter Kalilauge zu erwärmen und rektificirte dann noch einmal unter vermindertem Druck.

Dergestalt konnte nun, unter stetiger Ausnutzung der bei der Arbeit wachsenden Erfahrungen, in verhältnissmässig kurzer Frist eine homologe Reihe nachweislich normaler Kohlenwasserstoffe gewonnen werden, die in ihrem unteren Theile von C_9H_{20} bis zu $C_{24}H_{50}$ ganz vollständig ist: nach oben, bis zum fünfunddreissigsten Gliede, greife ich für diese Mittheilung einige Repräsentanten heraus, die laut Beschreibung sehr leicht rein zu erhalten sind und aus deren Eigenschaften sich durch einfache Interpolation mit voller Sicherheit diejenigen der noch fehlenden Zwischenstufen der Paraffinreihe ableiten lassen.

Während es bekanntlich für die acht ersten normalen Glieder der Sumpfgasreihe nicht an theoretisch und praktisch mehr oder weniger verwertbaren Bildungsweisen und Vorkommnissen fehlt, sind unsere Kenntnisse über die höheren Glieder dieser Reihe selbst in den vereinzelten Fällen, wo immerhin dankenswerthe Angaben vorliegen, ganz fragmentarischer Natur und ungeeignet, weiteren Untersuchungen als Grundlage zu dienen. Die vorliegende Arbeit beginnt demgemäss mit der Darstellung und kurzen Charakterisirung des normalen Nonans. Zu dessen Bereitung wurde Normalnonylsäure verwendet. Als zugänglichste und ergiebigste Quelle dieser letzteren darf man wohl die Kalischmelze der Undecylensäure, (diese Berichte X, 2035 und XI, 1413) betrachten, eine Operation, die deshalb hier etwas genauer beschrieben werden soll. Man giebt auf 1 Gewichtstheil Undecylensäure 3—4 Theile Kalihydrat mit wenig Wasser in einen eisernen Kessel und erhitzt das sich lösende Gemenge unter stetigem Umrühren. Sobald kein Wasserdampf mehr entweicht, kommt die bei höherer Temperatur schmelzende Masse in gleichmässigen Fluss und entwickelt 2—3 Stunden beträchtliche Mengen Wasserstoff. Man löst zuletzt die erkaltende Schmelze in Wasser, filtrirt, zersetzt durch Erwärmen mit Salzsäure und wäscht das abgeschiedene Oel mit Wasser. Die Rektifikation der Rohsäure im luftverdünnten Raume liefert rasch, beson-

ders bei Beseitigung der ersten feuchten und tiefer schmelzenden Antheile und deren nochmaliger Fraktionirung für sich, sowie schliesslichem Auspressen bei tiefer Temperatur ein ganz reines Präparat. Unter einem Druck von 100 mm liegt der Siedepunkt der bei 12.5^o schmelzenden Normalnonylsäure bei 186^o, unter einem solchen von 760 mm bei 253—254^o (corrigirt), doch ist diese Temperatur bereits der Reinheit des Präparates nachtheilig. Verglichen mit Wasser von 4^o war das Gewicht der Flüssigkeit (einer grösseren Darstellung entnommen) $d_{12.5} = 0.9109$; $d_{17.5} = 0.9068$; $d_{99.3} = 0.8433$. — Bei Anwendung des oben einlässlich beschriebenen Reduktionsverfahrens auf die Nonylsäure erhält man unter Voraussetzung sorgfältiger Arbeit aus 24 g Säure reichlich 9 g Kohlenwasserstoff, eine Quantität, welche in der That einer theoretischen Ausbeute von 50 pCt. gleichkommt. Das zweite Produkt beeinträchtigt in Folge seiner Schwerflüchtigkeit wie seiner salzbildenden Eigenschaften die Reindarstellung des normalen Nonans, C_9H_{20} , nicht im Allgeringsten und wurde daher, nach Feststellung seiner Unschädlichkeit in diesem Sinne, hier und in den weiteren Fällen der Reduktion höherer Fettsäuren vorläufig einfach bei Seite gestellt. Die Analyse des gereinigten Kohlenwasserstoffes führt zur procentischen Zusammensetzung eines Gliedes der Sumpfgasreihe, mit 84.41 pCt. Kohlenstoff und 15.81 pCt. Wasserstoff gegenüber den sich für die Formel C_9H_{20} berechnenden 84.375 pCt. Kohlenstoff und 15.625 pCt. Wasserstoff (H = 1, C = 12). Kühlt man dies Nonan, im Capillarröhrchen eingeschmolzen, durch schweflige Säure ab, die man anfänglich unter 10 mm rasch verdunsten lässt, so erstarrt es sofort grosskrystallinisch und schmilzt dann wieder bei — 51^o C. Auf Vorsichtsmassregeln, die zur Feststellung so tiefer Schmelzpunkte sehr geeignet sind und auch in einigen der weiteren Fälle benutzt werden, komme ich sogleich zurück. Schon bei gewöhnlicher Temperatur ist die Flüchtigkeit des Hydrocarbürs, das einen fast indifferenten, öligen Geschmack und einen milden, süsslichen, für die Reinheit sehr charakteristischen Geruch besitzt, ziemlich beträchtlich, und mit Wasserdämpfen sehr bedeutend. Unter einem Druck von 11 mm liegt der Siedepunkt des Nonans bei 39.5^o C., unter 15 mm bei 44.5^o, unter 30 mm bei 59^o, unter 50 mm bei 70^o, unter 100 mm bei 86^o, unter 760 mm bei 149.5^o. In einem Pyknometer, welches bei 0^o bis zur Marke 3.2172 ccm, bei 100^o ebenso 3.2240 ccm fasste, ergab sich das specifische Gewicht, bezogen auf Wasser von 4^o, bei verschiedenen Temperaturen wie folgt: $d_0 = 0.7330$; $d_{13.5} = 0.7228$; $d_{15} = 0.7217$; $d_{20} = 0.7177$; $d_{99.1} = 0.6541$.

Siedepunkte unter Minderdrucken — besonders derjenige unter einem Druck von 100 mm Quecksilber, in dessen Höhe, wie schon einmal gelegentlich erwähnt wurde, geringfügige Schwankungen weit weniger auf den Stand des Thermometers influiren, als bei sehr kleinen

Pressionen und unter welchem ausserdem das im letzteren Falle bereits ganz besondere Vorsicht zu seiner Vermeidung erfordernde Stossen siedender Flüssigkeiten kaum jemals auftritt, der aber zur vollständigen Schonung vieler Körper bereits tief genug liegt — finden sich im Verlauf dieser wie der bereits veröffentlichten Arbeiten häufig wiedererwähnt und sind für verschiedene Zwecke von Interesse. Ich bemerke deshalb, dass ich mich schon seit längerer Zeit einer ebenso einfachen als brauchbaren Vorrichtung bediene, um solche geringen Pressionen stets wieder bis auf mindestens 0.1 — 0.5 mm genau im Apparat herstellen zu können. Zu dem Behuf schaltet man an passender Stelle zwischen Recipienten, Destillationsapparat u. s. w. und die Luftpumpe eine starkwandige Flasche ein, welche bei genügender Grösse zugleich den Gang etwa einmal ausnahmsweise unregelmässig arbeitender Luftpumpen nahezu vollkommen regulirt, die also, wenn man will, als »Vacuumreservoir« fungirt. Communicirt nun dieser Raum mit der Atmosphäre (resp. einem Wasserstoff- oder Kohlen säuregasometer) vermittelt einer Röhre, in der sich zwei gut eingeschlossene Hähne befinden und die ausserdem noch in eine feine Oeffnung endigen kann, so vermag man mit sehr geringer Uebung durch combinirte Stellung dieser beiden Hähne den Stand des Manometers auf jeden beliebigen Punkt zu fixiren. Die Manipulationen werden noch erleichtert, wenn man schon die Luftpumpe z. B. durch Aenderung des Wasserabflusses annähernd so arbeiten lassen kann, dass sie nur wenige Centimeter (resp. Millimeter bei sehr geringen Drucken) mehr als gerade gewünscht wird, evacuirt. Um eine solche genaue Druckeinstellung auszuführen, öffnet man, nachdem zunächst mehr als genügend ausgepumpt worden ist, den einen der beiden Hähne vollständig und hierauf den andern so weit, dass ein langsamer Gasstrom eintritt, wodurch das Quecksilber des Manometers stetig fällt und unter den gewollten Stand zu sinken droht. Ehe dies jedoch geschieht, verringert man durch partielles Schliessen des ganz geöffneten Hahns den Gasstrom wiederum so viel als nöthig ist, um das Sinken der Quecksilbersäule immer langsamer werden zu lassen, und schliesslich genau beim gewünschten Punkte zu sistiren. Hierbei bildet sich zwischen den beiden Hähnen ein Raum von intermediärer Gasverdünnung, so dass also der eine Hahn nur als approximativer, der andere als ergänzender feiner Regulator wirkt. — Noch bequemer fast und das allereinfachste ist es, ein starkwandiges Kautschukrohr vermittelt eines oder zweier Quetschlähne (mit Schraube) zu sperren: durch Einstellung der Quetschlähne ist man, wie oben, leicht und sicher im Stande, Luft- oder Gasströme von beliebiger Stärke in den evacuirtten Apparat zur Regulirung des Druckes eintreten zu lassen. — Genauere Ablesungen wiesen bei derartigen Arrangements selbst nach mehreren Stunden keine merkliche Aenderung des Mano-

meterstandes nach, solange keine beträchtlichen Schwankungen im äusseren Druck, der Leistungsfähigkeit der Pumpe oder der Tension der überdestillirenden Dämpfe stattfanden: in solchen Fällen kann man jedoch leicht durch geringe Aenderung der Hahnstellung corrigiren. Wie Versuche mit ganz heterogenen, namentlich hochsiedenden Substanzen zeigten, kann man so un schwer die den verschiedensten Pressionen unterhalb des Atmosphärendrucks entsprechenden Siedetemperaturen ablesen. Wenn man in einem geeigneten Siedeapparat unter Rückfluss arbeitet, bedarf es nur kleiner Substanzmengen um eine beliebige Beobachtungsreihe zu erhalten, wobei man zweckmässig jedesmal mit den geringsten Drucken beginnt und die Regulirhähne successive weiter öffnet. Unter diesen Umständen hat eine Siedepunktbestimmung bei beliebigem, aber genau angegebenem Druck für die Identification u. s. w. zweier Körper denselben Werth, wie eine unter 760 mm ausgeführte, für welche es übrigens gewöhnlich ebenfalls einer oder der anderen der hierfür vorgeschlagenen Correktionseinrichtungen bedarf.

Noch muss ich hier einer der Anwendungen, welche man der vorstehend zwar nur in ihrer einfachsten, aber doch schon recht verwerthbaren Form beschriebenen Methode der stetigen Druckregulirung geben kann, kurz erwähnen. Es wird dadurch möglich, tiefliegende Schmelzpunkte bis zunächst -60° und voraussichtlich auch noch bei weit tieferen Temperaturen bequem festzustellen. Man setzt in die eine Durchbohrung des Stopfens eines starkwandigen, 3—6 cm weiten, 15—30 cm hohen Cylinders, dessen Boden in einer kugelförmigen Erweiterung besteht, ein Weingeistthermometer mit ans Gefäss geheftetem zugeschmolzenem Capillarröhrchen, welches die auf ihren tiefen Schmelzpunkt zu prüfende Substanz birgt, und in eine zweite Durchbohrung ein weites gebogenes Glasrohr. Dieses communicirt zunächst mit dem oben beschriebenen Druckregulator und letzterer mit einer Pumpe. Beim Gebrauch giebt man in den Cylinder einige Cubikcentimeter flüssige, schweflige Säure, in welche dann die Thermometerkugel eintaucht, und evacuirt nun mit der gut schöpfenden Luftpumpe, deren Wirkung man durch langsames Schliessen der Regulirhähne allmählich steigert, um die immer weniger verdampfende schweflige Säure sich ohne anfängliches Ueberschleudern stark abkühlen zu lassen. Darauf sinkt selbst im warmen Zimmer das Thermometer rasch auf -40 bis -50° und darunter. Eventuell erstarrt die Flüssigkeit im Capillarröhrchen sofort krystallinisch. Um die Bildung eines in feuchter Luft bald durch Beschlag der Cylinderkugel sich bildenden äusseren Eispanzers zu vermeiden und die Substanz im Röhrchen ungehindert beobachten zu können, befestigt man den Cylinder mit Hülfe eines grossen durchbohrten Stopfens in einen entsprechend weiteren Stehcylinder, so dass er in diesem frei schwebt und giebt in den ab-

geschlossenen Zwischenraum einige Tropfen Alkohol. — Hört man mit Auspumpen nach dem Erstarren der Substanz sogleich vollständig auf, dann steigt die Temperatur der schwefligen Säure viel zu rasch, als dass beim schlechten Wärmeleitungsvermögen organischer Substanzen an eine nur annähernd genaue Beobachtung ihres Verflüssigungspunktes zu denken wäre. Man kann dagegen sehr bequem eine genaue Schmelzpunktsbeobachtung ausführen, wenn man durch nur allmähliches Oeffnen der Regulirhähne den Druck im Apparat und somit auch Siedepunkt und Temperatur der schwefligen Säure nach und nach steigen lässt. Ohne besondere Vorsicht vermag man dergestalt durch passende Hahnstellung nicht nur die Temperatur minutenlang in der gleichen Tiefe, z. B. genau bei -50° oder -25° , zu halten, sondern auch während desselben Versuchs durch beliebiges oft wiederholtes Fallen- und Steigenlassen der Verdampfungstemperatur des Abkühlungsmittels mehrere Controllen der ersten Ablesung, ebenso auch einige Schmelzpunktsbestimmungen nebeneinander auszuführen. Die Ablesung des Thermometers wird fast noch sicherer, wenn man dasselbe nicht unmittelbar in die schweflige Säure eintauchen lässt, sondern zunächst in eine nur theilweise mit Alkohol gefüllte Glasröhre einsetzt. Noch grössere Temperaturintervalle hat man zur Verfügung, wenn man die schweflige Säure durch andere Abkühlungsmittel ersetzt.

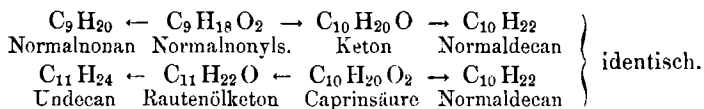
Ein Homologes des Methans mit zehn Kohlenstoffatomen wurde in einem ersten Falle aus Normalnonylsäure dargestellt. Die trockene Destillation eines gut zusammengeriebenen Gemenges von nonylsaurer und essigsaurer Baryt führt, und zwar besonders glatt im luftverdünnten Raume, zu einem bei ca. 3.5° schmelzenden, unter einem Druck von 100 mm bei 142° , unter normalem Barometerstand bei 211° siedenden Keton, $C_{10}H_{20}O$. Die Verbrennung dieses Ketons ergab 76.6 pCt. Kohlenstoff und 13.09 pCt. Wasserstoff, während der obigen Formel 76.9 pCt. Kohlenstoff und 12.8 pCt. Wasserstoff entsprechen. Das specifische Gewicht der völlig farblosen, apfelsinenähnlich riechenden Flüssigkeit war $d_{3.5} = 0.8379$; $d_{20} = 0.8247$. Lässt man auf dies Aceton zuerst Phosphorpentachlorid, unter schliesslichem Erwärmen des Oelbades bis zur bei etwa 200° eben beginnenden Bräunung der Substanz einwirken und reducirt dann das mit Wasser gewaschene Produkt durch Einschliessen und Erhitzen mit Jodwasserstoffphosphormischung, so erhält man sogleich völlig reines, normales Decan, $C_{10}H_{22}$. Gefunden 84.46 pCt. Kohlenstoff und 15.54 pCt. Wasserstoff; die Formel verlangt 84.51 pCt. Kohlenstoff und 15.49 pCt. Wasserstoff. Unmittelbar unterhalb des Schmelzpunktes $-32^{\circ}C$. (am Quecksilberthermometer; ein Weingeistthermometer zeigte -30°) erstarrt es krystallinisch und siedet unter 100 mm Bar. bei 107° , unter 760 mm bei 173° . Das specifische Gewicht dieses Decans war 0.7456 bei 0° .

Etwas weniger leicht, obwohl mit derselben Sicherheit wie das Keton lässt sich auch die Caprinsäure in den zugehörigen Kohlenwasserstoff überführen. Als ein aus Fuselöl herstammendes käufliches Präparat vermittelt Rektification — unter 100 mm siedet die Caprinsäure bei 200°; unter 760 mm bei 268 — 269° nicht ohne merkliche Alteration — Auspressen und Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist bei tiefer Temperatur gereinigt wurde, stieg die Schmelztemperatur alsbald auf 31.3—31.4°. Demnach sind die bisherigen zwischen 27 und 30° schwankenden Schmelzpunktangaben für diese Säure sämmtlich etwas zu tief gegriffen. Das bei der Reduktion der Caprinsäure oder Decylsäure entstehende Decan (die Verbrennung ergab 84.51 pCt. Kohlenstoff und 15.68 pCt. Wasserstoff; für $C_{10}H_{22}$ berechnet 84.51 pCt. Kohlenstoff und 15.49 pCt. Wasserstoff) ist identisch mit dem normalen aus dem Keton, $C_{10}H_{20}O$. Wie dieses in ein Capillarrohr eingeschlossen und an dieselbe Thermometerkugel befestigt, schmolz es ebenfalls fast genau bei -32° , während der Siedepunkt unter 100 mm bei 107°, unter 760 mm bei 173° lag. Unter 11 mm siedete es bei 57°, unter 15 mm bei 63°, unter 30 mm bei 78.5° und unter 50 mm bei 90°. Auch durch das specifische Gewicht wird diese Identität erhärtet: $d_0 = 0.7452$; $d_{15} = 0.7342$; $d_{20} = 0.7304$; $d_{99.3} = 0.6690$. Im Uebrigen ist das Decan dem Nonan sehr ähnlich.

Nach Vergleichung der obigen Angaben mit denen anderer Chemiker scheint es, dass man den normalen Nonyl-, vielleicht auch den Decylwasserstoff schon in Händen hatte, obwohl nur auf Grund unsicherer oder zeitraubender Verfahren. Thorpe und Young gelang die fast vollständige Isolirung eines Nonans aus seiner Mischung mit zahlreichen anderen Hydrocarburen, wie solche durch starke Erhitzung eines Kohlenschieferparaffins von unbekannter Zusammensetzung erzeugt worden war (diese Berichte V, 556; Ann. Chem. Pharm. 165, 1). Angegebener Siedepunkt 147 — 148°; $d_{13.5} = 0.7279$ (bezogen auf Wasser von 13.5°; für das obige, bei 149.5° siedende Präparat aus Nonylsäure wurde entsprechend 0.7233 beobachtet). Ein von denselben daneben beschriebenes Decylhydrür siedet dagegen schon bei 166—168°; $d_{13.5} = 0.7394$ (entsprechend für Normaldecan beobachtet 0.7357, dagegen der Siedepunkt 173°); dort lag also jedenfalls kein reines Normaldecan vor. Ich bemerke dazu schon jetzt, dass die Annahme einer constanten Siedepunktsdifferenz von 19° für die normalen Glieder der Sumpfgasreihe — eine Annahme (siehe namentlich diese Berichte IV, 395), welche sowohl die genannten, wie auch andere Chemiker bei ihren Arbeiten berücksichtigten, in Wirklichkeit nicht zutrifft (s. weiter unten bei Dodecan u. s. w.). — Jacobsen (Ann. Chem. Pharm. 184, 201) erhielt ein Decan aus Theercumol mit dem genügend übereinstimmenden Siedepunkt 170 — 171°, aber dem sehr bedeutend höheren specifischen Gewichte $d_{15} = 0.7562$.

Ein geeignetes Material zur Darstellung reinen Undecans, $C_{11}H_{24}$, über welches bisher eine irgendwie brauchbare Angabe fehlte, ist das Keton, $C_{11}H_{22}O$, des Rautenöls, welches man bekanntlich aus dem Rohmaterial durch wiederholtes Fraktioniren und scharfes Auspressen bei genügender Kälte rein erhalten kann. Durch successive Anwendung des lebhaft einwirkenden Phosphorpentachlorids und der Jodwasserstoffphosphormischung wird dieses Keton leicht und glatt reducirt. Zur Reinigung des mit Wasser und Kalilauge gewaschenen Produktes ist eine Rektifikation kaum mehr erforderlich, da schon bei der ersten Destillation das Thermometer stationär bleibt. Der Schmelzpunkt des Undecans liegt bei $-26.5^{\circ}C$. Unter 11 mm liegt der Siedepunkt bei 74° , unter 15 mm bei 81° , unter 30 mm bei 96.5° , unter 50 mm bei 108.5° , unter 100 mm bei 127° , unter 760 mm bei 194.5° . Die Reinheit des Präparats wurde durch eine Verbrennung controlirt; gefunden wurden 84.58 pCt. Kohlenstoff und 15.52 pCt. Wasserstoff, berechnet für $C_{11}H_{24}$ 84.615 pCt. Kohlenstoff und 15.385 pCt. Wasserstoff. Das specifische Gewicht wurde auch hier bei mehreren Temperaturen bestimmt: $d_0 = 0.7557$; $d_{15} = 0.7448$; $d_{20} = 0.7411$; $d_{99} = 0.6816$.

Trotz der anscheinend unregelmässigen Schmelzpunktsdifferenzen (Normalnonan Schmp. -51° , Normaldecan -32° , Undecan -26.5°) ist das Undecan ebenso wie die vorhergehenden Kohlenwasserstoffe ein normaler, wie aus einer Zusammenstellung (s. weiter unten) seiner physikalischen Eigenschaften mit denjenigen der übrigen Homologen aufs Evidenteste hervorgeht. Uebrigens kann man dasselbe Resultat mit grosser Wahrscheinlichkeit schon aus seinen genetischen Beziehungen ableiten, wenn man dieselben tabellarisch ordnet:



In der That ist, wie dieses Schema wahrscheinlich macht, die gewöhnliche Caprin- oder besser Decylsäure, ebenso wie Capryl- oder Octylsäure und Capron- oder Hexylsäure als normal zu betrachten. Ich komme unten darauf eingehender zurück. — Aus dem weiteren Verlauf der Untersuchung wird sich überhaupt ergeben, dass alle in dieser Mittheilung beschriebenen Kohlenwasserstoffe vergleichbare physikalische Eigenschaften und die nämlichen genetischen Beziehungen besitzen, was die herrschenden Ansichten durch die übereinstimmende Formel $CH_3 \cdot (CH_2)_n \cdot CH_3$ ausdrücken [wo $n = -1, 0, 1, 2, \dots$]. Um jedoch bei der Ausdehnung des experimentellen Materials die Uebersicht nicht zu erschweren, gehe ich auf die Systematik dieser Hydrocarbure erst ein, nachdem ich deren Darstellung und wesentliche Merk-

male, mit der empirischen Formel bis zum Nonadecan, $C_{19}H_{40}$, aufsteigend, im Einzelnen kurz beschrieben haben werde.

Eine weitere zu den höheren Homologen theoretisch hinüberleitende Bildungsweise des normalen Undecans ist diejenige aus Undecylsäure, welche letztere nach meinen früheren Angaben durch Oxydation des Ketons, $C_{13}H_{26}O$ (aus Baryumlaurinat und Acetat), mittelst Chromsäuremischung erhalten wurde. Der durch die Reduktion dieser Undecylsäure gebildete Undecylwasserstoff ist, wie seine sorgfältige Untersuchung bewies, mit demjenigen aus Rautenölketon identisch: er hatte mit diesem genau denselben Schmelzpunkt -26.5° , bei 0° dasselbe spezifische Gewicht 0.7560 und siedete unter 760 mm ebenfalls bei 194.5° (corr.). Die Analyse des durch seine constanten Eigenschaften als rein erkannten Präparats gab 84.42 pCt. Kohlenstoff und 15.53 pCt. Wasserstoff, gegenüber 84.615 pCt. Kohlenstoff und 15.385 pCt. Wasserstoff für die Formel $C_{11}H_{24}$.

Das nächstfolgende Glied der Sumpfgasreihe ist das Dodecan, $C_{12}H_{26}$. Eine für die Systematik interessante, obwohl, wie sich bei einer anderen Gelegenheit ergeben wird, durchaus nicht die bequemste Darstellungsweise des normalen Kohlenwasserstoffs beruht auf der direkten Reducirbarkeit der Laurinsäure. Daraus resultirt ein unter 11 mm bei 90.5° , unter 15 mm bei 98° , unter 30 mm bei 113.8° , unter 53 mm bei 126° , unter 100 mm bei 145.5° und unter Atmosphärendruck bei 214.5° siedender Kohlenwasserstoff. Dieser Siedepunkt verbessert die bisherigen, ziemlich schwankenden, aber übereinstimmend viel zu tiefen Angaben, auf deren scheinbar beste ($201 - 202^{\circ}$), noch neuerdings unzutreffende Spekulationen über die Siedepunktsdifferenzen der höheren, normalen Paraffine basirt wurden. Das Dodecan erstarrt in einer Eis- und Kochsalzmischung sofort und schmilzt gleich seinen Homologen unter beträchtlicher Volumvergrößerung beim Steigen der Temperatur auf ca. -12° (wie alle benachbarten Kältegrade bequem zu beobachten in erkaltetem Alkohol, den man in einer Kochflasche unter starkem Umschütteln nur theilweise und immer weniger in eine schmelzende Kältemischung eintauchen lässt). Die Verbrennung der Substanz gab 84.71 pCt. Kohlenstoff und 15.28 pCt. Wasserstoff, während die Berechnung für die Formel $C_{12}H_{26}$ 84.706 pCt. Kohlenstoff und 15.294 pCt. Wasserstoff verlangt. Das Gewicht wurde wiederum mit Wasser von 4° verglichen und war: $d_0 = 0.7655$; $d_{15} = 0.7548$; $d_{20} = 0.7511$; $d_{99.1} = 0.6930$.

Während die Zusammensetzungsdifferenz für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zwischen den Anfangsgliedern der Sumpfgasreihe, dem Methan und Aethan, sich auf nicht weniger als ± 5.0 pCt. beläuft, beträgt sie zwischen Nonan und Decan nur noch ± 0.132 pCt., zwischen Undecan und Dodecan ± 0.091 pCt. Beim weiteren Vorrücken nach oben wird dieser Unterschied fortwährend kleiner und

sinkt für die letzten Homologen, welche hier in Betracht kommen werden, nämlich $C_{34}H_{70}$ (mit 85.356 pCt. Kohlenstoff, Rest Wasserstoff) und $C_{35}H_{72}$ (mit 85.366 pCt. Kohlenstoff) sogar auf ± 0.01 pCt. herab. So sind also die höheren Paraffine in ihrer Zusammensetzung, die sich wenigleich zuletzt immer langsamer derjenigen der Olefine $C_n H_{2n}$ mit 85.714 pCt. Kohlenstoff und 14.286 pCt. Wasserstoff nähert, von einander nur um ein Geringes mehr unterschieden, als wirklich polymere Substanzen. Immerhin vermag, wie man aus vorstehenden Zahlen sieht, bis weit hinauf die Analyse noch ganz sicher die Zugehörigkeit zur Sumpfgasreihe festzustellen, und ist wegen der scharfen Ergebnisse, die man mit Kohlenwasserstoffen gewöhnlich hat, überhaupt bei jedem einzelnen Präparat für die Erkenntniss von dessen Reinheit entscheidend. Auf der andern Seite ist es dagegen nicht möglich, die Elementarbestimmung als Anhaltspunkt für das Molekulargewicht zu verwerthen. Ueber diese Frage lässt jedoch die Bildungsweise — glatte Reduktion eines genau bekannten Ausgangsmaterials zu einem scharf individualisirten Körper — in keinem einzigen Falle den leisesten Zweifel. Die so gezogenen Schlüsse werden des Weiteren noch bestätigt durch die äusserst regelmässige Abänderung der physikalischen Eigenschaften, vor Allem aber durch ein Gesetz, welches gerade der ähnlichen Zusammensetzung aller dieser Körper sein klares Hervortreten verdankt.

Für das normale Tridecan, $C_{13}H_{28}$, sind an dieser Stelle wiederum zwei theoretisch interessante Bildungsweisen mitzuthellen. In erster Linie die für Darstellung eines sehr reinen Präparates empfehlenswerthe Reduktion des Ketons, $C_{13}H_{26}O$, vom Schmelzpunkt 28° (aus einem Gemenge von Baryumlaurinat und Acetat erhalten). Nach der oben angegebenen Verarbeitung des rohen Kohlenwasserstoffs geht gleich bei der ersten Rektification Alles bis auf wenige Tropfen unter 100 mm bei 162.5° über, während man den Kochpunkt dieses Körpers unter 11 mm bei 106.5° , unter 15 mm bei 114° , unter 30 mm bei 130° , unter 50 mm bei 142.5° und unter 760 mm bei 234° beobachtet. Man hat es hier bereits mit einem nur unter gewöhnlichen Verhältnissen flüssigen Hydrocarbür zu thun; bei starker Winterkälte bildet dasselbe eine krystallinisch erstarrte, transparente, biegsame Masse, deren Schmelzpunkt bei -6.2° liegt. Der noch auffallend ätherische, schwach an Chloroform erinnernde Geruch des Nonans geht bei den bisher beschriebenen höheren Homologen mit der fortwährend abnehmenden Flüchtigkeit nach und nach in einen fast indifferenten, öligen über, welcher hier beim Tridecan und auch noch beim Tetradeccan ziemlich deutlich hervortritt, dann immer schwächer wird und bei den höheren Gliedern der Reihe völlig verschwunden ist: man hat vom Methan selbst beginnend so zu sagen eine Geruchskale vor sich,

die freilich wegen des paraffinen Charakters dieser Substanzen lange nicht so intensiv, aber auch nicht entfernt so unangenehm ist, als diejenige der Fettsäuren, welche bis zum zwölften oder vierzehnten Gliede sich in dieser Richtung noch bemerklich machen. Aus der Kohlenwasserstoffbestimmung des Tridecans ergaben sich 84.74 pCt. Kohlenstoff und 15.31 pCt. Wasserstoff, genau der Berechnung für $C_{13}H_{28}$ mit 84.78 pCt. Kohlenstoff und 15.22 pCt. Wasserstoff entsprechend. Die Dichtigkeit, bezogen auf Wasser von 4° , war bei verschiedenen Temperaturen: $d_0 = 0.7713$; $d_{15} = 0.7608$; $d_{20} = 0.7571$; $d_{99} = 0.7008$.

Identisch mit dem vorgenannten Tridecan ist der durch Reduktion der Tridecylsäure gebildete Kohlenwasserstoff. Ebenfalls gegen -6° schmelzend und unter normalem Barometerstand bei 234° siedend zeigte er auch das gleiche spezifische Gewicht $d_0 = 0.7716$; zur Vergleichung beider Präparate vollkommen hinreichende Daten. Die Verbrennung führte in Uebereinstimmung mit den berechneten Zahlen zu 84.61 pCt. Kohlenstoff und 15.34 pCt. Wasserstoff.

Unmittelbar an die vorstehenden Kohlenwasserstoffe reiht sich in seinem chemischen und physikalischen Verhalten das normale Tetradecan, $C_{14}H_{30}$. Für dieses diente als vorläufiges Darstellungsmaterial aus Muscatbutter gewonnene Myristinsäure. Die Gewinnung eines Hydrocarburs, welches durch Destillation des Gesamtprodukts unter ca. 15 mm für sich erhalten wurde und nach nochmaliger Rektification alle Merkmale eines reinen Körpers besass, traf auch hier auf keine Schwierigkeit. Die Analyse führte mit 84.83 pCt. Kohlenstoff und 15.23 pCt. Wasserstoff zu Werthen, welche der Formel $C_{14}H_{30}$ mit 84.85 pCt. Kohlenstoff und 15.15 pCt. Wasserstoff sehr genau entsprechen. Tetradecan erstarrt leicht und schmilzt dann wieder bei ca. $+4.5^{\circ}$. Es siedet unter 11 mm bei 122.5° , unter 15 mm bei 129.5° , unter 30 mm bei 145.5° , unter 50 mm bei 158° , unter 100 mm bei 178.5° , unter 760 mm bei 252.5° . Die Wägung im Pyknometer gab für die flüssige Substanz: $d_{4.5} = 0.7753$; $d_5 = 0.7750$; $d_{10} = 0.7715$; $d_{15} = 0.7681$; $d_{20} = 0.7645$; $d_{99.2} = 7087$. Es muss noch erwähnt werden, dass Angesichts der völlig glatten Resultate mit den höheren Ketonen auch für die Säurehydrate einige Versuche angestellt wurden um zu sehen, ob nicht auch hier vorhergehendes Erhitzen mit Phosphorpentachlorid, welches im Einschmelzrohr bei $160-180^{\circ}$ den Sauerstoff ganz eliminirt und anscheinend dem Chloräthylidenchlorid homologe Substanzen erzeugt, die Reduktion erleichtern und vervollständigen könne. Allein es war für den Augenblick nur zu constatiren, dass die wässrige Reduktionsmischung vor jeder andern Einwirkung bei höherer Temperatur, ganz wie alkoholisches Kali, alsbald Säure aus derartigen trichlorirten Kohlenwasserstoffen regenerirt.

Zur Darstellung eines normalen Pentadecans $C_{15}H_{32}$ diente das sehr leicht zugängliche Keton $C_{15}H_{30}O$ vom Schmelzpt. 39° (aus

Baryummyristat und Acetat). Erhitzt man ein vollkommen reines Ausgangsmaterial mit einem genügenden Ueberschuss von PCl_5 (den man am Uebersublimiren einer kleinen Menge desselben erkennt) und auf genügend hohe Temperatur, leitet sodann auch die Reduktion vermittelst der Jodwasserstoffphosphormischung richtig, so lässt hier ebensowenig wie in irgend einem der anderen Fälle die Reinheit des neugebildeten Kohlenwasserstoffs schon als Rohprodukt etwas zu wünschen übrig. Trotzdem kann es doch mitunter zu Statten kommen, dass bereits in der Höhe des Pentadecans diese Körper sich in Weingeist schwer lösen und bei einer geeigneten Menge und Verdünnung desselben mit Wasser, in dem sie sämtlich unlöslich sind, schon wenige Grade unterhalb des Schmelzpunktes sich wieder krystallinisch ausscheiden. Durch Aetherzusatz, welcher die Löslichkeit beträchtlich vermehrt, hat man auch bei den höheren Gliedern der Reihe die Substanzmenge, die nach der Abkühlung gelöst bleiben soll, mit wenig Uebung ganz in der Hand. Die erste Bereitung reinen Pentadecans aus dem genannten Keton gab einen bei $+10^0$ schmelzenden Körper, dessen Analyse zu 84.90 pCt. Kohlenstoff und 15.28 pCt. Wasserstoff führte (es berechnen sich 84.905 pCt. Kohlenstoff und 15.095 pCt. Wasserstoff für $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$). Der Siedepunkt lag unter 11 mm bei 137^0 , unter 15 mm bei 144^0 , unter 30 mm bei 160^0 , unter 50 mm bei 173^0 , unter 100 mm bei 194^0 , unter 760 mm bei 270.5^0 . Die Dichtigkeit des flüssigen Kohlenwasserstoffs wurde wiederum bei mehreren Temperaturen gemessen: $d_{10} = 0.7759$; $d_{15} = 0.7724$; $d_{20} = 0.7689$; $d_{99.3} = 0.7136$.

Ein Pentadecan, welches mit dem soeben beschriebenen identisch ist, bildet sich bei der Reduktion von synthetischer Pentadecylsäure, wie ich sie in der Eingangs citirten Abhandlung beschrieben habe. Der Schmelzpunkt des Hydrocarbürs lag ganz übereinstimmend mit dem obigen bei 10^0 , der Siedepunkt unter 100 mm bei 194^0 . Das specifische Gewicht der eben geschmolzenen Substanz war $d_{10} = 0.7757$. Eine Verbrennung wurde auch hier ausgeführt und ergab 84.81 pCt. Kohlenstoff und 14.29 pCt. Wasserstoff, also mit der Theorie übereinstimmende Werthe.

Das Hexadecan, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, war bisher das einzige Glied aus der Reihe der Methanomologen, für welches, wenngleich bei Darstellungen, die auf besondere Sorgfalt keinen Anspruch erheben, bestimmte Schmelzpunktsangaben ($+14^0$; $+21^0$ und Siedep. 280^0) sich vorfinden. Die angedeuteten Notizen weichen indessen von meiner Beobachtung und noch mehr unter sich so erheblich ab, dass eine Identification der verschiedenen Präparate, deren Reinheit überhaupt vorausgesetzt, sehr voreilig wäre. Ebenso können von mir zunächst ausgeführte Versuche mit Cetylalkohol (ist die »normale« Verbindung) und Palmitinaldehyd diesmal übergangen werden, da die direkte Reduktion der Palmitinsäure für den Zusammenhang dieser Versuchsreihe das

nächstliegende Interesse bietet. Die genannte Säure erleidet ganz wie ihre sämtlichen Homologen unter den gewöhnlichen Bedingungen leicht partielle Reduktion und es bietet keine Schwierigkeiten, das Hexadecan durch Erhitzen des Reaktionsproduktes im Oel- oder Paraffinbad unter einem Druck von 10—15 mm überzutreiben und fast sogleich rein zu erhalten. Die Elementarbestimmung führte zu 84.93 pCt. Kohlenstoff und 15.25 pCt. Wasserstoff, für $C_{16}H_{34}$ berechnet 84.96 pCt. Kohlenstoff und 15.04 pCt. Wasserstoff. Der Schmelzpunkt dieses normalen Kohlenwasserstoffs wurde bei 18° gefunden und stieg durch Umkrystallisiren aus Alkohol u. s. w. nicht mehr. Der Körper siedet unter 11 mm bei 151° , unter 15 mm bei 157.5° , unter 30 mm bei 174° , unter 50 mm bei 187.5° , unter 100 mm bei 208.5° , unter 760 mm bei 287.5° (Th. i. D.). Das Volumgewicht des flüssigen Kohlenwasserstoffs war: $d_{18} = 0.7754$; $d_{20} = 0.7742$; $d_{25} = 0.7707$; $d_{99} = 0.7197$. Hexadecan ist ein nahezu geruchloser Körper und hat mit allen hier beschriebenen Paraffinen im festen wie im flüssigen Zustande vollkommene Farblosigkeit gemein. Die nämlichen Krystallbildungen, welche besonders schön an dem nächsthöheren Homologen beobachtet wurden, nahm man auch am Hexadecan beim langsamen Abkühlen und Erstarren der geschmolzenen Substanz deutlich wahr.

Bei dem schon erwähnten Mangel an synthetischen Untersuchungen über die höheren Paraffine mussten die Repertorien der organischen Chemie sich mit der Aufzählung einer nur dürftig charakterisirten Reihenfolge von Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n+2} begnügen, wie man dieselbe durch fraktionirte Destillation aus Mineralöl isolirt zu haben angiebt. Von einem Nonan mit dem Siedepunkte $136\text{—}138^{\circ}$ (der durch ein zu kleines Temperaturintervall von denjenigen des normalen Heptans und Octans getrennt ist, um an diese mit einiger Regelmässigkeit sich anzuschliessen) beginnend, stimmen die Eigenschaften sämtlicher Glieder dieser Suite so wenig mit denjenigen einer synthetischen Reihe überein, dass an eine Vergleichung der beiderseitigen Ergebnisse nicht gedacht werden kann. Nichtsdestoweniger sind die hier vorliegenden neuen und sicheren Angaben für eine genauere Kenntniss des Petroleums, der Mineralöle und Paraffine von gewiss nicht zu unterschätzendem Interesse.

Sehr leicht gelingt die Gewinnung von normalem Heptadecan, $C_{17}H_{36}$, durch successive Behandlung des Ketons $C_{17}H_{34}O$ vom Schmelzp. 48° (aus Baryumpalmitat und Acetat) mit Phosphorpentachlorid und mit Jodwasserstoffphosphormischung. Dieser Kohlenwasserstoff, dessen Schmelztemperatur 22.5° die gewöhnliche Zimmerwärme wenig übersteigt, zeigte deshalb noch leichter als seine Homologen die prächtigsten Krystallisationserscheinungen, namentlich wenn eine 2—3 mm dicke Schicht der in einer geräumigen Schale über

Wasser umgeschmolzenen Substanz an einem staubfreien Orte langsam erstarrte. Es hatten sich dann in der Regel zahlreiche Hexagonaltafeln gebildet, von drei diagonalen (1—2 cm langen) Rinnen durchzogen und ausserdem eigenthümlich gestreift. Von einander waren dieselben durch theils grössere, theils kleinere Parthieen durchwachsender Krystallisation getrennt, aus welcher Verfilzung sie sich schon beim Berühren mit einem Hornspatel leicht loslösen und isoliren liessen. Glanz und Transparenz dierer Erscheinung erinnerte an die schönsten Eisfiguren. Die am Boden eines Kolbens oder Becherglases geschmolzene Masse erstarrte dagegen grossblättrig krystallinisch. Der Siedepunkt des Heptadecans liegt unter einem Druck von 11 mm bei 163.5° , unter 15 mm bei 170° , unter 30 mm bei 187.5° , unter 50 mm bei 201.5° , unter 100 mm bei 223° , unter 760 mm bei 303° . Die folgenden specifischen Gewichte des geschmolzenen Hydrocarbürs beziehen sich wiederum auf Wasser von 4° : $d_{22.5} = 0.7767$; $d_{25} = 0.7749$; $d_{30} = 0.7714$; $d_{99} = 0.7245$.

Wie bei allen reinen Kohlenwasserstoffen liess das analytische Ergebniss nichts zu wünschen übrig, indem 84.98 pCt. Kohlenstoff und 15.20 pCt. Wasserstoff gefunden wurden: für $C_{17}H_{36}$ berechnen sich 85.00 pCt. Kohlenstoff und 15.00 pCt. Wasserstoff.

Theils um einen Beitrag zur Kenntniss der synthetischen Margarinsäure zu liefern, sodann aber auch, um die genetischen Beziehungen der ganzen Körpergruppe zu vervollständigen, wurde ein Präparat dieser Säure reducirt, welches nach früherer Vorschrift aus Stearinsäure gewonnen war. Die Identität des Kohlenwasserstoffs (mit 84.81 pCt. Kohlenstoff und 15.24 pCt. Wasserstoff) aus Margarinsäure und des vorstehend beschriebenen Heptadecans ist bei deren angenehmen Eigenschaften sehr leicht und sicher festzustellen. Der Schmelzpunkt lag in diesem neuen Falle kaum tiefer als 22.5° , der Siedepunkt unter 15 mm bei 170° . Im flüssigen Zustande war das specifische Gewicht $d_{22.5} = 0.7764$; auch hier wurden endlich an der langsam erstarrten Substanz die soeben beschriebenen Hexagonaltafeln auf's schönste wahrgenommen.

Um zu einem ersten Ruhepunkte und zur Ordnung der gewonnenen Resultate zu gelangen, müssen noch zwei weitere neue, ebenfalls normale Kohlenwasserstoffe, hier angereiht werden: zunächst das Octadecan, $C_{18}H_{38}$, aus Stearinsäure. Die Reduktion dieser letzteren erfolgte partiell, wie stets, und der neugebildete Kohlenwasserstoff, durch Uebertreiben unter starker Luftverdünnung vom Nebenprodukte getrennt, zeigte ohne weitere Rectification etwas ölig den Schmelzpunkt 27° , der durch eine Krystallisation aus Alkohol definitiv auf 28° gesteigert wurde. Grössere Schwankungen im Schmelzpunkt zwischen roher und reiner Substanz wurden in dieser Versuchsreihe kaum jemals beobachtet. Unter einem Druck von 11 mm siedet das normale

Octadecan bei 174.5°, unter 15 mm bei 181.5°, unter 30 mm bei 200°, unter 50 mm bei 214.5°, unter 100 mm bei 236°, unter 760 mm bei 317°. Der Kohlenstoffgehalt nimmt bei diesen höheren Homologen stets langsamer zu: gefunden wurden im vorliegenden Falle 84.99 pCt. Kohlenstoff und 15.19 pCt. Wasserstoff, berechnet 85.04 pCt. Kohlenstoff und 14.96 pCt. Wasserstoff für $C_{18}H_{38}$. Das spezifische Gewicht der geschmolzenen Substanz war: $d_{28} = 0.7768$; $d_{30} = 0.7754$; $d_{35} = 0.7719$; $d_{40} = 0.7685$; $d_{99} = 0.7288$.

Aus dem schon früher beschriebenen und zur Synthese der Margarinsäure benutzten Keton $C_{19}H_{38}O$ vom Schmelzp. 55.5° (gewonnen durch trockene Destillation von Baryumstearat mit Acetat) erhält man wie in den obigen Fällen ohne Mühe das normale Nonadecan $C_{19}H_{40}$. Das Rohprodukt erlitt hier durch Umkrystallisiren oder durch Rectificiren im luftverdünnten Raume nicht mehr die leiseste Aenderung. Der Kohlenwasserstoff schmilzt bei 32° und siedet unter einem Druck von 11 mm bei 185.5°; unter 15 mm bei 193°; unter 30 mm bei 212°; unter 50 mm bei 226.5°; unter 100 mm bei 248° und unter 760 mm bei 330° (Th. i. D.). Der geschmolzene Kohlenwasserstoff wurde in Bezug auf sein Gewicht wiederum mit Wasser von 4° verglichen: $d^{32} = 0.7774$; $d_{35} = 0.7754$; $d_{40} = 0.7720$; $d_{99.3} = 0.7323$. Die Verbrennung gab 85.06 pCt. Kohlenstoff und 15.12 pCt. Wasserstoff, während sich für die Formel $C_{19}H_{40}$ 85.075 pCt. Kohlenstoff und 14.925 pCt. Wasserstoff berechnen.

Die Chlorirung eines Kohlenwasserstoffs, Ueberführung des Substitutionsproduktes in den Alkohol und Oxydation des letzteren zur Säure, ist ein zur Individualisirung des Ausgangskörpers mitunter benutzter Weg. Ueberblickt man die bis zum Nonadecan geführte Paraffinreihe, so sieht man, dass bei den mitgetheilten Darstellungen ihrer Glieder die Umkehrung jenes Uebergangs sich stets wiederholt: nur wird es in Folge der durchgreifenden Wirkung der Jodwasserstoffphosphormischung — wie sie namentlich in der aromatischen Gruppe von Hrn. Graebe und anderen bereits mit bestem Erfolg benutzt wurde — unnöthig einzelne, von den obigen übrigens etwas verschiedene Zwischenphasen festzuhalten. Dass der Eingangs mitgetheilte ursprüngliche Arbeitsplan im wesentlichen auch durch successive Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Reduktionsmischung auf die Aldehyde realisirt werden kann, ist somit hauptsächlich nur noch von theoretischer Bedeutung. Das vorliegende Material genügt aber bereits vollständig zur Erledigung der wichtigen Frage, ob alle diese Kohlenwasserstoffe Glieder einer Körperreihe mit physikalisch und chemisch regelmässig fortschreitenden Eigenschaften und somit direkt mit einander vergleichbar sind? Ob sie wie Nonan und Decan sämmtlich als »normale« Kohlenstoffverbindungen betrachtet werden dürfen?

Diese Frage wird in der That durch die weiter unten zu gebende Zusammenstellung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Hydrocarbure mit endgültiger Sicherheit bejaht. Genanntes Ergebniss findet nur seine Bestätigung in der Systematik sämmtlicher Substanzen unter Zugrundelegung ihrer genetischen Beziehungen. Für eine Gruppierung derselben erscheint zunächst der Umstand von Bedeutung, dass alles Darstellungsmaterial der elf Paraffine — von denen (ganz abgesehen von der Doppeldarstellung des Normaldecans) gerade zum Zwecke der vorliegenden Betrachtung 4 (diejenigen mit 11, 13, 15 und 17 Chloratomen) auf zwei verschiedenen Wegen gewonnen wurden — sich gleichmässig in 5 Triaden auf's engste mit einander verwandter Substanzen zusammenfassen lässt, wie sie durchweg bei analogen Umsetzungen auch wieder völlig vergleichbare Umwandlungsprodukte zu liefern pflegen. Die Bildungen aller beschriebenen Präparate aus einer fünfmaligen Wiederholung solcher Gruppen mit je einem gemeinschaftlichen Ausgangspunkt lässt sich sehr leicht schematisch veranschaulichen:

Caprinsäurederivate:		
C_9H_{20} aus Nonylsäure (3)		
$C_{10}H_{22}$ aus Caprinsäure (1)		Laurinsäurederivate:
$C_{11}H_{24}$ aus Rautenölketon (2)	identisch mit	$C_{11}H_{24}$ aus Undecylsäure (3)
Myristinsäurederivate:		$C_{12}H_{26}$ aus Laurinsäure (1)
$C_{13}H_{28}$ aus Tridecylsäure (3)	identisch mit	$C_{13}H_{28}$ aus Keton $C_{13}H_{26}O$ (2)
$C_{14}H_{30}$ aus Myristinsäure (1)		Palmitinsäurederivate:
$C_{15}H_{32}$ aus Keton $C_{15}H_{30}O$ (2)	identisch mit	$C_{15}H_{32}$ aus Pentadecylsäure (3)
Stearinsäurederivate:		$C_{16}H_{34}$ aus Palmitinsäure (1)
$C_{17}H_{36}$ aus Margarinsäure (3)	identisch mit	$C_{17}H_{36}$ aus Keton $C_{17}H_{34}O$ (2)
$C_{18}H_{38}$ aus Stearinsäure (1)		
$C_{19}H_{40}$ aus Keton $C_{19}H_{38}O$ (2)		

Zum Verständniss dieser Gruppierung diene die beispielsweise Erläuterung, dass das Octadecan aus der Stearinsäure selbst gewonnen wurde, das Nonadecan aus dem Keton $C_{19}H_{38}O$, wie es durch Erhitzen von Bariumstearat mit Acetat entsteht, und endlich das Heptadecan aus der Margarinsäure, welche sich neben Essigsäure durch Spaltung des vorgenannten Ketons bei seiner Oxydation bildet. Nimmt man nun zu der demgemäss vollständigen Vergleichbarkeit der Kohlenwasserstoffe innerhalb der einzelnen Triaden, in zweiter Linie noch die Identität der aus verschiedenen Materialien gewonnenen Undecane, Tridecane, Pentadecane und Heptadecane hinzu, so kommt man in völliger Uebereinstimmung mit den anderen in dieser Untersuchung festgestellten Thatsachen zu dem Schluss: dass die künstlichen Paraffine vom Nonan bis zum Nonadecan eine Körperreihe von durchaus ein-

heitlichem Charakter, oder kurz in der üblichen Rede- und Vorstellungsweise ausgedrückt: dass sie eine homologe Reihe von »normalen« Kohlenwasserstoffen bilden.

Man wird in zwangloser Weise dazu veranlasst, dieses Resultat behufs präparativer Ausnutzung möglichst zu verallgemeinern, indem man die Annahme macht, dass, gleichgültig welche der genannten natürlichen oder künstlichen Fettsäuren als Ausgangsmaterial dient, um zu Produkten von einer bestimmten Zusammensetzung zu gelangen, die Ergebnisse in den verschiedenen Fällen identisch sein müssen. Nach den Erfahrungen auf zahlreichen anderen Gebieten ist dies indessen nur dann durchweg möglich, wenn wie die Kohlenwasserstoffe auch deren Muttersubstanzen, die Fettsäuren selbst, eine »normale« Reihe bilden, welche von der Caprinsäure bis zur Stearinsäure sich unmittelbar an die Ameisen-Nonylsäurereihe anschliesst. Die in meiner Ein gangs erwähnten Abhandlung angegebenen Beobachtungen über Schmelz- und Siedepunkte der höheren Fettsäuren lassen dies, wie man schon öfter bemerkt hat, von vorneherein mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlichkeit annehmen:

Namen	Formel	Schmelzpunkt (uncorr.)	Siedepunkt unter 100 mm (Th. i. D. bis 150°)
Normalnonylsäure	$C_9 H_{18} O_2$	12.5°	186°
Caprinsäure . . .	$C_{10} H_{20} O_2$	31.4°	200°
Undecylsäure . . .	$C_{11} H_{22} O_2$	28.0°	212.5°
Laurinsäure . . .	$C_{12} H_{24} O_2$	43.6°	225°
Tridecylsäure . . .	$C_{13} H_{26} O_2$	40.5°	236°
Myristinsäure . . .	$C_{14} H_{28} O_2$	53.8°	248°
Pentadecylsäure .	$C_{15} H_{30} O_2$	51.0°	257°
Palmitinsäure . . .	$C_{16} H_{32} O_2$	62.0°	268.5°
Margarinsäure . .	$C_{17} H_{34} O_2$	59.8°	277°
Stearinsäure . . .	$C_{18} H_{36} O_2$	69.2°	287°

Die eingehendere Discussion der Genauigkeit oder Bedeutung vorstehender Zahlen gehört nicht an diese Stelle: für heute sei lediglich darauf hingewiesen, dass man ein so regelmässig oder periodisch abnehmendes Wachsthum der einzelnen Grössen nur in einer einheitlichen Reihe erwarten sollte. Wirklich gestatten dieselben früheren Arbeiten, welche mir das Material zur Kohlenwasserstoffdarstellung lieferten, in sehr einfacher Weise durch die ganze Reihe der Fettsäuren mittelst successiver Kohlenstoffabspaltung von oben nach unten hinabzusteigen, so dass also auch nach dieser Richtung völlige Klarheit in die Sachlage gebracht wird. Möglichst übersichtlich theile ich die diesbezüglichen Versuche mit, welche auch präparativ durch die Vervollständigung

einer homologen Ketonreihe der früher (Ber. XII, 1664—1673) veröffentlichten Untersuchung einiges Neue beifügen.

Damals wurde angegeben, dass man aus Stearinsäure bei der Erhitzung ihres Barytsalzes mit Baryumacetat zu einem Keton, $C_{19}H_{38}O$, (Schmp. 55.5° , Sdp. unter 100 mm 262.5° — Th. i. D. bis 150°) gelangt, welches durch Chromsäuremischung mindestens partiell mit Leichtigkeit in Margarinsäure und Essigsäure zerfällt, Produkte die man leicht isoliren kann. — Destillirt man nun, in gleicher Weise weitergehend, margarinsäuren mit essigsäurem Baryt, so resultirt ein bei 251 — 252° (unter 100 mm) siedendes, bei 51 — 52° schmelzendes Keton, $C_{18}H_{36}O$, (bei dessen Analyse wurde gefunden 80.37 pCt. Kohlenstoff und 13.47 pCt. Wasserstoff, berechnet für vorstehende Formel 80.59 pCt. Kohlenstoff und 13.43 pCt. Wasserstoff). Die aus dem genannten Keton bei der Oxydation neben Essigsäure entstehende Hexadecylsäure ist nichts anderes als gewöhnliche Palmitinsäure. Man wird durch dies Resultat keineswegs überrascht, wenn man sich der bekannten, aber kaum jemals besonders betonten Beziehungen zwischen Stearinsäure und Palmitinsäure erinnert, z. B. daran, dass Oelsäure bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor die erste, beim Schmelzen mit Kalihydrat die letztere der beiden Säuren liefert, und wenn man ferner die nach meinen früheren Angaben ziemlich sichere Identität der Margarinsäure aus Stearinsäure mit derjenigen aus Cetylalkohol, welcher auch leicht in Palmitinsäure übergeht, in Betracht zieht.

Der Nachweis dieser Identität berechtigt völlig dazu, den Abspaltungsprocess nicht mit der in kleinen Quantitäten erlangten, sondern statt dessen mit gewöhnlicher Palmitinsäure (aus Palmöl) fortzusetzen. Beschriebenermaassen kommt man mit dieser zu einem Keton $C_{17}H_{34}O$ (Schmp. ca. 48° , Sdp. 242° unter 100 mm), aus dem man die Pentadecylsäure erhält. — Den mit einem solchen Präparat fortgesetzten Versuch, ebenso die weiter unten erwähnten mit Tridecylsäure und Undecylsäure hat Herr Dr. B. Stauffer ausgeführt. — Bei der trockenen Destillation von pentadecylsäurem mit essigsäurem Baryt bildet sich das Keton $C_{16}H_{32}O$ (für diese Formel berechnen sich 80.00 pCt. Kohlenstoff und 13.33 pCt. Wasserstoff, gefunden wurden 80.05 pCt. Kohlenstoff und 13.59 pCt. Wasserstoff), welches bei ca. 43 — 43.5° schmilzt und bei 230 — 231° (100 mm) siedet. Von Interesse ist die bei seiner Oxydation neben Essigsäure (Barytsalz mit 52.89 pCt. Baryum) entstehende Tetradecylsäure $C_{14}H_{28}O_2$ (das Barytsalz enthielt 23.13 pCt. Baryum, für $(C_{14}H_{27}O_2)_2Ba$ berechnen sich 23.18 pCt. Baryum). Unter 100 mm stellte sich der Siedepunkt der Säure alsbald auf 248° ein, der Schmelzpunkt lag von Anfang an nur wenig tiefer als derjenige der gewöhnlichen Myristinsäure (53.8°), und näherte sich demselben rasch durch wiederholtes Umkrystallisiren.

Die nach meinem Verfahren aus Muscatbutter gewonnene Myristinsäure, welche also mit dem ebengenannten Präparate identisch ist, liefert nach früherem das Keton $C_{13}H_{30}O$ (bei 39° schmelzend, unter 100 mm bei 219° siedend), welches zur Gewinnung von Tridecylsäure dient. — Mengt man wiederum tridecylsaurem Baryt mit essigsaurem Salz zusammen und erwärmt, wie stets im luftverdünnten Raume arbeitend, so destillirt das Keton $C_{14}H_{28}O$ mit Leichtigkeit über. Seine Verbrennung lieferte 79.34 pCt. Kohlenstoff und 13.51 pCt. Wasserstoff, für vorstehende Formel berechnen sich 79.24 pCt. Kohlenstoff und 13.21 pCt. Wasserstoff. Der Schmelzpunkt lag für ein unter 100 mm bei $205\text{--}206^{\circ}$ vollständig übergehendes und, soweit die Substanzmenge erlaubte, gereinigtes Präparat bei $33\text{--}34^{\circ}$. Produkt der Oxydation ist neben Essigsäure (Barytsalz mit 52.62 pCt. Baryum) eine Dodecylsäure $C_{12}H_{24}O_2$: gefunden wurden 25.32 pCt. Baryum, für $(C_{12}H_{23}O_2)_2Ba$ berechnet 25.60 pCt. Baryum. Da die rohe Fettsäure vollständig zwischen $223\text{--}225.5^{\circ}$ (100 mm) übergang und der Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren (im Allgemeinen ist für die Reinigung der höheren Fettsäuren starker Weingeist und gute Abkühlung zweckdienlicher als schwacher Weingeist und wenig tiefe Temperaturen) bald auf $43\text{--}43.5^{\circ}$ stieg, so kann ihre Identität mit der Laurinsäure nicht in Zweifel gezogen werden.

Die Reihe nähert sich ihrem Abschluss, indem man, wie seinerzeit erörtert wurde, das aus Laurinsäure dargestellte Keton $C_{13}H_{26}O$ vom Schmp. 28° , Sdp. 191.5° (100 mm) und $262.5\text{--}263^{\circ}$ (760 mm) in Undecylsäure umwandelt. — Um die aufgeworfene Frage weiter zu verfolgen, wurde nun zwar nicht dieses Präparat, wohl aber, was völlig auf's Gleiche hinaus kommt, eine gerade reichlich vorhandene und damit identische Säure aus Undecylensäure (Sdp. 214° unter 100 mm. uncorr.) in's Barytsalz übergeführt und mit Baryumacetat der trockenen Destillation unterworfen. Man gelangt so zum Keton $C_{12}H_{24}O$ (Analyse: 78.02 pCt. Kohlenstoff und 13.18 pCt. Wasserstoff, berechnet: 78.26 pCt. Kohlenstoff und 13.04 pCt. Wasserstoff), welches bei 21° schmilzt und unter 100 mm bei $177\text{--}178^{\circ}$, unter 760 mm bei $246\text{--}247^{\circ}$ siedet. Es besitzt noch vollständig den apfelsinenähnlichen Geruch des Ketons aus Rautenöl, der sich bei den höheren Gliedern allmählich verliert. Als Hauptprodukt der Oxydation erscheint hier neben Essigsäure (mit 52.4 pCt. Baryum im rohen Salz) Decylsäure $C_{10}H_{20}O_2$ (gefunden 28.58 pCt. Baryum, berechnet 28.61 pCt. Baryum für $(C_{10}H_{19}O_2)_2Ba$), welche schon bei der ersten Destillation unter 100 mm vollständig zwischen $199.5\text{--}200^{\circ}$ übergang und nach geringer Erhöhung des Schmelzpunktes der Rohsäure durch Umkrystallisiren aus stark abgekühltem Weingeist bei 31° schmolz. Auch in der schuppigen Krystallaggregation, dem obwohl schwachen, doch charakteristischen

Geruch u. s. w. unterschied sich diese Decylsäure nicht von der gewöhnlichen Caprinsäure, mit der sie also zweifelsohne identisch ist.

Es erübrigt nur noch, im Anschluss an diese Versuche, die »normale« Natur der Caprinsäure auch auf dem Weg der Metamorphose, wie dies übrigens bekanntlich für ihre nur selten fehlenden Mitvor-kommnisse, Capryl- und Capronsäure, von anderer Seite bereits ge-sehen ist, so viel als möglich festzustellen, um definitiv über eine von der Stearinsäure bis zur Ameisensäure absteigende Reihe zu ver-fügen. Goup-Besanez und Grimm haben durch die trockene Destillation eines Gemenges von Baryumcaprinat und Acetat das Keton $C_{11}H_{22}O$ gewonnen und dessen Identität mit dem von Will im Rautenöl entdeckten nachgewiesen, welches letztere gleichzeitig von Giesecke zu Essigsäure mit einer Nonylsäure oxydirt wurde (vgl. Berl. Ber. XII, 1664). Ein entscheidender Beweis für die Iden-tität der Nonylsäure aus Rautenölketon mit der normalen von Franchimont und Zincke, später von mir und Becker dar-gestellten, ist indessen bis jetzt noch nicht erbracht (s. Lehrb. d. org. Chemie: Kolbe — v. Meyer, I, 811; Roscoe — Schorlemmer, I, 589; u. s. f.). Da diese Identität durch die vorliegenden Untersuchungen auf's neue und im höchsten Grade wahrscheinlich, zugleich aber auch für deren Vollständigkeit kaum entbehrlich schien, habe ich mich von derselben definitiv überzeugen zu müssen geglaubt (im früheren wurde dies Resultat bereits benutzt — s. o.). Zunächst konnte ich, nach der Vorschrift von Giesecke ganz genau arbeitend, die gemachten An-gaben im Wesentlichen völlig bestätigen; es ist jedoch noch beizufügen, dass die neben intaktem Keton erhaltene und ziemlich scharf bei $+7^{\circ}$ schmelzende Nonylsäure ihren Schmelzpunkt durch öfter wiederholtes Auspressen auf 9° und selbst 9.5° erhöhte, aber auch dann noch dem geübten Blick weiterer Reinigung bedürftig schien. Dass der Siede-punkt dieses Präparats ein durchaus unscharfer ist, lässt sich mit Sicherheit nur unter vermindertem Druck constatiren, da selbst die reinste Nonylsäure unter gewöhnlichem Druck nicht ganz constant übergeht. — Zur Wiederholung der Oxydation unter Verwerthung des über den Gegenstand neuerdings Gelernten, habe ich hierauf ein Gemisch von 1 Theil Rautenölketon, 3 Theilen Kaliumbichromat, $4\frac{1}{2}$ Theilen Schwefelsäurehydrat und $4\frac{1}{2}$ Theilen Wasser 20 Stunden unter Rück-fluss erhitzt, nachdem die Reaktion vorsichtig bei ganz niedriger Tem-peratur eingeleitet worden war. Das abgehobene Oel wurde unter Luftverdünnung destillirt, in wässrigem Ammoniak gelöst, mit Chlor-barium ausgefällt und das resultirende unreine Barytsalz auf dem Filter nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether behandelt. Der Rück-stand wurde darauf in sehr viel siedendem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten filtrirte man vom ausgeschiedenen Barytsalz ab und engte

das Filtrat stark ein, worauf fast alles übrige Salz auskrystallisirte, vom Lösungsreste getrennt und mit wenig Wasser gewaschen wurde. Die beiden lufttrockenen Krystallisationen von nonylsaurem Baryt wurden durch Uebergiessen mit kalter, rauchender Salzsäure, die man noch etwas verdünnte, zuletzt mässig im Wasserbad erwärmend, zersetzt und lieferten Nonylsäure, welche genau wie die normale unter 100 mm bei 186—187° siedete. Das eine Präparat schmolz ohne weiteres gegen 12°, das zweite gegen 11°, beide waren bei 11—10° wieder erstarrt. Somit ist die Nonylsäure aus Rautenölketon — und natürlich auch diejenige, welche man aus Caprinsäure erhalten könnte — mit der normalen (Schmp. 12—12.5°) identisch.

Die experimentellen Ergebnisse der vorstehenden Versuchsreihe lassen sich in das folgende einfache Schema zusammenordnen:

	Keton	Schmp.	Siedep. 100 mm (Th. b. 150° i. D.)
Steariusäure . . $C_{18}H_{36}O_2$	$\longrightarrow C_{19}H_{36}O$	55.5°	262.5°
Margarinsäure . $C_{17}H_{34}O_2$	$\longrightarrow C_{18}H_{36}O$	51—52°	251—252°
Palmitinsäure . $C_{16}H_{32}O_2$	$\longrightarrow C_{17}H_{34}O$	48°	242°
Pentadecylsäure $C_{15}H_{30}O_2$	$\longrightarrow C_{16}H_{32}O$	43—43.5°	230—231°
Myristinsäure . $C_{14}H_{28}O_2$	$\longrightarrow C_{15}H_{30}O$	39°	219°
Tridecylsäure . $C_{13}H_{26}O_2$	$\longrightarrow C_{14}H_{28}O$	33—34°	205—206°
Laurinsäure . . $C_{12}H_{24}O_2$	$\longrightarrow C_{13}H_{26}O$	28°	191.5°
Undecylsäure . $C_{11}H_{22}O_2$	$\longrightarrow C_{12}H_{24}O$	21°	177—178°
Caprinsäure . . $C_{10}H_{20}O_2$	$\longrightarrow C_{11}H_{22}O$	13°	161°
Nonylsäure . . $C_9H_{18}O_2$	$\longrightarrow C_{10}H_{20}O$	3.5°	142°

Es ist also festgestellt, dass immer wieder in gleicher Weise aus einer höheren Fettsäure die nächstniedere sich bildet. Im Hinblick auf die meinen Arbeiten zufolge sich regelmässig ändernden physikalischen Eigenschaften (siehe unten die spezifischen Gewichte) der Fettsäuren ist man nunmehr in jeder Hinsicht berechtigt, diese Körper in ein und dieselbe Reihe mit durchaus ähnlichen Beziehungen und vergleichbarem Aufbau der einzelnen Glieder einzuordnen und auch ihnen insgesamt den Charakter normaler Verbindungen zu ertheilen.

Dies systematisch wichtige Endergebniss fällt mit dem unabhängig davon durch den Vergleich der synthetischen Kohlenwasserstoffe erzielten zusammen, so dass die eine der beiden Versuchsreihen die andere nur bestätigt und verallgemeinert. Hierdurch erst gewinnt ein-

mal das Studium der ganzen homologen Reihe als solcher seine für zahlreiche Fragen maassgebende Bedeutung, sodann wird sich in derselben das Resultat chemischer Metamorphosen in vielen Fällen mit Sicherheit vorhersehen lassen.

Basel, Universitätslaboratorium, Juni 1882.

342. F. Krafft: Ueber neunzehn höhere Normalparaffine $C_n H_{2n+2}$ und ein einfaches Volumengesetz für den tropfbar flüssigen Zustand. II.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Bei den Untersuchungen auf dem Gebiet der höheren Fettsäuren, die mich seit mehreren Jahren beschäftigen, beabsichtigte ich zunächst die präparativen Seiten der Sache so viel als möglich zu erledigen und erst dann an das dankbarere Detailstudium sowohl einiger von vornherein gestellten und unter sich eng zusammenhängenden, wie auch der im Verlauf der Arbeit an Interesse gewinnenden Fragen heranzutreten. Nachdem jedoch, obwohl die synthetischen Versuche noch nach vielen Richtungen hin fortzusetzen sind, jetzt nur wenig wesentliche Vorfragen auf Beantwortung warten, während namentlich die schwierigsten als erledigt betrachtet werden dürfen, mag nunmehr eine erste Abweichung vom bisherigen ruhigen Wege, besonders auch in Hinsicht auf das zur Besprechung fast von selbst anregende Resultat gestattet sein.

Stellt man aus den obigen Mittheilungen, wie dies nach Vervollständigung der zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Wägungen geschah, die specifischen Gewichte der geschmolzenen Hydrocarbure bei der Schmelztemperatur (ähnlich dem specifischen Gewicht des Wassers bei 0°) bezogen auf Wasser von 4° zusammen, so gelangt man zu einem höchst einfachen Ergebniss:

Kohlenwasserstoff:	Schmelzpunkt:	Specifisches Gewicht der Flüssigkeit beim Schmelzp.:
$C_{14}H_{30}$	+ 4.5°	0.7753
$C_{15}H_{32}$	+ 10°	0.7758
$C_{16}H_{34}$	+ 18°	0.7754
$C_{17}H_{36}$	+ 22.5°	0.7767
$C_{18}H_{38}$	+ 28°	0.7768
$C_{19}H_{40}$	+ 32°	0.7774

»Gleiche Volume geschmolzener Normalparaffine haben gleiches Gewicht.«