

Lösung der Kalksalze vor der Ausfällung durch Alkohol mit verdünnter Mineralsäure, so erhält man eine größere Menge flüchtiger Säure, die gleichfalls nahezu reine Essigsäure darstellt.

Der Acetaldehyd-Gehalt des Alkohols wurde mit Hilfe der Riminischen Reaktion festgestellt; sie war in den calciumcarbonatfreien Kontrollversuchen angedeutet, in den  $\text{CaCO}_3$ -haltigen Ansätzen ausnahmslos deutlich bezw. stark. Das Calciumcarbonat wirkt demnach ähnlich den Alkalien. Wie bereits Neuberg und Färber<sup>1)</sup> gezeigt und A. Oelsner und A. Koch<sup>2)</sup> bestätigt haben, entsteht beispielsweise unter dem Einflusse von Natriumcarbonat eine vermehrte Menge Gärungs-Acetaldehyd.

Einen Auszug aus den erhaltenen Resultaten gebe ich in Form der folgenden Übersichtstabelle wieder:

### A. Versuche mit obergäriger Hefe.

Alkohol-Ausbeute aus 90 g Zucker:

|                | ohne $\text{CaCO}_3$ |          | mit $\text{CaCO}_3$ |          | Bemerkung                |
|----------------|----------------------|----------|---------------------|----------|--------------------------|
| mit 4.5 g Hefe | a) 42.80             | b) 41.63 | c) 42.02            | d) 42.00 | in c) 0.75 g Essigsäure, |
| » 9.0 »        | e) 43.12             | —        | f) 42.60            | —        | » f) 1.26 »              |

### B. Versuche mit untergäriger Hefe.

Alkohol-Ausbeute aus 90 g Zucker:

|                | ohne $\text{CaCO}_3$ |          | mit $\text{CaCO}_3$ |          | Bemerkung                |
|----------------|----------------------|----------|---------------------|----------|--------------------------|
| mit 4.5 g Hefe | g) 43.24             | h) 43.44 | i) 42.68            | k) 42.88 | in k) 0.97 g Essigsäure. |
| » 9.0 »        | l) 40.46             | —        | m) 42.00            | —        |                          |

## 202. Burckhardt Helferich: $\gamma$ -Oxy-aldehyde. (II.)

[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. August 1919.)

Vor einigen Monaten wurde in der ersten Arbeit<sup>3)</sup> über den  $\gamma$ -Oxy-valeraldehyd gezeigt, daß auf Grund der Molekularrefraktion dem Aldehyd (I.) sowohl wie seinem dort beschriebenen Acetylderivat (II.) und Methylderivat (III.) die vom Furan sich ableitenden Cycloformeln zuzuschreiben sind.

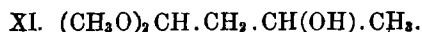
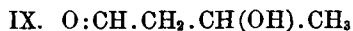
<sup>1)</sup> l. c.    <sup>2)</sup> A. Oelsner und A. Koch, H. 104, 180 [1919].

<sup>3)</sup> B. 52, 1123 [1919].



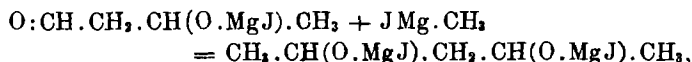
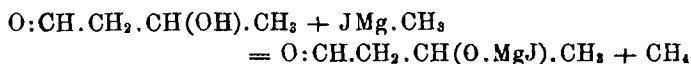
wiegt, wurde er in einigen Reaktionen mit dem  $\gamma$ -Methoxy-valeraldehyd (V.) einerseits und einem  $\beta$ -Oxy-aldehyd, dem Aldol (IX.) andererseits verglichen:

1. Diese beiden Aldehyde gaben mit methylalkoholischer 1-proz. Salzsäure, nach E. Fischer<sup>1)</sup>, glatt die normalen Dimethyl-acetale (X. und XI.), während die Reaktion beim freien  $\gamma$ -Oxy-valeraldehyd, wie in der ersten Arbeit gezeigt wurde, zum Halbacetal (III.) führt.



2. Läßt man unter guter Kühlung auf eine ätherische Lösung von Methylmagnesiumjodid (1 Mol oder Überschuß) den  $\gamma$ -Methoxy-aldehyd (1 Mol) einwirken, so erhält man in normaler Reaktion, nach dem üblichen Aufarbeiten, das  $\beta$ -Oxy- $\varepsilon$ -methoxy-hexan (XII.).

Die Reaktion von Aldol (1 Mol) mit Methylmagnesiumjodid (2 Mol) ist von A. Franke und M. Cohn<sup>2)</sup> studiert. Die Verfasser erhielten dabei in glatter Reaktion das  $\beta$ , $\delta$ -Dioxy-pentan (XIII.) entsprechend folgender Formulierung:



aus dem letzteren Körper entsteht durch Zersetzen mit Wasser und Säure das  $\beta$ , $\delta$ -Dioxy-pentan.

Würde der  $\gamma$ -Oxy-valeraldehyd mit einer Hydroxyl- und einer freien Aldehydgruppe (Formel B), wie das Aldol, reagieren, so müßte das schon bekannte  $\beta$ , $\varepsilon$ -Dioxy-hexan ganz analog der oben beim Aldol angegebenen Reaktionsfolge entstehen.

Reagiert der Aldehyd aber in seiner Cycloform (Formel A), so wirkt zunächst 1 Mol JMg.CH<sub>3</sub> unter Methan-Entwicklung auf die Hydroxylgruppe unter Bildung eines Körpers der Formel XIV.

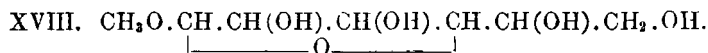
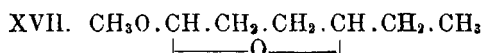
Dieser bietet aber dem überschüssigen Jodmethylmagnesium keine weiteren Angriffspunkte dar, vorausgesetzt, daß man Umlagerungen durch tiefe Temperatur möglichst ausschließt; beim Zersetzen mit Eis und Säure erhält man den Aldehyd bzw. seine wohl unter dem Einfluß der Magnesiumsalze entstandenen Kondensationsprodukte zurück. Das Experiment entschied auch hier zugunsten des letzteren Vorganges, d. h. zugunsten der Cycloform.

<sup>1)</sup> B. 31, 545 [1898].    <sup>2)</sup> M. 27, 1108 [1906].



Auch bei diesem Aldehyd sprechen die Molekularrefraktion und die Bildung eines Halbacetals (XVII.) mit methylalkoholischer Salzsäure für die Cycloform, die, verglichen mit einem wahren Aldehyd (siehe die oben angegebenen Bedingungen), allmähliche Färbung von fuchsin-schweflicher Säure und die allmähliche Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung für die Fähigkeit der Cycloform, sich in die Oxoforn umzulagern.

Das Methyl-Halbacetal dieses Aldehyds (XVII.) kann man, von stereochemischen Unterschieden abgesehen, als  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Methylglucosid (XVIII.) auffassen, in dem die Hydroxylgruppen durch Wasserstoff ersetzt sind. Es wurde daher auf eine eventuell mögliche Spaltbarkeit durch Emulsin untersucht. In geringem Umfange ist es schon durch Wasser allein nach 30—40 Stdn. bei Bruttemperatur gespalten. Aber eine erhöhte Spaltbarkeit durch Emulsin konnte auch bei Anwendung der für das Ferment optimalen Wasserstoff-ionen-Konzentration (Na-Acetat und Essigsäure nach Leonor Michaelis<sup>1)</sup>) und beim Arbeiten in Wasser-Aceton-Gemischen (wegen der Schwerlöslichkeit des Acetals) nicht festgestellt werden.



Für die Chemie der Zucker ist es von Interesse, festzustellen, ob die Fähigkeit, Cycloformen zu bilden, nur den  $\gamma$ -Oxy-aldehyden zukommt oder ob auch andere Oxy-aldehyde und vielleicht auch Amino-aldehyde dies vermögen<sup>2)</sup>. In diesen Richtungen soll die Arbeit fortgesetzt werden.

#### Versuche.

##### Acetyl-Methylheptenol (VIII.).

20 g Methylheptenol (VI.) wurden mit 45 g Essigsäure-anhydrid 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht und dann unter vermindertem Druck destilliert. Bei 12 mm gingen von 80.5—85° 19.7 g des Acetylkörpers über. Zur Analyse wurde er nochmals destilliert und der bei 9 mm von 78—78.5° übergehende Anteil gesondert aufgefangen.

<sup>1)</sup> »Die Wasserstoff-ionen-Konzentration«, Verlag Julius Springer, S. 182 ff.

<sup>2)</sup> Bei  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxy-aldehyden ist dies schon versucht, siehe: E. Fischer und Giebe, B. 30, 3053 [1897]; A. Wohl und C. Neuberg, B. 33, 3103 [1900]; vergl. auch E. Fischer, B. 47, 1933 [1914].

0.1413 g Sbst.: 0.3643 g CO<sub>2</sub>, 0.1348 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (170.19). Ber. C 70.54, H 10.66.

Gef. » 70.34, » 10.68.

$$n_D^{17.9} = 1.4328. \quad d_4^{17.9} = 0.8928.$$

$\mathfrak{M}_D$ : Ber. (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O''O') 49.57. Gef. 49.52.

Der Geruch ist dem des freien Methyl-heptenols sehr ähnlich.

#### γ-Acetoxy-valeraldehyd (IV.).

20 g Acetyl-methylheptenol, in 30 ccm Eisessig gelöst, wurden mit Ozon (von ca. 4 % Gehalt) gesättigt bis zum Verschwinden der Doppelbindung. Die Reduktion mit Zinkstaub und die Aufarbeitung geschah genau in der beim γ-Oxy-valeraldehyd <sup>1)</sup> beschriebenen Weise.

Beim Fraktionieren unter vermindertem Druck gingen bei 11—12 mm zwischen 87° und 92° 13.5 g über. Dies entspricht einer Ausbeute von fast 80 % der Theorie. Zur Analyse wurde der Aldehyd nochmals destilliert: Sdp.<sub>12</sub> 88—91°.

0.1574 g Sbst.: 0.3352 g CO<sub>2</sub>, 0.1240 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (144.13). Ber. C 58.31, H 8.40.

Gef. » 58.10, » 8.82.

$$n_D^{18.0} = 1.4226. \quad d_4^{18.0} = 1.011.$$

$\mathfrak{M}_D$ : Ber. (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>''O') 36.19. Gef. 36.27.

Der Acetoxy-aldehyd ist in Wasser schwer löslich. Er riecht schwach ätherisch. Beim kurzen Kochen mit Wasser geht er nicht in Lösung. Er färbt fuchsin-schwellige Säure momentan und reduziert ammoniakalische Silberlösung bei Zimmertemperatur augenblicklich.

#### Methyl-methylheptenol (VII.).

80 g Methylheptenol werden in 400 ccm Benzol mit 16 g Natrium (etwas mehr als 1 Mol.) 2 Stdn. rückfließend gekocht, die nur wenig gefärbte Lösung vom überschüssigen, ungelösten Natrium abgegossen, mit 150 g Jodmethyl versetzt und weitere 3 Stdn. gekocht, bis die Reaktion einer mit Wasser versetzten Probe nur noch schwach alkalisch ist.

Zur Lösung des abgeschiedenen Jodnatriums wird mit Wasser versetzt, die Benzollösung abgehoben, mit Wasser gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet, das Benzol abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. Die Hauptmenge geht bei 10 mm Druck bei 55—56° über. Zur Entfernung von unverändertem Methyl-

<sup>1)</sup> B. 52, 1128 [1919].

heptenol wurde mit etwas blankem Natrium auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Wasserstoff-Entwicklung fast völlig aufgehört hatte (eine halbe Stunde), und dann direkt vom Natrium unter vermindertem Druck destilliert. Sdp.<sub>9</sub> 50—50.5°, bei 15 mm 60°, bei 752 mm 163.5°, korr. Ausbeute 60 g, d. i. 67 % der Theorie.

0.1523 g Sbst.: 0.4238 g CO<sub>2</sub>, 0.1695 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O (142.18). Ber. C 75.99, H 12.76.

Gef. > 75.91, > 12.45.

$n_D^{18} = 1.4281$ .  $d_4^{18} = 0.8103$ .

M<sub>D</sub>: Ber. (C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sup>⊖</sup>) 44.94. Gef. 45.15.

Der Geruch des Methyl-äthers ist dem des freien Methylheptenols sehr ähnlich.

#### γ-Methoxy-valeraldehyd (V.).

Die Ozonspaltung und Aufarbeitung wurde genau wie beim Methylheptenol selbst<sup>1)</sup> durchgeführt. Beim Fraktionieren unter vermindertem Druck ging die Hauptmenge des Reaktionsproduktes bei 9 mm Druck von 40—44° über. Ausbeute 5.2 g oder 60 % der Theorie. Zur Analyse wurde der Aldehyd nochmals destilliert: Sdp.<sub>10</sub> 43—44°.

0.1338 g Sbst.: 0.3043 g CO<sub>2</sub>, 0.1269 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (116.13). Ber. C 62.03, H 10.42.

Gef. > 62.04, > 10.64.

$n_D^{18.0} = 1.4134$ .  $d_4^{18.0} = 0.9161$ .

M<sub>D</sub>: Ber. (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sup>⊖</sup>O) 31.56. Gef. 31.64.

Der Aldehyd ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von ätherartigem, ganz schwach stechendem Geruch und schwach bitterem Geschmack. Er färbt fuchsin-schweflige Säure, reduziert ammoniakalische Silberlösung bei Zimmertemperatur. Er ist in Wasser löslich (1 Tl. in etwa 5 Tln. Wasser), aber damit nicht mischbar, mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischbar. Er reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen. Konz. Schwefelsäure gibt unter starker Erwärmung Rotfärbung, konz. Salzsäure löst zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich nach und nach gelb färbt. Mit Phloroglucin und konz. Salzsäure gibt der Methoxy-aldehyd genau wie der freie Oxyaldehyd<sup>2)</sup> eine amorphe, weiße Fällung.

#### Dimethylacetal des γ-Methoxy-valeraldehyds (X.).

19 g γ-Methoxy-valeraldehyd wurden in 120 ccm trockenem Methylalkohol, der 1 % trockne Salzsäure enthielt, aufgelöst (spontane

<sup>1)</sup> B. 52, 1128. [1919].

<sup>2)</sup> B. 52, 1125 [1919].

Erwärmung) und 48 Stdn. lang bei 0° aufbewahrt, danach die Salzsäure durch festes Kaliumcarbonat neutralisiert und, ohne zu filtrieren, der Methylalkohol auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Äther aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und nach Verdampfen des Äthers unter vermindertem Druck destilliert. Bei 11–12 mm Druck gingen von 65–71° 21.4 g des gesuchten Acetals über. Ausbeute also 81 % der Theorie. Zur Analyse wurde nochmals destilliert: Sdp.<sub>12</sub> 72°.

0.1438 g Sbst.: 0.3105 g CO<sub>2</sub>, 0.1403 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (162.18). Ber. C 59.22, N 11.19.

Gef. » 58.91, » 10.92.

$n_D^{18.0} = 1.4119$ .  $d_4^{18.0} = 0.9197$ .

$M_D$ : Ber. (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>) 44.07. Gef. 43.87.

Das Acetal riecht schwach ätherisch und hat brennenden Geschmack. Es ist in Wasser sehr schwer löslich, mit allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mischbar.

#### Dimethylacetal des Aldols (XI.)<sup>1)</sup>.

40.8 g Aldol, dargestellt nach der Vorschrift von Grignard und Reif<sup>2)</sup>, wurden unmittelbar nach der Destillation in 280 ccm trockner methylalkoholischer Salzsäure von 1 % gelöst (spontane Erwärmung) und 22 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann wurde mit 4 g gepulvertem Kaliumcarbonat versetzt und auf dem Wasserbade mit gut wirkendem Fraktionieraufsatz eingedampft.

Der Rückstand wurde mit 100 ccm Äther versetzt und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers ging beim Destillieren unter vermindertem Druck nach sehr geringem Vorlauf bei 11 mm von 75–90° die Hauptmenge über. Es wurde nochmals destilliert: Sdp.<sub>9</sub> 71–76°. Ausbeute 35.5 g oder 57 % der Theorie.

0.1417 g Sbst.: 0.2797 g CO<sub>2</sub>, 0.1336 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (134.14). Ber. C 53.70, H 10.52.

Gef. » 53.85, » 10.55.

$n_D^{18.0} = 1.4200$ .  $d_4^{18.0} = 0.9894$ .

$M_D$ : Ber. (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>) 34.72. Gef. 34.31.

Das so dargestellte Aldol-dimethylacetal reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen spurenweise, wohl infolge eines geringen Gehaltes von freiem Aldehyd. Nach der Hydrolyse durch verdünnte

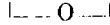
<sup>1)</sup> Das Diäthyl-acetal des Aldols ist von Wohl auf dem Umweg über das  $\beta$ -Chlor-butyracetal dargestellt; B. 35, 1909 [1902].

<sup>2)</sup> Bl. [4] 1, 114 [1907].



Mineralsäuren reduziert es Fehlingsche Lösung sehr stark. Es riecht sehr schwach acetalartig und ist in Wasser leicht löslich.

Das beim ersten Abdampfen des Methylalkohols gewonnene Destillat gab nach Binden des Methylalkohols mit viel Chlorcalcium, Ausschütteln mit Äther, Trocknen dieses Äther-Auszuges mit Kaliumcarbonat und Verjagen des Äthers nur Spuren einer Flüssigkeit, die nicht näher untersucht wurde. Wären irgend erhebliche Mengen eines Körpers von der Formel  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  entstanden, so hätten



sie wohl auf diesem Wege isoliert werden können.

$\gamma$ -Methoxy-valeraldehyd mit Jodmethylmagnesium:

$\beta$ -Oxy- $\varepsilon$ -methoxy-hexan (XII.).

Zu einer mit Kältemischung gekühlten Auflösung von 7.5 g Magnesium in 36.5 g Jodmethyl (1.5 Mol.) und 300 ccm absolutem Äther wurde eine Lösung von 20 g  $\gamma$ -Methoxy-valeraldehyd in 250 ccm absolutem Äther im Verlauf von 3 Stdn. ganz langsam zugetropft, die Reaktionsmasse dann mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Ätherschicht abgehoben, mit etwas Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Äthers wurde der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert.

Die Hauptmenge des gesuchten  $\beta$ -Oxy- $\varepsilon$ -methoxy-hexans ging bei 17 mm von 88.5—92° über. Ausbeute 16.6 g oder fast 73 % der Theorie. Zur Analyse wurde nochmals destilliert, und da das Destillat noch etwas gelb gefärbt war, nochmals mit Natronlauge geschüttelt, mit Äther aufgenommen, getrocknet und wieder fraktioniert. Sdp.<sub>9</sub> 79—80°.

0.1312 g Sbst.: 0.3041 g CO<sub>2</sub>, 0.1423 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (132.16). Ber. C 63.59, H 12.20.

Gef. » 63.23, » 12.14.

$n_D^{18.0} = 1.4263$ .  $d_4^{18.0} = 0.9048$ .

$M_D$ : Ber. (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>) 37.69. Gef. 37.45.

Der Körper ist ein farbloses, ziemlich schwer flüssiges Öl von ganz schwach harzigem Geruch, das Fehlingsche Lösung auch beim Kochen nicht reduziert, in Wasser schwer, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist.

$\gamma$ -Oxy-valeraldehyd mit Jodmethylmagnesium.

Zu einer Auflösung von 12 g Magnesium in 69 g Jodmethyl (= 2½ Mol.) und 300 ccm absolutem Äther wurden 20 g  $\gamma$ -Oxy-valeraldehyd unter Kühlung mit Kältemischung ganz langsam zuge-

tropft. Jeder Tropfen erzeugt unter Gasentwicklung eine weiße Fällung, die sich in der überschüssigen Grignard-Lösung wieder auflöst. Nach Beendigung des Zutropfens hat sich die Flüssigkeit in zwei Schichten getrennt. 3 Stdn. nach Beginn des Eintropfens wurde die gesamte Reaktionsmasse auf Eis und verdünnte Schwefelsäure gegossen, die ätherische Schicht abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Das zurückbleibende, ziemlich stark gefärbte Öl, 14 g, wurde unter vermindertem Druck destilliert.

Zunächst ging etwas unveränderter Aldehyd über, dann folgte ohne scharfen Siedepunkt und unter allmählicher Zersetzung des Rückstandes ein in Wasser unlösliches, Fehlingsche Lösung in der Hitze reduzierendes Öl. Die Hauptmenge blieb trotz Steigerung der Badtemperatur bis auf 210° im Rückstand.

Aus der beim Zersetzen der Grignard-Lösung erhaltenen wäßrigen Schicht konnten durch 8-stündiges Extrahieren im Apparat mit Äther nach Trocknen mit Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers 6 g eines gefärbten Öles gewonnen werden, das ebenfalls nur unter teilweiser Zersetzung und ohne scharfen Siedepunkt sich bei vermindertem Druck destillieren ließ. Bei der Reaktion scheinen also Kondensationsprodukte des Aldehyds entstanden zu sein.

Das normale Reaktionsprodukt der Oxo-Form des Aldehyds, das  $\beta, \epsilon$ -Dioxy-hexan, Sdp.<sub>750</sub> 215°, mit Wasser mischbar, war jedenfalls nicht in irgendwie erheblicher Menge entstanden.

Äthyl- $\gamma$ -butenyl-ke-ton,  $\text{CH}_3\text{:CH.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CO.CH}_2\text{.CH}_3$   
( $\epsilon$ -Oxo- $\alpha$ -hepten).

Zu 80 g Zinkäthyl wurden in Kohlensäure-Atmosphäre unter Kühlung mit Kältemischung und dauerndem Umschütteln 140 g Allylessigsäurechlorid zugetropft, dann sofort mit Eis zersetzt, zur Lösung der Zinksalze Wasser und wenig verdünnte Salzsäure zugegeben, das abgeschiedene Öl abgehoben, mit Äther die wäßrige Schicht noch zweimal ausgeschüttelt, Öl und Äther-Auszüge gemeinsam mit etwas konz. Kaliumcarbonat-Lösung geschüttelt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und zweimal unter vermindertem Druck destilliert. Beim zweiten Mal gingen bei 12 mm von 46—47° 68 g des gesuchten Ketons über.

0.1482 g Sbst.: 0.4048 g  $\text{CO}_2$ , 0.1440 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$  (112.13). Ber. C 74.95, H 10.79.

Gef. » 74.52, » 10.87.

$n_D^{18.3} = 1.4254$ .  $d_4^{18.3} = 0.8487$ .

$M_D$ : Ber.  $(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}'' | \overline{\text{---}})$  34.07. Gef. 33.81.

Das Keton besitzt einen an Senföl erinnernden, unangenehmen Geruch, ist schwer löslich in Wasser, mischbar mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Zur Darstellung des Semicarbazons wurden 1.1 g Semicarbazid-Chlorhydrat in wenig Wasser gelöst, 1 g Kaliumacetat in 4 ccm Alkohol und 1 g Keton zugegeben und mit etwas Wasser verdünnt, bis wieder klare Lösung eingetreten war. Nach 40 Minuten langem Aufbewahren bei Zimmertemperatur fiel beim Verdünnen mit Wasser ein Öl aus, das rasch krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung wurde es in 5 ccm Alkohol gelöst, filtriert und tropfenweise, unter Rühren und Impfen, mit 15 ccm Wasser versetzt. Das Semicarbazon krystallisiert in dünnen, rhombisch begrenzten Plättchen. Schmp. 82—83°, korr., nach geringem Sintern.

0.1500 g Sbst.: 0.3117 g CO<sub>2</sub>, 0.1193 g H<sub>2</sub>O. — 0.1519 g Sbst.: 33.00ccm N (19°, 758 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O (169.19). Ber. C 56.77, H 8.94, N 24.84.  
Gef. » 56.69, » 8.90, » 25.33.

Äthyl- $\gamma$ -butenyl-carbinol, CH<sub>2</sub>:CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>  
( $\epsilon$ -Oxy- $\alpha$ -hepten).

68 g Keton wurden in 750 ccm siedendem, absolutem Alkohol durch Zugabe von 55 g Natrium reduziert und die Lösung mit Wasserdampf destilliert. Sobald der Alkohol übergegangen ist, wird das trübe Destillat aufgefangen und das abgeschiedene Carbinol mit Äther aufgenommen. Aus dem Alkohol gewinnt man durch Abdestillieren desselben mit einer guten Kolonne, Versetzen des Rückstandes mit Wasser und Ausäthern eine zweite Portion des Carbinols. Die vereinigten Äther-Auszüge werden zur Entfernung von eventuell unverändertem Keton einige Stunden mit Bisulfidlösung geschüttelt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und fraktioniert. Bei 11—12 mm gingen 51 g zwischen 58° und 62.5° über. Zur Analyse wurde nochmals destilliert: Sdp.<sub>11</sub> 60—61.5°.

0.1498 g Sbst.: 0.4060 g CO<sub>2</sub>, 0.1632 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O (114.14). Ber. C 73.62, H 12.36.  
Gef. » 73.94, » 12.19.

$n_D^{18.0} = 1.4369$ .  $d_4^{18.0} = 0.8447$ .

$M_D$ : Ber. (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O'  $\bar{m}$ ) 35.58. Gef. 35.39.

Der Alkohol ist in Wasser sehr schwer löslich, mit den organischen Lösungsmitteln mischbar. Sein Geruch ist ähnlich wie der des Ketons, nur viel schwächer.

$\gamma$ -Oxy-capronaldehyd ( $\gamma$ -Oxy-*n*-pentan- $\alpha$ -aldehyd bzw. Äthyl-2-oxy-5-tetrahydrofuran) (XV. und XVI.).

Die Darstellung des  $\gamma$ -Oxy-capronaldehyds aus dem Äthyl- $\gamma$ -butenyl-carbinol mit Ozon in Eisessig (15 g des Alkohols in 25 ccm Eisessig) erfolgte genau nach der beim  $\gamma$ -Oxy-valeraldehyd<sup>1)</sup> beschriebenen Weise. Nur wurde zur Entfernung der Essigsäure die Äther-Lösung nicht mit Kaliumcarbonat-Lösung, sondern mit gefällttem Calciumcarbonat geschüttelt. Beim Fraktionieren des Reaktionsproduktes unter 11 mm Druck gingen zunächst einige Gramm eines nach Essigsäure und Formaldehyd riechenden Öles (von 30—67°) über. Von 67—76° folgten 8.4 g, d. i. 55 % der Theorie, des gesuchten Aldehyds. Zur Analyse wurde er nochmals destilliert und der bei 11 mm Druck von 77—80° übergehende Anteil besonders aufgefangen.

0.1579 g Sbst.: 0.1412 g CO<sub>2</sub>, 0.3566 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (116.13). Ber. C 62.03, H 10.42.

Gef. • 61.61, » 10.01.

$n_D^{18.0} = 1.4398$ .  $d_4^{18.0} = 1.004$ .

$M_D$ : Ber. (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O'O' = Cycloform) 30.87. Gef. 30.46.

» (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O'O'' = Oxoform) 31.44.

Der Aldehyd ist eine mäßig leicht bewegliche, wasserklare Flüssigkeit von ganz schwachem, harzigem Geruch und bitter brennendem Geschmack. Er ist in Wasser löslich (etwa 1 : 10), aber nicht damit mischbar. Er reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen, in 1-proz. Lösung etwa 10 mal so schwach wie eine 1-proz. Lösung von Traubenzucker. Ammoniakalische Silberlösung (nach Tollens) reduziert er bei Zimmertemperatur, fuchsin-schweiflige Säure färbt er, beides unter den weiter oben für den  $\gamma$ -Oxy-valeraldehyd angegebenen Bedingungen, ebenso allmählich wie dieser. Konz. Schwefelsäure färbt den Aldehyd unter Erwärmung dunkelrotbraun, konz. Salzsäure färbt ebenfalls, aber langsamer. Auch gegen verdünnte Säuren ist er beim Erhitzen recht empfindlich.

Mit wenig konz. Natronlauge erfolgt Fällung einer Gallerte unter Rotgelb-Färbung (Unterschied von  $\gamma$ -Oxy-valeraldehyd, der dabei Kristalle liefert)<sup>2)</sup>. Mit Phloroglucin und Salzsäure gibt er weiße, amorphe Fällung wie der  $\gamma$ -Oxy-valeraldehyd.

#### Methylhalbacetal des $\gamma$ -Oxy-capronaldehyds (Äthyl-2-methoxy-5-tetrahydrofuran) (XVII.).

Darstellung und Isolierung des Halbacetals erfolgten genau nach der bei dem nächstniederen Homologen angegebenen Vorschrift<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 52, 1128 [1919]. <sup>2)</sup> B. 52, 1125 [1919]. <sup>3)</sup> B. 52, 1130 [1919].

Das Reaktionsprodukt wurde bei Atmosphärendruck (760 mm) fraktioniert. Von 135—165° gingen 11.4 g über; nach weiterem zweimaligen Fraktionieren war der Siedepunkt des so gewonnenen Halbacetals 139—145°, korr.

0.1615 g Sbst.: 0.3829 g CO<sub>2</sub>, 0.1585 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (130.14). Ber. C 64.57, H 10.84.

Gef. » 64.68, » 10.98.

$n_D^{18.0} = 1.4164$ .  $d_4^{18.0} = 0.9225$ .

M<sub>D</sub>: Ber. (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>) 35.61. Gef. 35.43.

Das Halbacetal ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von acetalartigem, ganz entfernt an Pfefferminz erinnerndem Geruch. Es reduziert bei Zimmertemperatur ammoniakalische Silberlösung nicht, Fehlingsche Lösung auch beim Kochen nicht. In Wasser ist es recht schwer löslich, mit den gebräuchlichen organischen Flüssigkeiten mischbar.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im kochenden Wasserbad wird das Acetal sehr rasch verändert. Der acetalartige Geruch verschwindet und an seine Stelle tritt ein fettig-brenzlicher. Dabei trübt sich die Flüssigkeit unter geringer Verfärbung. Wendet man dabei  $n_{10}$ -Salzsäure an, so läßt sich nach 1 $\frac{1}{2}$  Stdn. mit Fehlingscher Lösung etwas Aldehyd nachweisen, bei 2-n. Salzsäure aber ist keine Reduktion mehr festzustellen. Der bei der Hydrolyse entstehende Aldehyd wird zu schnell selbst weiter verändert.

## 203. Otto Hahn und Lise Meitner. Über die chemischen Eigenschaften des Protaktiniums.

### I. Mitteilung. Abscheidung des Protaktiniums aus Pechblende.

(Eingegangen 7. August 1919).

Über die Auffindung der Muttersubstanz des Aktiniums haben wir an einer anderen Stelle berichtet<sup>1)</sup>. Sie wurde charakterisiert als neues radioaktives Element von langer Lebensdauer, das typische  $\alpha$ -Strahlen aussendet. Aus dem Durchdringungsbereich dieser  $\alpha$ -Strahlen ließ sich vorläufig berechnen, daß die Halbwertszeit des neuen Körpers vermutlich zwischen 1200 und 180 000 Jahren liegt.

Die Bildung des Aktiniums aus der Muttersubstanz ließ sich mit großer Leichtigkeit messend verfolgen. Ein im Dezember 1917 hergestelltes Präparat zeigte anfänglich nur ganz minimale Spuren von Aktinium-Emanation. Nach Verlauf eines Monats war dessen Wirkung

<sup>1)</sup> O. Hahn und L. Meitner, Phys. Ztschr. 19, 208—218 [1918].