

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

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. März.)

(Die erste Mittheilung war im Jahrgang XV, Heft 17, S. 2802, die zweite Jahrgang XVI, Heft 2, S. 210.)

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Oenanthol.

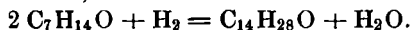
I. In saurer Lösung.

Dieser Versuch wurde angestellt, um die Condensationsprodukte, welche immer als Nebenprodukte bei der Darstellung von Heptylalkohol aus Oenanthol mittelst Natriumamalgam und Essigsäure entstehen, zu untersuchen.

Nach vollendeter Eintragung des Amalgams wurde das Oel mit Wasser abgeschieden, gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und bei 300 mm Druck destillirt.

Unterhalb 200° ging unverändertes Oenanthol und Heptylalkohol über, dann stieg das Thermometer ziemlich rasch bis auf ungefähr 240°, von welcher Temperatur an bis zu 300° eine beträchtliche Menge überging. Diese Fraktion, 240—300°, wurde noch einmal fraktionirt, und da man bei der Analyse keine guten Zahlen bekommen konnte, wurden die gesammten Fraktionen, 265—285°, mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid auf 180—200° 4 Tage lang erhitzt und dann fraktionirt. Zwischen 270—300° siedete eine ziemlich grosse Menge, welche nach wiederholtem Fraktioniren ein wasserhelles Oel gab, welches zwischen 280—285° siedete und bei der Analyse Zahlen gab, die mit der Formel $C_{14}H_{27}O \cdot C_2H_3O$ übereinstimmten.

Dieses Acetat wurde hierauf mit alkoholischem Kali verseift, und der Alkohol, $C_{14}H_{28}O$, nachgewiesen. Dieses ist ohne Zweifel derselbe Alkohol, welcher auch durch die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf $C_{14}H_{26}O$ erhalten wurde, und mit dessen Eigenschaften er genau übereinstimmt; er entsteht nach der Gleichung

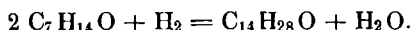


II. In ätherischer Lösung.

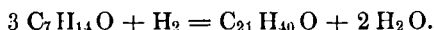
Dieser Versuch wurde auf folgende Weise angestellt. 450 g Oenanthol wurden in circa 1500—2000 g Aether gelöst, und in einer grossen Flasche, welche in Verbindung mit einem Rückflusskühler stand, auf reines Wasser gegossen. Hierauf gab man sehr langsam 200—210 g Natrium, unter häufigem Schütteln, hinzu.

Die ätherische Schicht wurde dann von der wässerigen getrennt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet.

Aus der wässrigen Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure ein Oel abgeschieden, welches sich bei der Analyse als Heptylsäure erwies. Die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes wurde zunächst fraktionirt. Nach Verjagung des Aethers stieg das Thermometer rasch bis auf 150°. Zwischen welcher Temperatur und 200° eine ziemliche Menge überging, welche sich als ein Gemisch von unverändertem Oenanthol und Heptylalkohol erwies. Von 200° stieg das Thermometer sehr schnell auf 250°, eine grössere Quantität siedete zwischen 250—310°. In der Retorte blieb ein Rückstand zurück, welcher am Schluss dieses Capitels erwähnt wird. Die Fraktion, 250—310°, wurde wiederholt im Kohlensäurestrom weiter fraktionirt, bis schliesslich das zwischen 255—280° übergehende Destillat in einer Kältemischung zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Zur ferneren Reinigung wurde der Körper in einem Gemisch von Eis und Kochsalz stark abgekühlt, und die so erhaltenen Krystalle von dem Oel durch Absaugen und Pressen zwischen Fliesspapier befreit. Schliesslich wurde er aus Aether umkrystallisirt. Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben bei den Analysen Zahlen, welche mit der Formel $C_{14}H_{28}O$ übereinstimmten. Dieser Körper schmilzt bei 29.5° und destillirt ganz unzersetzt bei 266—268°. Er verbindet sich sehr langsam mit saurem, schwefligsaurem Natron, ferner reducirt er sehr leicht ammoniakalische Silberlösung, zeigt also die Eigenschaften eines Aldehyds. Er entsteht aus zwei Molekülen Oenanthol nach der Gleichung



Der Rückstand, welcher über 310° siedete, war ziemlich gross, und bildete ein dunkelbraunes Oel. Er wurde zuerst in vacuo destillirt und dann weiter fraktionirt (unter 300 mm Druck). Nach mehrmaligem sehr vorsichtigen Fraktioniren bekam man als Hauptmenge ein bei 315—320° siedendes Oel. Die Analysen führten zu der Formel $C_{21}H_{40}O$. Es entsteht aus drei Molekülen Oenanthol, jedenfalls nach der Gleichung



Die Produkte der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff in alkalischer Lösung auf Oenanthol, so weit sie untersucht worden sind, sind also:

Heptylalkohol: Heptylsäure: $C_{14}H_{28}O$ und $C_{21}H_{40}O$.

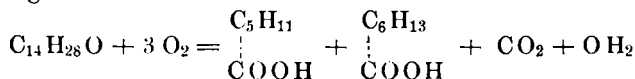
Oxydation von $C_{14}H_{28}O$.

Um einigen Aufschluss über die Constitution dieses Aldehyds, $C_{14}H_{28}O$, zu erhalten, wurden verschiedene Oxydationsversuche angestellt, zuerst mit Chromsäure und Essigsäure. Diese Oxydation wurde gerade in derselben Weise ausgeführt, wie früher mit $C_{14}H_{28}O$, indem man $C_{14}H_{28}O$ in Eisessig löste und Cr_2O_3 langsam hinzufügte. Nach

Beendigung der Einwirkung wurde viel Wasser zugegeben und das Oel mit Aether ausgeschüttelt. Die von dem unveränderten Oele durch verdünnte Kalilauge getrennten Säuren wurden durch Fraktioniren in zwei Parteen 195—210° und 210—230° getheilt.

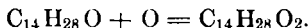
Jede Fraktion wurde für sich in das Kaliumsalz mittelst Kaliumcarbonat übergeführt, eingedampft, getrocknet, und mit Alkohol extrahirt wie zuvor. Die so gereinigten Kaliumsalze wurden jedes für sich mit Silbernitrat in fünf verschiedenen Fraktionen gefällt, und die Silbersalze analysirt. Diese Analysen zeigten, dass ein Gemisch von Heptyl- und Hexylsäuren vorhanden war.

Der Aldehyd $C_{14}H_{28}O$ zersetzt sich also bei der Oxydation in Kohlensäure, Heptyl- und Hexylsäure jedenfalls nach der folgenden Gleichung:



Oxydation mittelst Silberoxyd.

Dieser Versuch wurde ganz wie früher bei der Oxydation von $C_{14}H_{26}O$ ausgeführt, indem man $C_{14}H_{28}O$ mit Silberoxyd und etwas Wasser zusammenschüttelte und zwei Tage zum Sieden erhitzte. Das Oel wurde mit Salzsäure abgeschieden, mit Aether ausgeschüttelt und die Säure von dem Oel mittelst Kaliumhydrat getrennt. Die Säure wurde wieder mit Salzsäure abgeschieden, mit Aether extrahirt und fraktionirt. Die Hauptportion siedete zwischen 195—230°, und erwies sich bei der Analyse als ein Gemisch von Hexyl- und Heptylsäure. Der Rückstand über 230° wurde zuerst in vacuo fraktionirt, und nach zweimaligem Fraktioniren bekam man bei gewöhnlichem Druck eine kleine Quantität einer Säure, welche bei 300—310° siedete. Die Analysen führten zu der Formel $C_{14}H_{28}O_2$, leider war die Quantität so klein, dass keine Salze dargestellt und analysirt werden konnten. Es entsteht aus $C_{14}H_{28}O$, jedenfalls nach der Gleichung:



Da es möglich zu sein schien, diese hochsiedende Säure durch Oxydation von $C_{14}H_{28}O$ mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung zu bekommen, wurden verschiedene Versuche in dieser Richtung angestellt. Man bekam aber immer nur ein Gemisch von Hexyl- und Heptylsäure.

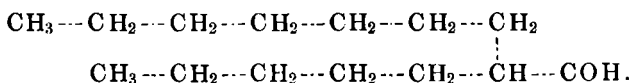
Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf $C_{14}H_{28}O$.

Zur Reduktion dieses Körpers, $C_{13}H_{27}COH$, wurde folgendermaassen operirt. Reine feste Substanz wurde in Eisessig gelöst und Kupferzink im Ueberschuss zugegeben. Das hierauf mit Wasser abgeschiedene Oel wurde dann nochmals mit nascirendem Wasserstoff

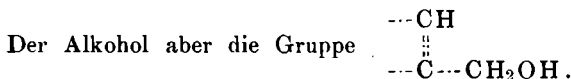
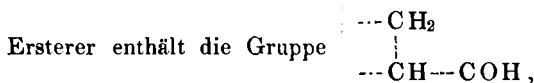
behandelt, und zwar in ätherischer Lösung, indem man dasselbe in Aether löste, auf Wasser goss und mit einem Ueberschuss von Natrium behandelte, dann wurde es fraktionirt. Der grösste Theil ging zuerst zwischen 260—290° über, welcher nach oft wiederholtem Fraktioniren eine Hauptfraktion 270—275° lieferte. Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Formel $C_{14}H_{30}O$ gut übereinstimmten. Es ist ohne Zweifel identisch mit dem aus dem ungesättigten Alkohol, $C_{13}H_{25}CH_2OH$, durch nascirenden Wasserstoff erhaltenen Alkohol. Um das Acetat zu bekommen, wurde es zunächst mit Essigsäureanhydrid auf 180° zwei Tage lang im zugeschmolzenen Rohr erhitzt und fraktionirt. Zuerst ging fast alles zwischen 270—285° über, nach mehrmaligem Fraktioniren aber in grösserer Menge zwischen 275—280°. Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Formel $C_{14}H_{28}OC_2H_3O$ gut übereinstimmten.

Theoretische Bemerkungen.

Da der Körper $C_{14}H_{28}O$ bei der Oxydation Heptyl- und Hexylsäuren giebt, muss er eine Heptyl- und eine Hexylgruppe enthalten, und da er ein Aldehyd ist, muss er folgende Constitution besitzen

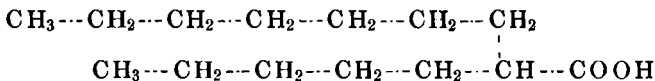


Dass er gesättigt ist, ist bewiesen worden, weil er in Schwefelkohlenstoff kein Brom ohne Bromwasserstoff-Entwicklung aufnimmt. Er ist isomerisch mit dem aus $C_{14}H_{26}O$ durch nascirenden Wasserstoff zu erhaltenden ungesättigten Alkohol.

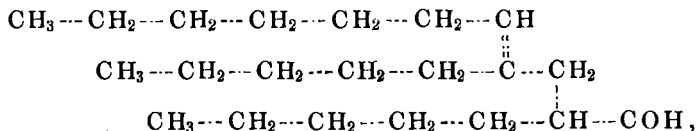


Er ist auch mit dem Myristinaldehyd isomerisch, welchen J. Krafft (diese Berichte XIII, 1415) durch trockne Destillation eines Gemenges von myristinsäurem Baryum, ameisensäurem Baryum und etwas Kalk erhielt. Derselbe ist ein fester Körper, welcher bei 53.8° schmilzt. Den Aldehyd, $C_{14}H_{28}O$, könnte man als β -Heptylheptylaldehyd bezeichnen.

Die Säure $C_{14}H_{28}O_2$ hat die Constitution

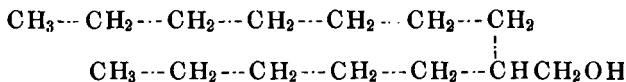


und ist also Heptylhexylelessigsäure. Sie ist isomerisch mit Myristinsäure, welche Krafft (diese Berichte XII, 1669) durch Verseifen von Muskatbutter und Destilliren der freien Säure im luftverdünnten Raume in grossen Quantitäten erhielt. Dieselbe krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 53.8°, der 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