

$$\left. \begin{array}{l} n_{170} = 1.4686. \\ d_{40}^{170} = 1.0392. \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Daraus } R_2 = 53.56. \\ \text{Theorie für } C_{11}H_{20}O_3 \bar{M} = 54.03. \end{array}$$

0.1746 g Sbst.: 0.4250 g CO₂, 0.1572 g H₂O.
 C₁₁H₂₀O₃. Ber. C 66.00, H 10.00.
 Gef. » 66.38, » 10.00.

Aehnliche Resultate ergaben Condensationsversuche mit Methyl-(1)-cyclopentanon-(3) und halogensubstituirten Estern in Gegenwart von Magnesium und absolutem Aether, worüber demnächst berichtet werden soll.

Die hier beschriebenen Versuche sind bereits von uns in den Sitzungsberichten der Russ. Phys.-Chem. Gesellschaft mitgetheilt worden¹⁾.

346. C. Mannich: Zur Kenntniss des Nonylmethylketons, des Heptylmethylketons und der zugehörigen secundären Alkohole.

[Vorläufige Mittheilung aus d. Pharm. Chem. Laborat. der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. Juni 1902.)

Auf Veranlassung von Hrn. Professor Dr. Thoms habe ich in dessen Laboratorium die in der Ueberschrift genannten Ketone und die ihnen entsprechenden secundären Alkohole näher untersucht.

Die im Rautenöl enthaltenen Ketone, das Nonylmethylketon und das neuerdings von H. Thoms²⁾ aufgefundene Heptylmethylketon gehen bei geeigneter Reduction in die entsprechenden secundären Alkohole über, von denen des Nonylmethylcarbinol nur dürftig, das Heptylmethylcarbinol noch gar nicht beschrieben ist.

Analyse des Heptylmethylcarbinols.

0.1354 g Sbst. gaben 0.3712 g CO₂, 0.1682 g H₂O.

C₉H₂₀O. Ber. C 74.89, H 14.01.

Gef. » 74.77, » 13.93.

Der Siedepunkt des Nonylmethylcarbinols liegt bei 120⁰ (14 mm Druck), der des Heptylmethylcarbinols bei 193—194⁰ (unter 10 mm Druck bei 87.5⁰).

Von Derivaten des Nonylmethylcarbinols wurden dargestellt die Acetylverbindung (Sdp. ₄₂, 147—149⁰), die Benzoylverbindung (Sdp. ₁₅, 197.5—200⁰), der Phenylcarbaminsäureester (Schmp. 36.5—37⁰) und der Oxalsäureester (Schmp. 34.5⁰).

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. 33, 730 [1901]; 34, 105 [1902].

²⁾ Ber. d. D. pharm. Ges. 11, 3.

Bei der Wasserabspaltung aus den Alkoholen durch Schwefelsäure werden fast ausschliesslich 2-Alkylene gebildet, die doppelten Bindungen entstehen also zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatom der Kette. Dass die Reaction in dieser Richtung verläuft, was sich nach den bisher über die Abspaltung von Wasser aus secundären Alkoholen bekannt gewordenen Thatsachen nicht ohne Weiteres erwarten liess, ergibt sich aus dem Resultat der Oxydation der erhaltenen Alkylene.

1. Analyse des 2-Undecylens:

0.1640 g Sbst.: 0.5133 g CO₂, 0.2086 g H₂O.

2. Analyse des 2-Nonylens:

0.1040 g Sbst.: 0.3270 g CO₂, 0.1339 g H₂O.

C_nH_{2n}. Ber. C 85.59, H 14.41.

Gef. » 85.36, 85.75, » 14.26, 14.43.

Der Siedepunkt des 2-Undecylens liegt bei 192—193°, der des 2-Nonylens bei 147—148°.

Aus dem Nonylmethylcarbinol konnte durch Wasserentziehung ausser dem 2-Undecylen noch der Aether des 2-Undekanols erhalten werden, eine schwach-gelbliche Flüssigkeit vom Sdp. 198—200° bei 10 mm Druck.

0.1467 g Sbst.: 0.4339 g CO₂, 0.1833 g H₂O.

C₂₂H₄₆O. Ber. C 80.87, H 14.23.

Gef. » 80.67, » 14.01.

Dass der Körper keine Hydroxylgruppe enthält, ergab sich aus dem negativen Ausfall eines Acetylirungsversuches; die Anwesenheit einer Carbonylgruppe in einer der Formel C₂₂H₄₆O entsprechenden Verbindung ist ausgeschlossen.

Durch Aufnahme von Brom entsteht aus dem 2-Undecylen das Dibromid C₁₁H₂₂Br₂, eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 145—146° (9 mm Druck).

0.1806 g Sbst.: 0.2777 g CO₂, 0.1140 g H₂O. — 0.1907 g Sbst.: 0.2273 g Ag Br.

C₁₁H₂₂Br₂. Ber. C 42.02, H 7.07, Br 50.91.

Gef. » 41.94, » 7.08, » 50.72.

Aus dem 2-Undecylen dibromid entsteht durch Entziehung von Bromwasserstoff mittels Kalihydrat das 2-Undekin, eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 199—201° (81.5° bei 10 mm Druck).

0.1383 g Sbst.: 0.4393 g CO₂, 0.1627 g H₂O.

C₁₁H₂₀. Ber. C 86.73, H 13.27.

Gef. » 86.63, » 13.19.

Durch Umsetzung des 2-Undecylendibromids mit Silberacetat gelangt man zum 2.3-Undekandiol; es bildet feine, fettartige Krystalle vom Schmp. 51—53°.

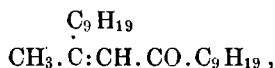
0.1641 g Sbst.: 0.4216 g CO₂, 0.1878 g H₂O.

C₁₁H₂₄O₂. Ber. C 70.12, H 12.88.

Gef. » 70.07, » 12.83.

Sehr energische Reduction der Oxime des Nonylmethylketons und Heptylmethylketons führt zu den entsprechenden Aminen, dem 2-Undecylamin (Sdp.₂₆, 113—114°) und dem noch nicht bekannt gewordenen 2-Nonylamin (Sdp.₁₁, 69—70°).

Durch Einleiten von Salzsäure-Gas in Nonylmethylketon bildet sich unter Wasseraustritt ein flüssiger Körper C₂₂H₄₃ClO, der bei der Destillation im Vacuum Salzsäure abspaltet und in ein ungesättigtes Keton C₂₂H₄₂O der Formel:



übergeht. Dieses Keton siedet unter 10 mm Druck zwischen 214° und 216°.

0.1410 g Sbst.: 0.4232 g CO₂, 0.1642 g H₂O.

C₂₂H₄₂O. Ber. C 81.88, H 13.16.

Gef. » 81.86, » 13.05.

Phenylhydrazin und Semicarbazid eignen sich nicht zum Nachweis des Ketoncharakters des beschriebenen Ketones, da die entsprechenden Derivate flüssig bleiben. Dagegen ist das Pikrat der nach den Angaben von Thiele dargestellten Amidoguanidinverbindung des Ketons fest und krystallisierbar, es schmilzt bei 125—126°.

0.1320 g Sbst.: 0.2762 g CO₂, 0.0959 g H₂O. — 0.1332 g Sbst.: 18.25 ccm N (10°, 754 mm).

C₂₉H₄₉N₇O₇. Ber. C 57.26, H 8.14, N 16.17.

Gef. » 57.07, » 8.14, » 16.32.

Durch 10-proc. Schwefelsäure wird das Keton C₂₂H₄₂O nicht verändert, 60-proc. Schwefelsäure spaltet hingegen in Nonylmethylketon zurück.

Vorstehende Mittheilungen erfolgen in der Absicht, mir ein ungestörtes Weiterarbeiten über das Nonylmethylcarbinol und Heptylmethylcarbinol zu sichern.