

Keton $C_{12}H_{20}O$ (XV) und Keton $C_{12}H_{22}O$.

Das Keton vom Sdp.₁₂ 120—122° ist ein blaß gelbliches Öl, das ammoniakalische Silberlösung nicht schwärzt und Fuchsinchweflige Säure nicht rötet. Ein Derivat mit den üblichen Carbonylreagenzien konnte nicht erhalten werden.

3.836 mg Sbst.: 11.190 mg CO₂, 3.785 mg H₂O.

$C_{12}H_{20}O$ (180.16). Ber. C 79.93, H 11.19. Gef. C 79.6, H 11.0.

Mol.-Refr.: d_{20}^{20} 0.9325, n_D^{20} 1.47801.

$C_{12}H_{20}O$. \bar{f} . Ber. M_D 54.96. $C_{12}H_{20}O$ \bar{f} . Ber. M_D 56.68.

$C_{12}H_{20}O$ < \bar{f} . Ber. M_D 57.86. Gef. M_D 54.68.

Keton $C_{12}H_{22}O$: 1.2 g ungesättigtes Keton XV wurden in 5 ccm Alkohol mit Palladium-Tierkohle hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte langsam und kam nach Aufnahme von 1 Mol. zum Stillstand. Das hydrierte Keton destillierte bei 118—120°/12 mm als farblose Flüssigkeit. Es gab mit Carbonylreagenzien keine Derivate. Die Prüfung auf aktiven Wasserstoff nach Zerewitinoff verlief negativ.

4.173 mg Sbst.: 12.115 mg CO₂, 4.450 mg H₂O.

$C_{12}H_{22}O$ (182.17). Ber. C 79.05, H 12.16. Gef. C 79.2, H 11.93.

Mol.-Refr.: d_{20}^{20} 0.8822, n_D^{20} 1.45204.

$C_{12}H_{22}O$. Ber. M_D 55.43. Gef. M_D 55.71.

Wenn man das hydrierte Keton in Alkohol mit viel Natrium reduziert (1.2 g Keton, 10 ccm Alkohol, 1.8 g Natrium), so erhält man den zugehörigen Alkohol, ein farbloses Öl vom Sdp.₁₆ 121°. Nimmt man weniger Natrium, so ist die Reduktion nicht vollständig.

0.0760 g Sbst.: Ber. CH₄ 9.15 ccm. Gef. CH₄ 7.83 ccm (Zerewitinoff).

4.460 mg Sbst.: 12.700 mg CO₂, 5.200 mg H₂O.

$C_{12}H_{24}O$ (184.19). Ber. C 78.18, H 13.13. Gef. C 77.7, H 13.05.

Bei der Oxydation des Ketons $C_{12}H_{22}O$ mit 4-proz. KMnO₄-Lösung, die sehr langsam verläuft, entstehen flüchtige und nicht flüchtige Säuren. Unter den flüchtigen Säuren ist Propionsäure als Brom-phenacylester nachgewiesen worden; Schmp. und Mischschmp. 59°.

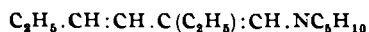
220. Carl Mannich und Erwin Kniss: Über β,γ -ungesättigte Aldehyde.

[Aus d. Pharmazent. Institut d. Universität Berlin.]

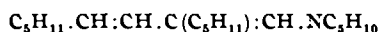
(Eingegangen am 18. August 1941.)

Einfache β,γ -ungesättigte Aldehyde sind bisher kaum beschrieben worden. Wir haben zwei Vertreter dieser Körperklasse erhalten, indem wir die beiden Enamine I und II, deren Darstellung in der vorangehenden Abhandlung beschrieben ist, mit kalter verd. Schwefelsäure hydrolysiert haben. Unter Abspaltung von Piperidin entstehen dabei zunächst Enole, die sich alsbald in die Aldehyde III bzw. IV umlagern. Das 2-Äthyl-hexen-(3)-al-(1) (III) haben wir genauer untersucht. Der neue Aldehyd destilliert bei 158—161°, es bleibt aber stets ein beträchtlicher Rückstand; im Vakuum ist der Aldehyd fast unzersetzt flüchtig. Mit Natriumbisulfit entsteht schnell eine kristallisierte

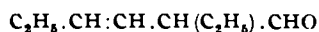
Verbindung; mit Semicarbazid oder Hydroxylamin erhält man keine festen Derivate. Aus diesem Verhalten ergibt sich, daß es sich nicht um das bekannte α,β -ungesättigte 2-Äthyl-hexenal¹⁾ handelt, denn dieser Aldehyd gibt keine krystalline Bisulfit-Verbindung, hingegen leicht ein festes Semicarbazon²⁾. Kocht man den neuen β,γ -ungesättigten Aldehyd 26 Stdn. mit essigsauerm Semicarbazid, so erhält man allerdings in einer Ausbeute von etwa 33% ein Semicarbazon, aber es ist das des α,β -ungesättigten 2-Äthylhexen-(2)-als. Offenbar hat eine Isomerisierung durch Verschiebung der Doppelbindung stattgefunden.



I.



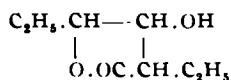
II.



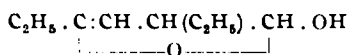
III.



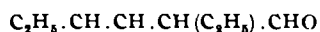
IV.

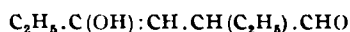


V.



VI.



$$\begin{array}{c} \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$$
 VII.


VIII.

Bei der Oxydation mit Silberoxyd nach Delépine³⁾ gibt der Aldehyd III leicht die zugehörige 2-Äthyl-hexen-(3)-säure. Diese bisher nicht bekannte Säure ist isomer mit der von Weizmann und Garrard²⁾ beschriebenen α,β -ungesättigten 2-Äthyl-hexen-(2)-säure. Beide Säuren sind flüssig, unterscheiden sich aber durch ihren Siedepunkt, denn die β,γ -ungesättigte Säure siedet um etwa 8° tiefer als die α,β -ungesättigte. Nach Fittig sollen β,γ -ungesättigte Säuren meist etwa 8° tiefer siedend als die isomeren α,β -ungesättigten. Durch Hydrierung geht die Säure in die bekannte 2-Äthylcapronsäure über; durch diesen Befund ist das Kohlenstoffskelett des Aldehyds III sichergestellt. Um den Sitz der Doppelbindung zu ermitteln, sind Oxydationen mit Kaliumpermanganat durchgeführt worden, und zwar unter Zusatz von Magnesiumsulfat, um dauernd neutrale Reaktion zu gewährleisten und dadurch Verschiebung der doppelten Bindung zu vermeiden. Oxydiert man mit einer 3 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat, so erhält man, wenn auch in mäßiger Ausbeute, eine krystallisierte Substanz von Lacton-Charakter, für welche die Formel V anzunehmen ist. Bei Anwendung einer größeren Menge Kaliumpermanganat wird

¹⁾ Raupenstrauch, Monatsh. Chem. 8, 112 [1887]; Gorhan, Monatsh. Chem. 26, 73 [1905]; Bauer, Monatsh. Chem. 25, 7 [1904]; Kadiera, Monatsh. Chem. 25, 332 [1904].

²⁾ Weizmann u. Garrard, Journ. chem. Soc. London 117, 324 [1920]; Batalin u. Slawina, C. 1937 I, 4773.

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 149, 39 [1909].

der Aldehyd III zu Propionsäure oxydiert⁴⁾, und zwar entsteht weit mehr als 1 Mol. dieser Säure. Als primäre Oxydationsprodukte sollte man je 1 Mol. Propionsäure und Äthylmalonsäure erwarten; letztere wird aber nach Angaben von Perdriz⁵⁾ leicht zu Propionsäure oxydiert. In einem Falle ist es gelungen, die Äthylmalonsäure, allerdings in recht kleiner Menge, als solche zu fassen (Schmp. u. Misch-Schmp. 111⁰).

Das Äthyl-hexenal (III) ist noch einer Oxydation mit Phthalmonopersäure unterworfen worden⁶⁾ in der Absicht, an die doppelte Bindung ein Sauerstoffatom anzulagern und die entstehende Oxido-Verbindung weiter abzubauen. Dabei ist ein unerwartetes Ergebnis erhalten worden. Wenn man Phthalmonopersäure auf den β,γ -ungesättigten Aldehyd III einwirken läßt, so wird, wie sich analytisch verfolgen läßt, genau 1 Atom Sauerstoff für jedes Mol. Aldehyd verbraucht. Arbeitet man den Ansatz nach 3 Tagen auf, so erhält man zu etwa 40% die β,γ -ungesättigte 2-Äthyl-hexensäure, ein Ergebnis, das ohne weiteres verständlich ist. Daneben entsteht in größerer Menge ein Öl, welches nur wenig höher siedet als der als Ausgangsmaterial verwandte Aldehyd III, aber trotzdem ein Sauerstoffatom mehr enthält und somit die Formel $C_8H_{14}O_2$ besitzt. Diese Verbindung erweist sich — trotz der Oxydation — als stark ungesättigt, denn sie entfärbt sofort Brom und Permanganat. Sie löst sich nicht in Alkalien, ist also weder Säure noch Lacton. Mit Natriumbisulfidlösung vereinigt sie sich nicht, mit Semicarbazid wird kein Derivat erhalten⁷⁾. Bei dem Versuch, das Öl mit Essigsäureanhydrid zu acetylieren, wurde das Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Bei der katalytischen Hydrierung wurde 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen, jedoch konnte kein einheitliches Produkt erhalten werden. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ging die Verbindung vollständig in Propionsäure über. Dem Verhalten der Verbindung wird die Konstitutionsformel VI am besten gerecht, d. h. es handelt sich um eine Verbindung, die einen teilweise hydrierten Furan-Ring enthält und zugleich den Charakter eines Halb-acetals besitzt, mithin ein ungesättigtes Lactol ist. Der tiefe Siedepunkt und der stark ungesättigte Charakter finden durch die Formel ihre Erklärung. Die Formel läßt sich unschwer von einem γ -Keto-aldehyd ableiten. Man darf annehmen, daß das aus dem β,γ -ungesättigten Aldehyd unter dem Einfluß der Persäure entstandene Oxyd VII sich in einen γ -Keto-aldehyd umlagert⁸⁾, der dann in der Enolform (VIII) reagiert und mit der Aldehyd-

⁴⁾ Das isomere 2-Äthyl-hexen-(2)-al-(1) wird bei der Oxydation mit Permanganat zu Propionsäure und Buttersäure oxydiert. Kadiera, Monatsh. Chem. **25**, 332 [1904].

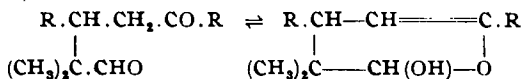
⁵⁾ C. **1900** II, 664.

⁶⁾ H. Böhme, B. **70**, 379 [1937].

⁷⁾ Hingegen entsteht mit Phenylhydrazin ein kristallisierter Stoff von der Bruttoformel $C_{14}H_{16}O_2N_2$. Es handelt sich dabei aber um kein normales Derivat, sondern um eine auf kompliziertem Wege entstandene Substanz. Ähnliche Vorgänge hat Curtius (Curtius u. Wirsing, Journ. prakt. Chem. [2] **50**, 549 [1894]) bei der Reaktion zwischen Phenylhydrazin und Acrolein beobachtet. Das Phenylhydrazin-Derivat ist nicht weiter bearbeitet worden.

⁸⁾ Die Umlagerung von bei der Oxydation mit Benzopersäure erhaltenen Oxido-Verbindungen in Ketone ist bereits beobachtet worden von P. Hoering, B. **38**, 3477 [1905]; Fournneau u. Tiffeneau, Compt. rend. Acad. Sciences **141**, 662 [1905]; Tiffeneau u. Lévy, Compt. rend. Acad. Sciences **188**, 969 [1926]; Bodendorf, Arch. Pharmaz. **248**, 491 [1930].

gruppe Halbacetalbildung⁹⁾ eingeht. Man gelangt damit zur Formel VI. Ähnliche Befunde hat Meerwein¹⁰⁾ bei seinen Untersuchungen über die Ring-Ketten-Tautomerie bei δ -Aldehyd-ketonen gemacht. Er nimmt an, daß folgendes Gleichgewicht besteht:



Bei Meerwein handelt es sich allerdings um Verbindungen, die einen teilweise hydrierten Pyran-Ring enthalten, während es sich im vorliegenden Falle um einen teilweise hydrierten Furan-Ring handelt. Meerwein hat aber bereits die Vermutung ausgesprochen, daß bei γ -Keto-aldehyden ähnliche Verhältnisse vorliegen würden. Meerwein gibt für die von ihm untersuchten δ -Keto-aldehyde folgendes Verhalten an: Brom wird momentan entfärbt; bei der Hydrierung werden 2 Wasserstoffatome aufgenommen, es entstehen viel Nebenprodukte; die Hydroxylgruppe läßt sich weder durch Eisenchlorid noch durch Acetylieren nachweisen; gegen Benzopersäure sind die Substanzen beständig. Alles das trifft auch für die hier besprochene Verbindung zu, so daß die aufgestellte Strukturformel VI gut gestützt erscheint.

Die saure Hydrolyse des Piperidino-amylnonadiens (II) führt zu Piperidin und 2-Amyl-nonen-(3)-al-(1) (IV). Dieser Aldehyd ist gut haltbar, während der isomere α,β -ungesättigte Aldehyd, das 2-Amyl-nonen-(2)-al-(1) nach Perkin¹¹⁾ äußerst unbeständig ist und sich schon an der Luft unter Aufspaltung der Doppelbindung oxydiert. Der neue β,γ -ungesättigte Aldehyd IV entfärbt sofort Brom und Permanganat, gibt mit den üblichen Carbonylreagenzien jedoch keine krystallinen Derivate. Der Sitz der Doppelbindung wurde wieder durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung festgestellt. Als Spaltstück wurde nur Capronsäure gefaßt. Die als zweites Spaltstück zu erwartende Amylmalonsäure war weiter zu Capronsäure oxydiert worden.

Beschreibung der Versuche.

2-Äthyl-hexen-(3)-al-(1) (III).

Eine kräftig geschüttelte Mischung von 50 g 1-Piperidino-2-äthylhexadien-(1.3) (I) und 400 ccm Wasser wurde langsam mit 50 ccm 50-proz. Schwefelsäure versetzt. Es entstand eine trübe Lösung, die bald ein Öl abschied. Beim Durchleiten von Wasserdampf gingen mit den ersten 300 ccm etwa 30 ccm gelbes Öl über, das abgetrennt wurde. Der Rest wurde nach dem Aussalzen mit Natriumchlorid mit Pentan ausgeschüttelt. Der so erhaltene Aldehyd siedete nach einem kleinen Vorlauf bei 81—84°/52 mm. Ausb. 24—25 g (73—78% d. Th.). Im Rückstand der Wasserdampf-Destillation

⁹⁾ An dem einfachsten γ -Keto-aldehyd, dem Lävulin-aldehyd, hat Harries festgestellt, daß er sich in mancher Hinsicht nicht wie ein Keto-aldehyd verhält, und er hat auch bereits das Vorliegen eines Furan-Ringes erwogen, eine klare Entscheidung aber nicht getroffen (Harries u. Boegemann, B. 42, 439 [1909]).

¹⁰⁾ Meerwein, Journ. prakt. Chem. [2] 116, 240 [1927].

¹¹⁾ B. 15, 2804 [1882]; 16, 211 [1883].

befand sich 3-Piperidinomethyl-heptadien-(2.4), das gegen Schwefelsäure beständig ist.

2.782 mg Sbst.: 7.735 mg CO_2 , 2.735 mg H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (126.11). Ber. C 76.12, H 11.19. Gef. C 75.83, H 11.0.

Der Aldehyd ist eine farblose, charakteristisch riechende Flüssigkeit, die Fuchsinchweflige Säure rötet und mit Natriumbisulfit eine kristalline Verbindung gibt. Gegen Kaliumpermanganat und Brom erweist er sich als stark ungesättigt. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird schnell reduziert. Mit essigsauerm Semicarbazid und Phenylhydrazin reagiert der Aldehyd kaum. Nach längerem Kochen (26 Stdn. am Rückflußkühler) konnten jedoch etwa 33% eines Semicarbazons isoliert werden, das nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 155–156° schmolz. Durch den Mischmelzpunkt erwies es sich als das Semicarbazon des isomeren 2-Äthyl-hexen-(2)-als-(1).

3.135 mg Sbst.: 6.790 mg CO_2 , 2.700 mg H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}$ (183.14). Ber. C 58.96, H 9.36. Gef. C 59.1, H 9.6.

2-Äthyl-hexen-(3)-säure-(1).

8.5 g Äthyl-hexenal wurden mit etwa 50 ccm absol. Alkohol vermischt und mit einer konz. Lösung von 30.3 g Silbernitrat versetzt. Dann wurden unter Rühren innerhalb von 2 Stdn. 550 ccm $n/2$ -NaOH zugegeben. Wegen der starken Flüchtigkeit des Aldehyds mußte unter Hg-Verschluß gerührt werden. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde vom Silber abgesaugt und das Filtrat auf 50 ccm eingedampft. Die nach Ansäuern mit 20-proz. Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther erhaltene Säure destillierte bei 128–132°/19 mm. Ausb. 7 g. Ölige Flüssigkeit, die Brom und Kaliumpermanganat entfärbt. Die Salze sind amorph, das Bleisalz ist in Äther löslich.

Amid: 0.5 g Säure wurden mit Thionylchlorid in das Chlorid überführt und dieses zu 3 ccm 24-proz. Ammoniak unter Kühlung mit Eis-Kochsalz gegeben. Das Amid fiel teils fest, teils ölig aus. Derbe Nadeln aus Wasser, Schmp. 79–80°. Ausb. 0.2 g.

2.854 mg Sbst.: 7.100 mg CO_2 , 2.770 mg H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}$ (141.13). Ber. C 68.02, H 10.71. Gef. C 67.9, H 10.9.

Das zum Vergleich dargestellte Amid der isomeren 2-Äthyl-hexen-(2)-säure-(1) krystallisierte aus Wasser in langen, verfilzten Nadeln und schmolz bei 67–68°.

Hydrierung zu 2-Äthyl-capronsäure: 1.3 g Säure wurden mit $n/10$ -KOH neutralisiert, mit 10 ccm Wasser verdünnt und mit 0.05 g Platinoyd hydriert. Dabei wurde 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Die hydrierte Säure destillierte bei 220–223°. Das daraus gewonnene Amid fiel sofort krystallin aus. Nach mehrmaligem Umlösen aus Wasser schmolz es bei 102–103°. Der Mischmelzpunkt mit dem Amid der 2-Äthyl-capronsäure, die nach Weizmann und Garrard²⁾ gewonnen wurde, zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat zu Propionsäure: 3.5 g Säure wurden mit Kalilauge neutralisiert, mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit 500 ccm Kaliumpermanganat-Lösung (2-proz.) unter Rühren versetzt. Die vom Mangandioxyd abgesaugte Lösung wurde im Vak.

auf etwa 200 ccm eingeengt. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure ging beim Destillieren Propionsäure über. Daraus wurden 2.8 g Kaliumsalz erhalten. Zur Analyse gelangte das Silbersalz.

3.215 mg Sbst.: 1.912 mg Ag.

$C_8H_8O_2Ag$ (180.92). Ber. Ag 59.30. Gef. Ag 59.5.

α -Äthyl- β -oxy- γ -caprolacton (V).

3 g Aldehyd III wurden in einer Lösung von 4 g Magnesiumsulfat in 300 ccm Wasser suspendiert und bei 0° unter starkem Umrühren innerhalb von 2 Stdn. tropfenweise mit 350 ccm Kaliumpermanganat-Lösung (2-proz.) versetzt. Man rührte so lange, bis Entfärbung erfolgt war. Die vom Mangandioxyd abfiltrierte Lösung lieferte nach dem Einengen auf 20 ccm und Ansäuern mit Schwefelsäure beim Ausäthern 2.5 g eines braunen, stechend riechenden Öls, das im Vak. bei 52 mm destilliert wurde. Hierbei gingen bis 75° 1.3 g Propionsäure über (Schmp. des Anilids 103—104°), während der Rest auch bei Verminderung des Druckes und Steigerung der Temperatur nicht destillierte. Am nächsten Tag war der Rückstand fast völlig erstarrt. Er krystallisierte nach dem Trocknen auf Ton aus Wasser in langen Nadeln vom Schmp. 78°. Die wäbr. Lösung reagierte kaum sauer. Ausb. 0.8 g.

3.656 mg Sbst.: 8.170 mg CO_2 , 2.930 mg H_2O . — 74.5 mg Sbst.: 4.72 ccm n_{10} -KOH (Lacton-Titration).

$C_8H_{14}O_3$ (158.11). Ber. C 60.72, H 8.92, Äquiv.-Gew. 158.1.

Gef. „ 60.9, „ 9.0, „ „ 157.9.

2-Oxy-3.5-diäthyl-2.3-dihydro-furan (VI).

16 g Aldehyd III wurden mit 20 ccm Äther vermischt, auf 0° abgekühlt und mit einer ebenfalls auf 0° abgekühlten Lösung von 25 g Phthalmonopersäure in 500 ccm Äther versetzt. Da nach 3 Tagen eine Probe der Lösung angesäuerte Kaliumjodidlösung nicht mehr veränderte, wurde die Flüssigkeit nach dem Einengen auf 150 ccm zur Entfernung der entstandenen Phthalsäure mit Natriumbicarbonatlösung gründlich ausgeschüttelt und mit wenig Wasser nachgewaschen. Nach dem Verdampfen des Äthers lieferte der Rückstand bei der Destillation im Vak. 2 Fraktionen:

1) 82—100°/52 mm 10 g, 2) 120—122°/10 mm 6 g.

Die zweite Fraktion erwies sich als 2-Äthyl-hexen-(3)-säure-(1) (Schmp. des Amids 79—80°).

Die erste Fraktion wurde mit 10 ccm Äther vermischt und nochmals einer Oxydation mit 100 ccm Phthalmonopersäure-Lösung (etwa 5-proz.) unterworfen. Nach 8 Tagen war jedoch nur wenig Persäure verbraucht worden. Die Lösung wurde wie oben aufgearbeitet. Bei der Destillation des Rückstandes im Vigreux-Kolben ging die Hauptmenge von 84—86°/51 mm über. Ausb. 8 g einer farblosen Flüssigkeit von charakteristischem, dem Äthyl-hexenal ähnelnden Geruch. Sie schwärzte ammoniakalische Silbernitratlösung allmählich, rötete Fuchsin-schweflige Säure aber erst nach längerer Zeit und nur sehr schwach.

4.543 mg Sbst.: 11.285 mg CO_2 , 3.995 mg H_2O .

$C_8H_{14}O_2$ (142.11). Ber. C 67.55, H 9.93. Gef. C 67.7, H 9.8.

Phenylhydrazin-Derivat: 0.3 g wurden in 2 ccm Äther gelöst und mit 0.5 g Phenylhydrazin versetzt. Nach 24 Stdn. hatten sich Krystalle abgeschieden, die aus Alkohol umgelöst wurden. Glänzende Blättchen vom Schmp. 144—145°. Ausb. 0.15 g.

5.301 mg Sbst.: 12.055 mg CO₂, 2.825 mg H₂O. — 15.06 mg Sbst.: 2.648 ccm N (21°, 764 mm).

C₁₄H₁₆N₄O₂ (272.16). Ber. C 61.73, H 5.93, N 20.59. Gef. C 62.0, H 5.9, N 20.5.

Oxydation zu Propionsäure: 3 g wurden bei Gegenwart von Magnesiumsulfat mit einer Lösung von 10 g Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser oxydiert. Bei der Destillation des mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrats ging eine flüchtige Säure über, die sich als Propionsäure erwies. Ihr Silbersalz krystallisierte aus Wasser in kleinen Nadeln.

5.142 mg Sbst.: 3.054 mg Ag.

C₃H₅O₂Ag (180.92). Ber. Ag 59.30. Gef. Ag 59.4.

2-Amyl-nonen-(3)-al-(1) (IV).

10 g Piperidino-amylnonadien (II) wurden mit 50 ccm Schwefelsäure (4-proz.) versetzt, wobei sofort eine milchig-weiße Trübung entstand. Nach 7-stdg. Schütteln auf der Maschine trennte sich die Mischung nach kurzer Zeit in 2 Schichten. Der von der wäßr. Schicht abgetrennte und ausgeätherte Aldehyd siedete bei 143—146°/10 mm als fast farbloses Öl von charakteristischem, dem Önanthaldehyd ähnelnden Geruch. Er reduzierte ammoniakalische Silberlösung und rötete Fuchsinchweflige Säure sofort, lieferte aber keine Verbindung mit Natriumbisulfit.

3.943 mg Sbst.: 11.515 mg CO₂, 4.305 mg H₂O.

C₁₄H₂₄O (210.20). Ber. C 79.92, H 12.47. Gef. C 79.65, H 12.2.

Oxydation: 3 g Aldehyd und 2 g Magnesiumsulfat wurden in 50 ccm Aceton suspendiert und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 6 g Kaliumpermanganat in 150 ccm Aceton und 150 ccm Wasser versetzt. Die Oxydation ging schnell vonstatten, so daß sie nach etwa 2 Stdn. beendet war. Die Lösung wurde vom Mangandioxyd abfiltriert und im Vak. auf 50 ccm eingedampft. Die bei dem Ansäuern mit Schwefelsäure abgeschiedene und mit Hilfe von Petroläther isolierte Säure siedete nach mehrmaliger Destillation bei 205—208°. Ausb. 1.8 g. Sie wurde durch das Anilid als Capronsäure identifiziert.

Anilid: 0.5 g Säure wurden mit 2 g frisch destilliertem Anilin im verkorkten Reagensglas 6 Stdn. im Ölbad auf 160—190° erhitzt. Beim Verrühren mit 10-proz. Salzsäure fiel das Anilid aus. Es schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 90° und veränderte trotz weiteren Umlösens seinen Schmelzpunkt nicht. Der Mischschmelzpunkt mit Capronanilid (Schmp. 95°) lag über 90°.

4.056 mg Sbst.: 11.190 mg CO₂, 3.120 mg H₂O.

C₁₂H₁₇ON (191.14). Ber. C 75.35, H 8.95. Gef. C 75.24, H 8.61.