

bei 179—180° schmilzt und wie die Analyse<sup>15)</sup> zeigt, aus Ausgangsbasis und Benzylbromid zustande kommt, und ferner führt sie zu einem alkohol-löslichen, brom-haltigen Öl, in dem das im Vakuum unterhalb von 100° siedende Benzylbromid und das etwas über 200° siedende Cyanid  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CN}$  enthalten sind. Das letztere scheint sich beim Destillieren (es geht als dickes Öl über) etwas zu versetzen; das erstere wurde an Trimethylamin gebunden und durch den Schmp. 209° und Analyse identifiziert.

0.1372 g Sbst.: 0.1112 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NBr}$ . Ber. Br 34.73. Gef. Br 34.49.

Es wird also aus dem  $\alpha$ -Naphthomethyl-methyl-benzyl-amin lediglich der Benzyl-Rest herausgespalten, und dasselbe ist nach den vorhin beschriebenen Versuchen auch für  $\beta$ -Naphthomethyl-methyl-benzyl-amin vollkommen sicher zu erwarten.

### 366. Julius v. Braun und Gerd Kochendörfer:

#### Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickel-salzen, VII.: Aldehyde.

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

(Eingegangen am 18. August 1923.)

Die Aldehyde unterliegen, wie in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten gezeigt worden ist, sehr leicht einer Reduktion durch Wasserstoff bei Gegenwart von fein verteilten Metallen und zwar einerlei, ob man in Dampfform bei Gegenwart von Nickel<sup>1)</sup> oder in Lösung bei Gegenwart von Palladium<sup>2)</sup> resp. von Platin<sup>3)</sup> oder ohne Lösungsmittel mit Nickel unter Druck<sup>4)</sup> arbeitet. Je nach der mehr oder weniger energisch durchgeführten Hydrierung werden sie zu primären Alkoholen oder zu Kohlenwasserstoffen reduziert, und ganz entsprechend den Aldehyden verhalten sich auch die Ketone.

Eine Veranlassung auf dieses schon vielfach bearbeitete Thema einzugehen, bot sich für uns durch die Tatsache, daß bei der katalytischen Aldehyd-Reduktion zuweilen<sup>5)</sup> als Nebenprodukte Stoffe beobachtet worden sind, die ihrem Siedepunkte nach ein viel höheres Mol.-Gew. besitzen müssen, deren Konstitution in keinem Fall noch aufgeklärt worden ist und denen man in der Keton-Reihe<sup>6)</sup> nicht begegnet. Die Möglichkeit, in unserer Druckapparatur mit recht erheblichen Mengen zu arbeiten, eröffnete uns die Aussicht, diese Aldehydreduktions-Nebenprodukte in ganz reiner Form zu fassen, ihre Natur aufzuklären und den Weg, auf dem sie aus Aldehyden entstehen, zu ermitteln.

15) 0.1188 g Sbst.: 0.3140 g  $\text{CO}_2$ , 0.0690 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2034 g Sbst.: 0.0890 g AgBr.  
 $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{NBr}$ . Ber. C 72.21, H 6.06, Br 18.49. Gef. C 72.10, H 6.49, Br 18.62.

1) Sabatier und Senderens, C. r. 137, 301 [1904].

2) Skita, B. 42, 1634 [1909].

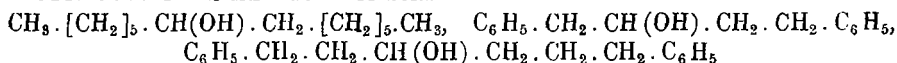
3) Vavon, C. r. 154, 359 [1912; A. ch. [3] 1, 144 [1914].

4) Ipatiew, B. 45, 3218 [1912].

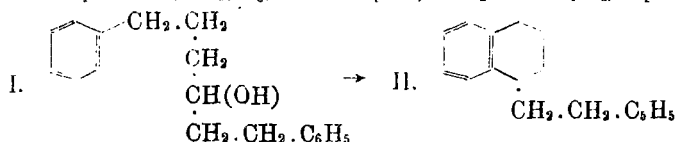
5) z. B. von Skita, Ipatiew und auch Enclaar, B. 41, 2083 [1908] beim Citral, von Vavon beim Anisaldehyd.

6) Wenigstens bei gesättigten Ketonen; bei ungesättigten treten zuweilen durch Doppelbindungen bedingte Komplikationen auf, Borsche, B. 45, 45 [1912]; dasselbe scheint beim Furfurol, Wienhaus, B. 53, 1656 [1920], der Fall zu sein.

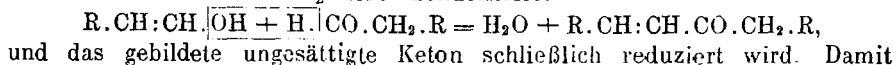
Bei unseren Versuchen kamen wir nun zu folgendem höchst einfachen und merkwürdigen Ergebnis. Während die Ketone bei der Druck-Hydrierung (wie man besonders genau durch die technisch in großem Maße durchführbare Hydrierung des Acetons und Cyclohexanons orientiert ist, und wie wir weiterhin noch beim Acetophenon und Benzal-aceton genau feststellten) neben den zugehörigen sekundären Alkoholen kaum andere Reduktionsprodukte liefern, während aromatische Aldehyde (wir untersuchten den Benzaldehyd und o-Amino-benzaldehyd) sich völlig glatt in die zugehörigen primären Alkohole umwandeln, liegt die Sache anders, wenn der Aldehyd-Komplex in einer aliphatischen Kette fixiert ist. Oenanthal,  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CHO}$ , Phenyl-acetaldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ , und Zimtaldehyd resp. Hydro-zimtaldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ , liefern neben den zugehörigen primären Alkoholen ( $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ) in einer Ausbeute, die bei den drei Aldehyden 30%, 40% und 60% erreicht, viel höher siedende Verbindungen, deren Rein-Isolierung sich bedeutend einfacher erwies, als wir erwartet hatten, und welche die Brutto-Zusammensetzung der den Alkoholen entsprechenden Äther ( $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}$ ) besitzen. Sie sind aber keine Äther; sie enthalten den Sauerstoff in Form des sekundären Hydroxyls und kommen durch Verdopplung der Aldehyd-Kohlenstoffkette im Sinne der Formeln



zustande. Daß dem so ist, konnten wir scharf für das Zimtaldehyd-Reduktionsprodukt (I) beweisen. Es geht bei der Wasserentziehung in *ac.*-[ $\beta$ -Phenyl-äthyl]-1-tetralin (II) über, das sich beim Destillieren über Bleioxyd in Naphthalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , und Styrol,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , spaltet:



Es ist nicht leicht für die überraschende Bildung dieser sekundären Alkohole eine plausible Deutung zu finden. Wir hielten es zuerst für denkbar, daß der Weg über die  $\alpha$ -Glykole, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH}_3$ , die häufig bei der Reduktion von Aldehyden zu entstehen pflegen, führt. Das ist aber augenscheinlich nicht der Fall; denn als wir das aus Crotonaldehyd leicht in größerer Menge zugängliche Glykol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  der Hydrierung unterwarfen, konnten wir lediglich die zwei Doppelbindungen absättigen unter Bildung der zwei stereoisomeren Oktandiole  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH}_3$ , und waren nicht imstande, das eine von den zwei Hydroxylen zu eliminieren. Dann bleibt aber nur die Annahme übrig, daß unter den extremen Druckverhältnissen (ca. 25 Atm.) ein Teil des Aldehyds  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$  in die Enolform  $\text{R} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH}$  übergeht, sich mit einem zweiten, nicht isomerisierten Mol.  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$  kondensiert:



<sup>7)</sup> vergl. Semmler, B. 42, 585 [1909].

stimmt es ausgezeichnet, daß sowohl Ketone als auch aromatische Aldehyde dem Reduktionsprozeß nicht unterliegen, und es wäre ferner zu erwarten, daß er auch bei Aldehyden vom Typus  $(R)_3C \cdot CHO$  nicht in die Erscheinung tritt.

Wir hoffen, die recht mühsame Darstellung einiger Aldehyde von dieser Formel bald so weit zu fördern, um eine experimentelle Entscheidung treffen zu können, und beabsichtigen im übrigen die Verdoppelung der Kohlenstoff-Kette eines Aldehyds noch an weiteren Beispielen zu studieren; denn sie gibt, wenn man etwa von der Palmilin-, Stearin- usw. -Reihe ausgehen wird, die Möglichkeit, in recht einfacher Weise zu Oxy- und weiteren Derivaten so hochmolekularer Paraffine zu gelangen, wie sie auf anderen Wegen kaum oder nur äußerst schwer zugänglich sind.

### Beschreibung der Versuche.

Die Reduktionen wurden alle so ausgeführt, daß wir das Nickelsalz im Rühr-Autoklaven mit Wasserstoff behandelten, das Lösungsmittel (in der Regel Tetralin) abdestillierten, den Aldehyd oder das Keton in reiner Form oder in einem passenden Lösungsmittel hineinsaugten und Wasserstoff bei derjenigen Temperatur hineinpreßten, bei der die Geschwindigkeit mindestens 1 Atm. in 5 Min. betrug.

Benzal-aceton,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$ .

Das Keton (Schmp.  $42^\circ$ ) wurde ohne Lösungsmittel hydriert und zwar bei  $145^\circ$ , wobei etwas mehr als 4 At. H aufgenommen wurden. Zeitdauer  $1\frac{1}{2}$  Stdn. für 50 g. Das mit Äther aufgenommene Reaktionsprodukt ging bis auf einen sehr geringen Vor- und Nachlauf unter 19 mm im wesentlichen bei  $125$ — $135^\circ$  über (Ausbeute 48 g), bei nochmaligem Destillieren unter 12 mm hauptsächlich bei  $117$ — $121^\circ$ .

0.1760 g Sbst.: 0.5136 g  $CO_2$ , 0.1490 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{14}O$ . Ber. C 79.95, H 9.40. Gef. C 79.61, H 9.49.

Zur Identifizierung mit dem  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-butan,  $C_6H_5 \cdot (CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ , wurde der Alkohol in das Phenyl-urethan übergeführt, das den richtigen Schmp.  $113^\circ$  zeigte.

Acetophenon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ .

Das gleichfalls ohne Lösungsmittel verwandte Acetophenon nimmt erst um  $160^\circ$  Wasserstoff auf, die Aufnahme geht aber nicht vollständig zu Ende, sondern beträgt, vermutlich infolge Vergiftung des Katalysators, nur etwa die Hälfte der theoretischen. Das unter 10 mm im wesentlichen bei  $90$ — $95^\circ$  siedende Reaktionsprodukt (97% des Ausgangsmaterials) erweist sich als Gemisch von Acetophenon und Phenyl-methyl-carbinol,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ .

Benzaldehyd,  $C_6H_5 \cdot CHO$ .

Reduktionstemperatur  $140$ — $150^\circ$ . Zeitdauer der theoretischen Aufnahme von Wasserstoff 1 Stde. für 100 g. Das Reaktionsprodukt (Sdp.  $197$ — $201^\circ$ ) erwies sich als reiner Benzylalkohol.

Er wurde durch die unter 18 mm bei  $200$ — $205^\circ$  siedende Benzoylverbindung charakterisiert.

0.1934 g Sbst.: 0.5556 g  $CO_2$ , 0.0970 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{12}O_2$ . Ber. C 77.97, H 6.05. Gef. C 78.31, H 5.65.

*o*-Amino-benzaldehyd,  $C_6H_4(NH_2) \cdot CHO$ .

Die Hydrierung, die in 25-proz. Dekalin-Lösung ausgeführt wurde, geht schon bei  $115$ — $120^\circ$  vonstatten und verläuft ebenso schnell wie beim Benzaldehyd. Durch Ausziehen der Reaktionsmasse mit heißem Dekalin, Abkühlen und Absaugen gewinnt man fast 80% des *o*-Amino-

benzylalkohols; aus dem Filtrat kann man noch eine weitere kleine Menge erhalten. Nach einmaligem Überdestillieren im Vakuum (Sdp.<sub>14</sub> 155–160°) erhält man ein analysenreines, scharf bei 82° schmelzendes Produkt, so daß das Verfahren für die Gewinnung des Amino-benzylalkohols bei weitem bequemer als die bisher angewandte Reduktion des *o*-Nitro-benzylalkohols mit Zink und Salzsäure<sup>8)</sup> ist.

Zimtaldehyd,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHO$ .

Die Reduktion verläuft bei etwa 125° mit einer solchen Geschwindigkeit, daß für 100 g ca. 1½ Stdn. nötig sind. Das Reaktionsprodukt siedet bis auf etwa 1/20, das in verharzter Form zurückbleibt, unter 9 mm von 80–260° und läßt sich durch mehrmalige Destillation in einen niedriger und einen höher siedenden Teil trennen. Der niedriger (um 120°) siedende Anteil erweist sich als Phenyl-propylalkohol.

Er wurde durch die unter 12 mm bei 203–206° siedende Benzoylverbindung charakterisiert.

0.1738 g Sbst.: 0.5088 g CO<sub>2</sub>, 0.1087 g H<sub>2</sub>O.

$C_{10}H_{16}O_2$ . Ber. C 79.96, H 6.7. Gef. C 79.86, H 7.0.

Der höher (220–230°, Hauptmenge 224–227°) siedende Teil, dessen Menge fast 60% ausmacht, ist genau so wie der Phenyl-propylalkohol farblos, flüssig, jedoch fast geruchlos.

0.1003 g Sbst.: 0.3126 g CO<sub>2</sub>, 0.0799 g H<sub>2</sub>O. — 0.7450 g, gelöst in 29.14 g Eisessig:  $d_4^{20} = 0.880$ .

$C_{15}H_{22}O$ . Ber. C 84.98, H 8.72, M 254. Gef. C 85.03, H 8.91, M 262.

Beim Kochen mit verd. Säuren wird die Verbindung nicht angegriffen. Behandelt man sie mit Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von etwas Natriumacetat, so erhält man die unter 18 mm bei 225–230° siedende Acetylverbindung als farbloses Öl.

0.1370 g Sbst.: 0.4060 g CO<sub>2</sub>, 0.0978 g H<sub>2</sub>O.

$C_{20}H_{24}O_2$ . Ber. C 81.03, H 8.16. Gef. C 80.85, H 7.99.

Mit Chlorphosphor erfolgt energische Einwirkung unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Das in der üblichen Weise isolierte Chlorid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(Cl) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , ist flüssig und siedet unter 10 mm bei 215–217°.

0.1281 g Sbst.: 0.3728 g CO<sub>2</sub>, 0.0868 g H<sub>2</sub>O. — 0.3010 g Sbst.: 0.1546 g AgCl.

$C_{18}H_{21}Cl$ . Ber. C 79.23, H 7.76, Cl 13.00. Gef. C 79.41, H 7.58, Cl 12.71.

Bei der Behandlung des Alkohols mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessig-Lösung resultiert in fast quantitativer Ausbeute ein schwach gelbliches Öl, von dem der größte Teil unter 12 mm bei 214–218° siedet und das um 2 H-Atome ärmer ist.

0.1138 g Sbst.: 0.3571 g CO<sub>2</sub>, 0.0813 g H<sub>2</sub>O.

$C_{18}H_{20}O$ . Ber. C 85.66, H 8.01. Gef. C 85.61, H 7.99.

Es zeigt keine der Aldehyd-Reaktionen, liefert aber leider auch keine kristallisierten Kondensationsprodukte mit Hydroxylamin und Semicarbazid.

Erwärmt man den Alkohol mit der doppelten Gewichtsmenge frisch geschmolzenen und gepulverten Chlorzinks etwa 10 Min. im Vakuum auf nahezu 200° und destilliert dann über, so geht bei 200–230°, bei nochmaligem Destillieren unter 14 mm im wesentlichen bei 204–208°, mit 75% Ausbeute ein Kohlenwasserstoff  $C_{18}H_{20}$  über, der farblos ist, geringe Fluorescenz zeigt und sich als gesättigt erweist.

0.1258 g Sbst.: 0.4198 g CO<sub>2</sub>, 0.0948 g H<sub>2</sub>O.

$C_{18}H_{20}$ . Ber. C 91.47, H 8.53. Gef. C 91.05, H 8.44.

$d_4^{18} = 1.028$ ;  $n_D^{18} = 1.5770$ . — Mol.-Refr.  $C_{18}H_{20}$  6. Ber. 76.28. Gef. 76.17.

<sup>8)</sup> Gabriel und Posner, B. 27, 3512 [1894].

Er kommt infolgedessen durch einen neuen Ringschluß zustande und kann offenbar, wenn man von der von vornherein sehr wahrscheinlichen Formel des  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ , $\zeta$ -diphenyl-hexans,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , ausgeht, entweder das *ac.*-[ $\beta$ -Phenyl-äthyl]-tetralin (II) oder das [ $\gamma$ -Phenyl-propyl]-1-hydrinden darstellen, wobei das erstere, bei der bekannten großen Ringbildungstendenz der hydrierten Naphthaline<sup>9)</sup>, von vornherein wahrscheinlicher war. Damit stimmt in der Tat das Verhalten des Kohlenwasserstoffs bei der Dehydrierung. Wenn man ihn im  $CO_2$ -Strom bei 620—650° über Bleioxyd leitet, so erhält man ein Destillat, das beim Fraktionieren im Vakuum (einen dunklen, höher siedenden Rückstand hinterlassend) zum Teil unter 100°, zum Teil bei 110—115° übergeht. Die zweite Fraktion wird leicht fest und war leicht als Naphthalin zu diagnostizieren. Die niedriger siedende verflüchtigte sich bei gewöhnlichem Druck zwischen 120° und 145° und erwies sich als durch etwas Äthyl-benzol verunreinigtes Styrol.

0.1206 g Sbst.: 0.4030 g  $CO_2$ , 0.0918 g  $H_2O$ .

$C_8H_8$ . Ber. C 92.25, H 7.75. Gef. C 91.16, H 9.50.

$C_8H_{10}$ . Ber. C 90.50, H 9.50.

In Schwefelkohlenstoff-Lösung verschluckte die Verbindung begierig Brom und lieferte mit Leichtigkeit das gut krystallisierte, bei 73—74° schmelzende Styrol-dibromid.

0.0742 g Sbst.: 0.1052 g AgBr. —  $C_8H_8Br_2$ . Ber Br 60.56. Gef. Br 60.33.

Ganz ähnlich wie der Zimtaldehyd verhält sich, wie wir aus einem kleinen Reduktionsversuch feststellen konnten, der Hydrozimtaldehyd. Es wird kerner das Ergebnis qualitativ gar nicht, quantitativ in nur unerheblichem Maße<sup>10)</sup> verändert, wenn man in Alkoholen (wie Amylalkohol oder Cyclohexanol) hydriert; die relative Menge des Phenyl-propylalkohols nimmt dann ein wenig zu. Auch *N*-Dimethyl-anilin als Lösungsmittel liefert den Phenyl-propylalkohol und das Oxy- $\alpha$ -diphenyl-hexan, aber ein erheblicher Teil unterliegt der Verharzung.

#### Phenyl-acetaldehyd, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$ .

Frisch destillierter Phenyl-acetaldehyd wird bei ca. 125° mit fast derselben Geschwindigkeit wie Zimtaldehyd hydriert und liefert ein unter 15 mm von etwa 100° bis 230° siedendes Produkt, das durch mehrfache Destillation gut in einen etwas oberhalb 100° und einen um 200° siedenden Teil getrennt werden kann. Der niedriger siedende Teil (Sdp. 118—125° unter 16 mm, Ausbeute etwa 45% des Ausgangsmaterials) erweist sich als reiner Phenyl-äthylalkohol.

Er wurde zur Charakteristik mit Bromwasserstoffsäure in das  $\beta$ -Phenyl-äthylbromid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$ , verwandelt und dieses mit Trimethylamin zu dem bei 220° schmelzenden quarlären Bromid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 (Br)$ <sup>11)</sup>, vereinigt.

0.2102 g Sbst.: 0.1623 g AgBr. —  $C_{11}H_{13}NBr$ . Ber. Br 32.60. Gef. Br 32.86.

Der höher siedende Teil (Hauptmenge 204—208° unter 10 mm, Ausbeute nicht ganz 40% des Ausgangsmaterials) erstarrt ziemlich leicht zu einer farblosen Krystallmasse und schmilzt bei 41°.

0.1656 g Sbst.: 0.5178 g  $CO_2$ , 0.1210 g  $H_2O$ . — 0.3433 g Sbst. in 18.85 g Eisessig:  $d_t = 0.315^0$ .

$C_{16}H_{18}O$ . Ber. C 84.91, H 8.82, M 226. Gef. C 85.30, H 8.18, M 231.

<sup>9)</sup> vergl. z. B. die neuere Beobachtung über die Bildung des  $\Delta^1$ -Dialins aus *o*- $\gamma$ -Oxy-propyl-benzylalkohol,  $C_6H_4(CH_2OH) \cdot [CH_2]_3 \cdot OH$ , B. 56, 2141 [1923].

<sup>10)</sup> Im Gegensatz zur Reduktion der Nitrile, B. 56, 1988 [1923].

<sup>11)</sup> J. v. Braun, B. 43, 3212 [1910].

Die Verbindung ist im Gegensatz zum Phenyl-äthylalkohol fast geruchlos und wird beim Erwärmen mit verd. Alkali und verd. Säuren nicht angegriffen.

Beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von Natriumacetat resultiert eine flüssige Acetylverbindung, die unter 17 mm um 200° destilliert.

0.1310 g Sbst.: 0.3857 g CO<sub>2</sub>, 0.0870 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.55, H 7.55. Gef. C 80.32, H 7.45.

Sie ist ziemlich zähe, krystallisiert jedoch nicht und liefert beim Verseifen mit alkohol. Kali wieder den krystallisierten Ausgangsalkohol zurück.

Mit PCl<sub>5</sub> liefert der Alkohol, dem man nach Analogie mit dem Produkt aus Zimtaldehyd wohl unbedenklich die Formel C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> erteilen kann, unter energischer Umsetzung ein Chlorid, das flüssig ist und unter 15 mm bei 192—193° siedet.

0.1183 g Sbst.: 0.3376 g CO<sub>2</sub>, 0.0716 g H<sub>2</sub>O. — 0.3936 g Sbst.: 0.2326 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>Cl. Ber. C 78.50, H 7.00, Cl 14.48. Gef. C 78.24, H 6.77, Cl 14.62.

Von Chromsäure in Eisessig wird er leicht angegriffen und liefert ein Keton, das aber nicht völlig analysenrein erhalten werden konnte.

Sowohl die Behandlung mit Chlorzink unter den im vorigen Abschnitt angeführten Bedingungen als auch 6-stdg. Erwärmen mit der doppelten Gewichtsmenge 2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Rohr auf 260—280° führen zu einer Abspaltung von Wasser, die aber nicht unter Ringbildung, sondern im wesentlichen unter Bildung einer Doppelbindung erfolgt. Der neue Kohlenwasserstoff, kann (besonders gut beim Arbeiten mit Schwefelsäure) leicht mit 70% Ausbeute gefaßt werden, siedet unter 9 mm bei 172—173° und verschluckt begierig Brom, ohne jedoch ein krystallisiertes Dibromid zu liefern und die theoretische Menge Brom aufzunehmen.

0.1416 g Sbst.: 0.4786 g CO<sub>2</sub>, 0.0971 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 92.25, H 7.75. Gef. C 92.24, H 7.67.

$n_D^{18} = 1.044$ ;  $n_D^{18} = 1.5944$ . Mol.-Refr. C<sub>16</sub>H<sub>16</sub> 7. Ber. 68.42. Gef. 67.87.

Es kann sein, daß bei der Wasserentziehung neben vorwiegend gebildetem α,δ-Diphenyl-α- oder -β-buten (Distyrol, in der Δ<sup>1</sup>- oder Δ<sup>2</sup>-Form, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH:CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH:CH.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) noch in kleinem Betrage Benzyl-1-hydrinden, (Mol.-Refr. C<sub>16</sub>H<sub>16</sub> 6. Ber. 66.69) entsteht.

Önanthol, CH<sub>3</sub>.[CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>.CHO.

Die beim Zimtaldehyd und Phenyl-acetaldehyd verzeichnete Geschwindigkeit der Hydrierung wird beim Önanthol erst bei etwa 140—150° erreicht. Das Reduktionsprodukt siedet unter 11 mm von 60° bis etwa 160° und liefert beim Fraktionieren eine unter gewöhnlichem Druck bei 174—177° und eine im Vakuum (9 mm) im wesentlichen bei 153—155° siedende Fraktion.

Die erstere (Ausbeute 55% des Ausgangsmaterials) ist, wie zu erwarten, reiner Heptylalkohol, CH<sub>3</sub>.[CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>.OH.

0.1200 g Sbst.: 0.3198 g CO<sub>2</sub>, 0.1474 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 72.35, H 13.87. Gef. C 72.70, H 13.74.

Die zweite (Ausbeute etwas über 30% des Önanthols) stellt ein fast geruchloses, ziemlich leicht bewegliches Öl von der zu erwartenden Zusammensetzung dar.

0.0987 g Sbst.: 0.2848 g CO<sub>2</sub>, 0.1248 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>O. Ber. C 78.42, H 14.11. Gef. C 78.72, H 14.15.

Sie liefert, wie die höhersiedenden Produkte aus Zimtaldehyd und Phenyl-acetaldehyd eine Acetylverbindung, die unter 14 mm bei 152—155° siedet.

0.1127 g Subst.: 0.3910 g CO<sub>2</sub>, 0.1560 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.93, H 12.58. Gef. C 74.75, H 12.72.

Mit Chlorphosphor liefert sie ein Chlorid (Sdp.<sub>15</sub> 150–155°).

0.1254 g Subst.: 0.3303 g CO<sub>2</sub>, 0.1121 g H<sub>2</sub>O. — 0.1672 g Subst.: 0.1048 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>Cl. Ber. C 72.21, H 12.56, Cl 15.23. Gef. C 72.25, H 12.58, Cl 15.50

Mit Chromsäure wird sie zu einem wasserstoffärmeren Stoff oxydiert, den wir wegen der Nichtkrystallisierbarkeit seiner Derivate noch nicht haben rein fassen können, in dem aber, da dem Alkohol C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>O zweifellos die Formel CH<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>·CH<sub>3</sub> zukommt, das unsymmetrische *n*-Hexyl-*n*-heptyl-keton, CH<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>·CO·[CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>·CH<sub>3</sub>, vorliegen dürfte.

Dipropenylglykol, CH<sub>3</sub>·CH:CH·CH(OH)·CH(OH)·CH:CH·CH<sub>3</sub>.

Das aus Crotonaldehyd leicht zu gewinnende doppelt ungesättigte Glykol<sup>12)</sup> nimmt bei 120–130° leicht Wasserstoff auf, diese Aufnahme bleibt aber, selbst beim Hinaufgehen mit der Temperatur auf 200° auf bloß 4 At. beschränkt. Das Reaktionsprodukt siedet fast vollständig unter 29 mm bei 120–130°, unter 10 mm bei 126–130° und stellt eine gelbliche, halb feste, halb flüssige Masse von der Brutto-Zusammensetzung C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> dar.

0.1310 g Subst.: 0.3143 g CO<sub>2</sub>, 0.1444 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 65.70, H 12.41. Gef. C 65.54, H 12.62.

Es kann durch Äther in die flüssige und feste, bei 123° schmelzende Form des 4.5-Octandiols, CH<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·CH(OH)·CH(OH)·[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>, zerlegt werden, die von Bouveault und Locquin<sup>13)</sup> aus dem Butyrolin, CH<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·CH(OH)·CO·[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>, erhalten worden sind.

Wir möchten unsere Arbeit nicht abschließen, ohne auch an dieser Stelle den Leitern der Chem. Fabrik J. Schmitz u. Co. in Düsseldorf für die Überlassung wertvollen Materials unseren herzlichsten Dank zu sagen.

### 367. Julius v. Braun:

#### *α*-Oxyde aus Aldehyden und Carbonsäuren (II. Mitteilung).

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

(Eingegangen am 14. August 1923.)

Önanthol, CH<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>·CHO, läßt sich, wie kürzlich<sup>1)</sup> gezeigt wurde, über die Önanthsäure, den *α*-Brom-önanthsäureester und das Cholin CH<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>·CH·(CH<sub>2</sub>·OH)·N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·OH recht glatt in *n*-Amyl-äthylen-oxyd CH<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>·CH·CH<sub>2</sub>·O überführen, und es wurde bei dieser Gelegenheit

die Vermutung ausgesprochen, daß die dabei angewandten Umsetzungen wohl auch in zahlreichen anderen Fällen Derivate des Äthylen-oxyds liefern würden. Um die Gebiete, in denen ein Cholin R·CH(CH<sub>2</sub>·OH)·N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·OH unter Wasser- und Trimethylamin-Austritt ein von anderen Zerfallsprodukten freies Oxyd R·CH·CH<sub>2</sub>·O zu liefern imstande ist, kennen zu lernen, habe

ich die Önanthol-Versuche nach vier Richtungen ausgedehnt: Es wurde erstens ein sehr hochmolekulares Glied der Fettreihe, das von der Palmitinsäure aus zugängliche Cholin C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>·CH(CH<sub>2</sub>·OH)·N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·OH,

<sup>12)</sup> Charon, A. ch. [7] 17, 266 [1899].

<sup>13)</sup> C. r. 140, 1699 [1905].

<sup>1)</sup> B. 56, 1845 [1923].