

Amidosäure für identisch mit der aus den Lupinenkeimlingen ab-  
geschiedenen Phenylamidopropionsäure erklären.

Auch aus dem Amidosäuregemenge, welches wir aus der Eiweiss-  
substanz der Lupinensamen bei der Zersetzung durch Salzsäure unter  
Zinnchlorürzusatz erhielten, haben wir nach dem oben angegebenen  
Verfahren Phenylamidopropionsäure zu isoliren gesucht. Wir sind hier  
nicht ganz zum Ziel gelangt (vermuthlich nur deshalb, weil die von  
uns in Arbeit genommene Materialmenge nicht gross genug war)<sup>1)</sup>,  
haben aber doch Präparate erhalten, welche ihrer Zusammensetzung  
und ihrem Verhalten nach als Gemenge von Phenylamidopropionsäure  
und Leucin angesehen werden können (die Quantität derselben reichte  
nicht hin, um die fraktionirte Ausfällung mit Kupferacetat öfter wieder-  
holen zu können)<sup>2)</sup>.

Wir wollen nicht unterlassen, schliesslich noch auf die Ueber-  
einstimmung aufmerksam zu machen, welche zwischen den Resultaten  
unserer Untersuchungen und den von F. Tiemann über die Zusammen-  
setzung des bei der Eiweisspaltung entstehenden Amidosäuregemenges  
in diesen Berichten (XIII, 385) ausgesprochenen Vermuthungen statt-  
findet<sup>3)</sup>.

Zürich. Agrikulturchem. Laboratorium des Polytechnikums.

**330. F. Krafft: Zur Darstellung von Alkoholen, insbesondere  
über normalprimären Decylalkohol  $C_{10}H_{22}O$ , Dodecylalkohol  
 $C_{12}H_{26}O$ , Tetradecylalkohol  $C_{14}H_{30}O$ , Hexadecylalkohol  $C_{16}H_{34}O$   
und Octadecylalkohol  $C_{18}H_{38}O$ .**

(Eingegangen am 10. Juli.)

Frühere Mittheilungen über Versuche mit hochmolekularen Säuren  
und Kohlenwasserstoffen der Fettreihe müssen zur Abrundung des  
Beobachtungsfeldes durch die Einführung in das Studium der jene  
zwei Körpergruppen innig verbindenden Alkohole ergänzt werden.  
Bis jetzt ist der »Cetylalkohol« für eine Folge von gegen zwanzig

<sup>1)</sup> Es wurden nur circa 600 g Eiweisssubstanz in Arbeit genommen.

<sup>2)</sup> Der Eine von uns hat darüber auf der Naturforscherversammlung in  
Eisenach eine Mittheilung gemacht (vergl. Tageblatt dieser Versammlung, letzte  
Nummer, S. 168).

<sup>3)</sup> Bei Fortsetzung unserer Arbeit werden wir u. A. zu ermitteln suchen,  
ob etwa auch unter den Produkten, welche der Leim beim Erhitzen mit Salz-  
säure liefert, Phenylamidopropionsäure sich findet. Nach den Untersuchungen  
von Schlieper (Ann. Chem. Pharm. 59, 1) und Guckelberger (ebendaa.  
64, 39) liefert der Leim bei der Oxydation neben anderen Produkten Benzoë-  
säure.

theoretisch vorgesehenen Homologen oberhalb des Octylalkohols der einzige Vertreter, welchen natürliche Vorkommnisse in grösserer Menge zu bieten scheinen, während die übrigen normalen Glieder sämmtlich fehlen: eine Sachlage, bei der zur Erlangung eines scharfen Bildes dieser bedeutenden Lücke, wie schon bei den Hydrocarburen, der Weg künstlicher Darstellung zuvörderst ausschliesslich geeignet war. In der Absicht wurde bereits die Gewinnung von Aldehydhomologen aus Fettsäuren untersucht und bildet das hierüber (diese Berichte XIII, 1413) veröffentlichte eine wesentliche Vorarbeit für die nunmehr — nach einer durch die unlängst beschriebene Synthese der höheren Normalparaffine (diese Berichte XV, 1687) veranlassten Unterbrechung — ausgeführte Reinigung der höheren Holzgeisthomologen.

Um dies Ziel bei der Arbeit in beliebig grossem Maassstabe erreichen zu können, handelte es sich vor allem darum, für die Reduktion der in Betracht kommenden höheren, relativ schwer löslichen und indifferenten Aldehyde ein bequem zugängliches und wirksames Wasserstoffgemisch zu benutzen, welches die organische Substanz leicht in Lösung hält, das ferner bei andauernder Verwendung in der Hitze sich nicht rasch verzehrt und zuletzt von dem Hauptprodukte ohne besonderen Verlust an Zeit oder Material zu trennen ist. Diesen vielfachen Anforderungen genügt ein Gemenge von käuflichem Eisessig mit Zinkstaub auf's Vollständigste; durch die krystallisirbare Säure wird das Metall in Abwesenheit leicht reducirbarer Körper auch beim Erwärmen nur sehr langsam angegriffen und es büsst die Essigsäure ihre Wirkungsweise bis zum Ende der Operation um so weniger ein, als das entstehende Zinksalz sich zu compacten Krystallkrusten vereinigt. Deshalb kann auch zuletzt das leicht lösliche Endprodukt durch einfaches Abgiessen der Eisessiglösung und Ausfällen mit Wasser in wenigen Augenblicken isolirt werden. In Glasgefässen, wo eine energische Digestion nicht möglich ist, wird allerdings ein Theil des Zinkstaubs durch das sich allmählich absetzende Zinksalz umhüllt; allein wenn man das Metallpulver nicht auf einmal, sondern nach je zwei bis drei Tagen zufügt, so bietet es auch ohne Verwendung beträchtlicher Mengen bis zum Schlusse eine wirksame Oberfläche.

Nach der Wahl einer derartigen Reduktionsmischung — überschüssiger Eisessig und zuletzt Zinksalz in der Siedehitze — war von vorneherein anzunehmen, was der Versuch auch alsbald bestätigte, dass nicht die Alkohole selbst, sondern ihre Essigsäureverbindungen sich als Endprodukte vorfinden würden. Dieser Umstand musste um so eher für eine günstige Vorbedingung des Erfolges gelten, als bekanntlich auch die sehr hohen Alkohole der Wachse, ganz wie das Glycerin in den Fetten, in der Form von Säureäthern auftreten. Dieselbe Verbindungsform ist übrigens schon häufig zur Synthese oder Reinigung von Alkoholon mit wesentlichem Vortheil benutzt worden

und nach alledem der Bildung und Fixirung dieser Körperklasse nichts weniger als hinderlich. Im Gegensatze zu den sehr empfindlichen Aldehyden erlaubt die Beständigkeit der Essigäther, welche übrigens auch diejenige der Alkohole selbst noch übertrifft, unter genügend vermindertem Druck, deren wiederholte Destillation unter jegliche Zersetzung. In Folge dessen kann zum Zwecke der Alkoholdarstellung eine verlustbringende Reinigung der zuförderst aus den Fettsäuren gewonnenen Rohaldehyde umgangen werden, man unterwirft vielmehr diese letzteren ohne Weiteres der Einwirkung des reducirenden Gemisches und verlegt den Schwerpunkt der Reingewinnung auf die Rektifikation der so entstandenen Aether. Man erhält dieselben, wenn nur hinreichend lange reducirt wurde, alsbald in genügender Reinheit. Eine kleine Beimengung von ähnlichem Siedepunkte bindet sich während der Verseifung dieser Acetate durch alkoholisches Kali an letzteres, und so kann der in Freiheit gesetzte Alkohol beim nun folgenden Abdestilliren des durch eine schwache Kochsalzlösung abgeschiedenen Verseifungsproductes, unter Luftverdünnung und aus einem passenden Bade fast ohne irgend welche Verluste sogleich in völlig reinem Zustande aufgefangen werden. Schwierigkeiten sind also bei der Erlangung der höheren Homologen des Holzgeistes durchaus nicht vorhanden, trotzdem die vielfach unten in der Reihe gemachten Erfahrungen ursprünglich das gerade Gegentheil hatten vermuthen lassen. Wenn die Ausbeute bei diesen ersten Versuchen die Hälfte der theoretischen ( $C_n H_{2n} O_2 + 2H_2 = C_n H_{2n+2} O + H_2 O$ ) nicht überstieg — andererseits aber auch niemals bis auf ein Viertel derselben sank — so liegt der, bei dem in qualitativer Richtung so glatten Ergebniss sehr erträgliche Verlust beinahe einzig an der vorläufig nicht zu umgehenden Darstellungsweise der Aldehyde durch trockene Destillation von Barytsalzen und dürfte daher auf die mögliche Verbesserung gerade dieser Phase ein Hauptaugenmerk zu richten sein. — Zunächst wurde die soeben beschriebene Methode in fünf Fällen zur Umwandlung der natürlich vorkommenden Fettsäuren in die correspondirenden Alkohole benutzt, von welch' letzteren vier bisher vollständig unbekannt waren.

Bei einer vorläufigen Einzelbeschreibung dieser Körper ist der Decylalkohol  $C_{10} H_{22} O$  voranzustellen, welcher aus der gewöhnlichen Caprinsäure (Schmelzpunkt  $31.3^\circ$ , Siedepunkt  $153^\circ$  unter 15 mm und  $201.5^\circ$  unter 100 mm. Th. i. D.) erhalten wird. Für die hier, wie überhaupt, in erster Linie erforderliche Bereitung des intermediären Aldehyds verreibt man nach früherem die fettsauren Barytsalze mit dem doppelten Gewichte Baryumformiat. Die Kalksalze erweisen sich in der Praxis der Aldehyd- und Ketongewinnung als minder vortheilhaft, theils wegen der geringeren Beständigkeit resp. Bildungstendenz des Calciumcarbonats in der Hitze, theils aber auch wegen

ihrer schwereren Schmelzbarkeit. Man unterwirft das innige Gemisch der Barytverbindungen aus flachen Retorten, welche ein sofortiges Uebergehen des Produktes gestatten, bei möglichst geringem Druck (8—15 mm) und namentlich bei behutsam gesteigerter Erhitzung der trockenen Destillation. Der gewonnene Rohaldehyd wird dann nur im Falle grösserer Flüchtigkeit (etwa bis zum Myristinaldehyd aufwärts) ein- oder zweimal rektificirt, kann aber auch ebensogut ohne weiteres mit der Wasserstoffmischung zusammengebracht werden. Den Caprinaldehyd, der unter 15 mm bei ca.  $106^{\circ}$  siedet, löste man im 10fachen Gewichte Eisessig (weniger genügt schon), trug 3 bis 4 Theile Zinkstaub in grösseren Zwischenräumen ein und erhitze — nachdem man einige Stunden leicht vorgewärmt hatte — während einer Woche zum gelinden Sieden der Mischung. Schliesslich giesst man die erkaltete saure Lösung vom Zinksalzkuchen ab und fällt durch Wasserzusatz den Essigäther aus. Die aufschwimmende ölige Flüssigkeit wird zur Entfernung anhaftender Säure mit Wasser geschüttelt, von diesem getrennt und unter vermindertem Drucke rektificirt. Es genügt für den Endzweck ein im Ganzen zwischen  $5-6^{\circ}$ , der Hauptmenge nach aber zwischen ca.  $2^{\circ}$  übergehendes Destillat, doch gelingt es schon sehr bald ein bei starker Abkühlung krystallinisch erstarrendes, unter 15 mm vollständig zwischen  $125-126^{\circ}$  siedendes Produkt zu erhalten. Das Decylacetat ist eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel  $C_{19}H_{34}O_2$  mit 72.00 pCt. Kohlenstoff und 12.00 pCt. Wasserstoff, indem bei der Analyse 72.17 pCt. Kohlenstoff und 12.25 pCt. Wasserstoff gefunden wurden. Aus diesem Aether wird nach der leicht erfolgenden Verseifung durch alkoholisches Kali der primäre normale Decylalkohol gewonnen. Das bei der ersten Rektifikation, wegen geringer Ueberhitzung, um höchstens  $3^{\circ}$  steigende Thermometer bleibt schon das zweitemal vom ersten bis zum letzten Tropfen des Destillates stationär; unter 15 mm wurde  $119^{\circ}$  abgellesen. Zum besseren Anschluss dieser höherenen Alkohole an die schon bekannten niederen diene die Notiz, dass ein käuflicher Oktylalkohol (normal, aus Heracleumöl) nach öfter wiederholter Fraktionirung unter 15 mm grösstentheils bei ca.  $94^{\circ}$  übergang. Der Decylalkohol ist für gewöhnlich ein dickflüssiges, stark lichtbrechendes, intensiv süsslich riechendes Liquidum und besitzt einen wenig angenehmen Nachgeschmack. Er erstarrt z. B. am Boden einer flachen Krystallisirschaale leicht in grossen, glasglänzenden, rektangulären Tafeln, wie man sie nicht leicht schöner sehen kann; mitunter gesteht er auch zu einer grossblättrig krystallinischen Masse. Scharfes Auspressen und Zerlegung in drei Fraktionen durch vorsichtige Destillation gab übereinstimmend bei  $+7^{\circ}$  schmelzende Präparate. Eine Verbrennung des Körpers führte zu 75.66 pCt. Kohlenstoff und 14.12 pCt.

Wasserstoff, woraus sich die Formel  $C_{10}H_{22}O$  berechnet (Theorie: 75.95 pCt. Kohlenstoff und 13.92 pCt. Wasserstoff). Bestimmt wurde ferner das specifische Gewicht des flüssigen Alkohols:  $d_7 = 0.8389$ ;  $d_{20} = 0.8297$ ;  $d_{28.7} = 0.7734$ .

Die Mittelstellung dieses Alkohols und seiner höheren Homologen zwischen der Reihe der Fettsäuren auf der einen, und derjenigen der Paraffine auf der anderen Seite ergibt sich einmal aus ihrer Bildungsweise, sodann aber aus ihrem Verhalten bei der Reduktion. Als das Produkt der letzteren bekommt man aus dem Decylalkohol durch geeignetes Vorgehen sehr leicht normales Decan, für welches somit bei der Zugänglichkeit der Alkohole eine weitere, praktisch wohl verwendbare Darstellungsmethode gegeben ist. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Decyloxyhydrat findet unter heftigem Zischen und starker Wärmeentbindung statt. Trotzdem wurde zur Zersetzung etwaiger Secundärprodukte ein Ueberschuss des Reagens verwandt und schliesslich im Oelbad bis gegen  $200^{\circ}$  erwärmt, wobei Phosphoroxychlorid mit dem überschüssigen Pentachlorid abdestillirte. Dem rohen Decylchlorid wurde hierauf vermittelst alkoholischen Kalis unter kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade Chlorwasserstoff entzogen und das so offenbar gebildete Olefin nach dem Ausfällen durch Wasserzusatz und Waschen durch Salzsäure ebenfalls ohne weiteres mit Jodwasserstofflösung von 1.7 specifischem Gewicht und rothem Phosphor im geschlossenen Raume 6—8 Stunden auf schliesslich ca.  $220$ — $240^{\circ}$  erhitzt. Zur Ausführung der leicht erfolgenden Reduktion ist indessen eine so energische Behandlung kaum erforderlich. Als Produkt entstand reines Normaldecan  $C_{10}H_{22}$ , für welches schon bei der ersten Rektifikation unter 15 mm das Thermometer genau  $63^{\circ}$  angab, und das bei einer wiederholten Destillation unter 100 mm bei  $107^{\circ}$  siedete — kurz, mit dem schon durch direkte Reduktion der Caprinsäure, sowie auch aus Methylnormaloctylketon erhaltenen Decane (diese Berichte XV, 1695 f.) identisch war.

Entsprechend der grösseren Zugänglichkeit von Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl wurden in dieser Untersuchung für's Erste nur die Alkohole mit 10, 12 u. s. f. Kohlenstoffatomen gewonnen: die Präparation der ungeraden Zwischenglieder ist indessen bei Verwendung hinreichenden Materials, ohne irgend welche Hindernisse ausführbar, besonders leicht von der Nonylsäure und der Undecylsäure aus. Behufs Darstellung des Dodecylalkohols  $C_{12}H_{26}O$  benutzt man die Laurinsäure (Siedepunkt  $176^{\circ}$  unter 15 mm,  $227.5^{\circ}$  unter 100 mm. Th. i. D.) und unterlässt zur Vermeidung unnöthiger Verluste auch hier die an und für sich nicht schwierige Reinigung des Laurinaldehyds. Man reducirt vielmehr das aus Baryumlauriat und Baryumformiat erzielte Rohprodukt nach einer einmaligen Rektifikation in einer Lösung von Eisessig vermittelst Zinkstaub und isolirt nach 8—10 tägigem

Erhitzen ohne irgend welche Mühe das Dodecylacetat. Dieses bildet ein beim Abkühlen leicht erstarrendes, unter 15 mm bei 150.5° bis 151.5° siedendes Liquidum. Die Kohlenwasserstoffbestimmung gab 73.41 pCt. Kohlenstoff und 12.34 pCt. Wasserstoff, während die Formel  $C_{14}H_{28}O_2 = 73.69$  pCt. Kohlenstoff und 12.28 pCt. Wasserstoff verlangt. Der nach dem Verseifen des Acetats auf Wasserzuzusatz ausgefällte und nach dem Trocknen unter Luftverdünnung überdestillirte normalprimäre Dodecylalkohol schmilzt sogleich, wie auch nach dem Umkrystallisiren, bei 24° und siedet unter 15 mm bei 143.5° ohne die geringste Zersetzung. Aus schwachem Weingeist konnte das Präparat sehr leicht umkrystallisirt werden und schoss daraus schon bei mässiger Abkühlung in grossen silberglänzenden Blättern an. Die Volumgewichtsbestimmung ergab für den flüssigen Zustand  $d_{24} = 0.8309$ ;  $d_{40} = 0.8201$ ;  $d_{99} = 0.7781$ . Durch eine Verbrennung wurde wiederum die Zusammensetzung festgestellt:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{26}O$
C	77.41	77.42 pCt.
H	14.26	13.98 >

Für den Dodecylalkohol, der bei Zimmertemperatur fest ist, treten bereits die noch im vorigen Falle hervorgehobenen Eigenschaften merklich zurück: für die Reihe der Alkohole gehört die Substanz schon nahezu in das Gebiet der zahlreichen Fettkörper, welche unsere Sinne als »indifferent« bezeichnen. Dass diesem subjektiven Urtheil aber keineswegs zu trauen ist, sondern vielmehr solche Körper bei richtiger Behandlung sich als sehr gefügig erweisen, wurde schon früher hervorgehoben.

Aus dem Dodecylalkohol erhält man wiederum in glattem Verlaufe das Hydrocarbür, wenn man unter den bereits angegebenen Bedingungen successive Fünffachchlorphosphor, alkoholisches Kali und Jodwasserstoff zur Umwandlung benutzt. In völliger Uebereinstimmung mit den früheren Angaben über das Präparat direkt aus Laurinsäure schmolz das so gebildete Normaldodecan  $C_{12}H_{26}$  identisch bei  $-12^{\circ}$ , siedete unter 15 mm bei  $98^{\circ}$  und unter 100 mm bei  $144.5^{\circ}$ .

Das nächste Glied der Reihe, wie seine beiden Vorgänger bisher unbekannt, ist der Tetradecylalkohol, welcher aus der Myristinsäure dargestellt wird. Diese letztere siedet unter 15 mm bei  $196.5^{\circ}$ , unter 100 mm bei  $250.5^{\circ}$  Th. i. D. Zu dieser Alkoholsynthese ist nur zu bemerken, dass theils die Bequemlichkeit, mit der man sich das Ausgangsmaterial verschaffen kann, sowie die leichte Bildung und relative Beständigkeit des Myristinaldehyds, der ferner nach 10—12 tägigem Erhitzen unter Rückfluss mit der Reduktionsmischung in aldehydfreies Tetradecylacetat übergeht — namentlich aber die angenehmen Eigenschaften des bei mittleren Temperaturen schmelzenden und siedenden

Alkohols, der seiner Molekulargrösse nach nicht nur in der Mitte der gerade hier vorliegenden, sondern aller einstweilen bekannten Vertreter der Reihe  $C_nH_{2n+2}O$  sich befindet: den Körper zu einem besonders lohnenden Objekte späterer Studien machen. Was nun die Eigenschaften zunächst des Tetracyclacetats anbelangt, so bildet dasselbe bei Zimmertemperatur ein noch schwach nach den niederen Gliedern der Fettsäurereihe riechendes Oel. Dasselbe erstarrt, durch Destillation gereinigt, sehr leicht, um wieder bei  $12-13^\circ$  zu schmelzen und siedet unter einem Druck von 15 mm bei  $175.5-176.5^\circ$ . Die Elementaranalyse ergab 75.03 pCt. Kohlenstoff und 12.63 pCt. Wasserstoff, Zahlen die sehr scharf mit den für die Formel  $C_{16}H_{32}O_2$  verlangten 75.00 pCt. Kohlenstoff und 12.50 pCt. Wasserstoff übereinstimmen. Die hier benutzten Acetate sind isomer mit den natürlich vorkommenden Fettsäuren, weichen aber von diesen gleicherweise in den physikalischen, wie in den chemischen Eigenschaften beträchtlich ab. Andererseits nähern sie sich sehr merklich den ebenfalls isomeren Fettsäureäthyläthern, weshalb auch für ihre Individualisierung vor allem die Verseifung zu betonen ist, welche jedesmal, als im engeren Plane der Arbeit liegend ausgeführt wurde. Der hierbei neben der wie immer entstehenden und stets qualitativ nachgewiesenen Essigsäure im vorliegenden Falle in Freiheit gesetzte normalprimäre Tetracyclalkohol  $C_{14}H_{30}O$  schmilzt nach ein- oder zweimaligem Destillieren bei  $38^\circ$  und dieser Schmelzpunkt ändert sich durch Umkrystallisieren aus Weingeist nicht mehr. In's Sieden kommt der Körper unter 15 mm bei  $167^\circ$ , einer Temperatur, welche ihn noch nicht im geringsten alterirt. Das Resultat einer wiederum gleich zu Anfang ausgeführten Analyse entsprach genau der Erwartung: gef. 78.59 pCt. Kohlenstoff und 14.20 pCt. Wasserstoff, während die Theorie für  $C_{14}H_{30}O = 78.50$  pCt. Kohlenstoff und 14.02 pCt. Wasserstoff fordert. Das spezifische Gewicht der geschmolzenen Substanz fand sich bei verschiedenen Temperaturen zu:

$$d_{38} = 0.8236; \quad d_{50} = 0.8153; \quad d_{98.9} = 0.7813$$

(wie immer bezogen auf Wasser von  $4^\circ$ ).

Um dem Tetracyclalkohol ebenfalls durch den Versuch einen festen Platz zwischen der Fettsäure, aus welcher er gewonnen wird, und dem correspondirenden Paraffine anzuweisen, wurde auch hier das letztere aus dem Alkohol probeweise dargestellt und das fast unmittelbar reine Präparat mit dem seinerzeit aus Myristinsäure erhaltenen Kohlenwasserstoff sorgfältig verglichen. Ganz wie das frühere Normaltetracycl  $C_{14}H_{30}$  schmolz das neue Produkt bei  $+4^\circ$ , siedete unter 15 mm bei  $129.5^\circ$  und unter 100 mm bei  $178.5^\circ$ ; wodurch die Identität beider Substanzen sichergestellt ist. Stets wurde bei solchen Siedepunktsbestimmungen ein regelmässiges Sieden durch

eine haarfeine, von aussen in die Flüssigkeit eintauchende Capillare unterhalten, und andererseits auch die Ueberhitzung der Gefässwandungen mit aller Vorsicht vermieden.

Einer der am längsten bekannten »Alkohole« ist der Cetylalkohol, wie man weiss 1818 von Chevreul entdeckt und namentlich von Dumas und Péligot untersucht. Künstlich erhält man ein vollkommen reines Präparat von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{34}O$  aus Palmitinsäure (Siedepunkt  $215^{\circ}$  unter 15 mm,  $271.5^{\circ}$  unter 100 mm. Th. i. D.) indem man durch deren Aldehyd hindurchgeht, welcher nach 12—14 tägigem Erhitzen mit Zinkstaub und Eisessig vollständig in Hexadecylacetat  $C_{18}H_{36}O_2$  umgewandelt wird. Dieser Aether bildet eine grosskrystallinische Masse, ist wie seine Homologen in der Kälte in Weingeist schwer löslich und daher bequem zu krystallisiren, schmolz bei  $22—23^{\circ}$ , nachdem er sorgfältiger gereinigt war als dies gerade für die Alkoholdarstellung nöthig ist, und siedete unter 15 mm bei  $199.5—200.5^{\circ}$ . Der analytisch gefundene Kohlenwasserstoffgehalt: 75.81 pCt. Kohlenstoff und 12.82 pCt. Wasserstoff entspricht den von der Theorie für  $C_{18}H_{36}O_2$  geforderten Zahlen: 76.05 pCt. Kohlenstoff und 12.68 pCt. Wasserstoff. Aus der auch hier durch einen Ueberschuss von alkoholischem Kali sehr leicht erfolgenden Verseifung resultirt neben Essigsäure der normalprimäre Hexadecylalkohol  $C_{16}H_{34}O$ . Derselbe ist farb-, geruch- und geschmacklos, bildet eine harte krystallinische Masse und schießt aus Weingeist in grossen silberglänzenden Blättern an. Er schmilzt bei  $49.5^{\circ}$  und siedet unter ca. 15 mm bei  $189.5^{\circ}$ . Aus der Elementaranalyse mit 79.21 pCt. Kohlenstoff und 14.21 pCt. Wasserstoff berechnet sich die Formel  $C_{16}H_{34}O$ , deren theoretische Werthe 79.34 pCt. Kohlenstoff und 14.05 pCt. Wasserstoff sind. Nach der Schmelzung wiegt die Substanz  $d_{49.5} = 0.8176$ ;  $d_{60} = 0.8105$ ;  $d_{98.7} = 0.7837$ . Zum Vergleich mit dem Hexadecylalkohol wurde eine käufliche, schwach riechende und undeutlich krystallinische Probe von Cetylalkohol untersucht. Dieselbe destillirte grösstentheils und ohne Vorlauf unter 15 mm bei  $188—193^{\circ}$  über, nur für das letzte Viertel stieg der Quecksilberfaden noch rasch um  $30—40^{\circ}$ . Rectificirt und aus Weingeist einmal umkrystallisirt, schmolz ein Präparat, welches seinem Aussehen nach indessen noch keineswegs gänzlich frei von den ursprünglich beigemengten Körpern war, bei  $49.1—49.3^{\circ}$  und besass dann auch hinreichend genau das specifische Gewicht des obigen, synthetischen Produktes:  $d_{49.5} = 0.8185$ . Für das noch wenig untersuchte und unreine Cetylacetat findet sich in der Literatur der Schmelzpunkt  $18.5^{\circ}$  (Ann. Chem. Pharm. 102, 220). Für das synthetische Präparat wurde oben  $22—23^{\circ}$  angegeben, doch sollen alle diese Aether erst späterhin im Zustande grösster Reinheit direkt aus den Alkoholen gewonnen und untersucht werden. Ueber die demnach ganz sichere

Identität des Hexadecylalkohols mit dem Cetylalkohol (d. i. dessen Hauptbestandtheil) konnte übrigens von vornherein kaum ein Zweifel bestehen, wenn man die Umwandlung des letzteren in Palmitinsäure (= normale Hexadecylsäure) neben die oben beschriebene Bildungsweise des ersteren stellt.

In bereits früher beschriebener Weise wurde ein gesättigter Kohlenwasserstoff, das normale Hexadecan,  $C_{16}H_{34}$ , direkt von der Palmitinsäure aus erreicht und bereits damals genau auf einige wichtigere Eigenschaften untersucht. Es versteht sich, gleichwie in den oben genannten Fällen, fast von selbst, dass auch der Hexadecylalkohol eben dasselbe Paraffin als Reduktionsprodukt liefert. Die nichtsdestoweniger mit aller Aufmerksamkeit vorgenommene Identification ergab denn auch, dass beide Präparate bei  $18^{\circ}$  schmolzen, unter einem Quecksilberdruck von 15 mm bei  $157.5^{\circ}$ , unter 100 mm bei  $208.5^{\circ}$  siedeten.

Ein von der Theorie zwar mit Sicherheit vorgesehener, in Wirklichkeit aber noch unbekannter Körper ist der Octadecylalkohol, der aus Stearinsäure (Siedepunkt  $232^{\circ}$  unter 15 mm,  $291^{\circ}$  unter 100 mm. Th. i. D.) ohne besondere Mühe erhalten werden kann. Auch hier unterlässt man die ganz überflüssige und nur verlustbringende intermediäre Reinigung des Rohaldehyds, welcher aus den Barytsalzen bei möglichster Vermeidung von Ueberhitzung unter tiefem Druck gewonnen wird. Man erwärmt mit der Reduktionsmischung, von der kaum grössere Gewichtsmengen, als die schon oben beim Decylalkohol angegebenen erforderlich sind, während ca. 14 Tagen zu gelindem Sieden, kann aber während dieser Zeit, abgesehen von einem zwei- oder dreimaligen Zusatze neuen Zinkstaubs, die Operation vollständig sich selbst überlassen. Somit ist in der vielleicht noch ganz beträchtlich abzukürzenden Reaktionsdauer keine Schwierigkeit für die Erlangung der höheren Alkohole zu erblicken. Man hat im Grunde nichts anderes als ein längeres Stehenlassen — nur dem Molekulargewichte entsprechend bei erhöhter Temperatur, und kann den Zeitverlust durch Arbeiten in grösserem Maassstabe leicht wieder einholen. Das Octadecylacetat, welches das unmittelbare Produkt der Reaction bildet, schmolz bei ca.  $31^{\circ}$  und siedete unter 15 mm bei  $222-223^{\circ}$ . Die Verbrennung desselben ergab 76.97 pCt. Kohlenstoff und 13.02 pCt. Wasserstoff, für  $C_{20}H_{40}O_2$  berechnen sich 76.92 pCt. Kohlenstoff und 12.82 pCt. Wasserstoff. — Durch alkoholisches Kali wird die Substanz in Kaliumacetat und normalen primären Octadecylalkohol,  $C_{18}H_{38}O$ , gespalten. Dieses achtzehnte Glied der Holzgeistreihe ist in Aethylalkohol bereits schwer löslich, bildet wie seine vorhergehenden Homologen umkrystallisirt grosse silberglänzende Blätter, oder aus der Schmelzung erstarrt eine harte, krystallinische Masse. Das Analyse gab 80.04 pCt. Kohlenstoff und 14.28 pCt. Wasser-

stoff, anstatt der für  $C_{18}H_{38}O$  verlangten 80.00 pCt. Kohlenstoff und 14.07 pCt. Wasserstoff. Der Octadecylalkohol schmilzt kaum tiefer als  $59^{\circ}$  und siedet unter 15 mm bei  $210.5^{\circ}$ . Schon bei einem Druck von circa 100 mm leiden dieser, wie der vorher beschriebene Alkohol ganz merklich durch die Destillation; höhere Drucke als 15 mm wurden deshalb nie benutzt und noch schwächere Pressionen sind am empfehlenswerthesten. Als Flüssigkeit wiegt der Octadecylalkohol bei verschiedenen Temperaturen  $d_{39} = 0.8124$ ;  $d_{70} = 0.8048$ ;  $d_{99.1} = 0.7849$ .

Auch hier erhält man nach der im wesentlichen oben mitgetheilten Vorschrift leicht das Paraffin, und zwar Normaloctadecan,  $C_{18}H_{38}$ . Der Schmelzpunkt des solchermaassen nicht schwierig zu erlangenden Körpers lag, früheren Beobachtungen über das direkte Reduktionsprodukt der Stearinsäure genau entsprechend bei  $28^{\circ}$ , der Siedepunkt unter 15 mm bei  $182^{\circ}$  und unter 100 mm bei  $236^{\circ}$ . Beide Paraffine sind demnach, wie vorauszusehen war, identisch: immerhin bieten die wiederholten Bestimmungen eine weitere Garantie für die betreffenden Zahlen. — Bei allen in dieser Arbeit erwähnten Reduktionen bilden die homologen Chloride und Olefine Durchgangsphasen: gerade die letzteren deshalb, weil sich das Chlorid durch die Jodwasserstoffphosphormischung nicht direkt reduciren lässt, sondern statt eines Kohlenwasserstoffs die Rückbildung von Alkoholen resp. ätherartigen Verbindungen erfolgt. Ueber diese Kategorien von Zwischenprodukten, insbesondere die höheren Aethylenhomologen, für deren Darstellung nun das geeignete Material vorliegt, soll bei Gelegenheit näher berichtet werden, wie denn überhaupt zugleich mit den Fettsäuren und Paraffinen auch die höheren Alkohole zum Objekte weiterer Untersuchungen dienen werden. Als geeignetes Ausgangsmaterial stehen die neugewonnenen Substanzen auf gleicher Stufe mit den Fettsäuren selbst. — Die Reduktion von Aldehyden vermittelt Eisessig und Zinkstaub ist selbstverständlich von noch allgemeinerer Brauchbarkeit: so konnte z. B. Heptylalkohol vermittelt derselben in bedeutenden Mengen und grosser Reinheit ganz mühelos aus dem Oenanthol gewonnen werden, worauf als weitsaus beste Darstellungsmethode vorläufig hingewiesen werden mag.

Manche Eigenschaften, welche man mit der Benennung »Alkohol« enge zu verbinden pflegt, treten schon beim Decylalkohol sehr zurück und sind für die zuletzt beschriebenen Substanzen anscheinend ganz verwischt. Trotz dieser immer schwächer werdenden »typischen« Uebereinstimmung der von einander entfernteren Individuen einer homologen Reihe berechtigt aber die regelmässige stufenweise Aenderung der einzelnen Glieder unter vielen Gesichtspunkten den Systematiker vollkommen dazu, an und für sich unähnliche Körper in die gleiche Folge zu stellen. Es geschah jedoch namentlich im Interesse einer raschen und sicheren Bewältigung der präparativen Aufgaben, wenn

für diese und die schon früher mitgetheilten Untersuchungen über hochmolekulare Fettkörper die Gruppierung des Arbeitsfeldes nach Homologien bevorzugt wurde. Eine befriedigende Abrundung des ganzen Gebietes ist indessen durch die hier mitgetheilte Versuchsreihe nun auch im Sinne der Heterologie erreicht worden. Es war dies besonders für präparative Zwecke um so erwünschter, weil die Glieder solcher heterologen Gruppen, beispielsweise Stearinsäure, Stearinaldehyd, Octadecylalkohol, Octadecan unter sich nähere experimentelle Beziehungen aufweisen, als homologe Körperpaare, wie Ameisensäure und Stearinsäure, Holzgeist und Octadecylalkohol, welche in Bezug auf den für die organische Chemie wichtigsten Bestandtheil — den Kohlenstoff — so sehr von einander abweichen. Thatsächlich nimmt das Octadecan mit seinen Derivaten dem Methan und dessen Substitutionsprodukten gegenüber eine ebenso isolirte Stellung ein, wie nur das Benzol oder Anthracen mit ihren Abkömmlingen sie für sich beanspruchen können. Für den Ueberblick über schon erreichtes, wie den Ausblick auf noch auszuführendes ist dieser Umstand nie ausser Acht zu lassen. Demgemäss dürfte auch zur Verhütung etwaiger praktischer Misserfolge die Bemerkung angebracht sein, dass die weitere, voraussichtlich ergiebige Bearbeitung der höheren Fettkörper zur Erlangung sicherer Resultate eine ganz eigenartige Technik in der Behandlung des Materials erfordert, wie sie durch die bis jetzt mitgetheilten Untersuchungen hinlänglich klar gelegt wird.

Einerseits ergibt sich aus der bei Aufsteigen in der Reihe stets grösser werdenden Aehnlichkeit homologer Körper die Nothwendigkeit der Verwendung von reinen, namentlich homologenfreien Muttersubstanzen, während andererseits die sich immer mehr abschwächenden Unterschiede heterologer Verbindungen eine glatte Durchführung der einzelnen Reaktionen zur Bedingung des Erfolges machen. Eine tabellarische Uebersicht der speciell in dieser Mittheilung vorkommenden wichtigeren Derivate zeigt demgemäss für den durchweg benutzten Druck von 15 mm Quecksilber eine in der Diagonale von oben links nach unten rechts sofort deutlich bemerkbare Abnahme der Siedepunktdifferenzen — und gerade so wie mit diesen verhält es sich auch mit den Unterschieden anderer Eigenschaften.

Siedepunkte unter 15 mm

Kohlenstoffatomzahl	C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>
Paraffine . . . . .	63°	98°	129.5°	157.5°	182°
Alkohole . . . . .	119	143.5	167	189.5	210.5
Fettsäuren . . . . .	153	176	196.5	215	232

Die dergestalt consequent verwerthete »Vacuumdestillation« bietet das wesentlichste Hilfsmittel zur Darstellung und Untersuchung einer grossen Zahl von Verbindungen. Mit dem Hinweis hierauf begann deshalb auch die erste vorläufige Mittheilung (diese Berichte X, 2034) über Versuche auf dem Gebiete der höheren »gesättigten« Kohlenstoffverbindungen: »Der Einfluss der bald spaltenden, bald condensirenden hohen Temperatur in Verbindung mit dem der Luft, welche namentlich stark erhitze Fettkörper energisch oxydirt, macht sich oft bei der trockenen Destillation dieser letzteren unter gewöhnlichen Bedingungen in störendster Weise geltend, sobald es sich hierbei darum handelt, die einzelnen Produkte rein zu gewinnen oder eingehender zu studiren — und so lassen die auf diesem Gebiete gemachten Erfahrungen sowohl in Bezug auf Vollständigkeit, wie auf Uebereinstimmung noch manches zu wünschen übrig. Es scheint, als müssten sich auf diesem Felde weit einfachere Resultate erhalten lassen, wenn man die genannten complicirenden Einflüsse möglichst beseitigte, was sich z. B. mit Hilfe einer Wasserluftpumpe unschwer bewerkstelligen lässt.« Nachdem diese Erwartungen vollständig eingetroffen sind, muss gerade jetzt im Hinblick auf das zwar oberflächlich abgerundete, aber nunmehr zu vertiefende Arbeitsfeld vor allem betont werden, dass für irgend eine bestimmte Druckänderung die obige Zahlenordnung eine ungleichmässige Verschiebung erleidet. Man sieht nämlich aus den für die Paraffine vorliegenden Untersuchungen, wie es sich beim weiteren Vorrücken in der homologen Reihe immer mehr verlohnt, die Pression von den 760 mm der Atmosphäre auf 15 mm zu erniedrigen, indem unter diesen Umständen der Siedepunkt beispielsweise des Nonans,  $C_9H_{20}$ , um  $105^\circ$ , derjenige des Nonadecans,  $C_{19}H_{40}$ , dagegen schon um  $137^\circ$  sinkt. Dieser Umstand entspricht dem zugleich mit dem Molekulargewichte wachsenden Bedürfniss einer grösseren Siedepunktserniedrigung vollständig. Gerade aus dieser letzten Mittheilung hat man:

Siedepunktverschiebungen bei Druckänderung  
für höhere Normalparaffine

Formel	$C_{10}H_{22}$	$C_{12}H_{26}$	$C_{14}H_{30}$	$C_{16}H_{34}$	$C_{18}H_{38}$
Siedepunkt unter 15 mm	63°	98°	129.5°	157.5°	182°
Wachsende Differenzen	44	46.5	49	51	54
Siedepkt. unter 100 mm	107°	144.5°	178.5°	208.5°	236°

Schon aus diesen wenigen Zahlen sieht man deutlich, dass »bei den Paraffinen für gleiche Druckzunahmen die Differenzen der ent-

sprechenden Siedetemperaturen zugleich mit dem Molekulargewicht wachsen«. Für »Druckabnahmen« gilt dasselbe. Sorgfältige Siedepunktsbestimmungen für die Glieder der Sumpfgasreihe vom Nonan bis zum Nonadecan unter je 6 Pressionen von 11 mm bis 760 mm, wurden (diese Berichte XV, 1692—1704) bereits gelegentlich der Charakterisirung der betreffenden Kohlenwasserstoffe mitgeteilt; bei deren Zusammenstellung nimmt man auf den ersten Blick wahr, dass das Ergebniss mit dem vorstehenden identisch ist. Dasselbe soll aber erst nach Sichtung des zu definitiven Resultaten führenden übrigen Materials einlässlich erörtert werden. — Während der seinerzeit hinlänglich gewürdigte ähnliche elementare Aufbau der höheren Normalparaffine der soeben angedeuteten Beobachtungsreihe ein besonderes Interesse verleiht, kann man andererseits aus gleichfalls in der vorliegenden Notiz enthaltenen Zahlen über Fettsäuren — die sich in voller Uebereinstimmung mit dem vor 15 Jahren bekanntlich von Hrn. H. Landolt (Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 129) beigebrachten Material für die ersten Glieder derselben Reihe befinden — sich leicht davon überzeugen, dass dieselbe Gesetzmässigkeit auch noch in Reihen von ungleicher Zusammensetzung zu Tage tritt, und somit allgemein und unter ganz beliebigen Pressionen »der Siedepunkt als eine Funktion des Molekulargewichts« erscheint:

Siedepunktverschiebungen bei Druckveränderung  
für höhere Fettsäuren

Formel	$C_{10} H_{20} O_2$	$C_{12} H_{24} O_2$	$C_{14} H_{28} O_2$	$C_{16} H_{32} O_2$	$C_{18} H_{36} O_2$
Siedepunkt unter 15 mm	153 <sup>o</sup>	176 <sup>o</sup>	196.5 <sup>o</sup>	215 <sup>o</sup>	232 <sup>o</sup>
Wachsende Differenzen	48.5	51.5	54	56.5	59
Siedepkt. unter 100 mm	201.5 <sup>o</sup>	227.5 <sup>o</sup>	250.5 <sup>o</sup>	271.5 <sup>o</sup>	291 <sup>o</sup>

Die endgültige Lösung der hiermit zusammenhängenden Probleme muss der Fortsetzung dieser Arbeiten innerhalb des weiten, aber scharf begrenzten Versuchsfeldes der höheren Fettkörper vorbehalten bleiben.

Basel, Universitätslaboratorium, Juni 1883.