

0.1427 g Sbst.: 0.3910 g CO₂, 0.1560 g H₂O.

C₁₆H₃₂O₂. Ber. C 74.93, H 12.58. Gef. C 74.75, H 12.72.

Mit Chlorphosphor liefert sie ein Chlorid (Sdp.₁₅ 150—155°).

0.1254 g Sbst.: 0.3303 g CO₂, 0.1421 g H₂O. — 0.1672 g Sbst.: 0.1048 g AgCl.

C₁₁H₂₉Cl. 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 C₁₄H₃₀O zweifellos die Formel CH₃.[CH₂]₅.CH(OH).CH₂.[CH₂]₅.CH₃ zukommt, das unsymmetrische *n*-Hexyl-*n*-heptyl-keton, CH₃.[CH₂]₅.CO.[CH₂]₆.CH₃, vorliegen dürfte.

Dipropenylglykol, CH₃.CH:CH.CH(OH).CH(OH).CH:CH.CH₃.

Das aus Crotonaldehyd leicht zu gewinnende doppelt ungesättigte Glykol¹²⁾ 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 C₈H₁₈O₂ dar.

0.1310 g Sbst.: 0.3143 g CO₂, 0.1444 g H₂O.

C₈H₁₈O₂. 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, CH₃.[CH₂]₂.CH(OH).CH(OH).[CH₂]₂.CH₃ zerlegt werden, die von Bouveault und Locquin¹³⁾ aus dem Butyroin, CH₃.[CH₂]₂.CH(OH).CO.[CH₂]₂.CH₃, 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, CH₃.[CH₂]₅.CHO, läßt sich, wie kürzlich¹⁾ gezeigt wurde, über die Önanthsäure, den α-Brom-önanthsäureester und das Cholin CH₃.[CH₂]₄.CH.(CH₂.OH).N(CH₃)₃.OH recht glatt in *n*-Amyl-äthylen-oxyd CH₃.[CH₂]₄.CH.CH₂.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(CH₂.OH).N(CH₃)₃.OH unter Wasser- und Trimethylamin-Austritt ein von anderen Zerfallsprodukten freies Oxyd R.CH.CH₂.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 C₁₄H₂₉.CH(CH₂.OH).N(CH₃)₃.OH,

¹²⁾ Charon, A. ch. [7] 17, 266 [1899].

¹³⁾ C. r. 140, 1699 [1905].

¹⁴⁾ B. 56, 1845 [1923].

zweitens ein Glied der fett-aromatischen Reihe, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$, drittens das den Cyclohexan-Ring enthaltende Produkt $C_6H_{11}\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$, und endlich als komplizierteres Beispiel das Cholin $C_6H_5O\cdot [CH_2]_2\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ mit dem endständigen Ätherkomplex in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Nur bei der letztgenannten Verbindung gelang es nicht, das Oxyd, das sich scheinbar unter den angewandten Reaktionsbedingungen leicht weiter verändert, ganz rein zu fassen. In den drei übrigen Fällen bot die Isolierung der reinen Oxyde keine besonderen Schwierigkeiten, so daß die Reaktion offenbar sehr verallgemeinerungsfähig ist. Das ist wichtig einmal deshalb, weil sie bei der Isomerisierbarkeit der Oxyde zu Aldehyden in manchen Fällen dort Aldehyde zugänglich machen wird, wo man sie weder aus Säuren noch aus Alkoholen in erträglicher Ausbeute zu fassen imstande ist, und zweitens weil sie bei dem ausgesprochen starken Geruch der Oxyde ein für das Studium des Zusammenhangs zwischen Geruch und Konstitution dankbares Material liefern dürfte; das ist, um nur auf ein Beispiel hinzuweisen, der Fall in der fett-aromatischen Reihe, wo ich seinerzeit die sehr charakteristischen Geruchssozillations-Erscheinungen in der Reihe der homologen Alkohole und Aldehyde $C_6H_5\cdot [CH_2]_n\cdot OH$ und $C_6H_5\cdot [CH_2]_m\cdot CHO$ aufgefunden habe²⁾, und wo es in hohem Maße wünschenswert ist, der Erscheinung auch noch bei weiteren Körperklassen nachzugehen.

I. Tetradecyl-äthyleneoxyd, $C_{14}H_{29}\cdot CH\cdot CH_2\cdot O^3)$.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Cholins $C_{14}H_{29}\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$, das auf sein Verhalten beim thermischen Zerfall zu prüfen war, diente der α -Brom-palmitinsäure-ester, $C_{14}H_{29}\cdot CH\cdot (Br)\cdot CO_2C_2H_5$, den schon vor längerer Zeit Hell und Jordanoff⁴⁾ durch Veresterung der reinen α -Brom-palmitinsäure gewonnen haben. Die Ansicht der beiden Forscher, dieser etwas umständlichere Weg sei der Einwirkung von Alkohol auf das Produkt der Einwirkung von Brom und Phosphor auf die Palmitinsäure vorzuziehen, können wir nicht teilen; wir fanden, daß man am besten zum Ziel kommt, wenn man das rohe Bromierungsprodukt in überschüssigen gekühlten Alkohol gießt, zur Vervollständigung der Veresterung kurze Zeit auf dem Wasserbade unter Einleiten von Chlorwasserstoffgas erwärmt, den Alkohol abdestilliert, Wasser und Äther zusetzt, durchschüttelt, die ätherische Schicht trocknet und fraktionierte. Nach einem geringen Vorlauf geht unter 11 mm bei 224—227° der wasserhelle (nicht wie bei Hell und Jordanoff rötlich gefärbte) Ester über, der analysenrein ist und beim Abkühlen restlos zu einer farblosen Krystallmasse vom Schmp. 27° erstarrt. Die Ausbeute erreicht 90%.

Bei 5-stdg. Erwärmen im Rohr mit etwas mehr als 2 Mol. 25-proz. benzolischen Dimethylamin setzen sich $\frac{9}{10}$ zum α -Dimethylamino-palmitinsäure-ester, $C_{14}H_{29}\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CO_2C_2H_5$, um, während $\frac{1}{10}$ unangegriffen bleibt. Der neue basische Ester stellt ein dickflüssiges, fast geruchloses Öl dar und siedet unter 11 mm bei 215—217°.

2) B. 44, 2868 [1911], 45, 384 [1912].

3) Bearbeitet von Hrn. W. Schirmacher.

4) B. 24, 936 [1891].

0.1235 g Sbst.: 0.3325 g CO₂, 0.1409 g H₂O.

C₂₀H₄₁O₂N. Ber. C 73.33, H 12.62. Gef. C 73.45, H 12.72.

Von seinen Derivaten krystallisiert gut das Jodmethylest, das nach dem Umlösen aus Alkohol-Äther bei 134° schmilzt.

0.1534 g Sbst.: 0.0767 g AgJ.

C₂₁H₄₄O₂NJ. Ber. J 27.04. Gef. J 27.03.

Läßt man die Lösung des Dimethylamino-palmitinsäureesters in trocknem Alkohol auf die doppelt berechnete Menge Natrium fließen, säuert nach beendeter Reaktion mit konz. Salzsäure an und dampft ein, so beginnt nach der Verflüchtigung des Alkohols schon in der Wärme die Abscheidung des Chlorhydrats des β-Dimethylamino-cetylalkohols, C₁₄H₂₉.CH[N(CH₃)₂].CH₂.OH, in Form eines dicken Öls. Man macht nach genügender Konzentration unter Kühlung stark alkalisch, schüttelt mit Chloroform aus und fraktioniert. Der Dimethylamino-cetylalkohol geht mit über 50% Ausbeute unter 11 mm bei 210—213° als farbloses, dickes Öl von schwach basischem Geruch über.

0.1129 g Sbst.: 0.3143 g CO₂, 0.1413 g H₂O.

C₁₈H₃₉ON. Ber. C 75.71, H 13.77. Gef. C 75.97, H 14.01.

Sein Chlorhydrat scheidet sich auch in trocknem Äther ölig ab. Das Jodmethylest, C₁₄H₂₉.CH[N(CH₃)₂]J.CH₂.OH, das Tetradecyl-cholinjodid, bildet sich sehr glatt und schmilzt bei 199—200°.

0.1129 g Sbst.: 0.0622 g AgJ.

C₁₉H₄₂ONJ. Ber. J 29.7. Gef. J 29.78.

Es ist in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser schwerer löslich. Setzt man es in wässriger Lösung mit Silberoxyd um, so erhält man neben einem Jodsilber-Bodensatz eine durch kolloidal gelöstes Jodsilber und überschüssiges Silberoxyd außerordentlich stark getrübte Flüssigkeit, deren quantitative Aufarbeitung sich als unmöglich erwies. Es gelang nur, durch mehrmaliges Zentrifugieren und Filtrieren, zuletzt durch ein mit feiner Tierkohle imprägniertes Filter, einen Teil völlig klar zu gewinnen, mit dem dann die weiteren Versuche ausgeführt wurden; eine Schätzung der Gesamtausbeute an Cetenoxyd ist unter diesen Umständen leider nicht möglich.

Die Destillation der auf dem Wasserbade stark konzentrierten Tetradecyl-cholin-Lösung, die im Vakuum ausgeführt wurde, ergab ein stark basisch riechendes Öl, dem mit verd. Schwefelsäure nur Trimethylamin entzogen wurde. Der nichtbasische Teil ging zum allergrößten Teil unter 12 mm bei 175—185°, ein ganz kleiner Nachlauf bis 230° über. Der letztere wurde am heißen Sommertag sehr schnell und restlos fest, die Hauptfraktion nur zum geringen Teil. Beide wurden auf Ton abgepreßt und hinterließen in geringer Menge fast reine Palmitinsäure. Das in Ton gehende Öl wurde mit Äther ausgezogen, zeigte dann den Sdp.₁₂ 175—180° und die zu erwartende Zusammensetzung C₁₆H₃₂O.

0.1419 g Sbst.: 0.4140 g CO₂, 0.1714 g H₂O.

C₁₆H₃₂O. Ber. C 79.92, H 13.42. Gef. C 79.59, H 13.5.

Die Verbindung ist fast geruchlos, wasserhell, erstarrt in Eis und schmilzt dann bei 21—22°. Daß sie tatsächlich das Tetradecyl-äthylenoxyd, CH₃.[CH₂]₁₃.CH.CH₂.O, und nicht den damit isomeren Palmitinaldehyd, C₁₄H₂₉.CH₂.CHO, oder den gleichfalls damit isomeren ungesättigten Alkohol, C₁₃H₂₇.CH:CH.CH₂OH, darstellt, folgt aus der Indifferenz

gegen Permanganat, gegen Phenyl-hydrazin und Semicarbazid, gegen Fuchsin-Schweflige-Säure und wird durch die folgenden physikalischen Daten bestätigt:

$d_4^{20} = 0.8457$; $n_D^{20} = 1.4445$. Mol.-Refr. Gef. 75.56.

» » Ber. 75.53 für das Oxyd.

» » 76.09 für den Aldehyd.

Das Cetenoxyd, das schon vor längerer Zeit einmal und zwar von Carius⁵⁾ durch Anlagerung von unterchloriger Säure an das Ceten, $C_{14}H_{29} \cdot CH:CH_2$, und Behandlung des Chlorhydrins mit Alkali, jedoch nicht rein und frei von Chlor gewonnen wurde⁶⁾, scheint wie die meisten Derivate des Äthylen-oxyds mit Schwefelsäure ziemlich leicht zum Palmitinaldehyd isomerisiert zu werden; schon nach 5 Min. langem Erwärmen mit 20-proz. Säure tritt mit Fuchsin-Schwefliger-Säure fast momentane starke Rotfärbung ein. Auch beim Destillieren erfolgt offenbar in geringem Maße die Umlagerung in den Aldehyd, der sich dann leicht weiter zu der von uns nachgewiesenen Palmitinsäure oxydirt.

II. β -Phenyläthyl-äthylenoxyd, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O$ ⁷⁾.

Die Veresterung der über die β -Phenyläthyl-malonsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CII(CO_2H)_2$, und ihr α -Bromderivat, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(Br)(CO_2H)_2$, nicht allzu schwer zugänglichen α -Brom- γ -phenyl-buttersäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(Br) \cdot CO_2H$ ⁸⁾ findet beim Kochen mit alkohol. Schwefelsäure völlig glatt statt. Der Äthylester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(Br) \cdot CO_2C_2H_5$, stellt ein ganz schwach gelb gefärbte, fruchtartig riechende Flüssigkeit dar vom Sdp.₁₄ 157°.

0.1193 g Sbst.: 0.0898 g Ag Br.

$C_{12}H_{15}O_2Br$. Ber. Br 29.48. Gef. Br 29.35.

Er wird beim Erwärmen mit benzolischem Dimethylamin sehr glatt in den α -Dimethylamino- γ -phenyl-buttersäureester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CO_2C_2H_5$, verwandelt. Dieser ist farblos und siedet unter 15 mm bei 160°.

0.2161 g Sbst.: 0.5662 g CO_2 , 0.1789 g H_2O .

$C_{14}H_{21}O_2N$. Ber. C 71.48, H 8.9. Gef. C 71.48, H 9.26.

Er liefert ein öliges Chlorhydrat und Pikrat und ein gut aus Holzgeist krystallisierendes Jodmethyllat vom Schmp. 125°.

0.1844 g Sbst.: 0.1141 g AgJ.

$C_{15}H_{24}O_2N$. Ber. J 33.69. Gef. J 33.45.

Die Reduktion mit Natrium und Alkohol verläuft etwas besser als in der Palmitinsäure-Reihe, denn die Ausbeute an dem Alkamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CII[N(CH_3)_2] \cdot CH_2OH$, erreicht 60%. Der β -Dimethylamino- δ -phenyl-butylalkohol ist wasserhell, reicht schwach basisch und destilliert unter 22 mm bei 172—173°.

0.2000 g Sbst.: 0.5455 g CO_2 , 0.1721 g H_2O .

$C_{12}H_{19}O$. Ber. C 74.55, H 9.91. Gef. C 74.41, H 9.63.

5) A. 126, 195 [1863].

6) Carius gibt lediglich an, daß die Substanz unterhalb von 30° schmilzt und unterhalb von 300° siedet.

7) Bearbeitet von Hrn. J. Osterroth.

8) E. Fischer und W. Schmitz, B. 39, 2208 [1906].

Auch hier sind das **Chlorhydrat** und **Pikrat** ölig, das sich leicht bildende **Jodmethylest** fest. Es löst sich leicht in Methyl- und Athylalkohol, schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser und schmilzt bei 155°.

0.1492 g Sbst.: 0.1033 g AgJ.

$C_{13}H_{22}ONJ$. Ber. J 37.8. Gef. J 37.5.

Wenn man dieses **Phenyläthyl-cholinjodid**, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_3J] \cdot CH_2 \cdot OH$, mit **Silberoxyd** umsetzt, eindampft und im luftverdünnten Raum destilliert, so geht unter sehr glatt verlaufender Zersetzung neben Wasser und Trimethylamin ein stickstoff-freies Öl über, das nach dem Trocknen, nur einen geringen Rückstand hinterlassend, sich unter 31 mm bei 106—109° verflüchtigt.

0.2021 g Sbst.: 0.6030 g CO_2 , 0.1460 g H_2O .

$C_{10}H_{19}O$. Ber. C 81.1, H 8.11. Gef. C 81.4, H 8.1.

Die Ausbeute beträgt nahezu 70% der Theorie. Die neue Verbindung, die spezifisch schwerer als Wasser ist, zeigt einen ungemein angenehmen, an Rosen erinnernden, und vom Phenyl-butyraldehyd sehr verschiedenen Geruch, reagiert nicht mit **Permanganat**, **Fuchsin-Schwefliger-Säure**, **Semicarbazid** und erweist sich sowohl durch ihre physikalischen Daten ($d_4^{20} = 1.0029$, $n_D^{20} = 1.5129$, Mol.-Ref. = 44.35, ber. für $C_{10}H_{12}O$ 44.22) als auch durch das chemische Verhalten als das erwartete β -**Phenyläthyläthyleneoxyd**.

Erwärmst man es mit 20-proz. Schwefelsäure, so tritt langsam Umlagerung in den Aldehyd ein und nach $\frac{1}{2}$ Stde. wird Fuchsin-Schweflige-Säure deutlich gerötet. Erhitzt man es mehrere Stunden mit der zehnfachen Menge Wasser im Rohr auf 160—170°, so verwandelt es sich fast quantitativ in ein dickes, viel schwächer und süßlich riechendes Öl, das um die Elemente des Wassers reicher ist. Das neue Glykol, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OII$, siedet unter 13 mm um 180°.

0.1207 g Sbst.: 0.3191 g CO_2 , 0.0925 g H_2O .

$C_{10}H_{14}O_2$. Ber. C 72.29, H 8.43. Gef. C 72.12, H 8.57.

Bei 12-stdg. Erwärmen des Oxyds mit 2.5 Mol. benzolischem **Dimethylamin** resultiert eine einheitliche Oxybase, die sich als mit dem β -Dimethylamino- δ -phenyl-butylalkohol isomer erweist und, wie in analogen Fällen, den basischen Rest zweifellos am Ende der Kette trägt. Das Dimethyl-[δ -phenyl- β -oxy-butyl]-amin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, siedet unter 15 mm bereits bei 145—147°.

0.2022 g Sbst.: 0.5513 g CO_2 , 0.1843 g H_2O .

$C_{12}H_{19}ON$. Ber. C 74.56, H 9.91. Gef. C 74.38, H 10.2.

Es liefert, neben einem ölichen **salzsäuren** und **pikrinsäuren** Salz, ein gut krystallisiertes **Jodmethylest**, das scharf, und zwar höher (bei 170°) als das **Phenyläthyl-cholinjodid** schmilzt.

0.0901 g Sbst.: 0.0626 g AgJ.

$C_{13}H_{22}ONJ$. Ber. J 37.8. Gef. J 37.56.

III. β -**Phenoxyäthyl-äthyleneoxyd**, $C_6H_5O \cdot [CH_2]_2 \cdot CH \cdot (CH_2 \cdot O^2)$.

Die hier als Ausgangsmaterial dienende α -**Brom- γ -phenoxybuttersäure**, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(Br) \cdot CO_2H$, läßt sich, wie vor 16 Jahren E. Fischer und H. Blumenthal gezeigt haben¹⁰⁾, ohne größere Schwierigkeiten aus der β -**Phenoxyäthyl-malonsäure**, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$,

⁹⁾ Bearbeitet von Hrn. W. Münch. ¹⁰⁾ B. 40, 106 [1907].

und ihrem α -Bromderivat gewinnen. Der mit Alkohol und Schwefelsäure bei 4-stdg. Kochen in fast theoretischer Ausbeute entstehende α -Brom- γ -phenoxy-buttersäure-äthylester, $C_6H_5O \cdot [CH_2]_2 \cdot CH(Br) \cdot CO_2C_2H_5$, siedet unter 12 mm bei 179—180°.

0.1595 g Sbst.: 0.1040 g Ag Br.

$C_{12}H_{16}O_3Br$. Ber. Br 27.84. Gef. Br 27.75.

Er geht mit benzolischem Dimethylamin völlig glatt in den α -Dimethylamino- γ -phenoxy-buttersäure-äthylester, $C_6H_5O \cdot [CH_2]_2 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CO_2C_2H_5$, über, und zwar erreicht die Ausbeute schon nach 3-stdg. Erwärmen in der Wasserbadkanone 80%; farblose Flüssigkeit vom Sdp. 174° unter 13 mm, deren Salze wenig krystallisierfreudig sind.

0.1246 g Sbst.: 0.3043 g CO_2 , 0.0936 g H_2O .

$C_{14}H_{21}O_3N$. Ber. C 66.89, H 8.42. Gef. C 66.63, H 8.41.

Die Reduktion der Carboxäthylgruppe zur Alkoholgruppe mit Natrium und trocknem Äthylalkohol verläuft mit etwa derselben Ausbeute, wie in den zwei vorhergehenden Beispielen. Der β -Dimethylamino- δ -phenoxybutylalkohol, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2OH$, ist farblos, fast geruchlos, in Wasser unlöslich und siedet unter 14 mm bei 186—187°.

0.1436 g Sbst.: 0.3634 g CO_2 , 0.1209 g H_2O .

$C_{12}H_{19}O_2N$. Ber. C 68.86, H 9.15. Gef. C 69.03, H 9.42.

Sein Jodmethylest, das β -Phenoxyäthyl-cholinjodid, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_3J] \cdot CH_2OH$, löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol und schmilzt bei 117°.

0.1740 g Sbst.: 0.1182 g AgJ.

$C_{13}H_{22}O_2N$. Ber. J 36.14. Gef. J 36.15.

Setzt man es mit Silberoxyd um, dampft ein und destilliert den Rückstand im Vakuum, so sieht man deutlich, wie nach der vom üblichen Aufschäumen begleiteten Zersetzung eine weitere Veränderung vor sich geht, und das Destillat ist nicht wasserhell, sondern gefärbt. Verd. Schwefelsäure entzieht ihm neben Trimethylamin wenige Tropfen eines basischen Öls, das aber nicht mit dem β -Dimethylamino- δ -phenoxybutylalkohol identisch zu sein scheint. Der säure-unlösliche Teil beginnt im Vakuum (15 mm) um 100° an zu sieden, und ein großer Teil geht innerhalb von zehn Graden über; dann steigt die Temperatur, und der Rest verflüchtigt sich unter deutlicher Färbung und unter Zersetzungerscheinungen bis über 250°, wobei die letzten Teile des Destillats erstarren. Der niedriger siedende Teil zeigt den angenehmen Geruch der α -Oxyde, wirkt nicht auf Fuchsin-Schweiflige-Säure ein, ist aber, wie die Analysen zeigten, noch kein ganz reines β -Phenoxyäthyl-äthylenoxyd, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O$. Es scheint, daß

das Molekül des β -Phenoxyäthyl-cholins zu kompliziert gebaut ist, um in ganz glatter Weise die für die anderen substituierten Choline charakteristische thermische Spaltung ohne weitere Komplikationen zu erleiden.

IV. Cyclohexyl-äthylenoxyd, $C_6H_{11} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O$ ¹¹.

Wenn man die Cyclohexyl-essigsäure, $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot (COOH)$ ¹², in der üblichen Weise mit Brom und Phosphor (2 g Phosphor und 38 g Brom auf 24 g Säure) bromiert, das Bromierungsprodukt in eiskalten Alkohol (120 ccm)

¹¹) Bearbeitet von Hrn. Dr. W. Kaiser.

¹²) vergl. Wallach, A. 381, 94 [1911].

gießt, den überschüssigen Alkohol abdestilliert, mit Sodalösung und Äther durchschüttelt, trocknet und fraktioniert, so kann man neben einem kleinen Vorlauf 37 g = 87% d. Th. des bei 133—135° (15 mm) siedenden α -Brom-cyclohexyl-essigsäure-äthylesters, $C_6H_{11}\cdot CH(Br)\cdot CO_2C_2H_5$, gewinnen, der farblos ist und den üblichen Ester-Geruch zeigt.

0.2640 g Sbst.: 0.1980 g Ag Br.

$C_{10}H_{17}O_2Br$. Ber. Br 32.09. Gef. Br 31.92.

Die Umsetzung mit Dimethylamin verläuft ziemlich träge; nach 5-stdg. Erwärmen auf 100° sind erst 8%, nach 25 Stdn. 55% umgesetzt. Der α -Dimethylamino-cyclohexyl-essigsäure-ester siedet unter 13 mm bei 123—124°.

0.2294 g Sbst.: 13.1 ccm N (17°, 761 mm).

$C_{12}H_{23}O_2N$. Ber. N 6.57. Gef. N 6.73.

Er ist farblos, von ganz schwachem basischem Geruch, liefert ein öliges Pikrat, ein festes, bei 173—174° unter Zersetzung schmelzendes Chlorhydrat und wird mit einer bei Estern kaum je beobachteten guten, fast 90-proz. Ausbeute zum Alkamin, dem β -Dimethylamino- β -cyclohexyl-äthylalkohol, $C_6H_{11}\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot OH$, reduziert. Dieser zeigt fast denselben Sdp.₁₃ 124—136°, wie der basische Ester.

0.1328 g Sbst.: 0.3424 g CO_2 , 0.1481 g H_2O .

$C_{10}H_{21}ON$. Ber. C 70.11, H 12.36. Gef. C 70.34, H 12.48.

Er liefert aber ein öliges Chlorhydrat. Das Jodmethyлат ist fest und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 155—156°.

0.3267 g Sbst.: 0.2460 g AgJ.

$C_{11}H_{24}ONJ$. Ber. J 40.53. Gef. J 40.70.

Die Umsetzung dieses Cyclohexyl-cholinjodids, $C_6H_{11}\cdot CH[N(CH_3)_3J]\cdot CH_2OH$, mit Silberoxyd und Spaltung des Cholins beim Destillieren verlaufen vollkommen glatt und liefern neben Trimethylamin ein stickstoff-freies Destillat, das nach dem Trocknen bis auf eine Spur Rückstand unter 14 mm bei 63—65° übergeht und eine farblose, äußerst angenehm frucht-ähnlich riechende Flüssigkeit darstellt (Ausbeute ca. 70%).

0.1198 g Sbst.: 0.3338 g CO_2 , 0.1224 g H_2O .

$C_8H_{14}O$. Ber. C 76.13, H 11.19. Gef. C 76.01, H 11.43.

$d_4^{20} = 0.9359$; $r_D^{20} = 1.4518$. Mol.-Refr. = 36.31 (ber. für $C_8H_{14}O$ 36.39, für $C_8H_{14}O''$ 36.96).

Mit Fuchsin-Schwefliger-Säure zeigt das Cyclohexyl-äthyleneoxyd keine Spur von Färbung, sie ist auch, als Zeichen einer sehr schwer erfolgenden Isomerisierung zum Cyclohexyl-acetaldehyd, $C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2O$, nach 12-stdg. Schütteln mit 20-proz. Schwefelsäure kaum zu erkennen. Gegenüber anderen bekannten Oxyden zeichnet sich der sauerstoff-haltige Ring hier überhaupt durch auffallende Beständigkeit aus; bei mehrstündigem Erwärmen mit benzolischem Dimethylamin (2 Mol.) bleiben 80% unverändert und nur der fünfte Teil lagert die Elemente des $HN(CH_3)_2$ an, unter Bildung des mit dem β -Dimethylamino- β -cyclohexyl-äthylalkohol isomeren Alkamins, $C_6H_{11}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$, das sich vom ersten durch die viel höher (bei 191°) schmelzende Jodmethylverbindung unterscheidet (ber. J 40.53, gef. J 40.62); mit der 4-fachen Menge Wasser bei 170° werden in 4 Stdn. nur $\frac{2}{3}$ hydratisiert unter Bildung des Glykols, $C_6H_{11}\cdot CH(OH)\cdot CH_2OH$, das bei 13 mm um 150° als ziemlich dicke Flüssigkeit übergeht, in Eis zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt und nach

dem Abpressen auf Ton nach geringem vorhergehendem Sintern bei 43° schmilzt.

0.0936 g Sbst.: 0.2209 g CO_2 , 0.0966 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 66.67, H 11.19. Gef. C 67.01, H 11.48.

Die α -Oxyde mit hydro-aromatischen Resten dürften demnach nach der bei dem ersten Glied gesammelten Erfahrungen eine besonders bequem zugängliche und zu weiteren Untersuchungen einladende Klasse von Verbindungen bilden.

368. C. N. Rüber: Über Mutarotation (II. Mitteilung).

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule zu Drontheim.]

(Eingegangen am 31. Juli 1923.)

Vor kurzer Zeit habe ich in dieser Zeitschrift¹⁾ mitgeteilt, daß sich während der Mutarotation der Glucose auch das Volum und das Brechungsvermögen der Lösung ändern.

Es wurde weiter nachgewiesen, daß die Änderung des Volumens völlig parallel mit der Änderung der optischen Drehung geht, und zwar innerhalb der Fehlergrenzen genau nach der Gleichung für unimolekulare Reaktionen.

Was die Änderung des Brechungsindex betrifft, so ließ sich zwar zeigen, daß es bei der Mutarotation des Glucose-Anhydrids ein wenig steigt, die benutzten Methoden waren aber nicht so genau, daß ich mit Erfolg die zeitliche Veränderung des Brechungsindex hätte verfolgen können. Ich stellte daher in Aussicht, recht bald Näheres über meine Resultate mit einem weit exakteren Verfahren zu berichten. Ich war nämlich schon damals mit Versuchen nach der Interferenzmethode beschäftigt und kann jetzt die gewonnenen Ergebnisse mitteilen.

Wie aus den unten wiedergegebenen Versuchen hervorgeht, verläuft auch die Änderung des Brechungsvermögens genau parallel der Änderung des Drehungswinkels, und zwar wiederum nach der Gleichung für unimolekulare Reaktionen²⁾. Die Geschwindigkeitskonstante ist dieselbe und daher auch die Halbierungsperiode die gleiche wie bei der Änderung der Drehung und des Volumens. Die drei Erscheinungen haben offenbar dieselbe Ursache.

Es gibt drei wohl definierte, in krystallisiertem Zustande erhältliche Formen der Glucose, nämlich die längst bekannte α -Glucose, ferner das Glucose-Hydrat und die zuerst von Tanret³⁾ dargestellte β -Glucose. Alle diese drei Substanzen müssen in wäßriger Lösung in irgend einer Weise in Gleichgewicht miteinander stehen, denn gleich starke Lösungen derselben weisen nach 24 Stdn. identische Eigenschaften auf. Eine Lösung

¹⁾ B. 55, 3132 [1922].

²⁾ Einige Monate nach der Veröffentlichung meiner oben zitierten Mitteilung erschien eine Abhandlung von A. E. Kossuth, Fermentforschung 6, 310 [1923], in welcher die Verfasserin mitteilt, sie habe »mittels des Löweschen Interferometers während des Verlaufes der Mutarotation von Glucose- und Lactose-Lösungen eine geringe Änderung des Brechungsindex festgestellt, und zwar eine Zunahme bei Lösungen, die aus der α -Modifikation und eine Abnahme bei Lösungen, die aus der β -Modifikation hergestellt waren«.

³⁾ C. r. 120, 1062 [1895].