

Aus diesen Eigenschaften des Acetylcyanurats ist zu ersehen, dass dasselbe ein gemischtes Anhydrid ist und daher durch Wasser sich in Essigsäure und Cyanursäure zersetzt, laut Gleichung:

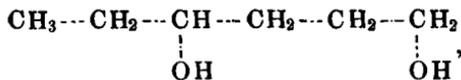


Odessa. Universitätslaboratorium.

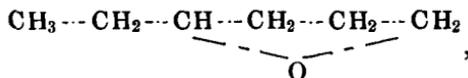
**635. A. Lipp: Ueber  $\delta$ -Hexylenglykol und sein Anhydrid.**

[Eingegangen am 11. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.]

Durch die Untersuchungen von Fittig und seinen Schülern wissen wir, dass Hydroxysäuren, welche das Hydroxyl in der  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Stellung besitzen, entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei schwachem Erwärmen unter Wasserabspaltung in die Lactone übergehen. Letztere kann man auch als Ester betrachten, das heisst als Anhydride zwischen Carbonsäuren und Alkoholen; nur findet die Anhydridbildung nicht zwischen zwei Molekülen statt, sondern sie entstehen durch Wasserabspaltung innerhalb eines Moleküls. Den Estern zur Seite stehen die Aether oder die Anhydride zwischen zwei Alkoholen. Zu diesen sind auch die Alkylenoxyde, wie Aethylenoxyd und Homologe desselben, zu rechnen. Bei ihrer Bildung findet die Wasserabspaltung gleichfalls innerhalb eines Moleküls statt; sie entstehen also ganz analog wie die Lactone. Daher konnte man auch erwarten, dass bei den Glykolen die Wasserabspaltung nach denselben Gesetzmässigkeiten stattfindet, wie bei den Hydroxysäuren, d. h. dass Glykole, welche ihre Hydroxyle in der  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Stellung haben, vielleicht schon spontan, Wasser abspalten und die entsprechenden Oxyde liefern. So könnte das  $\gamma$ -Hexylenglykol,



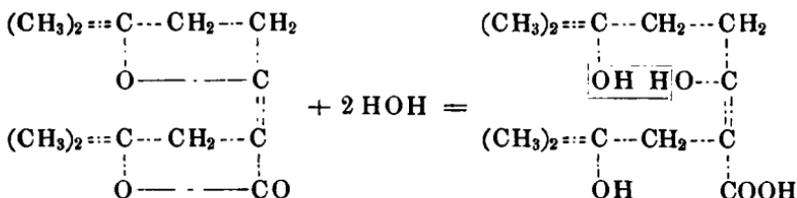
freiwillig in das Oxyd,



übergehen. Ich möchte hierzu noch bemerken, dass ich die verschiedenen Glykole nach der Stellung der Hydroxyle als  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - u. s. w.

Glykole bezeichne, ganz entsprechend, wie die Hydroxysäuren benannt werden, wobei ich das letzte Kohlenstoffatom mit  $\omega$  bezeichne <sup>1)</sup>.

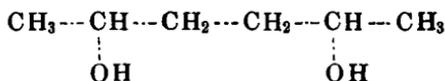
Zur gleichen Ansicht über das Verhalten der Glykole gelangte H. Erdmann <sup>2)</sup> und erklärte damit das Verhalten des Isocaprolactoids zu kochendem Barytwasser. Dabei soll nämlich nicht nur die Lactonverbindung, sondern auch die des Alkylenoxyds, wie es nachstehende Formeln andeuten, gesprengt werden:



Letztere Verbindung, welche Glykol und Hydroxysäure zugleich ist, gehe durch spontane Anhydridbildung zwischen den Hydroxylen des Glykols in die entsprechende Hydroxysäure über.

In der Literatur findet sich kein Material, welches uns Aufschluss über das Verhalten der  $\gamma$ - und  $\delta$ -Glykole geben könnte.

Zwar hat Wurtz <sup>3)</sup> aus Diallyl ein Hexylenglykol, von ihm Diallyldihydrat oder Pseudohexylglykol genannt, dargestellt, welches wahrscheinlich ein  $\gamma$ -Glykol von der Constitution



ist. Dasselbe scheint ziemlich beständig zu sein, da es sich unzersetzt destilliren lässt. Wurtz hatte wahrscheinlich auch das Anhydrid dieses Glykols unter Händen und nannte es Diallylmonohydrat oder Hexylenpseudoxyd. Aber die Bildung dieser Verbindung aus zweifach jodwasserstoffsäurem Diallyl ( $\alpha$ - $\gamma$ -Hexylenjodür) und feuchtem Silberoxyd, wobei man das Glykol hätte erwarten sollen, spricht gerade gegen die Beständigkeit des Pseudohexylglykols.

Das Hexylenpseudoxyd wurde später auch von Jekyll <sup>4)</sup> durch Behandlung von Diallyl mit concentrirter Schwefelsäure und darauf folgendes Versetzen der erhaltenen Lösung mit Wasser dargestellt. Wie aus dem Aethylen bei gleicher Behandlung Aethylalkohol entsteht, so wird hierbei zunächst das Pseudohexylglykol sich gebildet haben, das unter Wasserverlust in Hexylenpseudoxyd überging.

<sup>1)</sup> Vergl. Baeyer, diese Berichte XVII, 960.

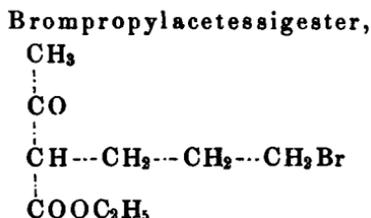
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 228, 183.

<sup>3)</sup> Ann. chim. phys. [4] 3, 129 und Jahrb. d. Ber. 1864, 510.

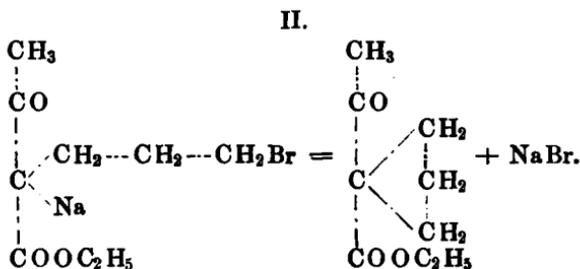
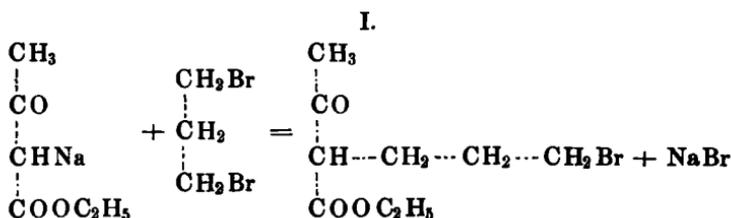
<sup>4)</sup> Zeitschrift für Chemie 1871, 36.

Es war deshalb von Interesse, das Verhalten eines  $\delta$ -Hexylen-  
glykols kennen zu lernen, welches nachstehend beschrieben ist.

Um zu diesem Glykol zu gelangen, stellte ich zunächst aus Acet-  
essigester und Trimethylenbromür den Brompropylacetessigester dar.  
Letzterer zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Kohlen-  
säure, Alkohol und das Bromür,  $\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{Br}$ ,  
welches dabei grösstentheils in Bromwasserstoff und den Alkohol  
 $\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{OH}$  zersetzt wird. Dieser geht  
bei der Behandlung mit Natriumamalgam quantitativ in  $\delta$ -Hexylen-  
glykol über.

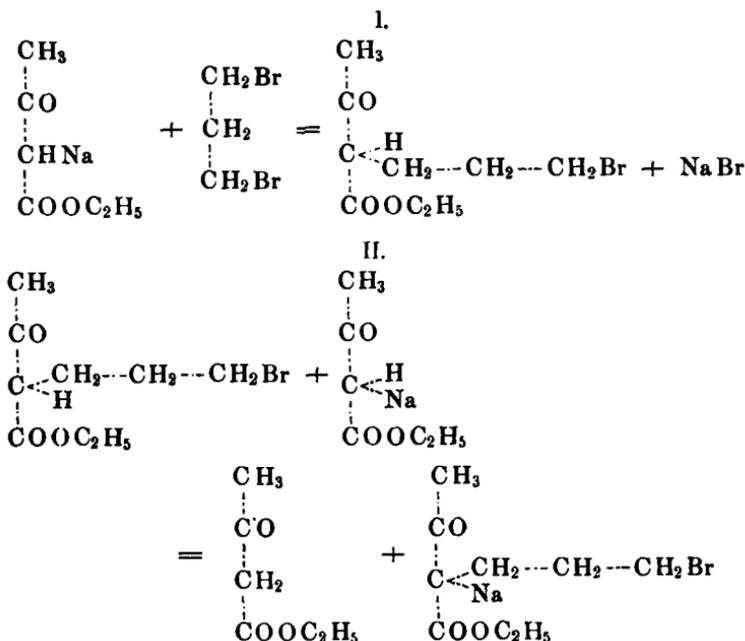


Obgleich Perkin jun.<sup>1)</sup> schon Trimethylenbromür auf Natrium-  
acetessigester einwirken liess, so ist doch nicht sicher ermittelt, in  
welcher Weise hierbei die Reaction verläuft. Perkin erhielt beim  
Erhitzen von 1 Molekül Acetessigester, 1 Molekül Natriumalkoholat  
und 1 Molekül Trimethylenbromür bis zur neutralen Reaction und  
wiederholtem Zusatz von Natriumalkoholat und Kochen Trimethylen-  
acetessigester. Den dabei stattfindenden Process drückte er in folgender  
Weise aus:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 208 und 1787.

Es würde also dabei als Zwischenproduct Brompropylacetessigester, der nicht isolirt worden ist, auftreten. Aber es war auch denkbar, dass sich ein solches Zwischenproduct nicht bildet und dass selbst bei Anwendung von nur 1 Molekül Natriumäthylat Trimethylenacetessigester unter Rückbildung von Acetessigester entsteht, wie es nachstehende Gleichungen verdeutlichen:



Aus letzterer Verbindung tritt dann Bromnatrium aus, und es entsteht Trimethylenacetessigester.

In diesem Sinne verläuft nach Perkin und Bellenot<sup>1)</sup> die Reaction bei der Einwirkung von Trimethylenbromür auf Natrium-*paranitrobenzoylessigester*. Ebenso lässt sich aus den Versuchen von Röder<sup>2)</sup> schliessen, dass bei der Einwirkung von 1 Molekül Aethylenbromür auf 1 Molekül Natriummalonsäureester gleich beide Wasserstoffatome des CH<sub>2</sub>-Radicals der Malonsäure substituirt werden.

Nach diesen Resultaten hätte man erwarten können, dass bei der Einwirkung von 1 Molekül Trimethylenbromür auf 1 Molekül Natriumacetessigester hauptsächlich Trimethylenacetessigester entstehe. Indessen hat der Versuch gezeigt, dass hierbei der letztere jedenfalls

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 951.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 227, 13. — Vergl. auch Perkin, diese Berichte XVII, 323.

nur in geringer Menge gebildet wird, während hauptsächlich Brompropylacetessigester auftritt.

Zu seiner Darstellung löste ich 6 g Natrium in 60 g absoluten Alkohols, setzte das Alkoholat allmählich zu 32 g Acetessigester und den entstandenen Natriumacetessigester zu 80 g Trimethylenbromür. Durch ein halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad wird die Reaction beendigt.

Der Alkohol wird so gut als möglich auf dem Wasserbad abdestillirt, wobei auch unverändertes Trimethylenbromür übergeht. Aus dem Rückstand fällt man durch Wasser Brompropylacetessigester, schüttelt diesen mit verdünnter Kalilauge, welche unveränderten oder zurückgebildeten Acetessigester auflöst, während der Brompropylacetessigester dadurch nicht verändert wird. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat erhält man so 70—75 pCt. der theoretisch zu erwartenden Ausbeute an Brompropylacetessigester, der mit etwas Trimethylenbromür verunreinigt ist, wie folgende Brombestimmungen zeigen.

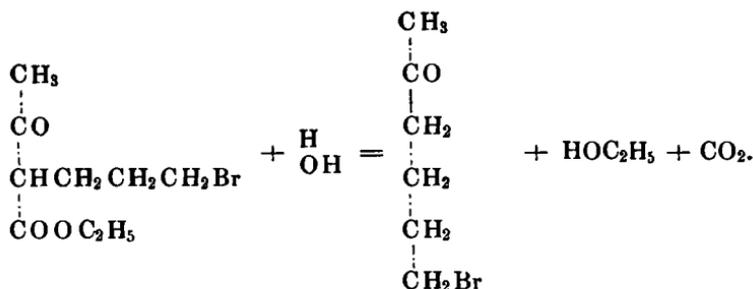
I. 0.3695 g Substanz gaben 0.2845 g AgBr

II. 0.4080 g        »        »        0.3155 g        »

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	CH <sub>3</sub> ---CO---CHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   CH <sub>2</sub> ---CH <sub>2</sub> ---CH <sub>2</sub> Br
Br	32.74    32.88	31.87 pCt.

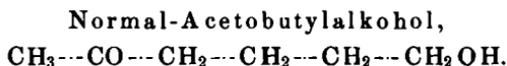
Durch fractionirte Destillation kann er von dem Trimethylenbromür nicht befreit werden, weil beim Destilliren, wenigstens unter gewöhnlichem Luftdruck, Zersetzung eintritt. Wahrscheinlich enthält er auch noch etwas Trimethylenacetessigester, da bei seiner Bildung aller Natriumacetessigester verbraucht wurde, trotzdem nicht alles Trimethylenbromür an der Reaction theilnahm. Ich verwendete keine weitere Sorgfalt auf seine Reinigung, da aus der unten beschriebenen Zersetzungsweise unzweifelhaft hervorgeht, dass er der Hauptsache nach aus Brompropylacetessigester besteht.

In Wasser ist er unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Sein specifisches Gewicht ist grösser als das des Wassers. Von Kalilauge wird er nicht aufgelöst. Eisenchlorid erzeugt keinerlei Färbung. Während er gegen kochende Kalilauge ziemlich beständig ist, wird er beim Erhitzen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure leicht zersetzt. Schon beim Kochen mit 5procentiger Salzsäure zersetzt er sich ziemlich rasch unter Kohlendioxydentwicklung in Alkohol und Brombutylmethylketon, wie es nachstehende Gleichung ausdrückt:



Da das Brombutylmethylketon von heissem Wasser sehr leicht zersetzt wird, indem an die Stelle des Broms Hydroxyl tritt und Bromwasserstoff entsteht, so tritt beim Kochen des Brompropylacetessigesters mit verdünnten Säuren hauptsächlich Acetobutylalkohol auf.

Merkwürdig ist die Zersetzung, welche er unter dem Einfluss alkoholischen Ammoniaks erfährt. Es entsteht dabei Bromammonium und der bei 223—225° siedende Trimethylenacetessigester.<sup>1)</sup>



Er wird durch Kochen von 50 g Brompropylacetessigester, 50 g Wasser und 20 g Salzsäure von 1.1 spec. Gewicht am aufsteigenden Kühler bis zum Verschwinden der Kohlendioxydentwicklung erhalten. Nach etwa 1stündigem Erhitzen ist die Reaction beendet. Die gekochte Flüssigkeit, die ausser dem Acetobutylalkohol auch noch ein Oel, bestehend aus Trimethylenbromür (aus dem unreinen Brompropylacetessigester stammend) und Brombutylmethylketon, enthält, wird nach dem Erkalten davon getrennt und theilweise abdestillirt, wodurch die geringe Menge der gelösten Bromüre und ein Theil des entstandenen Aethylalkohols entfernt werden. Nach dem Erkalten wird mit Kaliumcarbonat übersättigt. Der Acetobutylalkohol vermengt mit etwas Aethylalkohol scheidet sich dann als schwach gelblich gefärbte Oelschicht ab, die mittelst Scheidebürette getrennt und mit festem Kaliumcarbonat getrocknet wird. Um das Product von dem Aethylalkohol zu befreien, stellt man es 2—3 Tage über Schwefelsäure. Man erhält so 65—70 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Acetobutylalkohol, der schwach gelblich gefärbt und bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig flüchtig ist. Er bildet eine ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von campherähnlichem Geruch. In

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 208.

Wasser, Alkohol und Aether ist er sehr leicht löslich, mit den Dämpfen kochenden Wassers kaum flüchtig.

Sein Siedepunkt liegt bei 154—155° unter 718 mm Druck, dabei scheint aber eine geringe Zersetzung stattzufinden, da sich das farblose Destillat nicht mehr ganz klar in Wasser auflöst. Wie aus der Analyse III, welche von destillirtem Acetobutylalkohol ausgeführt wurde, zu ersehen ist, wird beim Destilliren wahrscheinlich etwas Wasser abgespalten. Sein spec. Gewicht ist bei 0° = 1.0143.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I.	0.180 g	Substanz	gaben	0.173 g	H <sub>2</sub> O	und	0.4075 g	CO <sub>2</sub> .
II.	0.227 g	»	»	0.214 g	»	»	0.516 g	»
III.	0.2125 g	»	»	0.202 g	»	»	0.487 g	»

	Berechnet für	Gefunden		
	CH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	I.	II.	III.
C	62.06	61.73	61.98	62.49 pCt.
H	10.35	10.61	10.44	10.54 »

Beim Erhitzen mit starkem Brom- oder Chlorwasserstoff geht der Acetobutylalkohol in die entsprechenden Halogenüre über.

Er ist ein primärer Ketonalkohol und als solcher der erste Repräsentant dieser Körperklasse, welcher in der Fettreihe rein dargestellt ist. Er ist homolog mit dem Acetol von Emmerling und Wagner<sup>1)</sup>, das bis jetzt nicht rein erhalten werden konnte, und isomer mit dem Diacetonalkohol von Heintz.<sup>2)</sup> Der Diacetonalkohol ist ein tertiärer Ketonalkohol und siedet auffallender Weise höher als der Acetobutylalkohol, nämlich bei 163.5—164.5°.

Während das Acetol ausgezeichnet ist durch seine stark reduzierenden Eigenschaften, wirkt der Acetobutylalkohol weder auf Fehling'sche Lösung noch auf ammoniakalische Silberlösung. Dagegen wird er durch eine Mischung von Schwefelsäure und Kaliumbichromat sehr leicht oxydirt und zwar zu Acetobuttersäure, welche in allen ihren Eigenschaften mit der von Wolff<sup>3)</sup> durch Kochen von Acetoglutarsäureester mit Salzsäure erhaltenen Acetobuttersäure übereinstimmt.

#### Brombutylmethylketon, CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br.

Das Hydroxyl des Acetobutylalkohols lässt sich leicht durch Brom oder Chlor ersetzen, und man kann von demselben ausgehend, ohne besondere Mühe zum reinen Brombutylmethylketon gelangen, welches nur schwer aus dem Brompropylacetessigester erhalten wird,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 204, 27.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 178, 342.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 216, 130.

weil es daraus entstanden immer mit Trimethylenbromür verunreinigt ist, von dem es nicht ganz zu befreien ist. Wird Acetobutylalkohol mit etwa der 5fachen Menge starker Bromwasserstoffsäure destillirt, so erhält man im Destillat ein schweres, angenehm riechendes Oel. Nach dem Abheben, Waschen mit etwas Wasser und Trocknen mit Kaliumcarbonat ist es reines Brombutylmethylketon.

Die Analyse desselben lieferte folgende Resultate:

- I. 0.2165 g Substanz gaben 0.1285 g H<sub>2</sub>O und 0.3185 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0.2150 g Substanz gaben 0.0130 g Ag und 0.202 g AgBr.

	Berechnet für	Gefunden	
	CH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Br	I.	II.
C	40.12	40.22	— pCt.
H	6.55	6.14	— »
Br	44.41	—	44.68 »

Das Brombutylmethylketon bildet ein farbloses Oel von angenehmem Geruch. In Wasser ist es bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer löslich, leicht aber in Alkohol und Aether. In heissem Wasser löst es sich allmählich auf und zersetzt sich in Bromwasserstoff und Acetobutylalkohol.

Durch einstündiges Erhitzen mit etwa der zehnfachen Wassermenge auf dem Wasserbad wurden 96 Procent in Bromwasserstoff und Acetobutylalkohol zersetzt. Das Brombutylmethylketon siedet unter 718 mm Druck bei 214—216°.

Von besonderem Interesse ist die Einwirkung alkoholischen Ammoniaks auf dieses Bromür. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt alles Brom als Bromammonium aus und es entsteht eine Base von stark piperidinähnlichem Geruch, über welche ich demnächst Genaueres mittheilen werde. Auf ähnliche Weise wie das Brombutylmethylketon wird auch die entsprechende Chlorverbindung erhalten, die gleichfalls ein schweres, angenehm riechendes Oel bildet, das bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser unlöslich ist.

#### δ-Hexylenglycol, CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.

Der Acetobutylalkohol geht bei der Behandlung mit Natriumamalgam glatt in δ-Hexylenglycol über. Zur Darstellung des letzteren werden 10 g des Ketonalkohols mit 30 g Wasser versetzt und in 4 Abschnitten je 50 g 3procentiges Natriumamalgam hinzugesetzt, also im Ganzen 200 g (berechnet 153 g). Es findet von selbst geringe Erwärmung statt. Damit die Reduction rascher verläuft, erhitze ich auf 60—70° und neutralisirte von Zeit zu Zeit mit Salzsäure.

Nach beendigter Reduction wird mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt, filtrirt und mit Kaliumcarbonat übersättigt. Dadurch scheidet

sich ein farbloses, dickes Oel ab, das ich abhob und die Lösung mit Aether ausschüttelte. Das abgehobene Oel wird gleichfalls in Aether gelöst und die gesammte ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers ging das  $\delta$ -Hexylen-glycol bei 234—235° unter 710 mm Druck über. Die Analyse davon gab nachstehende Zahlen:

- I. 0.1695 g gaben 0.1835 g H<sub>2</sub>O und 0.3795 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0.1980 g gaben 0.2160 g H<sub>2</sub>O und 0.4450 g CO<sub>2</sub>.

Berechnet für		Gefunden	
CH <sub>3</sub> CH OH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH		I.	II.
C	61.01	61.05	61.30 pCt.
H	11.86	12.03	12.12 „

Der  $\delta$ -Hexylenglycol ist also beständig und verliert selbst bei seinem ziemlich hohen Siedepunkt kein Wasser.

Er bildet eine dicke, farblose Flüssigkeit, die leicht löslich ist in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aether, namentlich wenn er nicht ganz wasserfrei ist. Sein Geschmack ist etwas bitter und sein Geruch schwach. Beim Abkühlen auf —18° wird er sehr zähe, aber nicht fest. Das specifische Gewicht beträgt bei 0° = 0.9809.

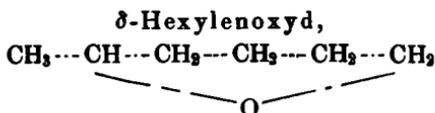
Wird  $\delta$ -Hexylenglycol mit rauchender Salzsäure auf 100° erwärmt, so scheidet sich eine schwach gefärbte Oelschicht auf der Oberfläche ab, die grösstentheils aus dem entsprechenden Monochlorhydrin mit wenig Hexylenchlorür besteht. Es ist schwerer wie reines Wasser und darin fast unlöslich. Sein Geruch ist angenehm. Die Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.1755 g Substanz gaben 0.175 g AgCl und 0.0125 g Ag.

Berechnet		Gefunden	
Cl	26.0	26.95	pCt.

Das Chlor wird durch alkoholisches Kali ziemlich schwierig vollständig herausgenommen.

Mit Salzsäure wiederholt im Wasserbad erhitzt, entsteht Hexylen-dichlorür, welches sich auch bildet, wenn man das  $\delta$ -Hexylenoxyd auf gleiche Weise behandelt.



Werden 10 g  $\delta$ -Hexylenglycol in 30 g einer Mischung von 2 Gewichts-Theilen Schwefelsäure und 1 Gewichts-Theil Wasser aufgelöst und etwa 1 Stunde im kochenden Wasserbad erhitzt, so wird Wasser abgespalten und es entsteht  $\delta$ -Hexylenoxyd. Beim Verdünnen des Reactionsproductes mit Wasser schied sich eine leichte, ätherisch

riechende Flüssigkeit ab, die ich mit Wasserdampf übertrieb, mit Kaliumcarbonat aus dem Destillat vollständig abschied und nach dem Abheben mit Kaliumcarbonat trocknete. Beim Destilliren geht sie fast vollständig zwischen 103—104° über, bei 720 mm Druck. Nur eine geringe Menge siedete höher und war wahrscheinlich polymerisiertes Hexylenoxyd. Ich erhielt aus 10 g Glycol 6.5 g statt 8.5 g Hexylenoxyd.

Die Elementaranalyse gab nachstehende Resultate:

- I. 0.165 g Substanz gaben 0.1845 g H<sub>2</sub>O und 0.4375 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0.240 g Substanz gaben 0.262 g H<sub>2</sub>O und 0.6325 g CO<sub>2</sub>

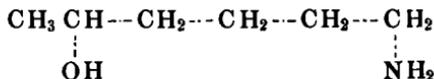
Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O		Gefunden	
		I.	II.
C	72.00	72.30	71.87 pCt.
H	12.00	12.42	12.12 »

Das  $\delta$ -Hexylenoxyd ist eine sehr leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von starkem Geruch, der in verdünntem Zustande dem des Aethyläthers zum Verwechseln ähnlich ist. In Wasser löst es sich ziemlich schwer auf und kann aus dieser Lösung durch Kaliumcarbonat wieder abgeschieden werden. Eine kalt gesättigte, wässrige Lösung trübt sich beim Erhitzen. In Aether und Alkohol löst es sich sehr leicht. Sein specifisches Gewicht ist bei 0° = 0.8739. Es reducirt weder Fehling'sche Lösung noch ammoniakalische Silberlösung.

Während die Alkylenoxyde, bei denen das Sauerstoffatom an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden ist, die man  $\alpha$ -Alkylenoxyde nennen kann, wie das Aethylenoxyd<sup>1)</sup>, Propylenoxyd, die beiden Butylenoxyde, die verschiedenen Amylenoxyde, das Methylpropyläthylenoxyd und Tetramethyläthylenoxyd<sup>2)</sup> schon bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen auf 100° sich mit den Bestandtheilen des Wassers verbinden und in die entsprechenden Glycole übergehen, ist dies beim  $\delta$ -Hexylenoxyd nicht der Fall. Ich erhitzte es 60 Stunden lang mit der zehnfachen Menge Wasser auf 110—115°, ohne dass es sich veränderte.

Auch beim je 3stündigen Erhitzen mit Wasser auf 150°, 200° und 225—230° blieb es unverändert.

Ebenso auffallend ist seine Beständigkeit gegen Ammoniak. Da sich das Aethylenoxyd<sup>3)</sup> sehr leicht mit Ammoniak verbindet, so hätte man auch erwarten können, dass das  $\delta$ -Hexylenoxyd sich mit Ammoniak zu

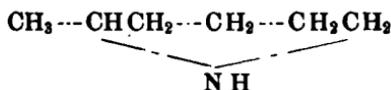


<sup>1)</sup> Würtz, Ann. Chem. Pharm. 113, 255.

<sup>2)</sup> Eltekow, diese Berichte XVI, 397.

<sup>3)</sup> Würtz, Ann. Chem. Pharm. 114, 51; 121, 226.

oder wahrscheinlicher unter Wasseraustritt zu einem methylylirten Piperidin,

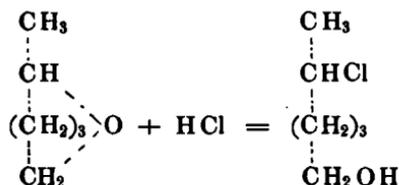


verbinde.

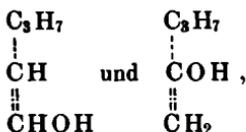
Indessen zeigte der Versuch, dass das  $\delta$ -Hexylenoxyd weder von wässrigem noch von alkoholischem Ammoniak bei 2–3stündigem Erhitzen auf 100°, 150° oder 200° verändert wird.

Es unterscheidet sich also das  $\delta$ -Hexylenoxyd in seinem Verhalten zu Wasser und Ammoniak sehr wesentlich von den bisher bekannten Alkylenoxyden.

So beständig es gegen diese Agentien ist, so leicht wird es von Salzsäure verändert. Schon beim wiederholten Erhitzen mit Salzsäure von 1.1 spezifischem Gewicht im Wasserbad geht es in das beim  $\delta$ -Hexylenglycol erwähnte Monochlorhydrin über:



Beim wiederholten Erhitzen mit rauchender Salzsäure entsteht Hexylendichlorür, das man auch aus dem Glycol erhält; es ist ein schweres, angenehm riechendes Oel, das in Wasser unlöslich ist. Das Verhalten zu verdünnter Salzsäure und der niedere Siedepunkt des  $\delta$ -Hexylenoxyds sind eine Hauptstütze für seine Constitution. Es findet daher beim Erhitzen des  $\delta$ -Hexylenglycols mit Schwefelsäure die Wasserabspaltung nicht in der Weise statt, wie bei den  $\alpha$ -Glycolen unter dem Einflusse wasserentziehender Substanzen. Bei diesen verbindet sich das Hydroxyl mit einem Wasserstoffatom des benachbarten Kohlenstoffatoms zu Wasser und es entstehen je nach der Constitution des betreffenden Glycols ein oder zwei ungesättigte Alkohole, die sich sogleich zu Aldehyd oder Keton umsetzen. So giebt das Isopropyläthylenglycol<sup>1)</sup> die beiden Alkohole:



von denen sich der erstere in Valeraldehyd, der letztere in Isopropyl-

<sup>1)</sup> Flawitzky, diese Berichte X, 2240.

methylketon verwandelt. Aehnlich scheint sich das Propylenglycol<sup>1)</sup> zu verhalten, während das Aethylenglycol<sup>2)</sup> nur einen ungesättigten Alkohol, daher auch nur Aldehyd geben kann.

Verhielte sich das  $\delta$ -Hexylenglycol ebenso wie die  $\alpha$ -Glycole, so müsste bei der Behandlung mit Schwefelsäure der jedenfalls beständige, ungesättigte Alkohol,  $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH} \text{::} \text{CH} \text{---} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{CH}_2 \text{OH}$ , entstehen. Es unterscheidet sich dadurch das  $\delta$ -Hexylenglycol sehr wesentlich von den bisher bekannten Glycolen. Diese Anhydridbildung findet nicht bloß beim Erhitzen mit 66 procentiger Schwefelsäure statt, sondern es entsteht  $\delta$ -Hexylenoxyd auch, wenn man  $\delta$ -Hexylenglycol etwa 1 Stunde mit 1 procentiger Schwefelsäure auf  $150\text{---}160^\circ$  erhitzt. In der That findet also beim  $\delta$ -Hexylenglycol und wahrscheinlich bei allen  $\delta$ -Glycolen eine leichtere Anhydridbildung statt, wie bei den  $\alpha$ -Glycolen.

Das Gleiche gilt wohl auch von den  $\gamma$ -Glycolen. Versuche über  $\gamma$ -Pentylenglycol sind im Gange.

München, den 8. December 1885.

### 636. G. Lunge und Jak. Schmid: Ueber die Grenzen der Umwandlung von Natriumcarbonat in Natriumhydrat durch Kalk.

(Eingegangen am 11. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Es ist seit langem bekannt, dass, um Lösungen von Alkalicarbonaten durch Kalk kaustisch zu machen, gewisse Concentrationsgrenzen nicht überschritten werden dürfen. Liebig (Poggendorff's Annalen 24, 366) erwähnt es als etwas damals (i. J. 1832) noch nicht bekanntes, dass beim Kochen von 1 Theil Kaliumcarbonat, 4 Theilen Wasser und gelöschtem Kalk dem Kali keine Kohlensäure entzogen werde, was erst beim Verdünnen mit noch 6 Theilen Wasser auftrat. Umgekehrt vermöge ätzendes Kali in ganz concentrirter Lösung dem Calciumcarbonat Kohlensäure zu entziehen. Nach Watson (Phil. Mag. 3, 314) würde freilich bei einer Auflösung von 1 Theil Kaliumcarbonat in 4 Theilen Wasser durch Kochen mit Kalk schon  $\frac{4}{5}$  des Kalis in KOH um-

<sup>1)</sup> Würtz, Ann. Chem. Pharm. 105, 204; Linnemann, Ann. Chem. Pharm. 192, 63; Eltekoff, diese Berichte XI, 990; Flawitzky, diese Berichte XI, 1256.

<sup>2)</sup> Würtz, Ann. Chem. Pharm. 108, 86.