

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Die Bildung der Erdalkaliperoxyde**

**Engler, Carl**

**Heidelberg, 1910**

Aldehyde aus grünen Pflanzenteilen

[urn:nbn:de:bsz:31-289891](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-289891)

Sitzungsberichte  
der Heidelberger Akademie der Wissenschaften  
Stiftung Heinrich Lanz  
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse  
Jahrgang 1910. 20. Abhandlung.

# Aldehyde aus grünen Pflanzenteilen

1. Mitteilung: Über  $\alpha$ ,  $\beta$ -Hexylenaldehyd

von

Theodor Curtius und Hartwig Franzen  
in Heidelberg

Eingegangen am 30. Juli 1910



Heidelberg 1910  
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Nr. 483.

Stammeslehre  
der Insekten  
von  
Friedrich  
Möschler

# Aldehyde aus grünen Pflanzenteilen

von  
Theodor  
Curtius

Leipzig  
Verlag von  
B. G. Teubner



Heidelberg 1910  
Verlag von  
B. G. Teubner

J. REINKE<sup>1)</sup> hat im Jahre 1881 gezeigt, daß chlorophyllhaltige Pflanzen mit Wasserdämpfen flüchtige Substanzen geben, welche reduzierende Eigenschaften besitzen. Er vermutete, daß es Formaldehyd oder andere Körper aldehydartiger Natur seien, welche diese Erscheinungen zeigen. CURTIUS<sup>2)</sup> gelang es, nach der Entdeckung der Säurehydrazide, diese flüchtigen Produkte aus Ahorn, Pappel, Akazie und Wein in Form schwerlöslicher, gut charakterisierter Kondensationsprodukte abzuscheiden. Die letzteren bestanden im wesentlichen aus einem niedriger schmelzenden, alkoholleichtlöslichen und einem hochschmelzenden, alkoholschwerlöslichen Körper. Durch Hydrolyse mit verdünnten Säuren wurde daraus die Pflanzensubstanz als scharf riechendes Öl abgeschieden, welches den Charakter von Aldehyden zeigte und mit m-Nitrobenzhydrazid wieder die ursprünglichen Kondensationsprodukte gab. Die Zusammensetzung dieser Aldehyde konnte indessen damals noch nicht ermittelt werden. Auf Grund der Zusammensetzung des hochschmelzenden Kondensationsproduktes glaubte CURTIUS vermuten zu dürfen, daß ein hydrierter Aldehydalkohol des Benzols in diesen Pflanzendestillaten enthalten sei. REINKE<sup>3)</sup> hat dann später außerdem noch die Kondensationsprodukte mit m-Nitrobenzhydrazid aus den Destillaten von *Acer pseudoplatanus*, *Syringa vulgaris*, *Aegopodium podagraria*, *Polygonum sachalinense*, *Ulmus campestris*, *Fagus silvatica*, *Salix alba*, *Sambucus nigra*, Blutbuche, *Carpinus betulus*, *Alnus incana*, *Robinia pseudacacia*, *Fraxinus excelsior*, *Castanea vesca* und *Vinca minor* hergestellt, einmal, um die Mengenverhältnisse festzustellen, in denen die Aldehyde in den verschiedenen Pflanzen sich finden, und dann, um namentlich den Einfluß des Lichtes auf die Bildung dieser Körper zu untersuchen, nachdem CURTIUS

<sup>1)</sup> *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 14, (1881), 2145.

<sup>2)</sup> *Ber. d. deutsch. botan. Ges.* 15, (1897), 201.

<sup>3)</sup> *Ber. d. deutsch. botan. Ges.* 17, (1899), 7.

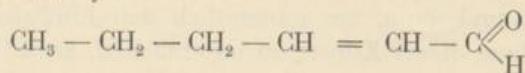
schon vorher gefunden hatte, daß die Menge der erhaltenen Kondensationsprodukte mit fortschreitender Jahreszeit wesentlich abnahm.

Durch Anwendung von Apparaten, welche die Verarbeitung großer Blättermassen gestatteten, zu deren Anschaffung uns von der Heidelberger Akademie der Wissenschaften (Stiftung Heinrich Lanz) die Mittel in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt wurden, ist es uns nun gelungen, soviel Material zu sammeln, daß wir die Konstitution eines, und zwar des überall sich findenden Blätteraldehydes ermitteln konnten. Bei unseren Untersuchungen gingen wir von der Hainbuche aus, weil vorläufige Versuche zeigten, daß in dieser Pflanze, wie auch schon REINKE nachgewiesen hatte, vergleichsweise große Mengen des Aldehyds vorhanden waren. Der Vorstand des städtischen Forstamtes zu Heidelberg, Herr Oberförster KRUTINA, stellte uns das Material in liebenswürdiger Weise zur Verfügung, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen. Im ganzen wurden ca. 600 kg Hainbuchenblätter der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Aus den Elementaranalysen des Kondensationsproduktes mit m-Nitrobenzhydrazid und mit Benzhydrazid, des freien Aldehydes sowohl wie des Silbersalzes der aus dem Aldehyd durch Oxydation mit Silberoxyd gewonnenen Säure, ergibt sich für den Aldehyd die Zusammensetzung  $C_6H_9 \cdot C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$ .

Die Oxydation des Aldehydes mit Silberoxyd gab ferner eine feste Säure vom Schmelzpunkt 32—33°, die in allen Eigenschaften mit der von FITTIG und BAKER<sup>4)</sup> aus der Hydrosorbinsäure dargestellten  $\alpha$ ,  $\beta$ -Hexylensäure



übereinstimmte. Auch das Dibromid der Säure, die  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dibromcapronsäure, erwies sich in allen Eigenschaften mit der von FITTIG und BAKER gewonnenen Säure identisch. Daraus geht mit aller Sicherheit hervor, daß in dem fraglichen Blätteraldehyd der  $\alpha$ ,  $\beta$ -Hexylenaldehyd



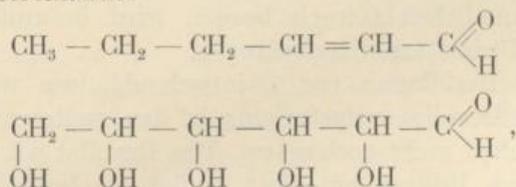
vorliegt.

<sup>4)</sup> *Lieb. Ann.* 283, (1894), 118.

Wir fanden denselben Hexylenaldehyd in: Ahorn (Bergahorn) — Akazie — Pappel — Wein — Edelkastanie — Eiche (Traubeneiche) — Adlerfarn — Hollunder — Lupine (*L. polyphyllus*) — Schwarzerle — Walnuß und Haselnuß, indem wir von jeder Art gegen 30 kg verarbeiteten. Aus allen diesen Pflanzen wurden Kondensationsprodukte erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 167—168° zeigten und bei der Analyse die auf  $\alpha$ ,  $\beta$ -Hexylenaldehyd-*m*-Nitrobenzhydrazid stimmenden Zahlen gaben. Außerdem wurden noch die Blätter der Roßkastanie und der Linde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen; die aus diesen Pflanzen erhaltenen Kondensationsprodukte zeigten von den aus den genannten erhaltenen etwas abweichende Eigenschaften. Zunächst wurde aus ihnen viel weniger Kondensationsprodukt erhalten und außerdem war neben dem auch hier erhaltenen, in Alkohol leicht löslichen Hydraxon des  $\alpha$ ,  $\beta$ -Hexylenaldehydes noch ein in Alkohol recht schwer lösliches Kondensationsprodukt vorhanden, welches den Schmelzpunkt 237—238° zeigte. Es ist also wahrscheinlich in einigen Pflanzenarten neben dem  $\alpha$ ,  $\beta$ -Hexylenaldehyd noch ein zweiter, und wie wir fanden, schwerer flüchtiger Aldehyd vorhanden, über den wir später ausführlicher berichten werden.

Soviel ist jedenfalls sicher, daß in allen bisher untersuchten Blätterarten  $\alpha$ ,  $\beta$ -Hexylenaldehyd vorhanden ist, und man kann wohl mit ziemlicher Sicherheit heute schon behaupten, daß  $\alpha$ ,  $\beta$ -Hexylenaldehyd in allen Pflanzen, die Chlorophyll besitzen, vorkommt. Wenn aber dem so ist, so muß dieser Aldehyd jedenfalls eine große Bedeutung für die Pflanzenwelt besitzen und es fragt sich nun, welches diese Bedeutung ist.

Schreibt man die Formeln des  $\alpha$ ,  $\beta$ -Hexylenaldehydes und der Glukose untereinander:

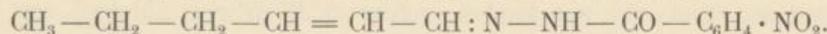


so sieht man sofort, daß in beiden Körpern dasselbe Kohlenstoffskelett vorhanden ist und daß beide Körper die Aldehydgruppe besitzen. Es ist also höchstwahrscheinlich, daß beide auch in genetischem Zusammenhange stehen. Ob nun aber der  $\alpha$ ,  $\beta$ -

Hexylenaldehyd ein Nebenprodukt der Zuckersynthese ist, oder ob die Pflanze bei dieser Synthese den Umweg über den  $\alpha$ ,  $\beta$ -Hexylenaldehyd einschlagen muß, darüber können nur weitere Untersuchungen Aufklärung geben.

Wir haben auch diesbezügliche Versuche sofort eingeleitet und gefunden, daß bei der Kondensation von Formaldehyd bei Gegenwart von Bleihydroxyd neben Zucker (Aldosen und Ketosen) auch flüchtige Aldehyde entstehen. Durch Destillation des Reaktionsgemenges mit Wasserdampf und Versetzen des Destillates mit *m*-Nitrobenzhydrazid konnten wir auch hier schwerlösliche Hydrazone gewinnen, deren Zusammensetzung aber bisher noch nicht ermittelt wurde. Aus letzteren destillieren die Aldehyde bei der Hydrolyse durch verdünnte Schwefelsäure in Öltropfen mit den Wasserdämpfen über. Daneben entwickeln sich auch stechend riechende Dämpfe, welche vielleicht Akrolein enthalten, das LÖB und PULVERMACHER<sup>5)</sup> vor einigen Wochen in dem Reaktionsgemisch von Formaldehyd und Bleihydroxyd nachgewiesen haben.

#### $\alpha$ , $\beta$ -Hexylenaldehyd-*m*-Nitrobenzhydrazid

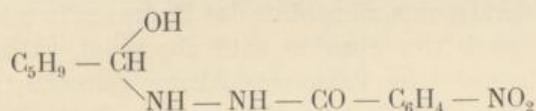


15–20 kg frische Blätter werden in einer durch einen einpferdigen Motor getriebenen großen Fleischhackmaschine fein gemahlen und der Blätterbrei mit seinem gleichen Gewichte Wasser gemischt. Der so erhaltene, noch immer ziemlich dicke Brei wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Als Destillierapparat dient eine kupferne, innen verzinnete Blase von 60 Liter Inhalt, die außen mit einem Heizmantel versehen war. Verschlossen ist die Blase durch einen abnehmbaren Helm, der zu einer zinnernen Kühlechlange führte. Das Destillat, welches einen eigentümlichen Geruch besitzt, wird in großen 8 Liter fassenden Filtrierstutzen aufgefangen.

Bei der Destillation von Hainbuchenblättern wurde jedesmal 7 Liter Destillat aufgefangen; in den weiteren Destillaten ist kein Aldehyd mehr vorhanden. Das Destillat wird nun unter fortwährendem Rühren mit einer heißen alkoholischen Lösung von 7 g *m*-Nitrobenzhydrazid versetzt; es tritt bald Trübung ein und bei weiterem Rühren setzt sich das Kondensationsprodukt in gelblichen Flocken ab. Am nächsten Tage wird auf ge-

<sup>5)</sup> *Biochem. Zeitschrift* 26, (1910), 231.

härteten Filtern abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Durchschnittlich wurden so aus 1 kg Hainbuchenblättern 0,3706 g Kondensationsprodukt erhalten. Im ganzen wurden 565 kg Hainbuchenblätter verarbeitet und 209,4 g Kondensationsprodukt gewonnen. Der rohe Körper beginnt bei 150° zu sintern und schmilzt bei 158—159° zu einer braungelben Flüssigkeit. Man reinigt ihn am besten durch Umkristallisieren aus Benzol oder aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle. 5 g des Rohproduktes lösen sich in 250 ccm siedendem Benzol mit gelber Farbe; beim Erkalten kristallisieren 3,5 g wieder aus. Man erhält schwachgelbe, zu Warzen vereinigte Nadelchen, die bei 155° zu sintern beginnen und bei 166—167° zu einer hellgelben Flüssigkeit schmelzen. Wird der rohe Körper mit weniger Benzol als angegeben erwärmt, so geht zunächst alles in Lösung; plötzlich erstarrt aber die ganze Masse und erst bei weiterem Zusatz von Benzol tritt wieder klare Lösung ein. Zur Erklärung dieser Erscheinung nahmen wir zuerst an, daß das aus wäßriger Lösung zunächst abgeschiedene Kondensationsprodukt um 1 Molekül Wasser reicher sei:



und daß das Wasser erst beim Kochen mit Benzol abgespalten wird und dabei das wahre Hydrazon entsteht. Es zeigte sich aber, daß das aus reinem Aldehyd durch Fällen mit m-Nitrobenzhydrazid in wäßriger Lösung erhaltene Kondensationsprodukt dieselben Eigenschaften besaß, während eine Analyse die normale Zusammensetzung ergab. Die richtige Erklärung für dieses eigentümliche Verhalten ist wohl die, daß das aus der wäßrigen Lösung in außerordentlich feiner Verteilung abgeschiedene Hydrazon zunächst mit dem Benzol eine übersättigte Lösung bildet und daß diese übersättigte Lösung dann plötzlich kristallisiert. — 1,5 g des Rohproduktes lösen sich in ca. 13 ccm siedendem 95%igen Alkohol; beim Erkalten auf Zimmertemperatur kristallisieren 1,2 g wieder aus. Man erhält feine, schwachgelbe Nadeln; sie beginnen bei 160° zu sintern und schmelzen bei 167—168° zu einer gelben Flüssigkeit.

0,2161 g	Subst. gaben	0,4735 g	CO <sub>2</sub> u.	0,1181 g	H <sub>2</sub> O
0,1949 g	"	0,4311 g	"	0,1068 g	"
0,1998 g	"	0,4420 g	"	0,1102 g	"
0,2412 g	"	34,9 ccm	N (20°, 744 mm)		
0,1671 g	"	24,3	" (21°, 744 "		

Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	Gefunden
59,72 % C	59,77 — 60,34 — 60,33 % C
5,79 % H	6,12 — 6,13 — 6,17 % H
18,37 % O	
16,12 % N	16,20 — 16,20 % N.

Um zu sehen, ob das durch Umkristallisieren gewonnene Hydrazon wirklich rein ist, wurde es umgekehrt nochmals aus dem konstant siedenden Aldehyd (siehe weiter unten) dargestellt. 1,6 g reiner Aldehyd wird in wenig Alkohol gelöst und unter Umrühren in 1 Liter Wasser gegossen, wobei eine klare Flüssigkeit entsteht. In diese wäßrige Aldehydlösung wird unter fortwährendem Umrühren die heiße alkoholische Lösung von 2,5 g m-Nitrobenzhydrazid eingetragen; die Flüssigkeit bleibt zunächst klar, trübt sich dann nach einiger Zeit und beim öfteren Umrühren scheidet sich allmählich das Hydrazon in schneeweißen Flocken ab; nach vier Stunden wird abgesaugt, gut mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet; Ausbeute 3 g einer weißen, sehr lockeren Masse; dieselbe beginnt bei 155° zu sintern und schmilzt bei 164—165° zu einer braungelben Flüssigkeit.

0,2558 g Subst. gaben 37,2 ccm N (24°, 755 mm)

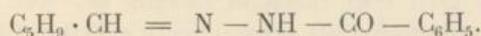
Ber. 16,12 % N                      Gef. 16,19 % N.

2 g des so gewonnenen Hydrazons lösen sich in 100 ccm siedendem Benzol mit schwachgelber Farbe. Beim Erkalten kristallisieren feine zu Warzen vereinigte farblose Nadeln. Sie beginnen bei 160° zu sintern und schmelzen bei 167—168° zu einer gelben Flüssigkeit.

0,1304 g	Subst. gaben	0,2869 g	CO <sub>2</sub> u.	0,0727 g	H <sub>2</sub> O
0,1772 g	"	0,3916 g	"	0,1003 g	"
0,2643 g	"	0,5785 g	"	0,1396 g	"
0,2170 g	"	0,4789 g	"	0,1206 g	"
0,2092 g	"	0,4615 g	"	0,1163 g	"
0,1426 g	"	21,4 ccm	N (24°, 744 mm).		

Ber. f. $C_{13}H_{15}O_3N_3$	Gefunden
59,72 % C	60,00 — 60,27 — 59,70 — 60,19 — 60,17 % C
5,79 % H	6,24 — 6,33 — 5,91 — 6,21 — 6,22 % H
18,37 % O	
16,12 % N	16,38 % N.

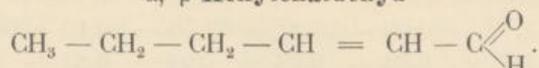
### $\alpha$ , $\beta$ -Hexylenaldehyd-Benzhydrazid



Das aus 2 g  $\alpha$ ,  $\beta$ -Hexylenaldehyd-m-Nitrobenzhydrazid durch Zersetzung mit Schwefelsäure gewonnene aldehydhaltige Destillat (siehe weiter unten) wird mit Wasser auf  $\frac{1}{2}$  Liter verdünnt und unter fortwährendem Umrühren mit einer heißen alkoholischen Lösung von 1,5 g Benzhydrazid versetzt. Die zunächst klare Lösung trübt sich allmählich und beim häufigen Umschütteln scheidet sich das Kondensationsprodukt bald als farblose kristalline Masse ab; nach mehrstündigem Stehen wird abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 1,2 g. Farblose kristalline Masse; beginnt bei  $105^\circ$  zu sintern und schmilzt bei  $108-109^\circ$  zu einer schwachgelben Flüssigkeit; löst sich sehr leicht in kaltem Benzol, schwer in Ligroin. Am besten wird die Substanz aus einem siedenden Gemisch von Benzol und Ligroin umkristallisiert, 1 g löst sich in 30 ccm Ligroin mit 10 ccm Benzol. Farblose blättrige Kristalle; dieselben beginnen bei  $110^\circ$  zu sintern und schmelzen bei  $112-113^\circ$  zu einer schwachgelben Flüssigkeit. Daß kein unverändertes Benzhydrazid vom Schmelzpunkt  $112,5^\circ$  vorliegt, geht daraus hervor, daß das Kondensationsprodukt mit Benzhydrazid künstlich gemischt schon bei  $90^\circ$  schmilzt.

0,2814 g Subst.	gaben	0,7428 g $CO_2$	u.	0,1883 g $H_2O$
0,2966 g	"	0,7829 g	"	0,2019 g
0,1152 g	"	14,0 ccm N	( $24^\circ$ , 748 mm)	"
0,2378 g	"	28,7	"	( $25^\circ$ , 749 " ).

Ber. f. $C_{13}H_{16}ON_2$	Gefunden
72,15 % C	71,99 — 71,99 % C
7,46 % H	7,49 — 7,61 % H
7,40 % O	
12,99 % N	13,40 — 13,25 % N.

$\alpha$ ,  $\beta$ -Hexylenaldehyd

15 g rohes Hydrazon werden in einer Reibschale mit Wasser zu einem feinen Brei zerrieben, mit 1 Liter Schwefelsäure (50 ccm konzentrierte Schwefelsäure plus 250 ccm Wasser) in einen 2 Liter fassenden Rundkolben gespült und mit Wasserdampf destilliert. Das Hydrazon geht sehr rasch in Lösung und der Aldehyd geht mit den Wasserdämpfen als schwachgelb gefärbte Öltropfen über; die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis keine Tropfen mehr übergehen. Ein Teil des Hydrazons verwandelt sich bei dieser Behandlung mit Schwefelsäure in eine schwarze teerige Masse, während die Flüssigkeit selbst eine dunkel braungelbe Farbe annimmt. Das Destillat wird viermal ausgeäthert, die Auszüge über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Es wurden aus 30 g Hydrazon erhalten:

4,4 g	Destillat	vom Siedepunkt	47,5°	(17 mm),
0,8 g	„	„	50—60°	(17 mm),
0,5 g	„	„	60—85°	(17 mm).

Im Kolben blieb ca. 1 g eines dickflüssigen dunkelbraunen Öles zurück, welches bei einer Außentemperatur von 130° noch nicht überdestillierte. Um zu sehen, ob die höher siedenden Destillate einen zweiten Aldehyd enthielten, wurden sie mit m-Nitrobenzhydrazid behandelt, um ev. anders schmelzende Hydrazone zu erhalten. Fraktion 50—60° wurde zu diesem Zweck in Alkohol gelöst, die Lösung in 1½ Liter Wasser gegossen und unter heftigem Umrühren mit einer heißen alkoholischen Lösung von 1,5 g m-Nitrobenzhydrazid versetzt; die zunächst klare Lösung trübte sich bald und beim Umrühren setzten sich farblose Flocken ab, während Klärung eintrat. Die Substanz wurde abgesaugt und aus Alkohol unkristallisiert. Schwach gelbliche Nadeln, die bei 155° zu sintern beginnen und bei 167—168° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Die höchstsiedende Fraktion 60—85° wurde auf dieselbe Weise behandelt; es wurden nur einige Flocken des bei 167—168° schmelzenden Hydrazons erhalten, während die Lösung milchig getrübt blieb.

Auch der Destillationsrückstand wurde nach dem Lösen in Alkohol in Wasser gegossen, wobei keine klare, sondern eine

milchig getrübbte Flüssigkeit entstand; mit m-Nitrobenzhydrazid schieden sich auch bei tagelangem Stehen keine Flocken eines Hydrazons ab. Aus diesem Versuch geht jedenfalls hervor, daß neben dem  $\alpha$ ,  $\beta$ -Hexylenaldehyd kein zweiter Aldehyd in irgend erheblichen Mengen in dem rohen Kondensationsprodukt vorhanden ist.

Die erste Fraktion wurde zur Reinigung nochmals im Vakuum destilliert. Der allergrößte Teil ging bei 47—48 (17 mm) über; im Kolben blieb wieder etwas dunkel gefärbtes Öl zurück. Der Aldehyd scheint also im Vakuum nicht ganz ohne Zersetzungs- oder Polymerisationserscheinungen destillierbar zu sein.

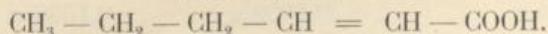
$\alpha$ ,  $\beta$ -Hexylenaldehyd ist ein farbloses Öl von eigentümlichem, scharfem Geruch. Spez. Gew.  $d_{40}^{19}$  0,8513;  $d_{40}^{0}$  0,8684. —

0,1484 g Subst. gaben 0,3998 g  $\text{CO}_2$  u. 0,1391 g  $\text{H}_2\text{O}$   
 0,1926 g „ „ 0,5156 g „ „ 0,1810 g „

Ber. f. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	Gefunden
73,41 % C	73,49 — 73,03 % C
10,27 % H	10,41 — 10,52 % H.
16,31 % O	

Die Ausbeuten von Aldehyd beim Verseifen des Hydrazons sind recht schlechte. Wenn man die erste und die zweite Fraktion als reiner Aldehyd ansieht, so wurden im ganzen aus 30 g Hydrazon 5,2 g Aldehyd erhalten, während sich 11,26 g berechnen; die Ausbeute entspricht also nur 46,17% der theoretischen. Diese schlechte Ausbeute rührt wohl daher, daß erstens ein Teil des Hydrazons unter dem Einflusse der heißen Schwefelsäure verharzt und daß zweitens ein Teil des Aldehydes sich beim Abdestillieren des Äthers mit diesem verflüchtigt.

#### $\alpha$ , $\beta$ -Hexylensäure



Die Oxydation des  $\alpha$ ,  $\beta$ -Hexylenaldehydes zur  $\alpha$ ,  $\beta$ -Hexylensäure wurde nach der Methode von DÉLEPINE<sup>6)</sup> ausgeführt.

<sup>6)</sup> *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 149, 39—41.

2,2 g  $\alpha$ ,  $\beta$ -Hexylenaldehyd werden in 50 ccm Alkohol gelöst, eine Lösung von 6 g Silbernitrat (berechnet 5,343 g) in 30 ccm Wasser hinzugefügt und nun langsam unter fortwährendem Umschütteln eine ca. n/2-Lösung von 2,2 g Natron (berechnet 1,886 g) innerhalb einer Stunde hinzugefügt; zum Schlusse wird dann noch drei Stunden auf der Maschine geschüttelt. Nun wird vom Silber abfiltriert, die Salzlösung im Vakuum bei niedriger Temperatur ziemlich weit eingedampft und mit Schwefelsäure angesäuert. Die Hexylensäure scheidet sich zunächst ölig aus, erstarrt aber beim Kühlen mit Eis sofort zu einer farblosen kristallinen Masse. Sie wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum-exsikkator getrocknet. Die noch in den Mutterlaugen vorhandenen Säuremengen werden durch Wasserdampf übergetrieben; das Destillat wird mit Natronlauge neutralisiert und im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedampft. Durch Ansäuern mit Schwefelsäure erhält man dann weitere Mengen der Säure.

Zur Reinigung kann man die Hexylensäure im Vakuum destillieren; sie siedet bei  $118^{\circ}$  (19 mm) und erstarrt in der Vorlage sofort kristallinisch. Die Destillation scheint jedoch nicht ganz ohne Zersetzungs- oder Umlagerungserscheinungen vor sich zu gehen; im Kolben bleibt nämlich ein dunkel gefärbtes Öl zurück, welches auch bei längerem Stehen nicht erstarrt, und das feste Destillat ist mit wenig Öl durchtränkt, welches man durch Abstreichen auf Thon entfernen kann.

Es ist deshalb besser, die Säure durch Umkristallisieren aus Petroläther zu reinigen. Sie wird bei Zimmertemperatur darin gelöst und in eine Kältemischung gestellt. Die Lösung erstarrt dann nach kurzer Zeit zu einem Brei farbloser Kristalle, die abgesaugt und mit gekühltem Petroläther nachgewaschen werden. Farblose flache Nadeln, die bei  $32-33^{\circ}$  schmelzen. FITTIG und BAKER geben den Schmelzpunkt  $32,7-33,1^{\circ}$  an. Permanganat wird von Hexylensäure in sodaalkalischer Lösung sofort entfärbt:

0,2571 g Subst.	gaben	0,5925 g $\text{CO}_2$	u.	0,2034 g $\text{H}_2\text{O}$
0,1024 g	"	0,2360 g	"	0,0828 g
0,2124 g	"	0,4900 g	"	0,1696 g

Ber. f.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$

63,11 % C  
8,83 % H  
28,05 % O.

Gefunden

62,85 — 62,86 — 62,92 % C  
8,85 — 9,04 — 8,93 % H

Das Silbersalz der  $\alpha$ ,  $\beta$ -Hexylensäure wurde durch Fällen ihrer Ammonsalzlösung mit Silbernitrat als farbloser amorpher Niederschlag, der sich nur sehr schwer in siedendem Wasser löste, erhalten.

0,3189 g Subst.	gaben	0,3815 g CO <sub>2</sub>	u.	0,1211 g H <sub>2</sub> O
0,3625 g	"	0,4311 g	"	0,1362 g
0,4820 g	"	0,2354 g Ag		
0,4842 g	"	0,2364 g	"	

Ber. f. C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> Ag	Gefunden
32,58 % C	32,63 — 32,44 % C
4,10 % H	4,25 — 4,20 % H
14,48 % O	
48,84 % Ag	48,84 — 48,82 % Ag.

Zur weiteren Charakterisierung der Säure wurde aus ihr durch Anlagerung von Brom noch die  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dibromcapronsäure nach der von FITTIG und BAKER gegebenen Vorschrift dargestellt. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin wurden farblose Kristalle erhalten, die bei 71—72° schmelzen, während die genannten Forscher 71,1—71,5° angeben.

0,2047 g Subst. gaben 0,2802 g AgBr.

Ber. f. C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Gefunden
58,36 % Br	58,25 % Br.

Heidelberg, Chemisches Institut d. Universität, Ende Juli 1910.



C. F. Wintersche Buchdruckerei.