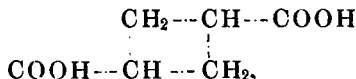


hitzt. Beim Fraktioniren des so entstandenen Aethers siedete fast alles zwischen 220—225°.

H. Markownikoff und Krestownikoff¹⁾ erhielten bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf α -Chlorpropionsäureäther eine Säure $C_4H_6(COOH)_2$, welche sie als Tetrylendicarbonsäure,



auffassen.

Mit dem Studium dieser Reaktion mit Trimethylenbromid sowohl als der Einwirkung von Methylenjodid, Aethylen und Aethylidenbromid auf Acetessigäther und Malonsäureäther bin ich noch beschäftigt.

München, 1. Februar 1883.

48. W. H. Perkin (Junior): Condensationsprodukte des Oenanthols.

(Eingegangen am 2. Februar.)

II. Mittheilung.

(Die erste Mittheilung war im Jahrgang XV, Heft 17, S. 2302.)

Oxydation des Aldehyds $C_{14}H_{26}O$.

Um womöglich die Constitution dieses Körpers aufzuklären, wurden verschiedene Versuche mit Oxydationsmitteln angestellt, und zwar I. mit Chromsäure und Essigsäure, II. beim Stehen an der Luft, III. mittelst Silberoxyd.

I. Mit Chromsäure und Essigsäure: 50 g $C_{14}H_{26}O$ wurden in Eisessig gelöst und die zwei- bis dreifach berechnete Menge (für O_2) Chromsäure unter Abkühlung langsam zugegeben. Die Reaktion war sehr heftig. Kohlensäure wurde massenhaft entwickelt. Die durch die Oxydation gebildeten Säuren wurden mit Wasser abgeschieden, mit Aether extrahirt und fraktionirt. Die Hauptmenge ging zuerst bei 190—230° über und liess sich bei weiterer Destillation in zwei Fraktionen (203—207° und 218—228°) theilen. Jede Fraktion wurde für sich, mittelst Kaliumcarbonat in das Kaliumsalz umgewandelt, abgedampft, getrocknet, mit absolutem Alkohol extrahirt, noch einmal eingedampft und extrahirt und zuletzt in Wasser gelöst. Jedes Salz wurde mit Silbernitrat in 5 verschiedenen Portionen gefällt und die Silbersalze analysirt. Es ergab sich daraus, dass ein Gemisch von Heptyl- und

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 333.

Hexylsäure vorhanden war, und dass also der Körper $C_{14}H_{26}O$ bei der Oxydation nach der folgenden Gleichung gespalten wurde:



Sowohl beim Stehen an der Luft, wie auch bei der Oxydation mit Silberoxyd, bildeten sich immer Hexyl- und Heptylsäure. Die Säure $C_{14}H_{26}O_2$ wurde auf diese Weise nicht erhalten.

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

Die Einwirkung von Kaliumhydrat auf $C_{14}H_{26}O$ ist eine ziemlich lebhaft. Um dieselbe besser controliren zu können, wurde der Versuch auf folgende Weise ausgeführt. 200 g $C_{14}H_{26}O$ wurden in etwa 500 g Alkohol gelöst, hierauf sofort mit 20 g einer concentrirten Lösung von alkoholischem Kali versetzt, von welcher dann jeden Tag, während ungefähr 6 Wochen, noch kleine Quantitäten zugegeben wurden, damit die Condensation langsam eintreten sollte. Das Gemisch wurde noch 2 Wochen stehen gelassen, Wasser zugegeben und das abgeschiedene Oel mit Aether extrahirt.

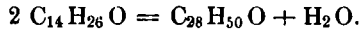
Aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes wurde mit verdünnter Salzsäure die gebildete Säure abgeschieden und fraktionirt. Die Hauptportion siedete zwischen $210-230^{\circ}$ und bewies sich bei der Analyse als Heptylsäure.

Der Rückstand, welcher über 230° siedete, wurde mehrmals *in vacuo* sehr vorsichtig fraktionirt. Die größte Fraktion siedete zwischen $275-280^{\circ}$ und gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel $C_{14}H_{26}O_2$ übereinstimmten.

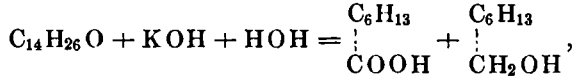
Die ätherische Lösung des condensirten Oels wurde zunächst fraktionirt. Unterhalb 200° gingen ungefähr 3 g über. Dann stieg das Thermometer sehr rasch bis auf 250° , zwischen welcher Temperatur und 300° eine ziemliche Menge übergang. Weitaus die Hauptmenge aber blieb in der Retorte zurück. Die Portion, welche unterhalb 200° übergang, wurde noch einmal fraktionirt, und man bekam als Hauptmenge eine bei $170-180^{\circ}$ siedende Fraktion, welche Heptylalkohol war.

Die Fraktion $250-300^{\circ}$ wurde zunächst mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr auf 180° drei Tage erhitzt und fraktionirt. Unterhalb 300° gingen ungefähr 5—10 g über. Nach oft wiederholtem Fraktioniren bekam man ungefähr 3 g Oel, welches bei $280-290^{\circ}$ siedete und bei der Analyse Zahlen gab, welche mit der Formel des Acetats, $C_{14}H_{27}OC_2H_3O$, übereinstimmten. Dieses Acetat wurde dann verseift und der Alkohol, $C_{14}H_{28}O$, durch Analysiren nachgewiesen. Der Rückstand des condensirten Oels, welcher über 300° siedete und bei weitem das Hauptprodukt der Einwirkung bildete, wurde bei 200 mm Druck fraktionirt. Nach oft wiederholtem Destilliren bekam man eine bei $335-340^{\circ}$ siedende Hauptfraktion, welche aus $C_{28}H_{50}O$ bestand.

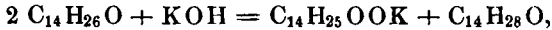
Die Produkte der Einwirkung von Kali auf $C_{14}H_{26}O$ sind also: $C_{28}H_{50}O$, $C_{14}H_{28}O$, $C_6H_{13}CH_2OH$ und die Säuren $C_6H_{13}COOH$ und $C_{14}H_{26}O_2$. Der Körper $C_{28}H_{50}O$ entsteht nach der Gleichung:



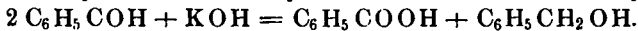
Heptylalkohol und Heptylsäure entstehen jedenfalls nach der Gleichung:



und schliesslich entsteht der Alkohol $C_{14}H_{28}O$ und die Säure $C_{14}H_{26}O_2$, jedenfalls nach der Gleichung:

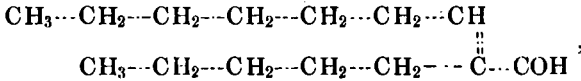


indem eine ähnliche Einwirkung stattfindet, wie zwischen den aromatischen Aldehyden und Kaliumhydrat, wie z. B. bei Benzaldehyd:

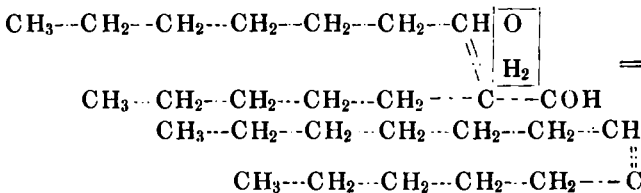


Theoretische Bemerkungen.

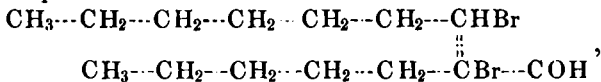
Da der Körper $C_{14}H_{26}O$ bei der Oxydation Hexyl- und Heptylsäure giebt, muss er eine Hexyl- und eine Heptylgruppe enthalten, und da er ein Aldehyd ist, kann er nur folgende Formel besitzen:



und entsteht aus zwei Molekülen Oenanthol nach der Gleichung:



Um zu beweisen, dass eine doppelte Bindung wirklich existirte, wurden 51.25 g $C_{14}H_{26}O$ in trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, in einem Gemisch von Eis und Salzsäure bis auf -10° abgekühlt und mit trockenem Brom titrirt. Der Aldehyd nahm ohne Bromwasserstoffentwicklung 39.10 g Brom auf = 76.32 pCt. Berechnet für $C_{14}H_{26}O + Br_2 = 76.66$ pCt. Hier entsteht ohne Zweifel der gesättigte Körper



welcher sich aber nicht isoliren lässt.

Sobald die Schwefelkohlenstofflösung eine Temperatur von 30° erreicht, zersetzt sich der Körper unter massenhafter Bromwasserstoffentwicklung und wird ganz schwarz.

