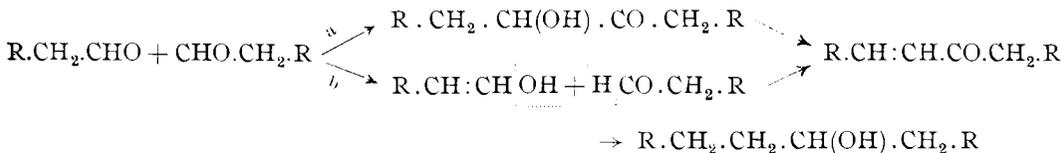


### 337. Julius v. Braun und Gottfried Manz: Die Umsetzung von Aldehyden mit Metallen und ihre katalytische Druck-Hydrierung.

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

(Eingegangen am 11. September 1934.)

Bei der Hydrierung nicht-aromatischer Aldehyde unter Druck bei höherer Temperatur in Gegenwart von Nickel bilden sich, wie der eine von uns gemeinsam mit G. Kochendörfer überraschender Weise feststellen konnte<sup>1)</sup>, neben den normalerweise zu erwartenden primären Alkoholen, in erheblichem Umfang gesättigte OH-Verbindungen mit doppelter C-Zahl (z. B. die Verbindung  $C_{14}H_{29}.OH$  aus Önanthol,  $C_7H_{14}O$ ). Die einwandfreie Ermittlung ihrer Konstitution bot erhebliche Schwierigkeiten; wir hatten uns entschlossen, ihnen fürs erste eine unverzweigte Struktur [z. B.  $CH_3.[CH_2]_6.CH(OH).[CH_2]_5.CH_3$  für die Verbindung  $C_{14}H_{29}.OH$ ] zuzuschreiben, weil die aus Zimt- bzw. Hydro-zimt-aldehyd entstehenden Verbindung  $[C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5]$  bei der intramolekularen Wasser-Entziehung sich in einen ringförmigen gesättigten Kohlenwasserstoff  $[C_6H_5.CH_2.CH_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_4]$  verwandeln ließ, dessen Dehydrierung Styrol und Naphthalin lieferte. Streng beweisend war dieser unter ziemlich extremen Bedingungen stattfindende Abbau natürlich nicht, und eine mit anderen Methoden durchgeführte Nachprüfung der Konstitution schien unerläßlich. Sie bot deshalb ein besonderes Interesse, weil der Hydrierungsprozeß, wie wir hatten beweisen können, nicht etwa über die primär gebildeten Glykole, z. B.  $CH_3.[CH_2]_5.CH(OH).CH(OH).[C_6H_5].CH_3$ , führt, die Reaktion also, falls die unverzweigte Struktur zu Recht besteht, einen der beiden nachfolgenden Wege einschlagen muß:



Der Weg a besaß von vornherein wohl die größere Wahrscheinlichkeit, so daß die interessante Frage zur Entscheidung stand, ob nicht etwa bei nicht-aromatischen Aldehyden unter Druck und katalytischer Mitwirkung fein verteilten Metalls die chemisch noch nicht durchgeführte Acyloin-Verknüpfung zweier Moleküle stattfinden kann.

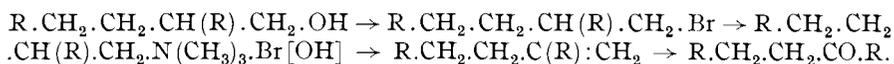
Um diesen Fragen-Komplex zu klären, unterwarfen wir zunächst der Hydrierung zwei Aldehyde mit tertiär gebundener CHO-Gruppe, und zwar den Camphol- und Fencholaldehyd (I und II). Bei beiden zeigte sich,



<sup>1)</sup> B. 56, 2172 [1923].

daß sie — ebenso wie die sämtlichen aromatischen Aldehyde, die nur zu den Benzylalkoholen reduziert werden — ausschließlich die ihnen entsprechenden primären Alkohole liefern: damit schied der Weg a mit größter Wahrscheinlichkeit aus; die Möglichkeit für b blieb aber bestehen, und für sie sprach bis zum gewissen Grade die Enolisierung, die die Aldehyde, z. B. beim Erwärmen mit organischen Säuren nach Semmler, erleiden. Daß aber auch diese Möglichkeit nicht zutrifft und die Aldehyd-Hydrierung einen ganz anderen Weg einschlägt, zeigten uns die daraufhin mit besonderer Sorgfalt mit dem *n*-Decylaldehyd ausgeführten Versuche, die dann bei der Übertragung auf einige weitere aliphatische Glieder uns erstens den Gang der Reaktion zu klären erlaubten, und zweitens Veranlassung gaben zu prüfen, wie sich Aldehyde gegen Schwermetalle in Abwesenheit von Wasserstoff verhalten.

Hydriert man den Decylaldehyd mit  $\text{Ni} + \text{H}_2$ , so erhält man neben dem *n*-Decylalkohol einen Alkohol,  $\text{C}_{20}\text{H}_{41}.\text{OH}$ ; dieser mußte — falls er gemäß der bisherigen Formulierung eine unverzweigte Kohlenstoffkette enthielt — sich ohne Anwendung extremer Bedingungen in das feste, ausgezeichnet krystallisierende *n*-Eikosan,  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ , umformen lassen. Das erwies sich aber als unmöglich: sowohl über den Alkohol, als auch über das ihm entsprechende Bromid konnte nur ein flüssiges isomeres Eikosan gefaßt werden, die Kohlenstoffkette in  $\text{C}_{20}\text{H}_{41}.\text{OH}$  und demnach in allen analogen Produkten mußte demnach verzweigt sein. Die Art dieser Verzweigung ergab sich, nachdem wir zu dieser Erkenntnis gekommen waren, durch einen Abbau, der in folgenden Formeln zum Ausdruck gebracht wird, und dessen Endprodukt eindeutig die Konstitution des Ausgangsmaterials festlegt:



So konnten wir aus dem Hydrierungsprodukt  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$  des Butyraldehyds das Butyl-äthyl-keton,  $\text{C}_4\text{H}_9.\text{CO}.\text{C}_2\text{H}_5$ , des Isovaleraldehyds,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ , das Isoamyl-isopropyl-keton,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , des Önanthols,  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}$ , das *n*-Heptyl-*n*-amyl-keton,  $\text{C}_7\text{H}_{15}.\text{CO}.\text{C}_5\text{H}_{11}$ , rein fassen und somit zeigen, daß die Vorstufe für das höhermolekulare Reduktionsprodukt eines Aldehyds  $\text{R}.\text{CH}_2.\text{CHO}$  nicht das ungesättigte Keton b, sondern das Aldol  $\text{R}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{R}).\text{CHO}$  bzw. der ungesättigte Aldehyd  $\text{R}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{C}(\text{R}).\text{CHO}$  sein muß, die sich — und das war das Überraschende dabei — offenbar unter den von uns angewandten Bedingungen ohne Kondensationsmittel so außerordentlich leicht bilden mußten.

Dieser Bildung galt es nunmehr nachzugehen, und wir stellten dabei folgendes fest: Fettaldehyde  $\text{R}.\text{CH}_2.\text{CHO}$  werden, wenn man sie unter Stickstoff in Stahl-Antoklaven erhitzt, schnell verändert; es entstehen dabei erstens  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde  $\text{R}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{C}(\text{R}).\text{CHO}$  (die sich beim Hydrieren erwartungsgemäß in die den Ausgangspunkt unserer Untersuchung bildenden verzweigten Alkohole  $\text{R}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{R}).\text{CH}_2.\text{OH}$  verwandeln), und zweitens viel höher siedende Verbindungen, die sich mit den Aldehyden isomer erweisen, die dreifache Molekulargröße besitzen, jedoch nicht die Paraldehyde  $[\text{R}.\text{CH}_2.\text{CHO}]_3$ , sondern Glykol-ester der Formel  $\text{R}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{R}).\text{CH}_2.\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{R}$  darstellen.

Diese bis jetzt noch wenig untersuchte Klasse von Verbindungen (die in ganz kleiner Menge auch bei der Druck-Hydrierung der Aldehyde mit-entstehen) ist im Wiener Chemischen Institut im Rahmen der breit angelegten Aldehyd-Arbeiten von Lieben und seinen Schülern vor mehreren Jahrzehnten entdeckt worden, und zwar haben sie Brauchbar und Kohn<sup>2)</sup> aus Isobutyraldehyd, Rosiner<sup>3)</sup> aus Isovaleraldehyd und Neustädter<sup>4)</sup> aus Methyl-äthyl-acetaldehyd bei der Behandlung mit alkalischen Mitteln gewonnen und ihre Konstitution auf drei Wegen höchst wahrscheinlich gemacht:

1) durch den Nachweis, daß sie durch Verseifung 1 Mol. Säure und 1 Mol. des gleichen Glykols liefern, das auch aus dem Aldol des betr. Aldehyds erhalten werden kann, 2) durch den Nachweis, daß ihre Bildung über das Aldol unter Mitwirkung eines dritten Aldehyd-Moleküls erfolgt, und 3) durch den Nachweis, daß sie durch halbseitige Veresterung des Glykols mit der dem Aldehyd entsprechenden Säure entstehen, wobei die leichtere Veresterung der primären OH-Gruppe vorausgesetzt wird. Wir haben, da uns für die Erklärung des Bildungs-Mechanismus dieser Oxy-ester ein ganz sicherer Konstitutions-Beweis erwünscht war, ihre Bauart, insbesondere das Vorhandensein der verzweigten C-Kette und den Sitz des Säure-Restes am primären Hydroxyl, noch durch zwei Umformungen erhärtet:

1) Durch Oxydation verwandeln sie sich in Keto-ester  $R.CH_2.CO.CH(R).CH_2.O.CO.CH_2.R$ , neben denen in kleiner Menge die gleichen unsymmetrischen  $\alpha$ -Diketone  $R.CH_2.CO.CO.R$  entstehen, die wir verhältnismäßig leicht aus den Glykolen  $R.CH_2.CH(OH).CH(R).CH_2.OH$  durch oxydativen Abbau fassen konnten.

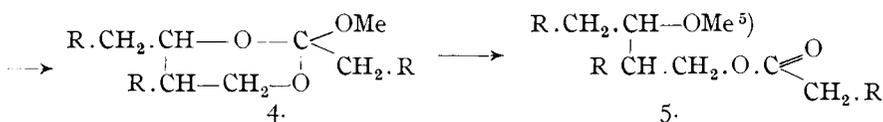
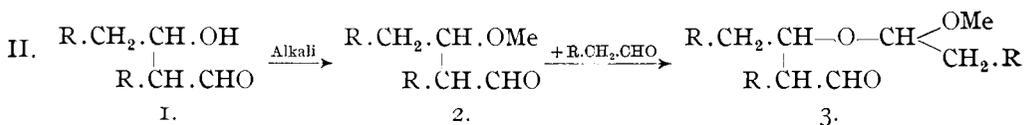
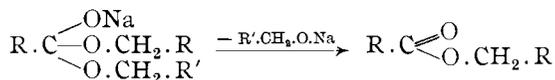
2) Durch Wasser-Austritt gehen sie in ungesättigte Ester  $R.CH_2.CH:C(R).CH_2.O.CO.CH_2.R$  über, die nach der Verseifung die ungesättigten primären Alkohole  $R.CH_2.CH:C(R).CH_2.OH$ , und dann durch Zufuhr von 2 H die gesättigten primären Alkohole  $R.CH_2.CH_2.CH(R).CH_2.OH$  liefern.

Was nun die Entstehung dieser Klasse von Stoffen bei der Behandlung der Aldehyde mit alkalischen Mitteln betrifft, so scheint uns die von der Wiener Schule gemachte Annahme, daß es sich um eine direkte Reaktion zwischen der Aldehydgruppe des Ausgangs-Aldehyds und des ihm entsprechenden Aldols handelt:  $R.CH_2.CH(OH).CH(R).CHO + CHO.CH_2.R = R.CH_2.CH(OH).CH(R).CH_2.O.CO.CH_2.R$  nicht zutreffend zu sein, und zwar deshalb, weil die den Aldolen entsprechenden ungesättigten Aldehyde die Reaktion nach unseren Beobachtungen nicht geben. Wir glauben vielmehr, daß die OH-Gruppe des Aldols für die Bildung der Stoffe mitbestimmend ist, und daß wir es mit einer der Claisenschen Ester-Bildung (I) ganz analogen Umformung zu tun haben, nur spielt sie sich intramolekular ab:

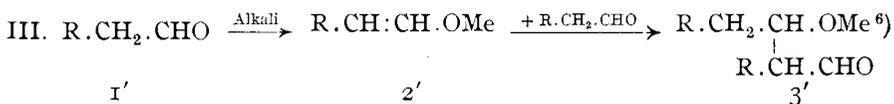
<sup>2)</sup> Monatsh. Chem. **19**, 16 [1898], vergl. a. **19**, 361, **22**, 536 [1901], 25, 249 [1904], **26**, 429 [1905].

<sup>3)</sup> Monatsh. Chem. **22**, 545 [1901].

<sup>4)</sup> Monatsh. Chem. **27**, 903 [1906].



Auch die Aldol-Bildung glauben wir bei alkalischer Reaktion auf die Mitwirkung des Alkalis zurückführen zu dürfen:



und es ist überraschend, wie gut sich in diesen Rahmen das einfügt, was wir beobachten konnten, als wir der Einwirkung der Metalle auf Fett-Aldehyde genauer nachgingen.

Das erste, was wir dabei feststellten, war, daß die Veränderung eines Aldehyds beim Erhitzen in einer Stahlbombe keine nur den Aldehyd betreffende Reaktion ist, sondern unter Mitwirkung des Gefäßmaterials erfolgt: es ließ sich stets in beachtlicher Menge Metallpulver, insbesondere Kupferpulver, das aus dem Kupfer-Dichtungsring stammte, nachweisen. Das zweite, was wir feststellten, war, daß Aldehyde auch bei Raum-Temperatur in Abwesenheit von Luft und Feuchtigkeit sehr deutlich unter primärer, deutlicher H-Entwicklung, auf feinverteilte Metalle, wie Cu, Fe, Co, Ni, Cr, Zn, Mg, einwirken: es bilden sich alsbald gefärbte Lösungen, allmählich (bzw. bei Mg sehr bald) tritt eine Abscheidung von flockigem Metallhydroxyd ein, dann macht sich eine Absonderung von Wasser bemerkbar und wenn man nach längerem Stehen aufarbeitet, lassen sich, wie beim Erhitzen in der Metall-Bombe, ungesättigte Aldehyde und Glykol-ester isolieren, nur ist die Bildung der letzteren eine sehr viel geringere.

Die Sache liegt offenbar so, daß zunächst unter H-Entwicklung Metall-Enolate 2', dann aus diesen verhältnismäßig leicht die Aldol-Verbindungen 3' sich bilden, die sich weiterhin mit viel geringerer Leichtigkeit über 3 und 4 in die Ester 5 verwandeln und daher in der Kälte Zeit haben, vorwiegend in ungesättigte Aldehyde und Metallhydroxyde zu zerfallen, die z. T. wohl wieder durch überschüssigen Aldehyd zu Metall reduziert werden.

<sup>5)</sup> 5 tauscht dann das Me gegen den H eines neuen Moleküls 1 aus bzw. setzt sich mit Wasser oder Alkohol um.

<sup>6)</sup> 3' tauscht dann das Metall mit Wasser oder Alkohol gegen H aus.

In der Wärme spielt sich erstens der Übergang:  $3' \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$  leichter, daher in größerem Umfang, ab, die Reduktion von Metallhydroxyd zu Metall ist zweitens eine vollständigere, und drittens dürften wohl die ungesättigten Aldehyde auch direkt durch Wasser-Austritt entstehen: denn aus Butyraldehyd und aus Önanthol erhält man beim Erhitzen mit überschüssigem Benzaldehyd die Kondensationsprodukte  $C_6H_5 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CHO$  und  $C_6H_5 \cdot CH:C(C_5H_{11}) \cdot CHO$ , für die der Weg über  $3'$  natürlich nicht in Frage kommt.

In ihrem Wirkungsgrad Aldehyden gegenüber sind die von uns untersuchten Metalle deutlich verschieden (vgl. Versuchs-Teil), aber etwas Gesetzmäßiges, insbesondere eine Beziehung zu ihrer Stellung in der Spannungsreihe, ließ sich aus den bisherigen Versuchen, die noch variiert werden sollen, nicht entnehmen; das hängt natürlich vor allem damit zusammen, daß die Oberfläche des Metalls von ausschlaggebendem Einfluß auf ihre Umsetzungsfähigkeit sein muß. Was wir aber mit Sicherheit feststellen konnten, das ist, daß bei Raum-Temperatur die Metallversuche anstandslos in Gefäßen aus Jenaer Glas ausgeführt werden können: die Alkalität des Glases tritt nicht störend in Erscheinung. Bei höherer Temperatur ist das wohl der Fall, so daß das Erhitzen von Aldehyden in Bomben-Röhren auch ohne jeden Zusatz von Metall zu einer umfangreichen Bildung von  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Aldehyden und Glykol-estern führt.

Was nun den Ausgangspunkt der ganzen Versuchsreihe, das Verhalten der Aldehyde  $R \cdot CH_2 \cdot CHO$  beim Hydrieren mit  $Ni + H_2$  in der Stahl-Bombe betrifft, so liegen die Verhältnisse jetzt klar zutage: der nicht zu Alkohol hydrierte Teil des Aldehyds wird teils zu  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigtem Aldehyd kondensiert, teils zu  $3'$  umgeformt, und beide unterliegen der Hydrierung zu  $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(R) \cdot CH_2 \cdot OH$ ; nur ein kleiner Teil von  $3'$  entgeht der H-Einwirkung und wird über 3 und 4 zum Glykol-ester umgewandelt, der in der Tat gelegentlich als höchstsiedender Teil des Hydrierergutes aufgefunden werden konnte.

In präparativer Beziehung dürfte die in der Richtung der Glykol-ester unter dem Einfluß der Metalle verlaufende Umformung der Aldehyde vor allem dort von Wert sein, wo es sich um gegen Alkali sehr empfindliche Glieder der Reihe handelt, die — wie z. B. der Butyraldehyd — mit  $Na_2CO_3$  oder  $K_2CO_3$  keine glatte Glykol-ester-Synthese zulassen. Die Glykol-ester selber sind in erster Linie wohl deshalb von Interesse, weil sie, wie oben geschildert, zu Estern  $\beta$ ,  $\gamma$ -ungesättigter Alkohole, zu diesen ungesättigten Alkoholen selber und den ihnen entsprechenden Bromiden führen: gerade diese ungesättigten Verbindungen mit der Allyl-Stellung der Doppelbindung sind aber besonders wichtig mit Rücksicht auf die Leichtigkeit und Mannigfaltigkeit ihrer Umsetzungen.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1) Camphol- und Fencholaldehyd<sup>7)</sup>.

Der für die Versuche erforderliche Campholaldehyd wurde aus der Campholsäure nach Rupe und Langer<sup>8)</sup> über das Anilid, Phenyl-imidchlorid und Diphenyl-amidin hergestellt. Auch für den Fencholaldehyd, den

<sup>7)</sup> Bearbeitet von O. Stein.

<sup>8)</sup> Helv. chim. Acta **3**, 273 [1920].

Semmler<sup>9)</sup> aus dem zugehörigen primären Alkohol durch Oxydation gewonnen hatte, ist — wie ein Vergleich zeigte — der analoge Weg viel empfehlenswerter. Das schon früher von uns<sup>10)</sup> beschriebene Phenyl-imidchlorid der Fencholsäure (aus *d*-Fenchon), vom Sdp. 165<sup>0</sup>, liefert in ätherischer Lösung mit Anilin das bei 236<sup>0</sup> schmelzende Diphenyl-amidin (C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 8.74. Gef. N 8.62), welches bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol unter Aufnahme von 2 H sehr glatt in das Diamin C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>.CH(NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> übergeht; dieses ist fest, läßt sich aus Alkohol gut umkrystallisieren (Schmp. 216<sup>0</sup>; ber. N 8.59, gef. N 8.42) und liefert nach Zusatz von Salzsäure bei der Wasserdampf-Behandlung mit ausgezeichneter Ausbeute den Aldehyd mit allen von Semmler angegebenen Eigenschaften.

Zur Hydrierung wurden die Aldehyde teils in Gegenwart von Dekalin, teils ohne Lösungsmittel im Stahl-Autoklaven mit Ni + H<sub>2</sub> (Anfangs-Druck etwa 50 Atm.) bei um 200<sup>0</sup> liegenden Temperaturen behandelt. Die H-Aufnahme betrug sehr genau 2 Atome, und das Reduktionsprodukt war bei beiden Aldehyden völlig einheitlich. Beim Campholaldehyd siedete es konstant unter 18.5 mm bei 100<sup>0</sup> und erstarrte restlos zu einer Krystallmasse vom Schmp. 60<sup>0</sup> des Camphol-carbinols (Ausbeute z. B. 15.1 g aus 16 g).

0.2006 g Stbst.: 0.5672 g CO<sub>2</sub>, 0.2206 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 76.83, H 12.82. Gef. C 77.17, H 12.42.

Beim Fencholaldehyd 12g der Sdp. des Hydrierungsproduktes konstant bei 104—105<sup>0</sup> unter 15 mm.

0.1960 g Stbst.: 0.5520 g CO<sub>2</sub>, 0.2267 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 76.83, H 12.82. Gef. C 76.81, H 12.95.

Die Ausbeute betrug z. B. bei einem mit besonderer Sorgfalt durchgeführten Versuch 22.6 g aus 23 g Aldehyd.

## 2) *n*-Decylaldehyd, CH<sub>3</sub>.[CH<sub>2</sub>]<sub>8</sub>.CHO<sup>11)</sup>.

Reiner, unverdünnter *n*-Decylaldehyd nimmt im Autoklaven mit vorreduziertem Ni-Katalysator bei 220—250<sup>0</sup> etwa 90% der für 2 Atome H berechneten Menge Wasserstoff auf. Das flüssige Reduktionsprodukt siedet in weiten Grenzen und läßt sich durch mehrmalige Fraktionierung in einen von 115—150<sup>0</sup> (17 mm) siedenden Teil (A), eine ganz kleine Zwischenfraktion bis 200<sup>0</sup>, und einen bei 200—240<sup>0</sup> siedenden Teil (B) trennen; es hinterbleibt ein geringer, viel höher übergelender Rückstand (C).

A, das der Hauptsache nach bei 125—130<sup>0</sup> destilliert und etwas über 60% des angewandten Aldehyds beträgt, enthält noch etwas Decylaldehyd, der durch Schütteln mit Bisulfit leicht abgetrennt werden kann; das nicht an Bisulfit Gehende erweist sich als reiner *n*-Decylalkohol (Sdp.<sub>13</sub> 118—119<sup>0</sup>).

Vom B verflüchtigt sich das allermeiste beim sorgfältigen Fraktionieren unter 17 mm bei 230<sup>0</sup> und besitzt die Zusammensetzung C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>O.

0.1275 g Stbst.: 0.3757 g CO<sub>2</sub>, 0.1585 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>O. Ber. C 80.46, H 14.19. Gef. C 80.39, H 13.91.

<sup>9)</sup> B. 39, 2577 [1906].

<sup>10)</sup> A. 453, 125 [1927].

<sup>11)</sup> Bearbeitet von W. May.

Die Verbindung, der gemäß den Ausführungen der Einleitung die Formel des  $\beta, \beta$ -*n*-Decyl-*n*-octyl-äthylalkohols  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_9 \\ \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_7 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  zu erteilen ist, stellt eine geruchlose, ziemlich dicke Flüssigkeit dar. Mit konz. HBr bei 120° verwandelt sich das Carbinol in das zugehörige Bromid:

0.1618 g Sbst.: 0.0825 g AgBr.

$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{Br}$ . Ber. Br 22.11. Gef. Br 21.70,

das sich unter 0.4 mm bei 195° verflüchtigt und mit Mg in Äther ziemlich leicht umsetzt. Nach der Behandlung mit verd. Säure resultiert ein Kohlenwasserstoff, von dem der größere Teil (A) unter 14 mm bei 200°, der kleinere (durch synthetische Wirkung des Mg entstandene) über 300° siedet. A besitzt die erwartete Zusammensetzung  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$  und krystallisiert weder von sich aus, noch in Berührung mit festem *n*-Eikosan:

0.1045 g Sbst.: 0.3257 g  $\text{CO}_2$ , 0.1420 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ . Ber. C 85.10, H 14.90. Gef. C 85.00, H 15.10.

Dasselbe Produkt (*asymm.* *n*-Decyl-*n*-octyl-äthan) kann man auch erhalten durch katalytische Hydrierung (mit Pd +  $\text{H}_2$ ) des *asymm.* *n*-Decyl-*n*-octyl-äthylens, das seinerseits sowohl vom Alkohol, als auch — und zwar besser — vom Bromid aus zugänglich ist. Man kocht das Bromid mit 2—3 Molen KOH in wäbrig-alkohol. Lösung bis zur Halogen-Freiheit und läßt dann in der Siedehitze auf das durch Wasser-Zusatz abgeschiedene Öl, das beträchtliche Mengen Äthoxyverbindung enthält, 10—12 Std. 60-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einwirken. Beim Fraktionieren geht fast der gesamte Äthylen-Kohlenwasserstoff ( $d_4^{22.5} = 0.8102$ ) unter 12 mm bei 193—195° über.

3.065 mg Sbst.: 9.567 mg  $\text{CO}_2$ , 3.905 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{40}$ . Ber. C 85.61, H 14.38. Gef. C 85.16, H 14.26.

Der bei der Hydrierung aus Decylaldehyd entstehende hochsiedende Teil C scheint Glykol-ester zu enthalten: wenigstens konnte aus ihm durch Verseifung mit Alkali etwas Decylsäure erhalten werden.

### 3) *n*-Butyraldehyd, $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CHO}$ .

Die Hydrierung des Butyraldehyds, die mit dem uns zur Verfügung stehenden Katalysator auch erst etwas oberhalb 200° mit einer genügenden Geschwindigkeit verlief, ergab ein flüssiges Produkt, von dem 65% bei 110 bis 130° übergangen und sich als fast reiner *n*-Butylalkohol erwiesen; nachdem dann der Druck erniedrigt war, ging unter 12 mm bei 40—75° ein Gemisch dieses Alkohols mit  $\beta, \beta$ -*n*-Butyl-äthyl-äthylalkohol,  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  (etwa 8%) und dann bei 75—100° dieser letztere (10%) über; der verbleibende Rückstand stellte ein Gemisch dieses Carbinols mit dem unten beschriebenen Glykol-ester dar.

Der Butyl-äthyl-äthylalkohol, der beim Redestillieren im wesentlichen bei 84—86° (15 mm) übergeht, stellt eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar.

0.0944 g Sbst.: 0.2530 g  $\text{CO}_2$ , 0.1150 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ . Ber. C 73.85, H 13.85. Gef. C 73.43, H 13.69.

$d_4^{20} = 0.8381$ ,  $n_D = 1.4335$ ; Mol.-Ref. ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}'$  40.67, gef. 40.35.

Das ihm entsprechende Bromid (mit konz. HBr bei 120° gewonnen) siedet etwas tiefer (73—76° unter 15 mm):

0.1799 g Sbst.: 0.1774 g AgBr.

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ . Ber. Br 41.45. Gef. Br 41.25,

und vereinigt sich mit Trimethylamin in Benzol-Lösung bei 100° nicht allzu schnell zum quartären Bromid  $C_4H_9 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br$ , das in Alkohol sehr leicht löslich ist, schlecht krystallisiert und nach vorhergehendem Sintern etwas oberhalb 200° schmilzt. Nach der Entjodung mit  $Ag_2O$  und Destillation unter Alkali-Zusatz, erhielt man mit nahezu 30% Ausbeute das tertiäre dimethylierte Amin, das bei 177—179° siedet:

0.1010 g Sbst.: 0.2824 g  $CO_2$ , 0.1369 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{22}N$ . Ber. C 76.43, H 14.99. Gef. C 76.28, H 15.16,

ölige Salze, aber ein im Gegensatz zum quartären Bromid gut krystallisierendes Jodmethylat vom Schmp. 215° liefert. Der Rest der quartären Base gibt bei der Spaltung das reine *asymm. n*-Butyl-äthyl-äthylen,  $C_4H_9 \cdot C(C_2H_5) : CH_2$ , als petroleum-ähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 116—118°.

0.1066 g Sbst.: 0.3356 g  $CO_2$ , 0.1362 g  $H_2O$ .

$C_8H_{16}$ . Ber. C 85.71, H 14.29. Gef. C 85.89, H 14.27.

$d_4^{16} = 0.7283$ ,  $n_D^{25} = 1.4180$ ; Mol.-Ref. ber. für  $C_8H_{16}$   $\frac{1}{1}$  38.67, gef. 38.75.

Die Ozonisierung des Äthylens in Eisessig und die übliche Aufarbeitung des Ozonisats lieferten ein Öl, das nach dem Aufnehmen in Äther und vorsichtigem Abäthern bei 140—142° überging. Der Sdp. liegt etwas tiefer als der im Schrifttum für *n*-Butyl-äthyl-keton angegebene<sup>12)</sup>, aber die Verbindung erweist sich als rein und einheitlich.

0.1046 g Sbst.: 0.2810 g  $CO_2$ , 0.1150 g  $H_2O$ .

$C_7H_{14}O$ . Ber. C 73.69, H 12.28. Gef. C 73.29, H 12.30.

$d_4^{24} = 0.8187$ ,  $n_D = 1.4110$ ; Mol.-Ref. ber. für  $C_7H_{14}O''$  34.54, gef. 34.58.

Das Semicarbazon krystallisiert gut aus Alkohol und schmilzt bei 103° (Ber. N 24.56. Gef. N 24.63).

Erhitzt man Butyraldehyd im Hydrier-Autoklaven ohne Katalysator, nach der Verdrängung der Luft durch Stickstoff 3 Stdn. auf 200°, so findet sich am Boden des Gefäßes etwas feines Cu-Pulver<sup>13)</sup>. Der flüssige, etwas dunkle Autoklaven-Inhalt liefert beim Fraktionieren im  $H_2$ -Strom erst unterhalb von 100° in einer Menge von etwa 25% Butyraldehyd zurück, dann steigt die Temperatur schnell, und bis 180° (Hauptmenge 168—176°) geht mit 50% eine zweite, leichtbewegliche Fraktion (A) über; hiernach erhöht sich die Temperatur wieder schnell, und wenn man den Druck erniedrigt, destilliert der Rest, nur einen kleinen Rückstand hinterlassend, unter 15 mm bei 130—160° (Fraktion B, Ausbeute etwa 15%).

A, dessen Sdp. sich beim sorgfältigen Fraktionieren auf 172° einstellt, stellt das bekannte  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -*n*-propyl-acrolein,  $C_8H_{14} \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CHO$ , dar ( $C_8H_{14}O$ . Ber. C 76.19, H 11.12. Gef. C 76.15, H 10.91). Zur sicheren Identifizierung damit, und zwar zum Nachweis des Aldehyd-Charakters, wurde es in Methanol mit Pd +  $H_2$  bis zur Aufnahme von 2 H hydriert, das durch Wasser abgeschiedene, gesättigte, angenehm riechende Öl (Sdp. 161—162°) in der üblichen Weise mit Hydroxylamin-Chlorhydrat und Natrium-

<sup>12)</sup> 147—148° (Beilstein-Hndb. I 699).

<sup>13)</sup> Wie schon in der Einleitung erwähnt, aus dem Kupfer-Dichtungsring stammend.

acetat behandelt und das Oxim durch Destillation gereinigt. Es geht unter 10 mm bei 104–106° als wasserhelle Flüssigkeit über:

0.1020 g Sbst.: 0.2522 g CO<sub>2</sub>, 0.1062 g H<sub>2</sub>O. — 0.1210 g Sbst.: 10.2 ccm N (22°, 759 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ON. Ber. C 67.13, H 11.89, N 9.79. Gef. C 67.46, H 11.65, N 9.73,

und liefert, wenn man es in Äther löst, 1 Mol PCI<sub>5</sub> portionsweise zugibt, nach dessen Auflösung 1 Stde. stehen läßt und in Eis gießt, kein Amid, sondern ein unter 10 mm bei 75° siedendes Öl von Nitril-Geruch. Die Verseifung (mit HCl bei 120°) führt in der Tat quantitativ zu einer Säure C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> vom Sdp.<sub>10</sub> 122–124°, die demnach die schon bekannte Äthyl-*n*-butyl-essigsäure, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CO<sub>2</sub>H<sup>14</sup>), sein muß (Ber. C 66.67, H 11.11. Gef. C 66.71, H 11.10).

Fraktion B, die dickflüssiger als A ist und nur schwachen Geruch besitzt, destilliert nach mehrmaligem Fraktionieren unter 10 mm bei 148–150° und ist mit dem Para-butyr-aldehyd (der bereits bei 108° unter 12 mm siedet) isomer.

0.1067 g Sbst.: 0.2619 g CO<sub>2</sub>, 0.1082 g H<sub>2</sub>O. — 0.0274 g Sbst. in 0.2336 Campher: Δt = 21°.

C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 66.67, H 11.11, Mol.-Gew. 216. Gef. C 66.96, H 11.34, Mol.-Gew. 218.

Sie enthält eine Hydroxylgruppe:

0.1116 g Sbst.: 12.8 ccm CH<sub>4</sub> (17°, 754 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>.OH. Ber. OH 7.86. Gef. OH 8.18,

und die beiden anderen Sauerstoffatome in Ester-Form; denn beim Verseifen mit wäßrig-alkohol Kali, Eingießen in Wasser und gutem Ausäthern läßt sich aus der alkalischen Flüssigkeit durch Eindampfen, Ausziehen mit Alkohol, Eindampfen und Destillation der trocknen Masse mit Phosphorsäure reine *n*-Buttersäure, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.CO<sub>2</sub>H, isolieren; der Äther enthält das Glykol C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, welches unter 12 mm bei 131–133° als farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit destilliert.

0.1169 g Sbst.: 0.2824 g CO<sub>2</sub>, 0.1262 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 65.75, H 12.32. Gef. C 65.91, H 12.08.

0.1154 g Sbst.: 39.3 ccm CH<sub>4</sub> (24°, 747 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>. Ber. OH 23.29. Gef. OH 23.5.

$d_4^{25} = 0.9789$ ,  $n_D^{25} = 1.4537$ ; Mol.-Ref. ber. für C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>' 42.19, gef. 42.09.

Wird das Glykol in Pyridin-Lösung mit 1 Mol. Buttersäure-chlorid in der Kälte versetzt, dann die Masse schwach auf dem Wasserbade erwärmt, in Wasser gegossen, ausgeäthert und destilliert, so gelangt man zur Ausgangs-Verbindung C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> zurück (Sdp.<sub>12</sub> 148°; OH ber. 7.86%, gef. 7.96%); nimmt man dagegen auf 1 Mol. Glykol 2 Mol. Säure-chlorid, so resultiert der Di-ester C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>(O.CO.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> als wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp.<sub>12</sub> 154–158°, die erwartungsgemäß auch glatt gebildet wird, wenn man auf den Mono-ester C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> 1 Mol. Buttersäure-chlorid zur Einwirkung bringt.

0.1175 g Sbst.: 0.2908 g CO<sub>2</sub>, 0.1084 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 67.13, H 10.49. Gef. C 67.52, H 10.32.

Das dem Glykol C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (= C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.CH(OH).CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.OH) entsprechende Dichlorid C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.CH(Cl).CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.Cl oder Dibromid

<sup>14</sup>) Beilstein-Hndb. II 349.

kann man erhalten, wenn man das Glykol oder seinen Mono-buttersäure-ester  $C_{12}H_{24}O_3$  mit konz. HCl bzw. HBr auf  $120^\circ$  erwärmt. Beide Verbindungen, die man in der üblichen Weise isoliert, sind unbeständig und spalten beim Destillieren im Wasserstrahl-Vakuum Halogenwasserstoff in erheblicher Menge ab; selbst im Hochvakuum ( $C_8H_{16}Cl_2$  siedet unter 0.2 mm bei  $50^\circ$ ,  $C_8H_{16}Br_2$  bei  $82^\circ$ ) findet eine geringe HCl- bzw. HBr-Abgabe statt, und sie nimmt beim Stehen bei Raum-Temperatur einen erheblichen Umfang an.

Der verzweigte Bau des Glykols läßt sich, wie in der Einleitung erwähnt, durch Oxydation beweisen. Um es zum 3,4-Diketo-*n*-heptan,  $C_3H_7 \cdot CO \cdot CO \cdot C_2H_5$ , abzubauen, verfährt man am besten so, daß man ihm, unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf, in kleinen Portionen eine auf 2 Atome O berechnete Menge Beckmannscher Mischung zusetzt. Das sich verflüchtigende, gelbe Öl wird mit Bisulfit geschüttelt, wobei etwa die Hälfte in Lösung geht (A). Das Ungelöste siedet unter 12 mm im wesentlichen bei  $100-103^\circ$ , nähert sich in der Zusammensetzung der Formel  $C_8H_{14}O_2$ , liefert mit Hydroxylamin ein flüssiges Monoxim vom Sdp.  $140-145^\circ$  und dürfte im wesentlichen der Oxy-aldehyd  $C_3H_7 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CHO$  sein. Die Bisulfit-Lösung scheidet beim Erwärmen mit Pottasche das bereits bekannte<sup>15)</sup> gelbe Diketon ab, welches unter Hinterlassung eines kleinen Rückstandes den richtigen Sdp.  $147-149^\circ$  zeigt (Ber. C 65.62, H 9.38. Gef. C 65.52, H 9.54) und durch das Dioxim (Schmp.  $172^\circ$ ; Literatur-Angabe:  $168^\circ$ ) und Phenylsazon (Schmp.  $106^\circ$ ) identifiziert wurde.

In ganz geringer Menge bildet sich das Diketon auch, wenn man den Ester  $C_{12}H_{24}O_3$  oxydiert. Man arbeitet hier am besten so, daß man zur Eisessig-Lösung des Esters bei  $0^\circ$  die  $CrO_3$ -Eisessig-Lösung (mit 1.1 At. O) unter gutem Rühren langsam zutropfen läßt, nach Eintreten der Grünfärbung kurz auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser verdünnt, mit  $K_2CO_3$  abstumpft und ausäthert. Unter 12 mm destillieren bis  $110^\circ$  wenige gelbe Tropfen, in denen sich das Diketon nachweisen läßt; dann folgt, einen kleinen, höher siedenden Rückstand hinterlassend, bei  $130-134^\circ$  als Hauptfraktion der Keto-ester  $C_3H_7 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_3H_7$ :

0.1197 g Subst.: 0.2949 g  $CO_2$ , 0.1133 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{22}O_3$ . Ber. C 67.29, H 10.28. Gef. C 67.29, H 10.59.

Die Derivate des Keto-esters<sup>16)</sup> sind wenig krystallisations-freudig. Verseift man ihn mit Alkali, so erhält man den Keto-alkohol  $C_3H_7 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$  als ein gelbliches Öl, das der Erwartung zufolge sich leicht polymerisiert und dessen nähere Untersuchung wir später gemeinsam mit einigen weiteren, auf analogem Wege zweifellos gut zugänglichen  $\beta$ -Ketolen durchzuführen beabsichtigen.

Die Wasser-Abspaltung aus dem Glykol-ester  $C_{12}H_{24}O_3$  läßt sich am besten mit Phosphortrichlorid durchführen: man läßt bei  $0^\circ$  zu einer Methylenchlorid-Lösung des Esters  $PCl_3$  ( $\frac{1}{3}$  Mol) in  $CH_2Cl_2$  zutropfen, wobei deutliche HCl-Abspaltung erfolgt, erwärmt nach 1-stdg. Stehen in Eis 1 Stde. auf  $35-40^\circ$ , saugt das Methylenchlorid im Vakuum ab, nimmt das gelbe Öl in Äther auf, wäscht mit Eiswasser und Soda und erhält

<sup>15)</sup> Beilstein-Hndb. I, 702.

<sup>16)</sup> Die oxydative Umformung des aus Isobutyraldehyd gewonnenen Esters konnten seinerzeit Brauchbar und Kohn und später Lesch und Michel (Monatsh. Chem. **26**, 429 [1905]) nicht restlos aufklären.

nach dem Abäthern ein Gemisch von etwas Cl-haltigem Ester, viel ungesättigtem und viel Phosphorigsäure-ester: destilliert man, so gehen unter 12 mm bei 130–140° die beiden ersten über, die Temperatur steigt dann auf 170–180°, es tritt Zersetzung ein, und unter Hinterlassung von phosphoriger Säure destilliert wieder ungesättigter Ester. Das gesamte Destillat, das beim nochmaligen Rektifizieren sich im wesentlichen bei 105–110° verflüchtigt und noch etwas Cl-haltig ist, wird alkalisch verseift und liefert so *n*-Buttersäure auf der einen Seite und als alkoholischen Bestandteil ein gelbliches, Cl-freies Öl, von dem das allermeiste, einen geringen Rückstand hinterlassend, bei 68–71° (12 mm) siedet. Der so gebildete  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -*n*-propyl-allylalkohol,  $C_3H_7 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$ , dessen Ausbeute 65–70% beträgt, stellt eine farblose Flüssigkeit von angenehmen Geruch dar:

0.1152 g Sbst.: 0.3176 g CO<sub>2</sub>, 0.1277 g H<sub>2</sub>O.

$C_8H_{16}O$ . Ber. C 75.00, H 12.50. Gef. C 75.21, H 12.40.

$d_4^{22} = 0.8414$ ,  $n_D = 1.4418$ ; Mol.-Ref. ber. für  $C_8H_{16}O'$  |<sup>—</sup> 40.20, gef. 40.50.

Beim Behandeln mit Acetylchlorid in Pyridin (erst bei 0°, dann kurze Zeit bei 50°) erhält man glatt den Essigsäure-ester, der nach 2-maligem Fraktionieren bei 79–81° siedet

0.1078 g Sbst.: 0.2791 g CO<sub>2</sub>, 0.1032 g H<sub>2</sub>O.

$C_{10}H_{18}O_2$ . Ber. C 70.59, H 10.59. Gef. C 70.64, H 10.71,

mit Pd + H<sub>2</sub> in Holzgeist scharf 2 H aufnimmt und nach dem Verseifen der gesättigten Verbindung den auf S. 1702 beschriebenen  $\beta, \beta$ -Äthyl-*n*-butyl-äthylalkohol,  $C_4H_9 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$  liefert (Sdp.<sub>11</sub> 78–80°; gef. C 73.60, H 13.90). Er wurde zum Überfluß charakterisiert durch Umwandlung mit konz. HBr in das Bromid, Umsetzung mit benzolischem  $NH(CH_3)_2$  zur Dimethylbase  $C_4H_9 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$  (S. 1703) und ihr Jodmethylat vom Schmp. 214°.

Mit  $PBr_3$  ( $\frac{1}{3}$  Mol) in  $CH_2Cl_2$  bei 0° und 1-stdg. Stehen bei 15–20° liefert der ungesättigte Alkohol bei der üblichen Aufarbeitung ein nach Allylbromid riechendes Öl, von dem unter 12 mm der größere Teil bei 68–80° (A), ein kleinerer bis gegen 200° übergeht. A (Sdp. beim Redestillieren 68–70°/12 mm) stellt das reine Bromid  $C_3H_7 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot Br$  dar:

0.1451 g Sbst.: 0.2681 g CO<sub>2</sub>, 0.1034 g H<sub>2</sub>O. — 0.1866 g Sbst.: 0.1864 g AgBr.

$C_8H_{15}Br$ . Ber. C 50.26, H 7.82, Br 41.88. Gef. C 50.40, H 7.97, Br 42.20.

Es ähnelt dem Allylbromid im Geruch und — bei gleicher Stellung der Doppelbindung zum Halogen — in der Reaktionsfähigkeit des Broms: schon beim kurzen Schütteln mit kaltem Wasser tritt in bedeutendem Umfang HBr-Bildung ein, mit  $N(CH_3)_3$  in Benzol sehr bald in der Kälte Vereinigung zum quartären, etwas hygroskopischen Bromid (Schmp. um 175°), mit  $(NH_4)SCN$  in Alkohol schon bei 0°  $(NH_4)Br$ -Bildung. Erwärmt man hinterher noch und arbeitet das Umsetzungsprodukt auf, so geht es nach Abtrennung eines Vorlaufs unter 105–110° über, riecht senfölig und erweist sich in der Tat ( $H_2S$ -Probe!) als das Senföl  $C_8H_{15} \cdot N : C : S$ .

0.1184 g Sbst.: 8.20 ccm N (22°, 751 mm).

$C_8H_{15}NS$ . Ber. N 8.28. Gef. N 7.95.

Es findet also auch hier, wie stets<sup>17)</sup> bei der  $\beta, \gamma$ -Stellung der Doppelbindung, in leichtester Weise die Umlagerung des Rhodanwasserstoffsäureesters in das Senföl statt.

<sup>17)</sup> vergl. z. B. J. v. Braun u. W. Schirmacher, B. 56, 538 [1923].

Die Ausbeute an dem Glykol-ester aus Butyraldehyd läßt sich prozentual nicht erhöhen, wenn man ihm ungesättigten Aldehyd zusetzt und nunmehr im Autoklaven erhitzt; Äthyl-propyl-acrolein bildet also bei der Glykol-Entstehung keine Zwischenphase. Daß das Acrolein-Derivat im Autoklaven auch durch direkten Wasser-Austritt zwischen 2 Mol. Butyraldehyd entstehen kann und wohl entsteht, dafür spricht, wie einleitend bemerkt, das Verhalten in Gegenwart von Benzaldehyd: Erhitzen auf Zusatz von  $C_6H_5 \cdot CHO$  liefert bei der Verarbeitung, nach Abdestillieren der beiden Ausgangs-Aldehyde und des Äthyl-propyl-acroleins, bevor der Siedepunkt des Glykol-esters erreicht ist, eine Zwischenfraktion, die nach mehrfachem Fraktionieren unter 10 mm bei 126–128° übergeht, schwach gelblich gefärbt ist, etwas nach Zimtaldehyd riecht und sich als  $\alpha$ -Äthyl-zimtaldehyd,  $C_6H_5 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CHO$ , erweist.

0.1031 g Sbst.: 0.3127 g  $CO_2$ , 0.0740 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{12}O$ . Ber. C 82.50, H 7.50. Gef. C 82.11, H 7.97.

$d_4^{19} = 1.0201$ ,  $n_D^{19} = 1.5847$ ; Mol.-Ref. ber. 50.80<sup>18)</sup>, gef. 52.55.

Mit Pd +  $H_2$  in  $CH_3 \cdot OH$  werden 4 H aufgenommen; der entstehende gesättigte Alkohol ( $\beta, \beta$ -Äthyl-benzyl-äthylalkohol,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$ ) zeigt den gleichen Siedepunkt wie der ungesättigte Aldehyd und besitzt einen schwachen, aber angenehmen Geruch.

0.1219 g Sbst.: 0.3590 g  $CO_2$ , 0.1034 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{16}O$ . Ber. C 80.49, H 9.78. Gef. C 80.34, H 9.49.

Die Erscheinungen, die sich beim Versetzen von Butyraldehyd mit feingepulverten Metallen (Cu, Co usw.) unter Stickstoff abspielen, sind bereits in der Einleitung beschrieben worden. Zu bemerken ist, daß mit Ni eine schwach grüne, mit Co eine erst blaue, dann rotviolette Farbe der Flüssigkeit auftritt, bei Cu ist die Farbe blau, bei Fe, Zn, Cr kaum wahrnehmbar; die H-Entwicklung tritt am deutlichsten bei Zn und vor allem bei Mg auf, das sehr bald zu einer schwammigen Masse aufquillt; die Aufarbeitung geschah durch sorgfältige fraktionierte Destillation der von dem Metallhydroxyd-Niederschlag abgetrennten Flüssigkeit, wobei die Butyraldehyd-, die Methylpropyl-acrolein- und die Glykol-ester-Fraktion aufgefangen wurden; die letztere war auch bei langem Stehen äußerst gering; um über den Umfang der Acrolein-Bildung ein Bild zu geben, seien aus mehreren Versuchsreihen die Zahlen herausgegriffen, die sich auf die Ausbeute an dem Acrolein-Produkt bei 4-wöchigem Stehen beziehen: 20 g Butyraldehyd ergaben davon mit Mg 6.8 g, mit Co 4 g, mit Ni 1.4 g, mit Fe 0.4 g, mit Cu 0.3 g, mit Cr 0.2–0.3 g; bei Abwesenheit von Metall konnte in der Kälte der gesamte Butyraldehyd zurückgewonnen werden. Erhitzte man aber im Bombenrohr auf 200°, so war die Umformung eine weitgehende; es konnten z. B. nach 4 Stdn. aus 50 g nur 28.5 g zurückgewonnen, 5 g als Acrolein-Produkt, 13 g als Glykol-ester isoliert werden. Zusatz von Metallpulver verschob dieses Zahlen-Verhältnis nur wenig, wenn es sich um das schwach wirksame Eisen handelte, auch bei Nickel ließ sich annähernd die gleiche Menge Butyraldehyd zurückgewinnen, bei Kobalt dagegen erwiesen sich aus 50 g Aldehyd nur etwa 7 g unverändert, während neben 31 g Acrolein-Produkt 10–11 g Glykol-ester gefaßt werden konnten; ähnlich war die Wirkung von Kupfer (als Bronze), wo aus 50 g  $C_3H_7 \cdot CHO$  + 1 g Cu 8.5 g Butyraldehyd, 22 g ungesättigter

<sup>18)</sup> Ohne Exaltation.

Aldehyd und 13 g Glykol-ester isoliert wurden. Es sei bemerkt, daß das Metallpulver nach beendeter Reaktion einen veränderten Eindruck machte: es war feiner verteilt und gelegentlich auch als Metall-Spiegel an der Glaswand abgeschieden. Sowohl dieses weist auf seine Teilnahme an der Umsetzung hin, als auch die Tatsache, daß die klare, vom Metallhydroxyd abgegossene Flüssigkeit insbesondere bei Anwendung von Cu, noch schwach metall-haltig war und beim Destillieren etwas Metall absetzte.

In einer Reihe von Versuchen haben wir schließlich das Verhalten des trimeren Butyraldehyds mit dem des monomeren verglichen: es zeigte sich, daß bei gleich langem Erhitzen in Glasbomben der Gesamtumsatz bei  $[\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CHO}]_3$  etwas geringer war (so z. B. betrug er nach 4 Stdn. bei  $200^\circ$  aus 50 g 9.5 g Acroleinprodukt und 5.5 g Glykol-ester, gegenüber 5 g und 13 g aus  $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CHO}$ ): sowohl die geringere Gesamtumformung, als auch die viel geringere Ausbeute an Glykol-ester sind verständlich, da die Depolymerisation einen Teil der Zeit für sich beanspruchen dürfte.

#### 4) Önanthol, $\text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{CHO}$ <sup>19)</sup>.

Die Druck-Hydrierung des Önanthols und die dabei stattfindende Bildung des Heptylalkohols und des Alkohols  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\cdot\text{OH}$  ist bereits von J. v. Braun und G. Kochendörfer (l. c.) beschrieben worden, nur wurde dem höhermolekularen Produkt die unverzweigte Struktur zugeschrieben. Daß es in Wirklichkeit der  $\beta, \beta$ -*n*-Heptyl-*n*-amyl-äthylalkohol,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\cdot\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , ist, konnten wir jetzt, wie unter 3) gezeigt, beweisen. Mit konz. HBr im Rohr wurde der Alkohol in das Bromid vom Sdp.<sub>11</sub> 154–156<sup>o</sup> übergeführt:

0.1610 g Sbst.: 0.1091 g AgBr. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Br}$ . Ber. Br 28.84. Gef. Br 28.84,

und dieses durch längeres Erwärmen in Benzol an  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  gebunden. Das quartäre Bromid besitzt die in Anbetracht des nicht übermäßig hohen Molekulargewichts etwas überraschende Eigenschaft, sich in Äther zu lösen, so daß bei Zusatz von Äther zur Benzol-Lösung nur eine schwach opaleszierende Flüssigkeit resultiert. Beim Eindampfen bleibt ein zäher, in Äther löslicher Rückstand, dessen wäßrige Lösung mit konz. NaOH das quartäre Salz als schleimige, in Wasser und Äther lösliche Masse absondert. Auch das mit AgCl gewonnene quartäre Chlorid besitzt die gleichen Eigenschaften, liefert aber ein festes, aus 80-proz. Alkohol gut umkrystallisierbares Pt-Salz. Goldgelbe Blättchen vom Zers.-Pkt. 218<sup>o</sup>.

0.1625 g Sbst.: 0.2666 g  $\text{CO}_2$ , 0.1208 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$ . Ber. C 44.32, H 8.32. Gef. C 44.74, H 8.31.

Die Umsetzung des Bromids mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  und Spaltung der quartären Base ließ sich in normaler Weise durchführen. Das zu 50% entstandene tertiäre Amin  $\text{C}_7\text{H}_{15}\cdot\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$  ging unter 11 mm bei 143–145<sup>o</sup> über:

0.1143 g Sbst.: 0.3344 g  $\text{CO}_2$ , 0.1516 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{N}$ . Ber. C 79.57, H 14.62. Gef. C 79.77, H 14.83,

und lieferte — wie nach dem Verhalten des quartären Bromids zu erwarten war — mit Jodmethyl eine nicht krystallisierte, äther-lösliche Masse, deren wäßrige Lösung stark schäumte. Das HCl-Salz und Pikrat scheiden sich in ätherischer Lösung nicht ab.

<sup>19)</sup> Zum Teil bearbeitet von H. Kröper.

Das neben dem Amin auch mit etwa 50% entstandene Olefin  $C_7H_{15}$ .  $C(C_5H_{11}):CH_2$  zeigte den Sdp.<sub>11</sub> 117–118° und war fast geruchlos.

0.1315 g Sbst.: 0.4124 g  $CO_2$ , 0.1701 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{28}$ . Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.55, H 14.47.

$d_4^{25.5} = 0.7728$ ,  $n_D = 1.4374$ ; Mol.-Ref. ber. für  $C_{14}H_{28}$   $\left[ \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right] = 66.63$ , gef. 66.57.

Beim Ozonisieren resultierte ein Öl, das fast ohne Vorlauf und Rückstand bei 128–129° unter 11 mm übergang, in Eis schnell erstarrte und bei 18.5° schmolz. Es hat einen etwas ranzigen, an Kokosöl erinnernden Geruch<sup>20)</sup> und zeigt die Zusammensetzung des *n*-Heptyl-*n*-amyl-ketons:

0.1185 g Sbst.: 0.3415 g  $CO_2$ , 0.1423 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{26}O$ . Ber. C 78.70, H 13.23. Gef. C 78.60, H 13.46.

$d_4^{25} = 0.8244$ ,  $n_D = 1.4320$ ; Mol.-Ref. ber. für  $C_{13}H_{26}O''$  62.25, gef. 62.36.

Das Semicarbazon konnte nur ölig erhalten werden.

Erhitzt man Önanthol im Autoklaven unter Stickstoff 2 Stdn. auf 200–210° — auch hier findet sich etwas fein verteiltes Kupfer vor —, so erhält man ein bräunlich gefärbtes Öl, von dem beim Fraktionieren, wie beim Butyraldehyd, etwa 25% bei 57–60° (12 mm), dann schnell steigend bis etwas über 100° als unverändertes Ausgangsmaterial übergangen; es folgt bis gegen 160° (Hauptmenge 140–150°) in wiederum gleicher Ausbeute (50%)  $\alpha$ -Önanthyliden-önanthol, und es bleibt in einer Menge von etwa 15% ein Rückstand (A), den man zweckmäßig im Hochvakuum fraktioniert.

Daß es sich bei der mittleren Fraktion, die beim nochmaligen Rektifizieren der Hauptsache nach bei 145–148° (12 mm) übergang und nach  $C_{14}H_{26}O$  zusammengesetzt war, in der Tat um das bekannte  $\alpha$ -Önanthyliden-önanthol handelt<sup>21)</sup>, stellten wir sowohl durch Hydrierung als durch Oxydation fest. Bei der Druck-Hydrierung mit Ni +  $H_2$  nahm die Substanz 4 H auf und lieferte ein Öl, das im wesentlichen aus dem vorhin beschriebenen  $\beta, \beta$ -Heptyl-*n*-amyl-äthylalkohol (Sdp.<sub>10</sub> 148–152°) bestand und bis zum Heptyl-amyl-keton abgebaut werden konnte. Recht glatt läßt sich auch der oxydative Abbau durchführen, wenn man das Öl in Soda suspendiert und  $KMnO_4$  (= 4 Atome O) bei 0° unter gutem Rühren zutropfen läßt. Man engt nach dem Filtrieren von  $MnO_2$  ein, säuert an, äthert aus und fraktioniert den öligen Äther-Inhalt sorgfältig: bei 207–210° geht *n*-Capronsäure,  $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$  (Ber. C 62.07, H 10.35. Gef. C 62.41, H 10.44), um 220° Önanthensäure,  $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$  (Ber. C 64.62, H 10.77. Gef. C 64.65, H 10.95) über.

A siedet unter 0.3 mm der Hauptsache nach bei 176–178° und ist mit dem Önanthol isomer.

0.1467 g Sbst.: 0.3974 g  $CO_2$ , 0.1608 g  $H_2O$ .

$C_{21}H_{42}O_3$ . Ber. C 73.61, H 12.37. Gef. C 73.89, H 12.27

$d_4^{17} = 0.9012$ ,  $n_D = 1.4554$ .

Es enthält eine Hydroxylgruppe:

0.1792 g Sbst.: 12.2 ccm  $CH_4$  (25°, 755 mm).

$C_{21}H_{41}O_2 \cdot OH$ . Ber. OH 4.75. Gef. OH 4.96,

<sup>20)</sup> Es sei daran erinnert, daß beim Ranzigwerden der Fette Ketone mitgebildet werden.

<sup>21)</sup> An physikalischen Daten bestimmten wir:  $d_4^{21} = 0.8476$  und  $n_D = 1.4570$ .

und wird als Önanthsäure-ester des Glykols  $C_6H_{13} \cdot CH(OH) \cdot CH(C_5H_{11}) \cdot CH_2 \cdot OH$  mit Alkali glatt zur Önanthsäure und diesem Glykol verseift. Das Dioxyprodukt geht unter 12 mm als dicke, farblose Flüssigkeit über.

0.1175 g Stbst.: 0.3155 g  $CO_2$ , 0.1359 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{30}O_2$ . Ber. C 73.04 H 13.05. Gef. C 73.25, H 12.97.

Bei der Oxydation mit Beckmannscher Mischung konnten wir — wie in der Butyraldehyd-Reihe — das Diketon  $C_6H_{13} \cdot CO \cdot CO \cdot C_5H_{11}$  als gelbe, unter 12 mm um  $110^\circ$  siedende Flüssigkeit fassen, die aber in Anbetracht der kleinen Menge noch nicht ganz analysen-rein gefaßt wurde.

Die Erscheinungen, die das Önanthol Metallen und Glas gegenüber beim Erhitzen und in der Kälte zeigt, erinnern ganz an das beim Butyraldehyd Beschriebene. In der folgenden Zusammenstellung sind — um kurz die Ergebnisse wenigstens einer Versuchsreihe wiederzugeben — die Mengen an zurückgewonnenem Önanthol (I), Önanthyliden-önanthol (II) und Glykol-ester (III) zusammengestellt, die aus je 10 g Önanthol bei 4-stdg. Erhitzen in Glas-Bomben ohne Metall-Zusatz und mit je 0.2 g gepulvertem Ni, Cu, Co, Fe und Mg gewonnen wurden.

	ohne Metall	Ni	Cu	Co	Fe	Mg
I.	3	4	3	0.5	0.4	0.1
II.	1.7	4.8	4.9	7.5	7.2	6.9
III.	5.3	0.8	1.9	1.0	1.4	1.7

Zu bemerken ist, daß bei allen Metall-Versuchen die klaren Flüssigkeiten metall-haltig waren und beim Destillieren etwas Metall absetzten. Es scheint, daß beim Önanthol die Stufe 3' (vergl. S. 1699) in Gegenwart von Schwermetallen und Mg besonders leicht erreicht und festgehalten wird; daher wohl der Unterschied in Bezug auf die Ausbeute an III gegenüber dem reinen Glas-Versuch. Daß die Bildung von II beim Önanthol auch direkt durch Kondensation erfolgen dürfte, dafür spricht, wie beim Butyraldehyd, sein Verhalten beim Erhitzen in Gegenwart von Benzaldehyd. Bei der Aufarbeitung der durch 4-stdg. Erhitzen im Autoklaven unter Stickstoff auf  $200^\circ$  erhaltenen Reaktionsflüssigkeit konnten wir nach Abdestillieren von Önanthol und Benzaldehyd aus der dann folgenden Fraktion 140—180<sup>0</sup> (10 mm) durch mehrmaliges Fraktionieren den  $\alpha$ -*n*-Amyl-zimtaldehyd,  $C_6H_5 \cdot CH : C(C_5H_{11}) \cdot CHO$ , isolieren, der bei 155—158<sup>0</sup> (13 mm) siedet und seit einiger Zeit in der Parfümerie als Fixateur unter dem Namen „Floral“ oder auch „Jasminaldehyd“ Verwendung findet<sup>22)</sup>.

### 5) Isovaleraldehyd, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHO$ <sup>23)</sup>.

Die Druck-Hydrierung des Isovaleraldehyds führt genau so wie bei allen Fett-Aldehyden zur Bildung des Isoamylalkohols (etwa 60%) und des von ihm leicht abtrennbaren 2-Isopropyl-5-methyl-hexanols-(I),  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot OH$  (etwa 30%). Dieses siedet nach mehrmaligem Fraktionieren unter 11 mm bei 92—95<sup>0</sup> und riecht nach Amylacetat.

0.1753 g Stbst.: 0.4859 g  $CO_2$ , 0.2217 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{22}O$ . Ber. C 75.86, H 14.08. Gef. C 75.60, H 14.15.

<sup>22)</sup> vergl. z. B. C. 1928, II 1217.

<sup>23)</sup> Zum Teil bearbeitet von H. Kröper.

Der Abbau zum Isoamyl-isopropyl-keton führte über das dem Alkohol entsprechende Bromid vom Sdp.<sub>11</sub> 92—95<sup>0</sup>:

0.1687 g Sbst.: 0.1449 g AgBr. — C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Br. Ber. Br 36.15. Gef. Br. 36.55, zum stark hygroskopischen Vereinigungsprodukt mit Trimethylamin (Schmp. 152<sup>0</sup>) und von da einerseits zur Base C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und andererseits zum Olefin (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]:CH<sub>2</sub>. Die Base siedet bei 196—198<sup>0</sup>:

0.1226 g Sbst.: 0.3498 g CO<sub>2</sub>, 0.1641 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>N. Ber. C 77.74, H 15.04. Gef. C 77.81, H 14.98,

(Jodmethylat: Schmp. 132<sup>0</sup>), das *asymm.* Isoamyl-isopropyl-äthylen bei 150<sup>0</sup>.

0.1710 g Sbst.: 0.5351 g CO<sub>2</sub>, 0.2212 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.44, H 14.48.

$d_4^{24} = 0.7387$ ,  $n_D^{24} = 1.4202$ ; Mol.-Ref. ber. für C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>  $\bar{v} = 47.91$ , gef. 48.04.

Das mit Ozon glatt erhaltene Keton-Abbauprodukt (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> stellte eine wasserhelle, minzig riechende Flüssigkeit dar vom Sdp.<sub>10</sub> 58<sup>0</sup>.

0.1062 g Sbst.: 0.2959 g CO<sub>2</sub>, 0.1218 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 75.98, H 12.76. Gef. C 75.99, H 12.83.

$d_4^{25} = 0.8135$ ,  $n_D = 1.4147$ ; Mol.-Ref. ber. für C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O'' 43.77, gef. 43.73.

Sein gut aus Holzgeist krystallisierendes Semicarbazon schmilzt bei 119<sup>0</sup> (Ber. N 21.1. Gef. N 21.2).

Das Erhitzen des Isovaleraldehyds im Autoklaven unter Stickstoff auf 200<sup>0</sup> lieferte nach 2 Stdn. das Ausgangsmaterial in viel erheblicherer Menge (50 %) als beim Butyraldehyd zurück. Dementsprechend war die Ausbeute an den beiden höher siedenden Reaktionsprodukten geringer: die nach dem Abdestillieren des Isovaleraldehyds folgende Fraktion 70—90<sup>0</sup> (10 mm), die im wesentlichen aus dem schon bekannten  $\alpha$ -Isovalerylidenisovaleraldehyd (Sdp.<sub>10</sub> 78—80<sup>0</sup>) bestand<sup>24)</sup>, betrug nur 24 %, die Menge des Rückstandes 6 %. Dieser Rückstand ging im wesentlichen unter 12 mm bei 150—158<sup>0</sup> über und bestand aus dem schon von Rosinger (l. c.) durch Alkali-Behandlung des Isovaleraldehyds erhaltenen Glykol-monoester (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH[CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].CH<sub>2</sub>.O.CO.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Wir überzeugten uns, daß man nach der Rosingerschen Methode die Verbindung sehr glatt erhalten kann; so z. B. entsteht sie mit 45 % Ausbeute, wenn man 100 g Aldehyd mit 130 g Pottasche 60 Stdn. auf 65—70<sup>0</sup> unter öfterem Umschütteln in einer Stöpselflasche erwärmt und dann fraktioniert, nachdem man Wasser und Äther zugesetzt hat. Beim Butyr- und Propionaldehyd führt dieser Weg dagegen nicht zum Ziele — es ist nicht möglich, scharf siedende, den Estern entsprechende Fraktionen in irgendwie erheblicher Menge zu erhalten —, und in allen solchen Fällen dürfte die Druck-Erhitzung eines Aldehyds der Weg sein, den man zur Gewinnung des sich von einem Aldehyd ableitenden Glykol-esters und seiner Umformungsprodukte einschlagen soll.

<sup>24)</sup> Es wurde durch Hydrierung zum oben beschriebenen Isopropyl-methylhexanol und durch dessen Abbau identifiziert.

Nachdem im Bereich des Isovaleraldehyds das dem Glykol-ester entsprechende Glykol schon von Rosinger erhalten worden war, haben wir uns hier mit der Durchführung der Wasser-Entziehung begnügt.

Behandelt man den Ester (1 Mol.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung in der auf S. 1705 beschriebenen Weise mit  $\text{PCl}_3$  ( $\frac{1}{3}$  Mol.), so erhält man beim Destillieren des Reaktionsproduktes einen großen Teil bei 135–150° (12 mm) als schwach gelbe Flüssigkeit, dann erstarrt der Rückstand zu einer blasigen Masse, die bei weiterem Erhitzen unter Hinterlassung eines bräunlichen Rückstandes ( $\text{PO}_3\text{H}_3$ ) sich unter Abgabe einer weiteren Menge eines flüssigen Destillats spaltet. Das Übergegangene, das schwach chlor-haltig ist, wird alkalisch verseift und liefert neben Önanthensäure ein Öl, von dem der größte Teil, einen kleinen, aus Glykol bestehenden Rückstand hinterlassend, unter 12 mm bei 80–90°, beim nochmaligen Rektifizieren im wesentlichen bei 80–85°, übergeht und sich als der erwartete  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -isobutyl-allylalkohol,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{C}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2].\text{CH}_2.\text{OH}$ , erweist.

0.1344 g Sbst.: 0.3800 g  $\text{CO}_2$ , 0.1548 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ . Ber. C 76.93, H 12.82. Gef. C 77.12, H 12.89.

$d_4^{20} = 0.8375$ ,  $n_D = 1.4485$ ; Mol.-Ref. ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}'$   $\bar{\nu}$  49.44, gef. 49.90.

Die Ausbeute beträgt etwas über 50% d. Th. Der Geruch des neuen Citronellol-Isomeren ist in großer Verdünnung sehr angenehm; in konzentrierter reizt er, etwa wie Amylalkohol, stark zum Husten.

Das Verhalten des Isovaleraldehyds gegen Metalle haben wir nur oberflächlich in der Kälte geprüft und qualitativ eine Übereinstimmung mit dem Butyraldehyd festgestellt. Dasselbe betrifft auch den Acetaldehyd, über den wir an dieser Stelle anhangsweise nur bemerken wollen, daß er sich in Berührung mit Cu-Pulver blau, mit Co-Pulver tief grün färbt. Arbeitet man nach längerem Stehen auf, so gelingt es, in der Fraktion 100–105° Crotonaldehyd zu fassen. Ob ein kleiner, noch höher siedender Teil das einfachste Glied der Glykol-ester-Reihe  $[\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3]$  darstellt, müssen weitere Versuche ergeben, die auch die ganzen, hier mitgeteilten Beobachtungen nach der quantitativen Seite hin zu vervollständigen haben werden.

### 338. Paul Schorigin und E. Hait: Über die Nitrierung von Chitin.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Wissenschaftl. Instituts für Kunstseide, Moskau.]

(Eingegangen am 12. September 1934).

Da die Ester und Äther des Chitins bis jetzt fast vollkommen ununtersucht geblieben sind, haben wir eine Reihe von Versuchen in diesem Gebiete angestellt; in vorliegender Abhandlung berichten wir über die Nitrate des Chitins. In der Literatur sind wir nur sehr dürftigen Angaben über die Salpetersäure-Ester des Chitins begegnet; vor 27 Jahren haben O. v. Fürth und E. Scholl<sup>1)</sup> das Chitin mit Hilfe von rauchender Salpetersäure nitriert und dabei 2 Produkte erhalten, von denen das eine (Nitro-

<sup>1)</sup> C. 1907, II 910; das Original (Beitr. chem. Physiol. Pathol. 10, 188) war uns leider unzugänglich.