

sich wie oben damit ausgleichen. Dann steigt man mit dem Apparat auf einer Leiter in die Nähe des Plafonds hinauf, entfernt dort den Deckel des Diffusioskops und beobachtet das Manometer. Erreicht oder überschreitet derselbe das Zeichen für 5 pCt. Leuchtgas, so darf man nach Abschliessen des Hauptgashahnes erst nach vollständiger Durchlüftung und wiederholter Messung den etwa am Plafond befindlichen Riss an der Gasleitung verlöthen.

Einen dem Diffusioskop im Principe sehr ähnlichen, einfachen Apparat hat von der Weyde<sup>1)</sup> empfohlen. Da aber bei diesem die Ausglei chung der Temperatur und des Druckes vor der Messung nicht möglich ist, kann man sehr leicht damit einen Irrthum begehen. Ausserdem kann derselbe aus diesem Grunde nicht zur sicheren Schätzung der Menge des Leuchtgases dienen.

### 513. W. H. Perkin (Junior): Condensationsprodukte des Oenanthols.

(Eingegangen am 20. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da die vielen Arbeiten über die Condensationsprodukte des Oenanthols wohl die Formel, nicht aber die Eigenschaften der erhaltenen Körper angeben, unternahm ich, auf Anregung von Hrn. Prof. Wislicenus, die vorliegende Arbeit, um wo möglich einigen Aufschluss über die Condensationsprodukte der Aldehyde und insbesondere des Oenanthols zu bekommen. Das Oenanthol, welches für die folgenden Versuche gebraucht wurde, war von Kahlbaum bezogen und siedete zwischen 150—160°. Reines Oenanthol, im Kohlensäurestrom destillirt, siedet bei 153—154° (Thermometer ganz im Dampf) und besitzt das specifische Gewicht

bei 15° = 0.8231

bei 30° = 0.8128

bei 35° = 0.8099

mit Wasser von denselben Temperaturen verglichen.

#### Einwirkung von Kaliumhydrat auf Oenanthol.

Die Einwirkung von Kaliumhydrat auf Oenanthol ist eine äusserst lebhaft e. Bringt man Oenanthol mit starkem alkoholischem Kali zusammen, so ist die Reaktion so heftig, dass die Temperatur weit über den Siedepunkt des Alkohols steigt, und es entstehen ausser heptylsaurem Kali hauptsächlich Schmier e von sehr hohem Siedepunkt, welche sich nicht leicht reinigen und isoliren lassen.

<sup>1)</sup> Dingler's Polyt. Journ. Bd. 196, S. 513.

Dagegen verläuft die Reaktion viel glatter, wenn man eine sehr verdünnte Lösung von Kali in Alkohol anwendet.

Nach vielen Versuchen wurde folgendes Verfahren als das zweckmässigste gefunden.

Man löst 3 g Kali in ungefähr 200 g absolutem Alkohol, giebt langsam 200 g Oenanthol zu, sodass die Temperatur nicht über 30° steigt, und lässt das Ganze 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen.

Die Condensation geht sehr rasch und vollkommen vor sich, und ist in der That in 30 Minuten vollendet. Nach Verlauf von 24 Stunden ist keine Spur von Oenanthol uncondensirt vorhanden.

Zur Isolirung der Reaktionsprodukte destillirt man zunächst den Alkohol ab, giebt Wasser zu und schüttelt das abgeschiedene Oel mit Aether aus. Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes wurde mit Kohlensäure gesättigt, eingedampft, getrocknet und mit absolutem Alkohol extrahirt.

Nachdem der Alkohol auf dem Wasserbad abdestillirt worden war, wurde das Salz in Wasser gelöst, die Säure mittelst Schwefelsäure abgeschieden und mit Aether ausgeschüttelt.

Hierauf wurde der Aether abdestillirt und die zurückbleibende Säure fraktionirt.

Unterhalb 230° ging eine ziemlich beträchtliche Menge über, welche nach oft wiederholter fraktionirter Destillation die Hauptfraktion 220 bis 225° gab.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0.2389 g Substanz gaben 0.2372 g Wasser und 0.5659 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{14}O_2$
C	64.60	64.61 pCt.
H	11.03	10.77 »
O	24.37	24.61 »

Es war also Heptylsäure gebildet.

Der Rückstand, welcher über 230° siedete, wurde zunächst *in vacuo* fraktionirt. Sobald als Spuren von Heptylsäure abdestillirt worden waren, stieg das Thermometer rasch bis auf 260° (bei 200 mm Druck), zwischen welcher Temperatur und 300° ungefähr 1½—2 g übergingen.

Dieses wurde noch einmal *in vacuo* in einer ganz kleinen Retorte fraktionirt und die Fraktion 270—290° (bei 200 mm Druck) analysirt.

Die Analyse ergab für

0.1405 g Substanz 0.1445 g Wasser und 0.3811 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{26}O_2$
C	73.97	74.33 pCt.
H	11.42	11.50 »
O	14.61	14.16 »

Die Säure besitzt also die Zusammensetzung  $C_{14}H_{26}O_2$ . Sie wird mit ihren Eigenschaften später erwähnt unter den Produkten der Einwirkung von Kaliumhydrat auf den Aldehyd  $C_{14}H_{26}O$ .

Zunächst wurde die ätherische Lösung des condensirten Oels mit verdünnter Salzsäure gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt, das zurückbleibende Oel hierauf der fraktionirten Destillation unterworfen, und zwar immer im Kohlensäurestrom, weil es sehr rasch Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Nach Verjagung des Aethers steigt das Thermometer rasch bis auf  $260^{\circ}$ , zwischen welcher Temperatur und  $300^{\circ}$  weitaus die Hauptmenge übergeht.

Der Rückstand über  $300^{\circ}$  wird später erwähnt.

Die Fraktion  $260-300^{\circ}$  siedet nach oft wiederholtem Fraktioniren ganz constant bei  $277-279^{\circ}$ .

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0.1796 g Substanz gab 0.1979 g Wasser und 0.5301 g Kohlensäure.  
 II. 0.1599 » » » 0.1812 » » » 0.4676 » » »  
 III. 0.1890 » » » 0.2146 » » » 0.5539 » » »

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{14}H_{26}O$
C	80.49	79.74	79.92	80.00 pCt.
H	12.24	12.59	12.61	12.38 »
O	7.27	7.67	7.47	7.62 »

Diese Analysen wurden von drei verschiedenen Präparaten gemacht.

Dieser Körper hat also die Formel  $C_{14}H_{26}O$  und bildet ein farbloses Oel von schwachem Geruch, welches bei  $-20^{\circ}$  noch nicht erstarrt.

Es oxydirt sich sehr leicht an der Luft unter Bildung von Körpern, welche meistens oberhalb  $300^{\circ}$  sieden, und noch nicht isolirt worden sind. Sein specifisches Gewicht beträgt:

bei  $15^{\circ} = 0.8494$

bei  $30^{\circ} = 0.8416$

bei  $35^{\circ} = 0.8392$

mit Wasser von denselben Temperaturen verglichen. Es reducirt ammoniakalisches Silbernitrat sehr leicht und mischt sich in jedem Verhältniss mit Aether, Alkohol, Chloroform u. s. w.

Nach monatelangem Schütteln mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron verbindet es sich mit demselben zu einer krystallinischen Masse. Diese Verbindung wurde von dem überschüssigen  $NaHSO_3$  abfiltrirt, mit etwas Wasser gewaschen und zwischen Fliesspapier gepresst.

Um es ganz frei von  $NaHSO_3$  zu bekommen, wurde es einige Male mit Wasser angefeuchtet und wieder gepresst.

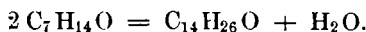
Nachher wurde es getrocknet, mit Aether gewaschen, um Spuren von Oel wegzubringen, und wieder getrocknet. Es bildet eine sehr schöne, seidenglänzende, krystallinische Masse, welche ziemlich leicht löslich in Wasser ist.

Eine Natriumbestimmung gab folgende Zahlen:

0.4622 g Substanz gaben 0.1105 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 7.74$  pCt. Na.

Die Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O Na H S O}_3$  verlangt 7.32 pCt.

Der Körper  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$  entsteht aus zwei Molekülen Oenanthol durch Wasserausscheidung, gerade in derselben Weise wie Crotonaldehyd aus Acetaldehyd, nach der Gleichung:



Der ölige Rückstand der Condensationsprodukte, welcher über  $300^\circ$  siedete, wurde, da er sehr dick war, zuerst *in vacuo* ohne Thermometer destillirt und dann weiter fraktionirt unter 350 mm Druck.

Die Hauptportion ging zwischen  $320-350^\circ$  über; es blieb aber ziemlich viel in der Retorte zurück, welches erst oberhalb  $350^\circ$  siedet.

Nach oft wiederholter fraktionirter Destillation wurde eine Hauptportion bei  $330-340^\circ$  erhalten. Dieselbe bildet ein hellgelbes, sehr dickes Oel von unangenehmem Geruch, welches in einer Kältemischung nicht erstarrt. Es mischt sich in jedem Verhältniss mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln und reducirt ammoniakalisches Silber.

Sein specifisches Gewicht beträgt:

bei  $15^\circ = 0.8831$

bei  $30^\circ = 0.8751$

bei  $35^\circ = 0.8723$

mit Wasser von denselben Temperaturen verglichen.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I.	0.2298 g Substanz	gab	0.2645 g Wasser	und	0.7064 g Kohlensäure.
II.	0.1864 »	»	0.2130 »	»	0.5723 »
III.	0.2096 »	»	0.2377 »	»	0.6433 »
IV.	0.2347 »	»	0.2663 »	»	0.7229 »

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{O}$
C	83.83	83.73	83.72	84.00	83.58 pCt.
H	12.78	12.69	12.60	12.60	12.43 »
O	3.39	3.58	3.68	3.40	3.98 »

No. I u. II waren von dem ersten Versuch, No. III u. IV wurden später gemacht.

Dieser Körper hat also die Zusammensetzung  $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{O}$  und entsteht aus vier Molekülen Oenanthol jedenfalls nach der Gleichung



Die bis jetzt isolirten Produkte der Einwirkung von verdünntem Kali auf Oenanthol sind: Heptylsäure, die Säure  $C_{14}H_{26}O_2$ , und die Aldehyde  $C_{14}H_{26}O$  und  $C_{28}H_{50}O$  nebst höheren Condensationsprodukten, welche oberhalb  $360^{\circ}$  siedend.

#### Einwirkung von Zinkchlorid auf Oenanthol.

Dieser Versuch wurde angestellt, um zu sehen, ob zwischen Oenanthol und Chlorzink eine ähnliche Reaktion stattfinden würde, wie zwischen Acetaldehyd und Chlorzink, und in der Hoffnung, einen Aldehyd zu bekommen, welcher dem Crotonaldehyd entsprechen sollte.

Chlorzink wie Kaliumhydrat wirkt sehr heftig auf trockenes Oenanthol. Wenn beide zusammen erwärmt werden, bilden sich bald zwei Schichten, von welchen die untere eine wässrige Lösung von Chlorzink ist.

Nach vielen Versuchen fand man folgendes Verfahren als das zweckmässigste:

Man schüttelt Oenanthol mit Wasser, bis es vollkommen nass ist, trennt es von dem Wasser mittelst eines Scheidetrichters, und erwärmt dann mit sehr wenig trockenem Zinkchlorid auf einem Wasserbad.

In zwei Tagen ist die Einwirkung fertig. Zunächst wurde das Oel mit Wasser gut gewaschen, bis es vollkommen frei von Zinkchlorid war, getrocknet und im Kohlensäurestrom fraktionirt. (Es ist besser, zuerst *in vacuo* zu destilliren, weil sehr viele Schmierer dabei sind, welche den Siedepunkt der anderen Oele erhöhen.)

Nachdem unverändertes Oenanthol abdestillirt ist, steigt das Thermometer rasch bis  $260^{\circ}$ , zwischen welcher Temperatur und  $300^{\circ}$  die Hauptpartie übergeht.

In der Retorte bleibt sehr viel Rückstand, über  $300^{\circ}$ , welcher nicht untersucht wurde, jedenfalls enthält er den Körper  $C_{28}H_{50}O$ , und weitere Condensationsprodukte, wie bei der Einwirkung von Kaliumhydrat auf Oenanthol.

Die Fraktion ( $260-300^{\circ}$ ) wurde zunächst weiter fraktionirt im Kohlensäurestrom.

Nach oft wiederholtem Fraktioniren bekam man als Hauptfraktion  $276-280^{\circ}$ , welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

I. 0.1598 g Substanz gab 0.1790 g Wasser und 0.4659 g Kohlensäure.  
 II. 0.1527 » » » 0.1710 g » » 0.4479 » »

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{26}O$
	I.	II.	
C	79.54	79.97	80.00 pCt.
H	12.44	12.44	12.38 »
O	8.02	7.59	7.61 »

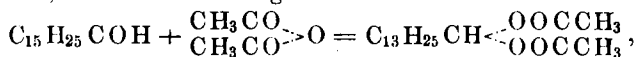
Der Körper besitzt also die Formel  $C_{14}H_{26}O$  und ist ohne Zweifel dieselbe Substanz, wie die früher durch die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Oenanthol erhaltene.

Er zeigt denselben Siedepunkt, dasselbe spezifische Gewicht, und seine Eigenschaften stimmen überhaupt mit denen des anderen vollkommen überein. Das Zinkchlorid wirkt, wie das Kaliumhydrat, Wasser entziehend.

Die Ausbeute bei dieser Einwirkung ist ungefähr 30 pCt., die bei der Einwirkung von Kaliumhydrat ca. 70—83 pCt. des angewendeten Oenanthols.

#### Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf $C_{14}H_{26}O$ .

In der Hoffnung, von dem Aldehyd  $C_{14}H_{26}O$  ein Diacetat zu bekommen, nach der Gleichung:



wurde das Oel mit zweimal der berechneten Menge Essigsäureanhydrid gekocht.

Da jedoch nach 3 Tagen wenig oder gar keine Einwirkung eingetreten war, wurde das Gemisch in zugeschmolzenen Röhren 3 Tage auf  $180^\circ$  erhitzt und dann fraktionirt.

Nach Abdestilliren des unveränderten Anhydrids stieg das Thermometer sehr rasch bis auf  $270^\circ$ , wo etwas unverändertes Oel überging; es blieb aber eine ziemlich grosse Menge in der Retorte, welche *in vacuo* weiter destillirt wurde.

Nach oft wiederholtem Fraktioniren bekam man ein Oel, welches zwischen  $330$ — $340^\circ$ , bei 350 mm Druck, siedete. Dasselbe ist ein hellgelbes, sehr dickes Oel, welches aber, da es beim Erhitzen mit Kaliumhydrat keine Essigsäure giebt, keine Acetylgruppe enthält.

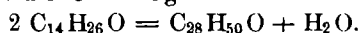
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0.2353 g Substanz gab 0.2600 g Wasser und 0.7242 g Kohlensäure.  
 II. 0.1975 » » » 0.2219 » » » 0.6069 » » »

	Gefunden		Ber. für $C_{28}H_{50}O$
	I.	II.	
C	83.94	83.81	83.58 pCt.
H	12.28	12.48	12.43 »
O	3.78	3.71	3.98 »

Es entsteht also der Körper  $C_{28}H_{50}O$ , derselbe, welcher bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Oenanthol sich bildete.

Essigsäureanhydrid wirkt also wasserentziehend auf zwei Moleküle  $C_{14}H_{26}O$  nach der Gleichung:



Um einigen Aufschluss über die Constitution dieses Körpers zu erhalten, wurde er mit festem Kali geschmolzen. Die Masse wurde

sehr dick und schwarz. Nach Abkühlung wurde sie in Wasser gelöst und das Oel mit Aether ausgeschüttelt. Aus dem zurückbleibenden Kaliumsalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether die entstandene Säure extrahirt. Die Menge der Säure war sehr klein. Sie siedete fast vollständig zwischen 190—230°. Diese wurde in's Kaliumsalz umgewandelt und, nach dem Reinigen durch Alkohol, mit Silbernitrat gefällt.

Eine Silberbestimmung des gewaschenen und getrockneten Silber-salzes gab folgende Zahlen:

0.3307 g Substanz gab 0.1572 g Silber = 47.53 pCt.

Berechnet für  $\left\{ \begin{array}{l} C_5H_{11} \\ COOAg \end{array} \right. = 48.43 \text{ pCt.} : \left\{ \begin{array}{l} C_6H_{13} \\ COOAg \end{array} \right. = 45.57 \text{ pCt.}$

Es war also jedenfalls ein Gemisch von heptyl- und hexylsaurem Silber.

Um zu sehen, ob vielleicht Essigsäure oder irgend eine niedrig siedende Säure sich gebildet hatte, wurde die wässrige Lösung, welche von der ätherischen Lösung der beiden Säuren getrennt worden war, mit Wasserdampf destillirt.

Das Destillat reagirt nur sehr schwach sauer, so dass die Darstellung eines Kaliumsalzes nicht gelang. Die saure Reaktion war jedenfalls durch Spuren Heptylsäure hervorgerufen.

Es scheint also, dass nur Hexyl- und Heptylsäure in kleinen Quantitäten bei der Einwirkung von Kaliumhydrat auf  $C_{28}H_{50}O$  entstehen.

Versuche wurden gemacht, das übrig bleibende Oel *in vacuo* zu destilliren, allein es zersetzte sich und siedete über 350° *in vacuo*.

#### Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf $C_{14}H_{26}O$ .

Da der Körper  $C_{14}H_{26}O$  die Eigenschaften eines Aldehyds besitzt, gleichzeitig aber auch ungesättigt ist, schien es von grossem Interesse, die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf denselben zu untersuchen. Die Reaktion wurde I. in saurer Lösung, II. in alkalischer Lösung ausgeführt.

I. Zuerst wurden 40 g  $C_{14}H_{26}O$  in Eisessig gelöst und ein Ueber-schuss von Natriumamalgam unter Abkühlung langsam zugegeben.

Da durch die Bildung von Natriumacetat die Flüssigkeit sich sehr verdickte, wurde das Oel ein paar Mal abgeschieden, gewaschen, getrocknet, wieder in Eisessig gelöst und mit Natriumamalgam wie zuvor behandelt.

Die Abscheidung der entstandenen Produkte erfolgte durch Zusatz von viel Wasser und Ausschütteln mit Aether. Die getrocknete ätherische Lösung wurde fraktionirt.

Die Hauptmenge ging zuerst zwischen 270—300° über, nach oft wiederholtem Fraktioniren zwischen 282—290°. Die Analyse lieferte

folgendes Resultat: 0.1906 g Substanz gab 0.2199 g Wasser und 0.5527 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{26}O$
C	79.08	79.25 pCt.
H	12.83	13.21 »
O	8.09	7.54 »

II. Die Reduktion in alkalischer Lösung wurde in folgender Weise ausgeführt:

100 g  $C_{14}H_{26}O$  wurden in 400 g Aether gelöst und in einer grossen Flasche in Verbindung mit einem Rückflusskühler auf reines Wasser gegossen. Hierauf gab man sehr langsam die doppelte (für 2 H) berechnete Menge Natrium hinzu. Die Einwirkung dauert ungefähr 7 Tage.

Die ätherische Schicht wurde hierauf mit verdünnter Salzsäure gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und das in ihr gelöste Oel der fraktionirten Destillation unterworfen. Bei weitem der grösste Theil siedete zwischen  $260-310^{\circ}$ , doch blieb eine ziemliche Menge zurück, welche über  $310^{\circ}$  siedete und später erwähnt wird. Um unverändertes Ausgangsmaterial zu entfernen, wurde diese Fraktion  $260-310^{\circ}$  mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr 3 Tage auf  $180^{\circ}$  erhitzt. Dabei wurde das  $C_{14}H_{26}O$  weiter condensirt und der Siedepunkt dabei erhöht, während der, durch die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff gebildete Alkohol ein Acetat bildete, welches bei ungefähr derselben Temperatur siedet und sehr leicht durch fraktionirte Destillation von dem Körper  $C_{25}H_{50}O$  zu trennen ist.

Nach wiederholter fraktionirter Destillation erhielt man ein schönes, wasserhelles, stark lichtbrechendes Oel, welches bei  $285-290^{\circ}$  siedete. Sein specifisches Gewicht beträgt

bei $15^{\circ}$	= 0.8680
bei $30^{\circ}$	= 0.8597
bei $35^{\circ}$	= 0.8568

mit Wasser von derselben Temperatur verglichen. Die Analysen gaben folgende Zahlen:

I. 0.2367 g Substanz gab 0.2600 g Wasser und 0.6583 g Kohlensäure.  
 II. 0.2130 » » » 0.2298 » » » 0.5919 » » »

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{27}O C_2H_3O$
	I.	II.	
C	75.85	75.78	75.59 pCt.
H	12.20	11.98	11.81 »
O	11.95	12.24	12.59 »

Folgende Essigsäurebestimmung wurde ausgeführt:

2.3442 g Substanz, mit alkoholischem Kali verseift, gaben 0.9256 g Kaliumacetat = 24.16 pCt.  $C_2H_4O_2$ ; berechnet für  $C_{14}H_{27}O C_2H_3O$



= 23.62 pCt. Dieses Acetat wurde zunächst gänzlich verseift mit alkoholischem Kali und der Alkohol fraktionirt. Zuerst ging fast Alles zwischen 270—290° über. Der Rückstand war ganz unbedeutend.

Nach oft wiederholtem Fraktioniren bekam man ein wasserhelles Oel, welches zwischen 280—283° siedete.

Die Analyse gab folgende Zahlen, welche mit der Formel  $C_{14}H_{28}O$  übereinstimmen:

I. 0.1723 g Substanz gab 0.2021 g Wasser und 0.4999 g Kohlensäure.  
 II. 0.1950 » » » 0.2354 » » » 0.5643 » » »

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{28}O$
	I.	II.	
C	79.12	78.93	79.25 pCt.
H	13.03	13.41	13.21 »
O	7.85	7.66	7.54 »

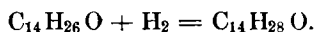
Der Alkohol ist ein farbloses, schwach riechendes, in Wasser fast unlösliches Oel, welches in einer Kältemischung nicht erstarrt und sich an der Luft nicht oxydirt. Weder verbindet er sich erklärlicherweise mit saurem, schwefligsaurem Natron, noch reducirt er ammoniakalische Silberlösung. Sein Specificisches Gewicht ist:

bei 15° = 0.8520

bei 30° = 0.8444

bei 35° = 0.8418

mit Wasser von denselben Temperaturen verglichen. Er entsteht aus  $C_{14}H_{26}O$  nach der Gleichung:



Die Portion, welche oberhalb 300° siedete (durch die Einwirkung von nascirenden Wasserstoff auf  $C_{14}H_{26}O$ ), wurde zunächst *in vacuo* fraktionirt. Zuerst ging fast Alles zwischen 310—350° über (bei 300 mm Druck) und lieferte dieses nach oft wiederholtem Fraktioniren die Hauptportion 330—340°.

Die Analyse ergab:

0.1424 g Substanz gab 0.1634 g Wasser und 0.4370 g Kohlensäure.

	Gefunden		Ber. für $C_{28}H_{50}O$
	C	H	
C	83.69		83.58 pCt.
H	12.74		12.43 »
O	3.57		3.98 »

Es war also der Aldehyd  $C_{28}H_{50}O$ , welcher sich jedenfalls durch das, bei der Einwirkung von Natrium entstehende Natriumhydrat aus  $C_{14}H_{26}O$  durch Condensation gebildet hatte.

Der nascirende Wasserstoff scheint keinen weiteren Einfluss darauf gehabt zu haben.

Um zu beweisen, dass er ungesättigt war, wurde er in Schwefelkohlenstoff gelöst, abgekühlt und Brom zugegeben. Die Farbe des Broms verschwand ohne Bromwasserstoffentwicklung.

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf  $C_{13}H_{25}CH_2OH$ .

Um zu sehen, ob man durch Addition von noch zwei Wasserstoffatomen nicht den gesättigten Alkohol  $C_{14}H_{30}O$  bekommen konnte, wurden folgende Versuche angestellt:

Der Alkohol  $C_{14}H_{28}O$  wurde in Aether gelöst, auf Wasser gegossen und mit einem grossen Ueberschuss von Natrium behandelt. Nach ungefähr 7 Tagen wurde Eisessig zugegeben, bis die Flüssigkeit sauer reagierte und die Einwirkung weiter fortgesetzt.

Nach Beendigung der Einwirkung wurde die ätherische Lösung von der wässrigen Schicht getrennt, gewaschen, getrocknet, und nachdem der Aether abdestillirt worden war, das Oel fraktionirt. Zuerst ging der grösste Theil zwischen  $260-290^{\circ}$  über, welcher nach oft wiederholtem Fraktioniren die Hauptfraktion  $270-275^{\circ}$  lieferte.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.1612 g Substanz gab 0.2028 g Wasser und 0.4669 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{30}O$
C	78.99	78.50 pCt.
H	13.98	14.02 »
O	7.03	7.48 »

Es scheint, dass der Alkohol  $C_{14}H_{30}O$  bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff entsteht, nur ist die ungesättigte Verbindung sehr schwer zu sättigen. Weitere Angaben über diesen Alkohol finden sich später bei Besprechung der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf den Aldehyd  $C_{14}H_{28}O$ .

Um das Acetat zu bekommen, wurde der Alkohol im zugeschmolzenen Rohr mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid 2 Tage auf  $180-200^{\circ}$  erhitzt. Das Reaktionsprodukt ging fast vollständig zwischen  $260-290^{\circ}$  über; nach mehrmaligem Fraktioniren hauptsächlich bei  $275-280^{\circ}$ . Die Analyse ergab:

0.1320 g Substanz gab 0.1501 g Wasser und 0.3643 g Kohlensäure.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{29}OC_2H_3O$
C	75.27	75.00 pCt.
H	12.62	12.50 »
O	12.10	12.50 »

Die Zahlen stimmen also mit der Formel des Acetats überein.