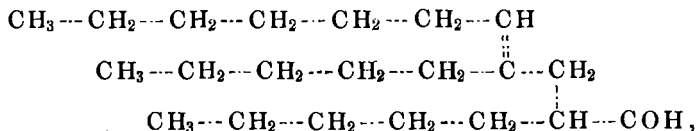
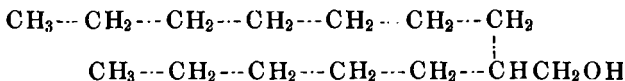


und ist also Heptylhexylelessigsäure. Sie ist isomerisch mit Myristinsäure, welche Krafft (diese Berichte XII, 1669) durch Verseifen von Muskatbutter und Destilliren der freien Säure im luftverdünnten Raume in grossen Quantitäten erhielt. Dieselbe krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 53.8°, der isomere Körper ist flüssig. Der Körper $C_{21}H_{40}O$ hat jedenfalls folgende Constitution:



denn da er in abgekühlter Schwefelkohlenstofflösung nur 2 Atome Brom aufnimmt, kann nur eine doppelte Bindung in ihm angenommen werden.

Schliesslich besitzt der Alkohol $C_{14}H_{30}O$ die Constitution



und ist also β -Heptylheptylalkohol, und mit Myristinalkohol, welcher mit Oktylalkohol und anderen Körpern im Wallrath vorkommt, isomerisch.

207. W. H. Perkin (Junior): Polymerisation des Oenanthols. (Eingegangen am 7. März.)

Polymerisation des Oenanthols.

Da es sehr interessant zu sein schien, das von Bruylants (diese Berichte VIII, 415) beschriebene Polymere des Oenanthols mit dem Aldol zu vergleichen, und um überhaupt womöglich einigen Aufschluss über seine Constitution zu erhalten, wurden einige Versuche mit diesem Körper angestellt.

Schon Borodin hat bemerkt, dass diese zwei Körper einander ähnlich sind. Er fand, dass bei der Destillation das polymere Oenanthol ähnlich wie das Aldol sich unter Wasserausscheidung zersetzt, wobei die Körper $C_{14}H_{26}O$ und $C_{28}H_{54}O_3$ sich bildeten.

Das Polymere wurde, genau nach der von Bruylants angegebenen Methode dargestellt. 100 g Oenanthol wurden mit etwa 20 g Kaliumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, und ab und zu das Gemisch geschüttelt, um die Polymerisation zu beschleunigen. Nach vier Tagen war die Masse ganz fest. Bei 40° findet aber die Polymerisation viel schneller statt, und ist in 5—6 Stunden fertig. Um sicher zu sein, dass alles Oenanthol polymerisirt

war, wurde das Gemisch bei 60° geschmolzen, mit etwas frischem Kaliumcarbonat geschüttelt und wieder erstarren gelassen.

Hierauf wurde die Masse geschmolzen, mit Wasser von 70° gewaschen, bis es vollkommen frei von Kaliumcarbonat war, und über Schwefelsäure zum Erstarren gebracht. In demselben Apparat, welcher zur Reinigung des Körpers $C_{14}H_{28}O$ diente, wurden die Krystalle von dem Oel getrennt und dann zwischen Fliesspapier unter Anfeuchten mit etwas Aether gut ausgepresst. Die so gereinigten Krystalle hatten den Schmelzpunkt $52-53^{\circ}$ (Bruylants giebt $51-52^{\circ}$ an).

Das abgesaugte Oel setzte nach langem Stehen noch sehr schöne lange Nadeln dieses Polymeren ab. Das Polymere bildet eine weisse, weiche krystallinische Masse, welche etwas nach Oenanthol riecht.

Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther, krystallisirt aus den Lösungen aber nicht. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung. In Schwefelkohlenstoff gelöst, abgekühlt und mit Brom behandelt, giebt es kein Additionsprodukt.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{14}O)_n$
C	73.53	73.68 pCt.
H	12.32	12.28 »
O	14.15	14.04 »

Es schmilzt bei $52-53^{\circ}$ und zersetzt sich schon bei 115° , schneller bei 125° unter Wasserabspaltung. Um diese Zersetzungsprodukte zu isoliren, wurden 50 g im Kohlensäurestrom destillirt. Zwischen 100 bis 220° destillirte eine ziemliche Menge, dann stieg das Thermometer rasch bis auf 270° , zwischen welcher Temperatur und 290° viel überging. Es blieb ein kleiner Rückstand zurück. Die Portion $100-200^{\circ}$ wurde getrocknet und mehrmals im Kohlensäurestrom fraktionirt, und bekam man eine Fraktion $152-154^{\circ}$, welche durch den Geruch, die Analyse und die Verbindbarkeit mit $NaHSO_3$ als Oenanthol erkannt wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{13}COH$
C	73.59	73.68 pCt.
H	11.81	12.28 »
O	14.60	14.04 »

Aus der Portion $270-290^{\circ}$ liess sich durch oft wiederholtes Fraktioniren im Kohlensäurestrom eine bei $275-280^{\circ}$ siedende Hauptmenge abscheiden.

Die Analyse ergab die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{26}O$
C	79.79	80.00 pCt.
H	12.43	12.38 »
O	7.78	7.62 »

Dieser Körper hat also die Zusammensetzung $C_{14}H_{26}O$ und ist unzweifelhaft mit dem, aus Oenanthol mittelst Kali erhaltenen Aldehyd identisch. Sein spezifisches Gewicht war 0.8504 bei 15° . Spezifisches Gewicht von $C_{14}H_{26}O$ aus Oenanthol = 0.8494 bei 15° . Die Rückstände von der verschiedenen Zersetzung durch Destillation wurden im Vacuum destillirt und dann, unter einem Druck von 250 mm, sehr vorsichtig fraktionirt. Zuerst destillirt fast alles zwischen $310-350^{\circ}$ und nach oft wiederholtem Fraktioniren in grösserer Menge von $330-340^{\circ}$.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_{28}H_{54}O_3$
C	77.18	76.98	76.71 pCt.
H	12.37	12.37	12.33 »
O	10.45	10.65	10.96 »

Der Körper hat also die Zusammensetzung $C_{28}H_{54}O_3$ und bildet ein hellgelbes Oel, welches bei -10° noch nicht erstarrt. Er reducirt ammoniakalische Silberlösung. Die abgekühlte Lösung in Schwefelkohlenstoff nimmt Brom auf ohne Bromwasserstoff-Entwicklung, es ist also ein ungesättigter Körper. Bei der Destillation liefert also das Polymere unter Wasserabspaltung Oenanthol $C_{14}H_{26}O$ und $C_{28}H_{54}O_3$, wie auch Borodin fand.

Um einigen Aufschluss über die Molekulargrösse dieses Polymeren zu erhalten, wurde er quantitativ zersetzt, und das rohe Oenanthol, Wasser und $C_{14}H_{26}O$ gewogen. Drei Versuche lieferten folgende Resultate:

I. 8.9 g Polymer gab bei der Destillation 4.5 g rohes Oenanthol + Wasser, 3.7 g $C_{14}H_{26}O$ und 0.6 g Rückstand.

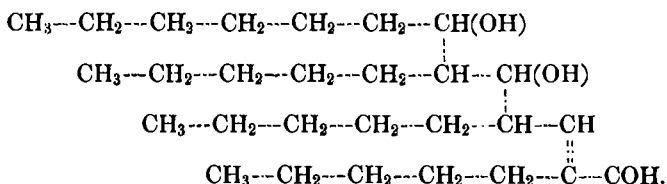
II. 33.3 g Polymer gab 16.3 g Oenanthol + Wasser, 14.3 g $C_{14}H_{26}O$ und 1.3 g Rückstand.

III. 33.2 g Polymer gab 16.7 g Oenanthol + Wasser, 14.3 g $C_{14}H_{26}O$ und 0.9 g Rückstand.

Diese Versuche sind mit verschiedenen Präparaten gemacht worden.

Berechnet man, dass für jedes Molekül $C_{14}H_{26}O$ ein Molekül Wasser entsteht, so bekommt man als Oenantholmengen in den drei Versuchen die folgenden Zahlen:

I.	Wasser berechnet	= 0.3 g	: Oenanthol	= 4.2 g
II.	»	»	= 1.2 g	: » = 15.1 g
III.	»	»	= 1.2 g	: » = 15.5 g



Er entsteht aus dem Polymer durch Ausscheidung eines Moleküls Wasser, nach der Gleichung:



Sein Auftreten liefert einen Beweis mehr dafür, dass das Polymere 4 Moleküle Oenanthol enthält, da es unmöglich ist, durch blosse Destillation eines Gemenges von Oenanthol und $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$ einen solchen Körper zu erhalten.

Borodin behauptet, dass bei der Einwirkung von festem Kali bei gewöhnlicher Temperatur zwei Polymere des Oenanthols entstehen, von denen das eine fest, das andere ölförmig sei.

Zur Prüfung dieser Angabe wurde das Oel, welches von den Krystallen des festen Körpers abgesaugt war, längere Zeit bei 0° stehengelassen, bis sich keine Krystalle mehr ausschieden. Dann wurde das Oel abgesaugt und durch Glaswolle filtrirt. Die Menge war aber sehr klein. Dieses Oel zersetzt sich unter Wasserabspaltung schon bei 120°, sehr rasch zwischen 130—140°. Gerade so wie mit dem festen Körper wurden auch mit dem Oel quantitative Destillationsversuche angestellt. Diese lieferten folgende Resultate:

- I. 21.6 g Oel gab 10.3 g rohes Oenanthol plus Wasser, 8.1 g $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$ und 2.4 g Rückstand.
- II. 12.2 g Oel gab 5.7 g Oenanthol plus Wasser, 4.6 g $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$ und 1.0 g Rückstand.

Berechnet man aus dem $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$ das Wasser wie zuvor, so bekommt man als Gewichte des Oenanthols und Wassers:

- I. Wasser berechnet = 0.7 g; Oenanthol = 9.6 g
- II. » » = 0.4 g; » = 5.3 g.

Das Oel zersetzt sich bei der Destillation mithin in Oenanthol $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$ und Wasser in folgenden Verhältnissen:

	I.	II.
Oenanthol . . .	44.44	43.47 pCt.
$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$. . .	37.50	37.70 »
Wasser . . .	3.24	3.28 »
Rückstand . . .	11.11	8.19 »

Diese Versuche wurden mit zwei verschiedenen Präparaten gemacht.

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass das Oel wirklich nur ein Gemisch von festem Polymeren mit etwas unverändertem Oenanthol ist, und es scheint, dass bei der Einwirkung von Kaliumcarbonat blos ein polymeres Oenanthol entsteht.

Da Borodin Atzkali statt Kaliumcarbonat brauchte, ist es vielleicht möglich, dass ein zweites entstand. Beim Erhitzen von Oenanthol mit Kaliumcarbonat entstehen hauptsächlich heptylsaures Kalium und $C_{14}H_{26}O$.

Das von Urech (diese Berichte XII, 190; XIII, 483 u. 590) bei der Einwirkung an kohlensaurem Kali auf Isobutylaldehyd erhaltene Polymer, welchem er die Formel $(C_4H_8O)_3$ zuschreibt, ist jedenfalls $(C_4H_8O)_4$.

Dementschenko (diese Berichte VI, 1176) erhielt bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Isobutylaldehyd das Polymer, $(C_4H_8O)_3$, welches Paraisobutylaldehyd ist.

Es war destillirbar, seine Zusammensetzung stellte er durch die Dampfdichte-Bestimmung fest, und differirt von dem von Urech wesentlich dadurch, dass letzteres sich nicht destilliren lässt, sondern sich in Wasser, Isobutylaldehyd, $C_{12}H_{12}O_2$ (?), und andere Condensationsprodukte zersetzt.

Diese Bemerkung gilt auch für das von Borodin (diese Berichte VI, 982) aus Isovaleraldehyd erhaltene Polymer, welches sich bei der Destillation in Wasser, Isovaleraldehyd, $C_{10}H_{18}O$ und $C_{20}H_{38}O_2$, zerlegt, und dessen Hydrat, $(C_{10}H_{20}O_2)_2H_2O$, beim Zusammenstehen von Isovaleraldehyd mit Sodalösung erhalten wird.

Bei der Destillation giebt dieses Hydrat, gerade wie das Polymer, Wasser, Isovaleraldehyd, $C_{10}H_{18}O$, und $C_{20}H_{38}O_2$.

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf das polymere Oenanthol.

Dieser Versuch, angestellt in der Hoffnung, das dem Polymer entsprechende Glycol, $C_{28}H_{58}O_4$, zu erhalten, wurde auf folgende Weise ausgeführt. 30 g des Polymeren wurden in Aether gelöst und mit 50procentiger Essigsäure geschüttelt.

Hierauf wurde ein Ueberschuss von Natrium langsam zugegeben, sowie hier und da noch etwas Essigsäure, so dass die Lösung immer sauer blieb.

Nach Beendigung der Reaktion wurde der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Oel fraktionirt. Die erste Fraktion war 100—210°, dann stieg das Thermometer rasch bis auf 260°, zwischen welcher Temperatur und 310° eine ziemliche Menge überging. Es blieb ein Rückstand in der Retorte zurück.

Nach oft wiederholtem Destilliren der Fraktion von 100—210° siedete weitaus die Hauptmenge zwischen 174—176°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{13}CH_2OH$
C	73.22	72.41 pCt.
H	13.44	13.79 »
O	13.34	13.79 »

Es war also Heptylalkohol.

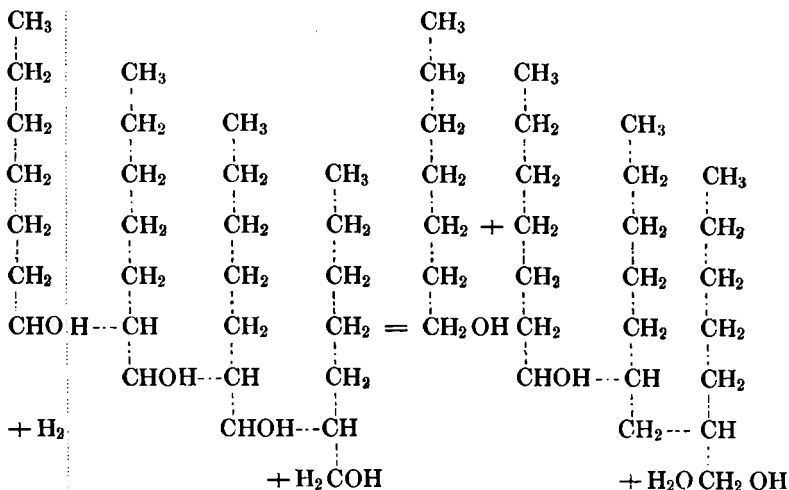
Die Fraktion 250—310° wurde zunächst sehr vorsichtig fraktioniert. Das bei 297—300° in grösserer Menge siedende Oel gab bei der Analyse folgendes Resultat:

	Gefunden		Ber. für $C_{21}H_{44}O_2$
	I.	II.	
C	77.34	77.10	76.83 pCt.
H	13.58	13.57	13.41 »
O	9.08	9.33	9.76 »

Dieser Körper scheint also die Zusammensetzung $C_{21}H_{44}O_2$ zu besitzen. Indessen konnten bei der geringen, zur Verfügung stehenden Menge desselben seine Eigenschaften nicht erschöpfend genug studirt werden, um für ihn diese Formel mit Sicherheit aufstellen zu können. Ich hoffe, später Gelegenheit zu haben, diese sehr interessante Einwirkung zu wiederholen. Dieser Körper ist ein hellgelbes, sehr dickes Oel, welches bei 10° noch nicht erstarrt. In Schwefelkohlenstoff gelöst und abgekühlt nimmt es kein Brom aus.

Um die Constitution fest zu stellen, wurde versucht, die Dampfdichte nach der Victor Meyer'schen Methode zu bestimmen, allein der Körper zersetzte sich einige Grad über seinem Siedepunkt.

Es scheint also, dass bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf das Polymer Heptylalkohol und $C_{21}H_{44}O_2$ entstehen, vielleicht nach der Gleichung:



Dieses Resultat muss aber noch bestätigt werden.

In folgender Tabelle gebe ich schliesslich noch eine Zusammenstellung der Siedepunkte und specifischen Gewichte der von mir untersuchten Körper.

	Siedepunkt	Specifisches Gewicht		
		15°	30°	35°
Oenanthol	153—154°	0.8231	0.8128	0.8099
$C_{14}H_{26}O = \begin{cases} C_{13}H_{25} \\ COH \end{cases}$	277—279°	0.8494	0.8416	0.8392
$C_{13}H_{27}COH$	266—268° (Schmp. 29.5°)	—	0.8274	0.8258
$C_{13}H_{25}CH_2OH$	280—283°	0.8520	0.8444	0.8418
$C_{13}H_{27}CH_2OH$	270—275°	0.8368	0.8301	0.8279
$C_{13}H_{25}CH_2OC_2H_5O$	285—290°	0.8680	0.8597	0.8568
$C_{13}H_{27}CH_2OC_2H_5O$	275—280°	0.8559	0.8476	0.8448
$C_{13}H_{25}COOH$	275—285° (bei 250 ccm)	—	—	—
$C_{13}H_{27}COOH$	300—310°	—	—	—
$C_{21}H_{40}O$	310—315° (bei 300 ccm)	0.8744	0.8665	0.8637
$C_{29}H_{50}O$	330—340° (bei 200 ccm)	0.8831	0.8751	0.8723
$C_{28}H_{54}O_3$	330—340° (bei 200 ccm)	—	—	—
$C_{21}H_{44}O_2$	297—300°	—	—	—

Ausführlichere Details über die Condensation und Polymerisation des Oenanthols befinden sich im Journal of the Chemical Society London, February 1883.

208. C. A. Bischoff: Ueber die Einwirkung von halogensubstituirten Fettsäureestern auf Anilin.

[Aus dem Universitätslaboratorium in Würzburg.]

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 27. April.)

Im 5. Hefte dieser Berichte finden sich einige Bemerkungen, die mich zu der nachfolgenden vorläufigen Mittheilung veranlassen. Einmal¹⁾ spricht Hr. Otto Fischer die Absicht aus, die Synthese des

¹⁾ l. c. 712.