

487. W. Markownikoff und P. Zuboff: Ueber die Condensation höherer Alkohole: Tricaprylalkohol.

(Eing. am 13. Juni 1901; mitgeth. i. d. Sitzung am 24. Juni v. Hra. C. Neuberg.)

Unlängst hat Hr. Marcel Guerbet in einem Artikel unter dem Titel: »Nouvelle methode de synthése des alcools«¹⁾ über die Gewinnung zwei- und drei-fach condensirter Oenanthalkohole berichtet. Er erhielt dieselben durch Erhitzen des Oenanthalkohols mit seinem Natriumalkoholat auf 200°. Diese Mittheilung veranlasst uns, an die Condensationsmethode der Darstellung der Alkohole zu erinnern, über welche wir im Jahre 1889 kurz berichtet haben²⁾.

Diese letzte Methode ist unzweifelhaft mit der von dem französischen Chemiker beschriebenen identisch und dabei viel einfacher.

M. Guerbet bemerkte, dass bei der Hydrogenisation der aromatischen Säuren, nach der von dem Einen von uns beschriebenen Methode, d. h. bei der Einwirkung von Natrium auf die siedende amyloalkoholische Lösung der Säure, ein kleiner Theil des Alkohols condensirt wurde. W. Markownikoff beobachtete eine solche Condensation des Caprylalkohols unter ähnlichen Bedingungen.

In der Absicht, die Temperatur der Hydrogenisierungsreaction zu erhöhen, benutzte er statt Amyloalkohol gewöhnlichen Caprylalkohol. Zu dem Zwecke destillirte er Caprylalkohol zuerst über Aetzkali, um das in dem käuflichen Präparat enthaltene Oenanthol zu zerstören. Dabei wurde bemerkt, dass der Alkohol unter Ausscheiden von Wasser sich sehr leicht condensirte. Dass Caprylalkohol auch bei der Hydrogenisation der aromatischen Säuren condensirt wird, hat W. Markownikoff in dem Artikel: »Ueber die isomeren Octonaphtensäuren (Hexahydrotoluylsäuren)«³⁾ in folgenden Worten erwähnt: »Die Anwendung des Caprylalkohols als Lösungsmittel erwies sich bei den weiteren Untersuchungen als unbequem, weil unter dem Einflusse des Natriumalkoholats der Caprylalkohol dieselben Condensationsproducte zu bilden scheint, welche beim Erwärmen mit Aetzkali von mir und P. Zuboff schon früher erhalten wurden (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 21, 128). Nach jeder Reduction vergrößert sich die Quantität der hochsiedenden Condensationsproducte, und in Folge dessen erhöht sich bedeutend der Siedepunkt der Flüssigkeit. Dadurch wird die Richtung der Reaction beeinflusst, sodass der Alkohol nur zur Reduction einer Portion der Säure dienen kann.« Wir geben hier die Beschreibung unserer Versuche.

¹⁾ Compt. rend. 132, 208 [1901].

²⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 21, 128 [1889].

³⁾ Journ. prakt. Chem. 49, 64 [1892].

Erhitzt man Caprylalkohol (Methylhexylcarbinol) mit dem halben Gewichte frischgeschmolzenen und pulverisirten Aetzkalis in einem runden dickwandigen Kolben von schwerschmelzbarem Glase auf einem Sandbade, so bemerkt man bald das Erscheinen von Wassertropfen. Nach einigem Kochen und nachheriger langsamer Destillation geht zuerst der Alkohol sammt einer kleinen Quantität Wasser über, unter langsamem Steigen der Temperatur der Dämpfe. Bei ungefähr 190° fängt die Wasserausscheidung von Neuem an und zwar in viel bedeutender Quantität; in Folge dessen sinkt die Temperatur der Dämpfe auf 140° und noch tiefer. Bei der Fortsetzung der Destillation steigt die Temperatur wieder ziemlich schnell. In diesem Moment hört man mit dem Erhitzen auf, um das Zerstoren des Kolbens durch Aetzkali zu vermeiden. Die abgekühlte Masse wird gut mit Wasser abgewaschen, und das erhaltene Product mit geschmolzener Pottasche auf einem Wasserbade getrocknet. Es wurde nachher unter 20 mm Druck mit kleinem Dephlegmator fractionirt.

Nach fünfmaligem Fractioniren ging der Haupttheil zwischen $240-245^{\circ}$, hauptsächlich bei $241-242^{\circ}$, über.

Das Destillat ist eine ziemlich dicke, fast farblose Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist, und leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Petroläther und Alkohol löslich ist. Unter Atmosphärendruck siedet sie oberhalb 330° , ohne jegliche Erscheinung von Zersetzung.

0.3663 g Subst.: 1.022 g CO_2 , 0.4592 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{50}\text{O}$. Ber. C 81.36, H 14.12.

Gef. » 81.37, » 13.93

Für eine Substanz, die so schwer durch Fractioniren gereinigt werden kann, sind diese Zahlen befriedigend.

Die Bestimmungen des Molekulargewichtes, nach der Raoult-Beckmann'schen Methode, in Benzol, ergaben 350 und 360. Die Theorie fordert 364.

Es ist bekannt, dass Oenanthol beim Erhitzen mit Aetzkali die Condensationsproducte $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$ und $\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{O}$, giebt, wie das Borodin schon längst gezeigt hat¹⁾. Die Bildung der Condensationsproducte ist auch von anderen Chemikern erwähnt worden²⁾.

Wir benutzten bei unseren Untersuchungen den käuflichen Caprylalkohol, welcher Oenanthol als Verunreinigung enthalten könnte. Man könnte also auf den Gedanken kommen, dass die von uns erhaltene Substanz auch durch die Condensationsproducte des Oenanthols verunreinigt war. Um uns zu überzeugen, dass Oenanthol an der Reaction keinen Antheil nahm, haben wir dieselbe mit reinem Caprylalkohol (Sdp. $175^{\circ}-176^{\circ}$) wiederholt, wobei die gleichen Resultate erhalten wurden.

¹⁾ Diese Berichte 5, 481 [1872] und 6, 982 [1873].

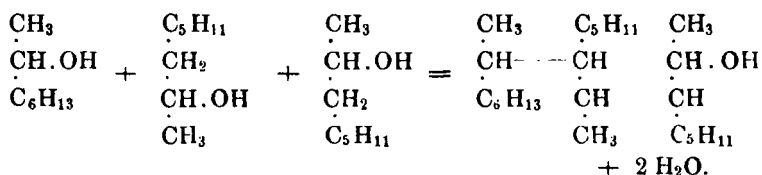
²⁾ Beilstein's Handbuch, 2. Auflage, 1, 778.

Unser Product bildet beim Erhitzen mit Natrium ein festes Alkoholat; mit Valerylchlorid entsteht Valeriansäureester, unter Entwicklung von Salzsäure. Die Substanz reagirt auch leicht mit Phenylisocyanat, ist aber ohne Einwirkung auf Phenylhydrazin und reducirt ammoniakalische Silberlösung nicht.

Alle diese Eigenschaften weisen auf die Alkoholnatur der von uns erhaltenen Verbindung hin, und da ihre ätherische Lösung eine Chloroformlösung von Brom nur langsam entfärbt, so wird dadurch die von uns angenommene Formel des gesättigten Molecüls berechtigt.

Die Substanz bildet sich augenscheinlich nach der Gleichung:
 $3 \text{C}_5\text{H}_{18}\text{O} - 2 \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{O}.$

Wenn man sich auf die Theorie der gegenseitigen Wirkung der Atome stützt, so wird die folgende Strukturformel wahrscheinlich:



Das ist ein secundärer Tricaprylalkohol.

Ausser dem unter diesen Bedingungen entstehendem Hauptproducte der dreifachen Condensation bildet sich noch eine niedriger siedende alkoholische Substanz, augenscheinlich Dicaprylalkohol, und in kleinerer Menge sehr hochsiedender Tetracaprylalkohol.

Bei den zwei ersten Fractionirungen des Rohproductes wurde unter 20 mm eine ziemliche Menge bei 175–220° gesammelt. Bei neuem Fractioniren mit kleinem Dephlegmator unter gewöhnlichem Druck fing das Product an, bei 180° zu sieden, und bis 260° wurde nur sehr wenig gesammelt; fast alles siedete zwischen 260–300° ohne Zersetzung; es wurden daraus verschiedene Fractionen erhalten.

Hier war augenscheinlich Dicaprylalkohol vorhanden, welcher von uns nicht weiter untersucht wurde. Darauf weisen die Analysen der Producte hin, welche niedriger als Tricaprylalkohol siedeten. Mit dem Sinken des Siedepunktes näherte sich die Zusammensetzung des Destillates der des Dicaprylalkohols: die Fraction mit dem Sdp. 220–235° enthielt 80.83 pCt. Kohlenstoff und 13.62 pCt. Wasserstoff. Der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$ entspricht 79.34 pCt. Kohlenstoff und 14.05 pCt. Wasserstoff.

Die Ausbeuten an Di- und besonders aus Tri-Caprylalkohol sind so reichlich, dass man in einem Tage mehrere Hundert Gramm rohen Condensationsproductes erhalten kann, wenn man mit 5 Portionen Caprylalkohol, je 200 g auf einmal, arbeitet.

Die Veröffentlichung dieser Arbeit wurde in der Absicht einer näheren Untersuchung des niedriger siedenden Productes, sowie auch anderer Nebenproducte aufgehalten. Wir beabsichtigten damals, diese Methode auch auf andere Alkohole anzuwenden. Der Uebergang des Einen von uns in ein anderes Gebiet wissenschaftlicher Untersuchungen verhinderte die Ausführung dieser Absicht.

Die vorläufigen Untersuchungen zeigen, dass diese Reaction bei dem dem Caprylalkohol so nahe stehenden Methylcyclohexanol bedeutend schwieriger eintritt. Es bildet in verhältnissmässig kleineren Mengen ein Condensationsproduct und eine Säure, vielleicht Methylcapronsäure, die durch eine Spaltung entstanden ist.

Es wird später darüber berichtet werden.

Moskau, ^{27. Mai.}
9. Juni.

488. N. Zelinsky und J. Zelikow: Ueber Umwandlung von Alkoholen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter Einwirkung der Oxalsäure.

[Aus dem Laborat. für organ. und analyt. Chemie an der Universität Moskau.]
(Eingegangen am 14. August 1901.)

Den, wie uns schien, theoretisch möglichen Uebergang von Pinakolinalkohol, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, in Trimethyltrimethylen (1.1.2-Trimethylcyclopropan), $\text{CH}_3 \cdot \text{HC} \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_2$, studirend, versuchten wir die

Abspaltung der Elemente des Wassers aus diesem Alkohol mit Hülfe einer Reaction zu Stande zu bringen, bei welcher möglicherweise die Bedingungen, welche zur Isomerisation des erwarteten Productes führen, umgangen werden konnten. Deshalb benutzten wir, um den Uebergang von Pinakolinalkohol in den Kohlenwasserstoff C_6H_{12} auszuführen, nicht die gewöhnlich in solchen Fällen gebrauchten Reagentien, wie Zinkchlorid, Phosphorsäureanhydrid, saures Kaliumsulfat und Schwefelsäure. Wir haben auch nicht die Xanthogenmethode von Tschugajew¹⁾ benutzt, halten es aber für wünschenswerth, dass diese Methode auf Pinakolinalkohol angewendet wird.

Die Arbeit von Couturier²⁾ — Einwirkung von trockenem Aetzkali auf Pinakolinalkoholbromid — wiederholend, kamen wir zu dem Schlusse, dass dies Bromid ein Gemisch von Isomeren darstellt, das unter dem Einfluss der Kalilauge drei verschiedene Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung C_6H_{12} mit den Siedepunkten 56–58°,

¹⁾ Diese Berichte 32, 3332 [1899].

²⁾ Ann. de chim. [6] 26, 470.