

0.1003 g Sbst.: 12.2 ccm N (19°, 753 mm) (korr.).

$C_{11}H_{16}O_6N_2$ . Ber. N 14.1. Gef. N 14.1.

Das Semicarbazon geht in verd. Lauge langsam mit intensiv gelber Farbe in Lösung. Dies beruht, wie beim Chelidonsäure-ester selbst, auf Öffnung des Pyronringes; denn beim Ansäuern der mit wenig Lauge bereiteten Lösung wird ein intensiv gelber, stickstoff-haltiger Stoff vom Schmp. 275° (Sintern bei 265°) ausgeschieden, offenbar das Mono-semicarbazon des Aceton-dioxalesters. Dies Verhalten ist wichtig; denn es zeigt, daß in dem ursprünglichen Semicarbazon der Pyronring noch unverändert vorhanden ist, der Semicarbazid-Rest also in  $\gamma$ -Stellung eingetreten sein muß (vergl. das Verhalten von Phenyl-hydrazin).

#### Oxim des 2.6-Diphenyl-pyrons.

0.26 g Diphenyl-4-thio-pyron werden in Alkohol gelöst, eine konz. wäßrige Lösung von 0.14 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 0.1 g wasserfreiem Natriumacetat zugesetzt, vom Chlornatrium abfiltriert und 1 Stde. am Rückfluß gekocht. Unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung tritt Farbwechsel nach Hellgelb ein; beim Abkühlen scheidet sich das Oxim, je nach der Alkoholmenge, teilweise krystallinisch aus, vollständig auf Wasserzusatz. Hellgelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 196—197°, Schmelze tiefrot.

0.1713 g Sbst.: 7.8 ccm N (18°, 757.5 mm) (korr.).

$C_{17}H_{18}O_8N$ . Ber. N 5.3. Gef. N 5.3.

### 371. Burokhardt Helferich und Wilhelm Schäfer: Oxy-aldehyde (VII. 1)).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 8. Oktober 1924.)

Bei einfachen Oxy-aldehyden und Oxy-ketonen ist bis hinauf zu den 1.5-Oxy-carbonyl-Verbindungen festgestellt, daß sie selbst oder ihre Derivate die Möglichkeit zur Bildung einer Sauerstoff-Brücke unter Übergang in eine ringförmige Verbindung haben<sup>2)</sup>. Es ist nun auch von Interesse, einen Oxy-aldehyd mit größerer Entfernung zwischen Carbonyl und Hydroxyl nach dieser Richtung hin zu untersuchen, besonders auch im Hinblick auf Karrers Formulierung der Grundkörper von Stärke und Cellulose, in der Sauerstoff-Brücken zwischen weit auseinanderstehendem Carbonyl und Hydroxyl eines Disaccharids angenommen werden<sup>3)</sup>.

Ein 1.9-Oxy-aldehyd (I) wurde durch Ozon-Spaltung des aus Ölsäure-ester leicht zugänglichen Oleinalkohols<sup>4)</sup> erhalten. Aus dem Acetyl- und dem Benzoyl-oleinalkohol ließen sich ebenso die entsprechenden Acetyloxy- und Benzoyloxy-nonylaldehyde gewinnen. Zu weiterem Vergleich wurde auch noch der Esteraldehyd mit einer normalen Kette von 9 Kohlenstoffatomen durch Ozon-Spaltung des Ölsäure-methyl- und -äthyl-esters hergestellt.

<sup>1)</sup> VI.: B. 56, 759 [1923]; V.: B. 56, 2088 [1923].

<sup>2)</sup> z. B. B. 52, 1123 [1919], 55, 702 [1922] und Bergmann u. Mitarbeiter, B. 54, 2150 [1921], 55, 1390 [1922].

<sup>3)</sup> Karrer u. Smirnoff, Helv. 5, 187 [1922].

<sup>4)</sup> Bl. [3] 31, 1210 [1904].

Nachdem wir uns an dem *n*-Nonylaldehyd selbst überzeugt hatten, daß er mit Methylalkohol und wenig Salzsäure (1%) glatt das Dimethylacetal liefert, unterwarfen wir den Methylesteraldehyd, den Benzoyloxyaldehyd und den freien *m*-Oxy-*n*-nonylaldehyd der gleichen Reaktion. Die Acetale (II und III) der ersten beiden Aldehyde entstanden ohne Schwierigkeiten; dagegen lieferte der Oxyaldehyd, wenn auch nur in kleiner Ausbeute, ein Halbacetal (IV) mit innerer Sauerstoff-Brücke, das ganz den Methylhalbacetale der  $\gamma$ - und  $\delta$ -Oxyaldehyde entspricht.

Damit ist an einem einfachen Modell bewiesen, daß die Neigung zur Bildung solcher Sauerstoff-Brücken zwischen Carbonyl- und Hydroxylgruppe auch vorhanden ist, wenn zwischen beiden Gruppen mehr als drei Kohlenstoffatome, in diesem Fall 7, stehen, und wenn die so entstehenden Ringe mehr als 6 Glieder, in diesem Fall 10, enthalten. Dies ist ein neues Beispiel dafür, daß die Folgerungen, die aus der Baeyerschen Spannungstheorie für die Existenzfähigkeit von Ringen gewöhnlich gezogen werden, einer Erweiterung bedürfen. Es liegen eben in vielen, vielleicht in den meisten Fällen bei gesättigten Ringen die Ringatome nicht in einer Ebene.

Ringe mit großer Gliederzahl sind schon mehrere dargestellt worden<sup>5)</sup>. Ein Beispiel auf dem unserem Fall besonders nahverwandten Gebiet der Lactone ist das — freilich umstrittene — Lacton der  $\zeta$ -Oxy-önanthsäure<sup>6)</sup>. Die Darstellung und relative Beständigkeit dieser großen Ringe gibt den Formulierungen von Naturstoffen, in denen solche Ringe angenommen werden (Kohlenhydrate u. a.) eine Stütze.

Das Vollacetal des Oxy-nonylaldehyds (V) ließ sich nur auf einem Umweg, durch alkalische Verseifung des Benzoyloxyacetals, gewinnen. Das Hauptprodukt der Behandlung des Oxy-nonylaldehyds mit methylalkoholischer Salzsäure ist ein Kondensationsprodukt, dessen Analysenzahlen und Eigenschaften auf den Zusammentritt von 2 Mol. Aldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser schließen lassen. Ähnliche Produkte entstehen auch durch Behandlung des Aldehyds mit Spuren von Säuren. Vielleicht handelt es sich dabei um disaccharid-artige Gebilde, die ebenfalls im Hinblick auf manche Fragen der Kohlenhydrat-Chemie interessant wären. Doch muß dies erst die Fortsetzung der Arbeit ergeben.

Wir versuchten auch noch festzustellen, ob der freie Oxyaldehyd selbst in Cyclo- oder in Oxo-Form vorliegt. Bestimmungen der Molekularrefraktion wie bei den flüssigen  $\gamma$ - und  $\delta$ -Oxyaldehyden und -ketonen<sup>7)</sup> waren bei diesem festen Aldehyd — selbst in geschmolzenem Zustand — zu unsicher. Ebenso versagten die Proben mit Fuchsin-schwefliger-Säure und ammoniakalischer Silberlösung zur Entscheidung dieser Frage. Dagegen gab die Behandlung mit Äthylmagnesiumbromid in guter Ausbeute den entsprechenden sekundären Alkohol VI. Daraus darf man wohl schließen, daß die Carbonylgruppe des Aldehyds, in der angewandten ätherischen Lösung, frei vorliegt<sup>8)</sup>.

Wir haben schließlich zur Frage der Cyclo-oxo-Desmotropie noch einen  $\gamma$ -Oxyaldehyd, und zwar den denkbar einfachsten, den  $\gamma$ -Oxy-*n*-butyraldehyd — mit primärem Hydroxyl — durch Ozon-Spaltung von Penten-

<sup>5)</sup> z. B. Scholtz, B. 24, 2402 [1891].

<sup>6)</sup> Baeyer u. Villiger, B. 33, 862 [1900]; Blaise u. Koehler, C. r. 148, 1772 [1900].

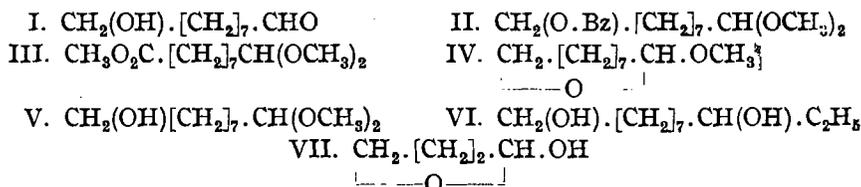
<sup>7)</sup> B. 52, 1127 [1919].

<sup>8)</sup> B. 52, 1803 [1919].

<sup>9)</sup> B. 52, 1802 [1919].

4-ol-1 hergestellt. Die Molekularrefraktion, sowie die Reduktion ammoniakalischer Silberlösung und die Reaktion mit Fuchsin-schwefliger-Säure ergaben, daß der freie Oxy-aldehyd im wesentlichen in seiner Cyclo-Form (VII) vorliegt in Anlehnung an die bisher bekannten  $\gamma$ - und  $\delta$ -Oxy-aldehyde, daß er also vorwiegend als 1-Oxy-tetrahydro-furan anzusehen ist.

Bei dieser Gelegenheit sei kurz auf die interessanten Ergebnisse von Hirst und Purves eingegangen, die in den Xylosiden einen 1,5-Sauerstoff-Ring, an dem ebenfalls ein primäres Hydroxyl beteiligt ist, nachgewiesen haben<sup>10)</sup>. Die Struktur dieser Methylxyloside ist also anders als die des  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Methylglucosids. Damit findet die bei der konfigurativen Übereinstimmung zwischen Glucose und Xylose bisher sehr merkwürdige Indifferenz der Methylxyloside gegen Emulsin<sup>11)</sup> eine einfache Erklärung.



### Beschreibung der Versuche.

#### $\omega$ -Oxy-*n*-nonylaldehyd (I).

30 g Oleinalkohol — dargestellt durch Reduktion nach Bouveault-Blanc aus Ölsäure-äthylester — werden in 30 g Eisessig gelöst und so lange ein kräftiger Ozon-Strom durchgeleitet, bis eine Probe der Lösung Brom in Eisessig nicht mehr entfärbt. Die mit dem 3-fachen Volumen Äther verdünnte Lösung wird nun in einem geräumigen Kolben mit 10 g Zinkstaub und einigen Tropfen Wasser versetzt und am Rückflußkühler, zunächst wenn nötig unter Kühlung, dann wenn erforderlich unter Erwärmung auf dem Wasserbad, die Reduktion des entstandenen Ozonids durchgeführt, bis Jodkaliumstärkepapier nicht mehr gebläut wird. Dann wird vom Zinkacetat-Schlamm abgesaugt, dieser mit Äther nachgewaschen und die vereinigten Filtrate, nach dem Waschen mit kalter Kaliumcarbonat-Lösung zur Entfernung der letzten Reste Säure, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck fraktioniert:

Zunächst geht bei 70–110° (14 mm) Nonylaldehyd<sup>1)</sup> über, dann folgt nach wenig Zwischenlauf bei 145–180° der Oxy-nonylaldehyd (Hauptmenge bei 155–157°). Die Ausbeute beträgt bis zu 12 g, d. i. 75% d. Th.

Der Oxy-aldehyd erstarrt bei Zimmertemperatur zu einer stearin-ähnlichen, zerreibbaren Masse. Man erhält ihn, aus wenig Xylol umkrystallisiert, als schneeweißes, feinkrystallinisches Pulver vom Schmp. 58°.

o.1530 g Sbst.: 0.3849 g CO<sub>2</sub>, 0.1600 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (158.14). Ber. C 68.35, H 11.40. Gef. C 68.64, H 11.71.

Der Oxy-aldehyd reduziert Fehlingsche Lösung beim gelinden Erwärmen, gibt mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung einen Silber Spiegel und färbt Fuchsin-schweflige-Säure.

<sup>10)</sup> Soc. 123, 1352 [1923].

<sup>11)</sup> Emil Fischer, H. 26, 68 [1898]; B. 45, 3765 [1912]; H. 107, 191 [1919].

$\alpha$ -Acetyloxy-nonylaldehyd.

Zur Darstellung dieses Aldehyds wird der Essigsäure-ester des Oleinalkohols aus diesem durch Kochen mit 2 Th. Essigsäure-anhydrid, Versetzen der Lösung mit Wasser, Ausäthern und Destillieren gewonnen: wasserhelles Öl von schwach esterartigem Geruch. Sdp.<sub>14</sub> 216—220°. Ausbeute ca. 80% d. Th.

0.1346 g Sbst.: 0.3834 g CO<sub>2</sub>, 0.1504 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub> (310.30). Ber. C 77.35, H 12.34. Gef. C 77.71, H 12.50.

$n_D^{18.5} = 1.4511$ ;  $d_4^{18.5} = 0.8757$ .

Die Ozon-Spaltung dieses Acetats erfolgt in ganz der gleichen Weise, wie oben bei dem Oxy-aldehyd beschrieben. Der rohe Acetyloxy-aldehyd siedet von 150° bis 170° (14 mm). Siedepunkt der reinen Substanz ist 163° (14 mm). Die Substanz ist wasserhell und fast geruchlos. Sie reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung wie der freie Oxy-aldehyd und färbt ebenfalls Fuchsin-schweflige-Säure.

0.1746 g Sbst.: 0.4246 g CO<sub>2</sub>, 0.1623 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (200.16). Ber. C 66.00, H 10.06. Gef. C 66.34, H 10.40.

$d_4^{20} = 0.9268$ ;  $n_D^{18.5} = 1.4391$ .

 $\omega$ -Benzoyloxy-nonylaldehyd.

Zur Darstellung des Benzoyl-oleinalkohols werden 5 g Oleinalkohol in 5.2 g absol. trockenem Pyridin gelöst und zu dieser Lösung unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ein Gemisch von 5.6 g Benzoylchlorid in etwa 20 g trockenem Chloroform zugetropft. Eine Ausscheidung von Pyridin-Chlorhydrat kann durch Zugabe von Chloroform in Lösung gebracht werden. Nach 24-stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur hat sich die Flüssigkeit in zwei Schichten getrennt. Die Mischung wird mit Äther aufgenommen, mit Kaliumbisulfat-Lösung pyridin-frei gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand liefert das gesuchte Produkt in fast theoretischer Ausbeute. Sdp.<sub>15</sub> 273—275°. Farb- und geruchloses Öl, von glycerinartiger Konsistenz.

0.1096 g Sbst.: 0.3222 g CO<sub>2</sub>, 0.1035 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub> (372.32). Ber. C 80.50, H 10.81. Gef. C 80.20, H 10.56.

$d_4^{19} = 0.9439$ ;  $n_D^{19.3} = 1.4918$ .

Zur Darstellung des Aldehyds wird eine Lösung von 15 g der Benzoylverbindung in 50 g Eisessig auf die gleiche Weise wie oben beschrieben mit Ozon gespalten und aufgearbeitet. Man erhält den Benzoyloxy-nonylaldehyd in einer Ausbeute von etwa 80% d. Th. als ölige, wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp.<sub>14</sub> 215—217°. Er zeigt die gewöhnlichen Aldehyd-Eigenschaften.

0.1043 g Sbst.: 0.2792 g CO<sub>2</sub>, 0.0820 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (262.18). Ber. C 73.26, H 8.45. Gef. C 73.04, H 8.80.

$d_4^{19} = 1.0571$ ;  $n_D^{19.3} = 1.4994$ .

Nonanal-(9)-säure-(1)-äthylester und -methylester,  
O:CH.[CH<sub>2</sub>]<sub>7</sub>.COOR.

Diese beiden Aldehyde erhält man durch Ozon-Spaltung von Ölsäure-äthyl- und -methylester auf die eben beschriebene Methode in einer Ausbeute von etwa 75% d. Th. als unangenehm fettartig riechende, farblose Flüssigkeiten. Reinigung empfiehlt sich über die Bisulfite-Verbindung.

Äthylester. 0.1736 g Sbst.: 0.4243 g CO<sub>2</sub>, 0.1565 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (200.16). Ber. C 66.00, H 10.08. Gef. C 66.68, H 10.09.

$d_4^{18.5} = 0.9961$ ;  $n_D^{18.5} = 1.4418$ .

Methylester. 0.1530 g Sbst.: 0.3531 g CO<sub>2</sub>, 0.1326 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (186.14). Ber. C 64.48, H 9.74. Gef. C 64.74, H 9.70.

$d_4^{18.7} = 0.9938$ ;  $n_D^{18.7} = 1.4426$ .

Die Dimethylacetale des Nonylaldehyds, des *ω*-Benzoyloxy-nonylaldehyds (II) und des Nonanal-(9)-säure-(1)-methylesters (III) werden alle auf die gleiche Weise dargestellt: Ein Teil des Aldehyds wird in etwa 6 Tln. Methanol, das 1% HCl enthält, aufgelöst — dabei meist kräftige Erwärmung — und ca. 30 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann wird die Lösung mit Kaliumcarbonat-Lösung von Säure befreit, das ausfallende Öl mit Äther aufgenommen, dieser mit Natriumsulfat getrocknet, verdampft und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert.

Dimethylacetal des Nonylaldehyds: Wasserklare, acetal-artig riechende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>16</sub> 96–98°; Ausbeute 60% d. Th.

0.1195 g Subst.: 0.3081 g CO<sub>2</sub>, 0.1365 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (188.19). Ber. C 70.18, H 12.85. Gef. C 70.34, H 12.80.

$$d_4^{18} = 0.8733; n_D^{18.5} = 1.4246.$$

Dimethylacetal des *ω*-Benzoyloxy-nonylaldehyds: Acetal-artig riechende, wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp.<sub>16</sub> 234–235°; Ausbeute 70% d. Th.

0.1282 g Subst.: 0.3303 g CO<sub>2</sub>, 0.1066 g H<sub>2</sub>O. — 0.1276 g Subst.: 0.1886 g AgJ (Methoxyl-Bestimmung).

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> (308.22). Ber. C 70.16, H 9.15, OCH<sub>3</sub> 20.11. Gef. C 70.29, H 9.30, OCH<sub>3</sub> 19.52.

$$d_4^{19} = 1.0096; n_D^{19} = 1.4862.$$

Dimethylacetal des Nonanal-(9)-säure-(1)-methylesters: Wasserhelle Flüssigkeit von acetal-artigem Geruch und dem Sdp.<sub>14</sub> 148–150°; Ausbeute 60% d. Th.

0.1082 g Subst.: 0.2473 g CO<sub>2</sub>, 0.1021 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (232.19). Ber. C 62.02, H 10.42. Gef. C 62.35, H 10.56.

$$d_4^{19} = 0.9379; n_D^{18.8} = 1.4312.$$

Methyl-halbacetal des *ω*-Oxy-nonylaldehyds (IV).

Die Darstellung dieses Körpers wird in ganz der gleichen Weise wie die der Dimethylacetale durchgeführt. Aus 6 g reinem, umkrystallisiertem Oxyaldehyd und 60 ccm methylalkohol. Salzsäure (1%) erhält man 1 g einer angenehm obstartig riechenden, wasserhellen Flüssigkeit, die von 125 bis 130° (15 mm) siedet. Als Hauptprodukt bleibt ein sehr viel höher siedender Rückstand, auf den weiter unten eingegangen wird.

0.1232 g Subst.: 0.3172 g CO<sub>2</sub>, 0.1312 g H<sub>2</sub>O. — 0.1542 g Subst.: 0.2012 g AgJ (Methoxyl-Bestimmung).

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (172.16). Ber. C 69.80, H 11.72, OCH<sub>3</sub> 18.02. Gef. C 70.24, H 11.91, OCH<sub>3</sub> 17.24.

$$d_4^{18.5} = 0.8892; n_D^{18.5} = 1.4306. \ddagger$$

Dimethylacetal des *ω*-Oxy-nonylaldehyds (V).

3 g *ω*-Benzoyloxy-nonylaldehyd werden mit einer Lösung von 3 g Kaliumhydroxyd in 6 ccm Alkohol versetzt. Dabei scheidet sich unter Erwärmung ein dichter Krystallbrei von benzoesaurem Kalium ab. Nach einigen Minuten (bei Zimmertemperatur) nimmt man mit Wasser und Äther auf; die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand fraktioniert. Die Hauptmenge siedet bei 158–160° (14 mm) als farbloses, acetal-artig riechendes Öl. Ausbeute 1.8 g, d. i. 90% d. Th.

0.1745 g Subst.: 0.4166 g CO<sub>2</sub>, 0.1836 g H<sub>2</sub>O. — 0.1640 g Subst.: 0.3607 g AgJ (Methoxyl-Bestimmung).

C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> (204.19). Ber. C 64.65, H 11.85, OCH<sub>3</sub> 31.06. Gef. C 65.10, H 11.78, OCH<sub>3</sub> 29.05.

$$d_4^{19} = 0.9329; n_D^{19.2} = 1.4441.$$

Kondensationsprodukte des  $\omega$ -Oxy-nonylaldehyds.

Der Rückstand von der Darstellung des Halbacetals (s. o.) siedet bei 210—220° (15 mm). Er gab folgende Analysenzahlen:

0.1147 g Subst.: 0.3069 g CO<sub>2</sub>, 0.1228 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> (298.27). Ber. C 72.43, H 11.49. Gef. C 73.00, H 11.97.

Zuweilen verwandelt sich der Oxy-aldehyd — wahrscheinlich unter dem Einfluß von Säurespuren — beim Versuch, ihn zu destillieren, unter Wasserabspaltung in ein zähflüssiges Öl, das beim Erkalten zu einer durchsichtigen, gummi-artigen Masse erstarrt. Die Analyse deutet auf eine ähnliche Zusammensetzung wie oben hin.

0.1618 g Subst.: 0.4396 g CO<sub>2</sub>, 0.1679 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 74.12, H 11.61.

Beim Erhitzen unter vermindertem Druck gibt dieser Gummi ein zähes Öl ab, das von 200—220° (14 mm) siedet.

0.1358 g Subst.: 0.3657 g CO<sub>2</sub>, 0.1437 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 73.46, H 11.84.

Mol.-Gew.-Bestimmung in Äthylbromid: Lösungsmittel 44.37 g, Substanz 0.1302, 0.2044 g, Depression 0.061°, 0.090°.

Mol.-Gew. Ber. 298.27. Gef. 577, 600.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast<sup>12)</sup>: Lösungsmittel 0.1274 g, Substanz 0.0128 g, Depression 7.00°. — Mol.-Gew. Gef. 574.

Die Substanzen reduzieren Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse mit Salzsäure in Eisessig.

*n*-Undecandiol-(1.9) (VI).

Zu einer Lösung von Äthyl-magnesiumbromid — aus 1.4 g Magnesium und 6.9 g Äthylbromid in 30 ccm Äther — läßt man unter Eiskühlung eine in der Hitze hergestellte Lösung von 3.1 g  $\omega$ -Oxy-nonylaldehyd in 10 ccm Äther zutropfen. Nach kurzem Aufbewahren bei Zimmertemperatur wird mit Eis und möglichst wenig Salzsäure zersetzt, die ätherische Lösung mit Bisulfit-Lösung durchgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Der Rückstand besteht zum größten Teil aus dem zweiwertigen Alkohol. Sdp.<sub>14</sub> 175°. Geruchloses, glycerin-artiges Öl. Ausbeute 2.3 g, d. i. 60% d. Th.

0.1376 g Subst.: 0.3532 g  $\frac{3}{4}$ CO<sub>2</sub>, 0.1575 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (188.19). Ber. C 70.14, H 12.85. Gef. C 70.01, H 12.81.

$d_4^{18} = 0.9273$ .

Bei Verwendung von Phenyl-magnesiumbromid statt des Äthyl-magnesiumbromids resultiert nicht der reine zweiwertige Alkohol, sondern anscheinend ein Gemisch von ihm mit einem durch Wasserabspaltung aus ihm entstandenen in Nachbarschaft zum Phenyl ungesättigten Alkohol.

Penten-(4)-ol-(1), HO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH:CH<sub>2</sub>.

Eine möglichst heiße Lösung von 40 g Allyl-malonester wird zu 30 g Natrium in einen geräumigen Rundkolben mit Rückflußkühler so rasch als möglich zugegeben, 2—3 Stdn. rückfließend auf dem Wasserbad erhitzt, die letzten Reste Natriummetall durch Zugabe von Alkohol in Lösung gebracht, mit ca. 200 ccm Wasser versetzt, der Alkohol auf dem Wasserbad möglichst abdestilliert, der Rückstand mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers bleibt das Pentenol zurück. Sdp. 142°. Ausbeute 4 g, d. i. 23% d. Th.

<sup>12)</sup> B. 55, 1051 [1922].

$\gamma$ -Oxy-*n*-butyraldehyd (1-Oxy-tetrahydro-furan) (VII).

Die Spaltung des Pentenols mit Ozon wird in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, durchgeführt. Die Ausbeute an Aldehyd beträgt (aus 4 g Pentenol) 2.6 g, d. i. 64% d. Th.

0.1180 g Sbst.: 0.2370 g CO<sub>2</sub>, 0.0909 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (88.0). Ber. C 54.55, H 9.09. Gef. C 54.79, H 8.62.

$d_4^{18} = 1.0447$ ;  $n_D^{18.0} = 1.4291$ .

M<sub>D</sub> (Cyclo-Form: C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O·O'). Ber. 21.64. Gef. 21.72.

M<sub>D</sub> (Oxo-Form: C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O·O''). „ 22.21.

Die Reaktionen des Körpers entsprechen, besonders gegen Fuchsin-schweflige-Säure und ammoniakalische Silberlösung, ganz den beim  $\gamma$ -Oxyvaleraldehyd beschriebenen<sup>13)</sup>, stimmen also mit der Annahme einer Cyclo-Form gut überein.

### 372. W. Vieweg: Einwirkung von wäßrigen und wäßrig-alkoholischen Natronlaugen auf Cellulose.

(Eingegangen am 9. Oktober 1924.)

Um einen tieferen Einblick in die Natur der Vorgänge zu bekommen, die sich beim Zusammenbringen von Wasser, Alkohol, Ätznatron und Cellulose abspielen, habe ich zusammen mit Hrn. cand. chem. P. Schubert unter sinngemäßer Anwendung der von mir in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> bereits angebe-nen Methode Versuchsreihen durchgeführt. Je 3 g lufttrockene Watte wurde bei Zimmer-Temperatur (18–20°) in alkohol. Natronlaugen ein-getragen, die durch Mischen von wäßrigen NaOH-Lösungen mit bei 77–78° destilliertem Brennspiritus dargestellt wurden. Verwendet wurde eine reine Verbandwatte mit: Feuchtigkeit 6.2%, Aschengehalt 0.5%, Viewegsche Säurezahl 2.2, alkali-lösliche Bestandteile ( $\beta$ - und  $\gamma$ -Cellulose) 1.5%.

Auf diese Weise wurden 3 verschiedene Serien wäßrig-alkohol. Laugen mit einem Alkohol-Gehalt von ca. 10%, 35% und 50% hergestellt. Das von der Cellulose aufgenommene NaOH wurde aus der Titrationsdifferenz vor und nach dem Einbringen der Watte in 150 ccm Lösung ermittelt und die jedesmalige Natronaufnahme auf 100 g Cellulose berechnet. Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle I.

10-proz. Alkohol		35-proz. Alkohol		50-proz. Alkohol	
g NaOH in 100 ccm Lösung	g NaOH aufgen. dch. 100 g Cellulose	g NaOH in 100 ccm Lösung	g NaOH aufgen. dch. 100 g Cellulose	g NaOH in 100 ccm Lösung	g NaOH aufgen. dch. 100 g Cellulose
4	2.8	6	8.5	4	8.5
12	10.0	11	17.0	8	22.0
20	16.0	15	21.7	12	30.8
27	21.5	20	29.4	17.2	43.4
		24	35.0		

Die Werte dieser Tabelle sind in Fig. 1 graphisch dargestellt.

<sup>13)</sup> B. 52, 1803 [1919].

<sup>1)</sup> B. 40, 3877 [1907]; vergl. auch Briggs, Ch. Z. 34, 455 [1900]; Karrer, Cellu-lose-Chemie 7, 69 [1924].