

anorganische Chemie bedarf vor Allem genauer allseitiger Beschreibungen ihrer Verbindungen; liegen diese vor, so werden sich die allgemeinen Beziehungen und Gesetze von selbst ergeben.

Erlangen, Chemisches Universitätslaboratorium.

439. H. Thoms und C. Mannich: Ueber die Richtung der Wasserabspaltung aus hochmolekularen secundären Alkoholen.

[Mittheilung aus dem Pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Juli 1903.)

Anlässlich einer Arbeit über die Ketone des ätherischen Rautenöles¹⁾, das Nonylmethylketon und das von dem Einen von uns²⁾ aufgefundene Heptylmethylketon, wurden Darstellung, Eigenschaften und Reactionen der zugehörigen secundären Alkohole näher untersucht. Ueber die Ergebnisse dieser Arbeit soll in Folgendem berichtet werden:

Das Nonylmethylcarbinol ist bereits von Giesecke³⁾ durch Reduction aus dem Nonylmethylketon dargestellt worden. Er giebt an, dass die Reduction »äusserst schwierig« ist, so dass er den Alkohol nur durch wochenlanges Schütteln mit Natriumbisulfit von unverändertem Keton befreien konnte. Nach dem unten angegebenen Verfahren verläuft indessen die Reaction sehr glatt, so dass man das Nonylmethylcarbinol leicht in einer Ausbeute bis zu 75 pCt. der Theorie erhält. Nach derselben Methode konnte mit gleich gutem Erfolge aus dem Heptylmethylketon das Heptylmethylcarbinol gewonnen werden.

Bei der Reduction sowohl des Heptylmethylketons, wie des Nonylmethylketons entstehen hochsiedende Oele, die bei der Destillation mit Wasserdämpfen im Rückstande verbleiben. Diese Producte sind nicht einheitlich. Wegen des geringen Sauerstoffgehaltes können sie nur zum kleinsten Theil aus dem zu erwartenden Pinakon $C_{22}H_{46}O_2$ bestehen. Wahrscheinlich wirkt das Natriumalkoholat condensirend auf die Ketone ein, so dass — unter Zusammentritt von 2 oder 3 Molekülen — Körper entstehen, die dem von Markownikoff und Zuboff beschriebenen Di- und Tri-Caprylalkohol⁴⁾ an die Seite zu stellen sind. —

Am Nonylmethylcarbinol und Heptylmethylcarbinol wurde nun zu ermitteln versucht, in welcher Richtung eine Wasserabspaltung aus

¹⁾ C. Mannich, diese Berichte 35, 2144 [1902].

²⁾ H. Thoms, Ber. d. d. pharm. Ges. 11, 3 [1901].

³⁾ Giesecke, Zeitschr. für Chem. 1870, 428.

⁴⁾ Diese Berichte 34, 3246 [1901].

diesen Alkoholen vor sich geht. Theoretisch sind dafür zwei Möglichkeiten vorhanden:

1. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{17} = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{17} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}$.

Man war bisher darüber im Unklaren, welche der zwei angeführten Gleichungen bei hochmolekularen secundären Alkoholen den hauptsächlichsten Verlauf der Reaction wiedergiebt. So sind denn auch im »Beilstein« die wenigen Olefine, die bisher durch Wasserabspaltung aus Alkoholen erhalten wurden, entweder ohne Angabe der Constitution angeführt, oder es findet sich der Hinweis, dass sie »vielleicht« identisch mit den normalen Olefinen seien, dass sich also die doppelte Bindung am Ende der Kette befindet. Dieser Auffassung kann auf Grund unserer am Nonylmethylcarbinol und Heptylmethylcarbinol gemachten Erfahrungen widersprochen werden. Die doppelte Bindung tritt fast ausschliesslich zwischen das zweite und dritte Kohlenstoffatom der Kette.

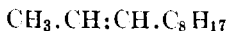
Als wasserabspaltendes Mittel benutzt man zweckmässig 60-procentige Schwefelsäure. Kocht man z. B. Nonylmethylcarbinol 8 Stunden lang mit der fünffachen Menge 60-procentiger Schwefelsäure, so erhält man in einer Ausbeute von 70—80 pCt. der Theorie einen Kohlenwasserstoff der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$. Nebenher entsteht in kleinerer Menge der dem Nonylmethylcarbinol entsprechende Aether der Zusammensetzung $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}$. Aether secundärer Alkohole von auch nur annähernd so grossem Molekül sind übrigens bisher nicht bekannt geworden.

Zur Bestimmung der Constitution des erhaltenen Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$ wurde dieser durch zweitägiges Schütteln mit kalter 4-procentiger Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Wie F. und O. Zeidler¹⁾ gezeigt haben, zerreisst hierbei die Kette an der Stelle der doppelten Bindung. Die aus dem Reactionsproduct isolirten Säuren wurden über die Chloride hinweg in die Amide verwandelt.

Je nach der Constitution des vorliegenden Olefins waren in dem einen Fall Ameisensäure bezw. Kohlensäure und Caprinsäure, im anderen Fall Essigsäure und Pelargonsäure zu erwarten. Das nach wiederholtem Umkrystallisiren rein erhaltene Amid musste sich mithin entweder als Caprinsäure- oder Pelargonsäure-Amid erweisen, event. nebenher vorhandenes Acetamid wäre durch das Umkrystallisiren beseitigt gewesen. Das erhaltene Säureamid schmolz bei 98—99°, wie für Pelargonsäureamid angegeben wird. Nach Zusammensetzen mit der gleichen Menge des ebenfalls bei 98° schmelzenden Caprinsäureamids schmolz die Substanz zwischen 65 und 80°. Ebenso lieferte die Analyse Zahlen, die nur auf Pelargonsäureamid bezogen

¹⁾ Ann. d. Chem. 197, 243.

werden können. Hieraus geht unzweideutig hervor, dass das durch Wasserabspaltung aus dem Nonylmethylcarbinol entstehende Olefin die Constitution



besitzt.

Immerhin war es möglich, dass bei der Wasserabspaltung aus dem Nonylmethylcarbinol zum kleineren Theile die doppelte Bindung zwischen das erste und zweite Kohlenstoffatom der Kette tritt.

In diesem Falle musste das soeben beschriebene 2-Undecylen mit einem isomeren Kohlenwasserstoff der Formel $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{C}_9 \text{H}_{19}$ verunreinigt sein. Betrug der Gehalt an dieser Verunreinigung nur einige Procente, so konnte sie sich bei der Oxydation naturgemäss nicht zu erkennen geben. An eine Trennung der beiden Kohlenwasserstoffe durch fractionirte Destillation war nicht zu denken. Um die Anwesenheit von 1-Undecylen zu erweisen und seine Menge event. quantitativ zu bestimmen, war es daher nöthig, einen anderen Weg einzuschlagen. Dieser wurde, wie folgt, gefunden:

Das 1-Undecylen giebt bei der Behandlung mit Brom ein Dibromid von der Formel $\text{CH}_2 \text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_9 \text{H}_{19}$, 2-Undecylen dagegen ein Dibromid $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_8 \text{H}_{17}$. Beim Erhitzen mit Kalihydrat entsteht, wie bekannt, aus dem ersten Dibromid ein Undekin der Formel $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{C}_9 \text{H}_{19}$. Aus dem zweiten Dibromid kann HBr in verschiedener Weise abgespalten werden, jedenfalls kann sich aber nicht dasselbe Undekin, wie aus dem isomeren Dibromid bilden. Als empfindliches Reagens auf Kohlenwasserstoffe, die eine dreifache Bindung am Ende der Kette enthalten, kennt man die ammoniakalische Silbernitrat- oder Kupferchlorür-Lösung.

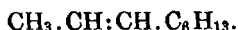
Der nach dem erwähnten Verfahren erhaltene Kohlenwasserstoff $\text{C}_{11} \text{H}_{20}$ gab keinerlei Fällung mit genannten Reagenzien. A. Béhal¹⁾ hat nun als noch empfindlicheres Reagens auf Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Kohlenstoffbindung am Ende der Kette die gesättigte alkoholische Silbernitratlösung erkannt. Mit diesem Reagens entstand ein weisser Niederschlag, und zwar fallen etwa 4 pCt. des Kohlenwasserstoffs aus. Scheidet man aus dem Filtrat von der Silberfällung durch Zusatz von Wasser die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffs wieder ab, so reagirt dieser Theil dann nicht mehr mit alkoholischer Silbernitratlösung.

Durch diese Untersuchung wurde also festgestellt, dass beim Kochen von Nonylmethylcarbinol mit 60-procentiger Schwefelsäure in geringer Menge der zum Nonylmethylcarbinol gehörende Aether $\text{C}_{22} \text{H}_{46} \text{O}$ und in einer Ausbeute von 70—80 pCt. der Theorie ein Oel von der Zu-

¹⁾ A. Béhal, Ann. de chimie et phys. [6] 15, 429.

sammensetzung $C_{11}H_{22}$ entsteht. Letzteres erweist sich als ein Gemisch zweier isomerer Undecylene; und zwar besteht es zu etwa 96 pCt. aus dem Kohlenwasserstoff $CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_8H_{17}$ und zu etwa 4 pCt. aus dem Kohlenwasserstoff $CH_2 : CH \cdot C_9H_{19}$.

Bei dem Heptylmethylcarbinol liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Auch hier wirkt 60 procentige Schwefelsäure wasserabspaltend ein. Das entstandene Nonylen lieferte bei der in gleicher Weise wie beim Undecylen bewirkten Oxydation Oenanthylsäure, die ebenfalls durch das Amid charakterisirt wurde. Da die Schmelzpunkte der in Frage kommenden Amide, des Oenanthylsäureamids und des Caprylsäureamids um 11° auseinander liegen, so ist hier die Unterscheidung sehr erleichtert. Das aus dem Heptylmethylcarbinol entstandene Nonylen besitzt demnach die Constitution



Ob und in welchem Maasse dieser Körper mit dem isomeren 1-Nonylen verunreinigt ist, liess sich aus Mangel an Material nicht feststellen.

Experimenteller Theil.

Die als Ausgangsmaterial dienenden Ketone, das Nonylmethylketon und das Heptylmethylketon wurden aus deutschem Rautenöl nach dem Verfahren des Einen von uns (Th.)¹⁾ dargestellt. Aus 1 kg Oel wurden 26 g Heptylmethylketon vom Kp_{14} $82-84^\circ$ gewonnen. Siedepunkt des Nonylmethylketons bei 14 mm Druck 113° .

Einige neue Derivate dieser Ketone seien hier kurz erwähnt. Das Nonylmethylketon condensirt sich leicht mit Amidoguanidin zu einer stark alkalisch reagirenden, in feinen fettigen Schuppen vom Schmp. 79° krystallisirenden Verbindung. Die wässrige Lösung dieser Base ist auch bei grosser Verdünnung noch dick und schleimig. Das Pikrat der Base schmilzt bei $148-149^\circ$. Die Amidoguanidinverbindung des Heptylmethylketons schmilzt bei $66-67^\circ$, ihr Pikrat bei 154° .

Die Reductiou des Nonylmethylketons zum Nonylmethylcarbinol vollzieht sich ohne Schwierigkeiten, wenn man nach folgender Vorschrift arbeitet:

100 g Keton werden in einem Kolben von 1 L Inhalt mit 200 g Alkohol verdünnt, und nach und nach 33 g metallisches Natrium eingetragen; die zur Reduction theoretisch erforderliche Menge beträgt 28 g. Im Anfang der Reaction ist Kühlung erforderlich, später längeres Erhitzen auf dem Wasserbade. Das nach dem Erkalten feste, braune Reactionsproduct wird vorsichtig mit Wasser zerlegt, die untere, das

¹⁾ Ber. d. d. pharm. Ges. 11, 17.

gebildete Natriumhydroxyd enthaltende Schicht beseitigt, das Oel nochmals gewaschen und dann der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Zweckmässig versetzt man vorher noch mit einigen Tropfen Schwefelsäure, man vermeidet so das lästige Schäumen im Kolben. Wenn nichts mehr übergeht, wozu man etwa 4 L abdestilliren muss, sammelt man das oben schwimmende Oel, trocknet es mit geglühtem Natriumsulfat und rectificirt es im Vacuum. Durch das Uebertreiben mit Wasserdämpfen wird eine vollständige Trennung des Carbinols von den anwesenden hochsiedenden Antheilen erzielt; das nach diesem Verfahren gewonnene Carbinol ging bei der ersten Destillation fast bis zum letzten Tropfen constant über (120° bei 14 mm Druck). Keton konnte durch 10-tägiges Schütteln mit Natriumbisulfatlösung nicht mehr nachgewiesen werden. Die Ausbeuten betragen 63—76 g, also bis zu 75 pCt. der Theorie.

Nimmt man die Reduction in amyalkoholischer Lösung vor, so sinkt die Menge des gebildeten Carbinols, es entstehen aber dieselben Körper.

Das Nonylmethylcarbinol ist eine farblose, optisch inactive Flüssigkeit von schwachem, eigenthümlichem, aber nicht unangenehmem Geruch, seine Consistenz gleicht der des Glycerins. Es ist mit den organischen Lösungsmitteln mischbar, nicht aber in Wasser löslich. Das spec. Gewicht wurde bei 18° zu 0.8263 bestimmt.

Die Reduction des Heptylmethylketons verläuft in der gleichen Weise, Siedepunkt des Carbinols 193 — 194° , bei 10 mm 87.5° .

Einwirkung von 60-procentiger Schwefelsäure auf Nonylmethylcarbinol.

Nonylmethylcarbinol wird mit der 5-fachen Menge 60-procentiger Schwefelsäure 8 Stunden lang gekocht; man isolirt dann das oben schwimmende Oel, schüttelt es mit Natriumcarbonatlösung und fractionirt es nach dem Trocknen wiederholt im Vacuum. Es zerfällt in zwei Theile, einen grösseren vom Siedepunkt 78.5° bei 14 mm Druck und einen kleineren vom Siedepunkt 198 — 200° bei 10 mm Druck. Die niedere Fraction ist annähernd reines 2-Undecylen und besitzt den eigenthümlichen Geruch der Kohlenwasserstoffe dieser Reihe.

Analysen des 2-Undecylens:

0.1135 g Sbst.: 0.3562 g CO_2 , 0.1465 g H_2O . — 0.1640 g Sbst.: 0.5133 g CO_2 , 0.2086 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}$. Ber. C 85.59, H 14.41.
Gef. » 85.59, 85.36, » 14.47, 14.26.

Oxydation des 2-Undecylens mit 4-procentiger Kaliumpermanganatlösung.

Die hierbei erhaltene Säure wurde in das Chlorid und weiterhin in das Amid nach bekannten Methoden übergeführt. Der Schmelzpunkt von 98—99° und die Analyse bewiesen, dass es sich um Pelargonsäureamid handelt:

0.1267 g Sbst.: 0.3199 g CO₂, 0.1392 g H₂O.

C₈H₁₇CONH₂. Ber. C 68.69, H 12.21.

Gef. » 68.86, » 12.32.

Die höher siedende Fraction bildet eine schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit von schwachem Geruche. Sie ist der Aether, C₂₂H₄₆O,

von der Constitution $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH.O.HC} \\ \diagup \\ \text{C}_9\text{H}_{19} \end{array} \cdot \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_9\text{H}_{19} \end{array}$. Eine Hydroxylgruppe ist in dem Körper nicht enthalten, da er sich nicht acetyliren lässt.

0.1141 g Sbst.: 0.3370 g CO₂, 0.1426 g H₂O. — 0.1467 g Sbst.: 0.4339 g CO₂, 0.1833 g H₂O.

C₂₂H₄₆O. Ber. C 80.87, H 14.23.

Gef. » 80.55, 80.67, » 14.01, 14.01.

Bromirung des 2-Undecylens.

Das 2-Undecylen nimmt in Chloroformlösung unter Erwärmung glatt 2 Atome Brom auf. Das entstehende Dibromid bildet eine farblose, eigenthümlich riechende 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 AgBr.

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

Gef. » 41.94, » 7.08, » 50.72.

Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem 2-Undecylen-dibromid.

Erwärmt man das Dibromid, C₁₁H₂₂Br₂, auf dem Wasserbade kurze Zeit mit 10-procentiger, alkoholischer Kalilauge, so scheidet sich bald Kaliumbromid in reichlicher Menge ab. Nach beendeter Reaction isolirt man das Oel. Es besitzt die Zusammensetzung C₁₁H₂₁Br und siedet bei 20 mm zwischen 122—127°. Wahrscheinlich ist es nicht einheitlicher Natur. Um nochmals 1 Mol. Bromwasserstoff abzuspalten, mischt man das so gewonnene Monobromundecylen mit der doppelten Menge gepulvertem Kali und erhitzt am Rückflusskühler, der mit einem Kalihydratrohr verschlossen ist, im Glycerinbade 2 Tage lang auf 150°.

Nach den Arbeiten von Faworsky, Béhal, Krafft und Reuter treten unter diesen Bedingungen Verschiebungen von dreifachen Bindungen nicht ein. Man löst dann das Kalihydrat in Wasser und unterwirft das oben schwimmende Oel einer oft wiederholten Rectification, um alle halogenhaltigen Antheile zu entfernen. Die bromhaltigen Fractionen werden dann nochmals derselben Behandlung mit Kalihydrat unterworfen. Das reine halogenfreie Oel siedet bei $199-200^{\circ}$, unter 10.5 mm bei 81.5° . Es besitzt einen sehr unangenehmen, Kopfschmerz verursachenden Geruch und ist schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig. Reaction mit ammoniakalischer Silbernitrat- oder Kupferchlorür Lösung tritt nicht ein, beim Lösen in Alkohol und Versetzen mit einer alkoholischen Silbernitratlösung fallen indessen etwa 4 pCt. des Oels als weisser Niederschlag ans. Danach enthält das Oel 4 pCt. eines Kohlenwasserstoffes der Constitution $\text{HC}:\text{C}.\text{C}_9\text{H}_{19}$. Der mit alkoholischer Silbernitratlösung nicht reagirende Teil besitzt, wie in der folgenden Abhandlung gezeigt werden wird, die Constitution $\text{CH}_3.\text{C}:\text{C}.\text{C}_8\text{H}_{17}$.

Einwirkung von 60-procentiger Schwefelsäure auf Heptylmethylcarbinol.

60-procentige Schwefelsäure wirkt in derselben Weise wasserabspaltend auf das Heptylmethylcarbinol ein, wie auf das Nonylmethylcarbinol. Das zur Trennung von höher siedenden Reactionsproducten mehrfach rectificirte Nonylen bildet eine wenig angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. $147-148^{\circ}$.

0.1040 g Sbst.: 0.3270 g CO_2 , 0.1339 g H_2O .

C_9H_{18} . Ber. C 85.59, 14.41. Gef. C 85.75, 14.43.

Die Stelle der doppelten Bindung in diesem Nonylen wurde durch Oxydation mit kalter 4-procentiger Kaliumpermanganatlösung bestimmt. Die entstandenen Fettsäuren wurden in die Amide übergeführt und diese öfters umkrystallisirt, um das vorhandene leicht lösliche Acetamid zu beseitigen. Das so gereinigte Amid erwies sich durch den Schmp. 94.5° und folgende Analyse als Oenanthylsäureamid.

0.0781 g Sbst.: 0.1856 g CO_2 , 0.0812 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CONH}_2$. Ber. C 65.02, H 11.73.

Gef. » 64.81, » 11.67.