

Manganoxyd entsteht. Diese Verschiedenheit im Verhalten gegenüber KMnO_4 weist wohl gleichfalls darauf hin, daß die »Alterung« von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in einem Zerfall zu $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S}$ bestehen dürfte.

351. Burckhardt Helferich und Hans Köster:
Über Oxo-cyclo-Desmotropie bei dem γ -Oxy-n-nonadecylaldehyd.
(γ -Oxy-aldehyde, V.¹⁾)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin, dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie in Dahlem und d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]
 (Eingegangen am 9. Juli 1923.)

Für eine Desmotropie zwischen einer offenen und einer geschlossenen Form (I und II), wie sie in den reduzierenden Zuckerarten angenommen wird, und wie sie in einfachen γ - und δ -Oxy-aldehyden nachgewiesen ist²⁾, hat Jacobson³⁾ den Namen Oxo-cyclo-Desmotropie vorgeschlagen. Die folgende Arbeit ist unternommen, um an dem einfachen Beispiel eines festen γ -Oxy-aldehyds den Nachweis der beiden Formen und ihre Isolierung zu bringen.

Die bisher bekannten γ - und δ -Oxy-aldehyde sind Flüssigkeiten, bei denen der Nachweis der Desmotropie gelang, bei denen aber eine Isolierung der Formen infolge der raschen Umlagerungsgeschwindigkeit recht aussichtslos erscheint. Zunächst wurde daher ein fester γ -Oxy-aldehyd dargestellt: Nach Bouveault⁴⁾ wurde aus Acetessigester und Palmitylchlorid und dann folgende milde Verseifung der Palmityl-essigester (III) dargestellt und durch Überführung in das Pentadecyl-methyl-keton, wie in die dem Antipyrin und seinen Zwischenkörpern und verwandten Produkten analogen Pentadecyl-pyrazolone einwandfrei charakterisiert.

Die Reindarstellung eines Monoallyl-palmityl-essigesters auf die bei Acetessigestern übliche Methode oder des entsprechenden Pentadecyl-butenyl-ketons gelang jedoch ausgehend von diesem Palmityl-essigester mit dem zur Verfügung stehenden Material nicht. Doch wurde das gesuchte Pentadecyl- γ -butenyl-keton (IV) ausgehend vom Allyl-acetessigester mit Palmitylchlorid und durch nachfolgende Verseifung in reiner Form und brauchbarer Ausbeute erhalten⁵⁾. Dieses Keton liefert bei der Ozon-Spaltung einen dem Lävulinaldehyd homologen γ -Oxo-aldehyd (V). Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol geht es in das entsprechende Carbinol über. Aus diesem wird durch Ozon-Spaltung der γ -Oxy-n-nonadecylaldehyd (VI und VII) gewonnen. Die Isolierung der Substanzen, die im Gang dieser Synthese hergestellt wurden, bereitete wegen ihrer Fettähnlichkeit mehrfach Schwierigkeiten und erforderte daher einige besondere Kunstgriffe.

¹⁾ IV: B. 54, 2640 [1921]. ²⁾ z. B. B. 52, 1123 [1919], 55, 702 [1922].

³⁾ Meyer-Jacobson, Lehrb. d. Organ. Chem. I, II, 887.

⁴⁾ C. r. 131, 47.

⁵⁾ Der Ersatz des Acetyls in monosubstituierten Acetessigestern und eine daran anschließende Keton-Spaltung führt in manchen Fällen zu sonst schwer zugänglichen Ketonen nach Versuchen, die Hr. Keiner im Frankfurter Institut seit einiger Zeit begonnen hat.

Der auf diese Weise hergestellte γ -Oxy-aldehyd ist von den einfachen Vertretern dieser Körperklasse der erste feste und krystallisierte. Frisch destilliert (unter stark vermindertem Druck), oder aus Methylalkohol umkrystallisiert, zeigt er einen unscharfen und etwas wechselnden Schmelzpunkt, zwischen 37° und etwa 45° . Dieser Schmelzpunkt steigt beim Aufbewahren der festen Substanz erheblich, bei einem Präparat z. B. von 37° auf $41-42^\circ$ nach 24 Stdn., bis auf 53° nach 14 Tagen. Krystallisiert man den Körper aus Xylol um, so erhält man ein bei 64° , also viel höher und scharf schmelzendes Produkt. Die geschmolzene Substanz erstarrt rasch wieder, zeigt aber nun den unscharfen, tiefen Schmelzpunkt. Den gleichen tiefen Schmelzpunkt beobachtet man bei der aus der Xylol-Mutterlauge durch Findampfen gewonnenen Substanz, ebenso wenn die hochschmelzende (unter stark vermindertem Druck) destilliert wird. Die Löslichkeiten der hochschmelzenden und der tiefsschmelzenden Substanz sind außerordentlich verschieden. In Xylol löst sich diese in 2, jene erst in 40 Tln. Das Molekulargewicht beider Substanzen ist das einfache (in Eisessig und in Äthylenbromid). Die Unterschiede zwischen der hoch- und der tiefsschmelzenden Substanz bleiben bestehen, auch wenn diese aus der hochschmelzenden auf eine der angegebenen Weisen hergestellt wird.

Für diese Erscheinungen liegt es sehr nahe, als Erklärung eine Desmotropie zwischen verschiedenen Formen des Aldehyds anzunehmen. Nach dem scharfen Schmelzpunkt zu schließen, ist die bei 64° scharf schmelzende Substanz die eine reine Form, während in Lösung oder in dem tief und unscharf schmelzenden Körper ein desmotropes Gemisch vorliegt.

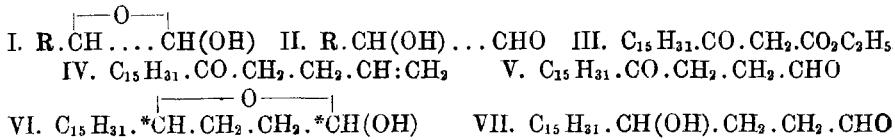
Mehrere Formen können nun bei dem beschriebenen γ -Oxy-aldehyd nicht nur infolge der Oxo-cyclo-Desmotropie auftreten. Da in der Cyclo-Form (VI) zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind, ist das Auftreten zweier verschiedener Racem-Paare möglich. Wir haben versucht, experimentell zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden: Das hochschmelzende, sehr sorgfältig gereinigte Präparat färbt Fuchsin-Schweflige-Säure auch bei längerem Stehen nicht, während das aus dem hochschmelzenden durch Schmelzen und Erstarren tiefsschmelzende Produkt sich nach kurzer Zeit mit Fuchsin-Schwefliger-Säure rot färbt. Diese Reaktion spricht dafür, daß in dem hochschmelzenden Produkt die (eine) reine Cyclo-Form (VI) vorliegt.

Dafür, daß es sich jedenfalls in Lösung und wahrscheinlich demnach auch bei dem tiefsschmelzenden Produkt um ein Gemisch von Oxo-Form und einer (oder vielleicht auch beiden) Cyclo-Formen handelt, spricht der folgende Versuch: Gibt man zu einer ätherischen Lösung von überschüssigem Bromäthylmagnesium unter guter Kühlung und in kleinen Portionen den Aldehyd zu, so entsteht aus der hoch- wie aus der tiefsschmelzenden Form in sehr guter Ausbeute der entsprechende zweiwertige Alkohol, das Heneikosan-diol-3,6, das durch Überführung in sein Diacetyl derivat noch näher charakterisiert werden konnte.

Abschließend kann man Folgendes sagen: Bei dem γ -Oxy-nonadecylaldehyd liegt eine Desmotropie zwischen zwei oder mehreren Formen vor. Von diesen Formen ist die eine, vielleicht die eine Cyclo-Form, rein dargestellt worden.

Aus der Lösung des Aldehyds ist ein Diol dargestellt, und zwar in guter Ausbeute, dessen Entstehen nur auf die Oxo-Form zurückgeführt werden kann.

Für die Chemie der reduzierenden Zuckerarten ist aus diesen Tatsachen vielleicht Folgendes beachtenswert: Bei den Formen des Traubenzuckers z. B., die gegen die gewöhnlich vorhandenen, sog. α - und β -Form, eine erhöhte Reaktionsfähigkeit zeigen, und die man bisher mit dem Namen γ -Glucose bezeichnet, ist die Wahrscheinlichkeit gegeben, daß auch die freie Aldehyd-Oxo-Form eine wichtige Rolle spielt.



Beschreibung der Versuche.

Palmityl-acetessigester, $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}(\text{CO.C}_{15}\text{H}_{31}).\text{CO.OC}_2\text{H}_5$.

Zu einer eiskalten Lösung von 1.7 g (2 Mol.) Natrium in 17 Tln. absoluter Alkohol und 9.5 g (2 Mol.) Acetessigester werden unter Abschluß gegen Luftfeuchtigkeit 10 g (1 Mol.) Palmitylchlorid⁶⁾ langsam zuge-tropft. Das Reaktionsgemisch erstarrt hierbei zu einer weißen Masse. Nach 5-stdg. Stehen in Eis hat sich die das Palmityl-acetessigester-Natrium enthaltende Fällung als weißer Niederschlag abgesetzt; dieser wird scharf abgesaugt, durch Verreiben mit Äther und nochmaliges Absaugen gereinigt, in eiskaltem Wasser suspendiert, mit Äther überschichtet und der Palmityl-acetessigester mit *n*-Schwefelsäure freigemacht. Abdampfen des Äthers und 4-maliges Umkristallisieren aus gewöhnlichem Alkohol ergibt 3.8 g = 28% d. Th. an Palmityl-acetessigester vom Schmp. 36—36.5°. Dessen alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid weinrot gefärbt.

0.2048 g Sbst.: 0.5365 g CO_2 , 0.1991 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_4$ (368.43). Ber. C 71.74, H 10.95. Gef. C 71.47, H 10.88.

Palmityl-essigester (III).

Der aus 40 g Palmitylchlorid, 38 g Acetessigester und 6.7 g Natrium wie oben dargestellte und gereinigte, das Natriumsalz des Palmityl-acetessigesters enthaltende Niederschlag wird fein gepulvert und unter Erwärmen auf etwa 50° in der 18-fachen Menge Wasser gelöst. Die klare Lösung wird $\frac{3}{4}$ Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Durch möglichst schnelle Abkühlung der hierbei entstehenden milchähnlichen Emulsion wird ein filterbarer Niederschlag erhalten; dieser wird durch ein gewöhnliches Filter abgesaugt und in Äther gelöst. Die ätherische Lösung wird mit Kaliumcarbonat geschüttelt, wobei sich die freie Palmitinsäure als Palmitat abscheidet, und durch ein gehärtetes Filter filtriert. Verdampfen des Äthers und mehrfaches Umkristallisieren aus wenig gewöhnlichem Alkohol ergibt 16.1 g Palmityl-essigester vom Schmp. 37—38°. Bei länger aufbewahrten Produkten wurden Schmelzpunkte bis zu 41° beobachtet. Ausbeute 30—40% d. Th. Die alkohol. Lösung des Palmityl-essigesters wird durch Ferrichlorid weinrot gefärbt.

0.2031 g Sbst.: 0.5454 g CO_2 , 0.2098 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_3$ (326.40). Ber. C 73.56, H 11.73. Gef. C 73.26, H 11.56.

Der Palmityl-essigester liefert bei der Verseifung mit wäßriger Natronlauge das β -Heptadekanon, Schmp. 48°, das durch sein Semicarbazon, Schmp. 127°, noch näher identifiziert wurde:

⁶⁾ Dieses war aus reiner Palmitinsäure mit Thionylchlorid dargestellt und durch Vakuumdestillation gereinigt, Sdp._{0,45} 145—152°.

0.1539 g Sbst.: 0.3898 g CO₂, 0.1632 g H₂O. — 0.1139 g Sbst.: 13.1 ccm N (19°, 762 mm).

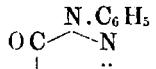
C₁₈H₃₇ON₃ (311.42). Ber. C 69.38, H 11.98, N 13.50. Gef. C 69.1, H 11.87, N 13.48.

Außerdem ließ sich aus dem Palmityl-essigester mit Kupferacetat in alkohol. Lösung durch Zugabe einiger Tropfen Ammoniak ein Kupfersalz, hellgrüne Nadeln, darstellen, Schmp. 111°.

0.1093 g Sbst.: 12.3 mg CuO.

C₄₀H₇₄O₆Cu. Ber. Cu 8.9. Gef. Cu 9.4.

1-Phenyl-3-pentadecyl-5-pyrazolon.

 10 g Palmityl-essigester werden im Wasserstoff-Strom mit 4.4 g Phenylhydrazin-Chlorhydrat und einigen Tropfen konz. Salzsäure⁷⁾ 1 Stde. im Ölbad auf 150—160° erhitzt, dann in der 5-fachen Gewichtsmenge Alkohol gelöst und mit verd. Kalilauge genau neutralisiert, wobei sich das Pyrazolon krystallinisch abscheidet. 1-mal aus Alkohol, 3-mal aus wenig Äther umkrystallisiert, schmilzt der Körper bei 75°. Ausbeute 8 g.

0.1531 g Sbst.: 0.4386 g CO₂, 0.1446 g H₂O. — 0.1637 g Sbst.: 10.4 ccm N (22°, 745 mm).

C₂₄H₃₈ON₂ (370.44). Ber. C 77.78, H 10.3, N 7.56. Gef. C 78.15, H 10.57, N 7.20.

Analog dem von Knorr dargestellten 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon gibt das Phenyl-pentadecyl-pyrazolon mit salpetriger Säure eine orangefarbene, krystallinische Fällung, mit Eisenchlorid einen blauen Farbstoff.

Wird die oben beschriebene Kondensation mit freiem Phenyl-hydrazin ausgeführt, so entsteht nebenher ein weißer, krystallinischer Körper, wahrscheinlich das

4'-Bis-[1-phenyl-2-pentadecyl-5-pyrazolon], es ist in den meisten Lösungsmitteln schwer, in Chloroform ziemlich leicht löslich, in Äther und Petroläther so gut wie unlöslich. Es schmilzt bei 238° unter Braunfärbung.

0.1616 g Sbst.: 0.4623 g CO₂, 0.1494 g H₂O. — 0.1119 g Sbst.: 7.5 ccm N (12°, 737 mm).

C₄₆H₇₄O₂N₄ (738.88). Ber. C 77.99, H 10.10, N 7.58. Gef. C 78.03, H 10.35, N 7.78.

Das 1-Phenyl-2-methyl-3-pentadecyl-5-pyrazolon wird durch Methylieren des Phenyl-pentadecyl-pyrazolons (Erhitzen in Methylalkohol mit Jodmethyl 1 Stde. auf 100—120°) erhalten (Nadeln aus Ligroin). Schmp. 66°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Alkohol, Benzol, nacheinander schwerer in Aceton, Essigester, Äther, Ligroin.

0.1415 g Sbst.: 0.4051 g CO₂, 0.1367 g H₂O. — 0.1312 g Sbst.: 8.2 ccm N (21°, 744 mm).

C₂₅H₄₀ON₂ (384.47). Ber. C 78.06, H 10.49, N 7.29. Gef. C 78.10, H 10.81, N 7.10.

Die neutrale alkohol. Lösung des Körpers wird durch Eisenchlorid braunrot gefärbt; versetzt man eine schwach saure Lösung mit salpetriger Säure, so fallen hellgrüne, nadelförmige Krystalle aus, die sich in Alkohol mit intensiv smaragdgrüner Farbe lösen. In beiden Reaktionen unterscheidet sich der Körper scharf von dem nicht methylierten Produkt.

Pentadecyl-γ-butenyl-keton (IV).

2.1 g Natriummetall werden unter Xylol fein gepulvert, durch Waschen mit Äther vom Xylol befreit, mit 100 ccm absol. Äther übergossen und am Rückflußkühler (Feuchtigkeitsabschluß) in Eis gestellt. Dann werden durch

⁷⁾ Michael, Am. 14, 517.

den Kühler 17 g Allyl-acetessigester zugegeben. Beim Nachlassen der zuerst heftigen Reaktion wird erwärmt, schließlich im Wasserbad von 50° gekocht, bis sich alles Natrium gelöst hat ($\frac{1}{2}$ —1 Stde.). Die klare, hellgelbe Lösung wird eisgekühlt, unter kräftigem Umschütteln allmählich mit 26 g Palmitylchlorid versetzt; das Gemisch wird kurz aufgekocht, wobei die Reaktion von schwach alkalisch in schwach sauer übergeht. Nun wird Äther zugegeben, bis das kolloide Kochsalz sich krystallinisch absetzt. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, der Äther bei 50° abdestilliert.

Der Rückstand wird mit einer Lösung von 16 g Kaliumhydroxyd in 11 Wasser und 200 ccm gewöhnlichem Alkohol 18 Stdn. am Rückflußküller gekocht, dann mit 500 ccm Äther ausgeschüttelt und die infolge des Palmitat-Gehaltes sich bildende Emulsion mit Salzsäure angesäuert, worauf sich die Schichten trennen. Die ätherische Lösung wird mit viel Wasser gewaschen, zum Trocknen und zur Entfernung der Palmitinsäure mit Kaliumcarbonat geschüttelt und durch ein gehärtetes Faltenfilter filtriert. Die nach dem Abdestillieren des Äthers krystallinisch erstarrende Substanz wird mehrfach aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 52°. Ausbeute 8 g = 30% d. Th.

0.1539 g Sbst.: 0.4603 g CO₂, 0.1808 g H₂O.

C₂₀H₃₈O (294.40). Ber. C 81.55, H 13.01. Gef. C 81.59, H 13.15.

Das Semicarbazone (aus Ligroin umkrystallisiert) schmilzt bei 80°.

0.2270 g Sbst.: 0.5978 g CO₂, 0.2392 g H₂O. — 0.1112 g Sbst.: 11.6 ccm N (17°, 745 min).

C₂₁H₄₁ON₃ (351.47). Ber. C 71.73, H 11.76, N 11.96. Gef. C 71.81, H 11.79, N 12.01.

γ-Oxo-n-nonadecylaldehyd (V).

Durch die Lösung von 2 g Pentaacyl-γ-butenyl-keton in 80 ccm Eisessig wird ein mäßiger Ozon-Strom geleitet, bis Brom in Eisessig nicht mehr entfärbt wird; die Reaktionsflüssigkeit wird mit 150 ccm Äther vermischt und durch Schütteln mit 10 g Zinkstaub Ozonide und Peroxyde reduziert. Nach Waschen mit Kalumbicarbonat-Lösung und Wasser wird der Äther bei 50° verdampft. Der schwach nach Formaldehyd riechende Rückstand erstarrt krystallinisch. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus 60—70-proz. Alkohol schmilzt der Oxo-aldehyd bei 60—65°. Er reagiert mit Fuchsin-Schwefeliger-Säure und ammonikalischer Silbernitrat-Lösung bei Zimmertemperatur und unterscheidet sich vom Oxyaldehyd (s. u.) durch seine starke Reduktion von Fehlingscher Lösung. Ausbeute 1.4 g = 70% d. Th.

0.1649 g Sbst.: 0.4627 g CO₂, 0.1824 g H₂O.

C₁₉H₃₆O₂ (296.39). Ber. C 76.96, H 12.24. Gef. C 76.55, H 12.38.

Pentaacyl-γ-butenyl-carbinol, C₁₉H₃₁.CHOH.CH₂.CH₂.CH:CH₂, wird durch Reduktion des Ketons mit Natrium in Alkohol erhalten. Schmp. 50° (aus Alkohol umkrystallisiert).

0.1534 g Sbst.: 0.4538 g CO₂, 0.1903 g H₂O.

C₂₀H₄₀O (296.42). Ber. C 81.00, H 13.60. Gef. C 80.70, H 13.88.

γ-Oxy-n-nonadecylaldehyd (VI und VII).

Durch die Lösung von 5 g Pentaacyl-γ-butenyl-carbinol in 65 ccm Eisessig wird bei ungefähr 10° ein mäßiger Ozon-Strom geleitet, bis Brom in Eisessig nicht mehr entfärbt wird. Die Flüssigkeit wird mit 100 ccm Äther verdünnt, mit 20 g Zinkstaub in einer Portion versetzt und

geschüttelt, bis die Jodkalium-Stärke-Reaktion verschwindet; das Reaktionsgemisch erwärmt sich, bleibt jedoch unter dem Siedepunkt des Äthers. Ist die Reduktion nicht in wenigen Minuten beendet, so wird sie durch Zusatz von einigen ccm Wasser und schwaches Erwärmen beschleunigt. Dann wird die Lösung filtriert, mit Wasser, mit eiskalter Kaliumcarbonatlösung, zuletzt wieder mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wird bei 50°, zuletzt unter verminderterem Druck, abdestilliert. Als Rückstand erhält man 5 g eines weißen, stark nach Formaldehyd riechenden Produkts, das sich aus seiner Lösung in Methylalkohol durch langsames Zutropfen von Wasser krystallinisch fällen lässt. Diese Fällung ist schwer abzufiltrieren und ballt sich beim Pressen harzähnlich zusammen; sie wurde auf einer Tonplatte 24 Stdn. in einem mit Methylalkohol beschickten Exsiccator⁸⁾ aufbewahrt, dann getrocknet und analysiert. (Ausbeute: 3 g Aldehyd vom Schmp. 43—45° aus 4.5 g Carbinol = 66% d. Th.)

0.1863 g Sbst.: 0.5198 g CO₂, 0.2217 g H₂O.

C₁₉H₃₈O₂ (298.40). Ber. C 76.44, H 12.83. Gef. C 76.12, H 12.78.

Zur Reinigung wird der rohe Aldehyd unter stark verminderterem Druck destilliert. Er geht bei 169—173°_{0.6 mm} als farbloses, sofort erstarrendes Öl über. Das Destillat bildet eine weiße, krystallinische, wachsähnliche Masse. Frisch schmilzt es bei 37°; der Schmp. steigt in 24 Stdn. auf 41—42°, in 14 Tagen auf 48°. Ausbeute 3.5 g = 70% d. Th.

Die Analyse eines bei 41.5° schmelzenden Destillates ergab folgende Resultate:

0.1579 g Sbst.: 0.4420 g CO₂, 0.1792 g H₂O.

Gef. C 76.37, H 12.70.

$$n_D^{46.40} = 1.4497; n_4^{46.40} = 0.86986.$$

Um die hochschmelzende Modifikation des Aldehyds zu erhalten, wird 1 g des destillierten Aldehyds ohne Erwärmung in 2 ccm reinem, über Natrium destilliertem Xylol gelöst und die Lösung eine Woche bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Es scheiden sich langsam Krystalle (flache Prismen) ab. Man erhält auf diese Weise den Aldehyd als lockeres Krystallpulver vom Schmp. 64° in einer Ausbeute von 0.6 g.

0.1136 g Sbst.: 0.3176 g CO₂, 0.1295 g H₂O.

Gef. C 76.27, H 12.75.

Verdampft man die Mutterlauge bei Zimmertemperatur unter verminderterem Druck zur Trockne, so erhält man ein undeutlich krystallinisches Produkt, das niedrig und unscharf bei 30—40° und 40—49° schmilzt.

0.4 g ungereinigter Aldehyd werden in 1 ccm Xylol gelöst. Nach 5-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur ist die Lösung noch klar; impft man mit Substanz vom Schmp. 62°, so beginnt sofort Abscheidung von Krystallen; nach weiteren 24 Stdn. abgesaugt und getrocknet, zeigen diese ebenfalls den Schmp. 62°. Ausbeute 0.25 g = 63% d. Th. (auf 0.4 g Carbinol berechnet).

Eine Probe des analysierten Produkts vom Schmp. 64° wird im Wasserbad von 65° geschmolzen; sie erstarrt beim Abkühlen zu einer wachsartigen Masse vom Schmp. 38°. Ebenso verhalten sich die andern hochschmelzenden Produkte; die geschmolzenen Destillate zeigen nach dem Erstarren den Schmp. 37°. Beim Aufbewahren der so behandelten Substanz

⁸⁾ Skraup, M. 9, 794.

steigt ihr Schmelzpunkt allmählich wieder, und zwar im Verlauf von 2 Wochen auf 53°.

Destillierter Aldehyd löst sich bei Zimmertemperatur leicht in der doppelten Menge Xylol, die bei 64° schmelzende Substanz erst in der 40-fachen Menge. Löst man letztere unter Erwärmung auf dem Wasserbade in der doppelten Menge Xylol, so tritt beim Abkühlen auf Zimmertemperatur keine Abscheidung mehr ein. Erst nach dem Impfen mit Substanz vom Schmp. 62° scheiden sich allmählich Krystalle ab. Nach 24 Std. abgesaugt und getrocknet, zeigen diese den Schmp. 62°. Aus der Mutterlauge wird durch Eindampfen zur Trockne bei Zimmertemperatur unter vermindertem Druck auch hier wieder in erheblicher Menge eine undeutlich krystallinische Fraktion erhalten; diese schmilzt bei 35—36°. 0.4 g reiner Aldehyd vom Schmp. 64° gaben auf diese Weise 0.2 g der bei 62° und 0.13 g der bei 35—36° schmelzenden Substanz.

Der Aldehyd reduziert ammoniakalische Silberlösung und färbt Fuchsin-Schweflige-Säure bei Zimmertemperatur. Bei letzterer Reaktion wurden folgende Verschiedenheiten beobachtet: Allgemein färben die niedriger schmelzenden Produkte eine verd. Lösung von Fuchsin-Schwefliger-Säure schneller und stärker als die hochschmelzenden. Die geringste Reaktion gab das analysierte Produkt vom Schmp. 64°, das vor dem Absaugen der Krystalle eine Woche bei Zimmertemperatur gestanden hatte. Die in der Lösung des Reagens suspendierten Teilchen dieser Substanz erschienen nach 12 Std. noch fast weiß, während die der Vergleichsproben, welche mit einmal geschmolzener Substanz derselben Portion sowie mit destilliertem Aldehyd und den Produkten aus den Mutterlaugen angestellt wurden, intensiv gefärbt waren. Die, wie oben beschrieben, durch Lösen dieses schwach reagierenden Körpers in Xylol unter Erwärmung und Absaugen der aus dieser Lösung abgeschiedenen Krystalle nach nur eintägigem Stehen gewonnenen Fraktionen vom Schmp. 62° bzw. 35—36° (aus der Mutterlauge) gaben beide schon viel stärkere Färbungen als die ursprüngliche Substanz. Fehlingsche Lösung reduziert der Oxy-aldehyd auch beim Kochen nicht (Unterschied vom Oxo-aldehyd).

Die Molekulargewichts-Bestimmung der hochschmelzenden Substanz ergab folgende Werte:

- I. In Eisessig: Lösungsmittel 29.61 g; Sbst. 0.1461 g, 0.2899 g; Depr. 0.100°, 0.209°.
Mol.-Gew. Gef. 192, 183.
- II. In Äthylenbromid: Lösungsmittel 61.32 g; Sbst. 0.1415 g, 0.2937 g, 0.4450 g;
Depr. 0.087°, 0.172°, 0.262°.
Mol.-Gew. Ber. 298. Gef. 320, 329, 327.

Heneikosan-diol-3,6.

Zu einer mit Kältemischung gekühlten ätherischen Lösung von Bromäthylmagnesium (3 Mol.) werden unter Luftfeuchtigkeits-Abschluß 2 g (1 Mol.) γ-Oxy-nona-decylaldehyd langsam und unter dauerndem Rühren zugegeben. Nach Zugabe wird noch 15 Min. weiter gerührt, dann mit Eis und Salzsäure zersetzt, mit viel Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und auf 110 ccm eingeeengt. Beim Abkühlen auf 0° krystallisieren 0.9 g des Alkohols in analysen-reiner Form aus, Schmp. 95°.

0.1479 g Sbst.: 0.4151 g CO₂, 0.1833 g H₂O.

C₂₁H₄₄O₂ (328.4). Ber. C 76.74, H 13.51. Gef. C 76.57, H 13.87.

Durch Kochen mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid (1½ Std.) läßt sich leicht das Diacetyl-derivat darstellen. Zur Analyse wurde es aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 48°.

0.1538 g Sbst.: 0.4095 g CO₂, 0.1647 g H₂O.

C₂₃H₄₈O₄ (412.4). Ber. C 72.75, H 11.73. Gef. C 72.63, H 11.98.