

1-Methyl-cyclohexan-2-essig-2-carbonsäure (V.)

o-Methyl-cyclohexanon-cyanhydrin wird nicht fest. Das rohe Cyanid wird in der beim β -Dekalon-cyanhydrin beschriebenen Weise mit Natrium-cyan-essigester umgesetzt. Das beim Ansäuern ausfallende Öl besteht größtenteils aus unverändertem Cyanhydrin und wird in rohem Zustande 7 Stdn. mit 25-proz. Salzsäure gekocht. Dabei wird das meiste *o*-Methyl-cyclohexanon zurückgewonnen. Die erst beim Eindampfen der sauren Lösung ausfallende 1-Methyl-cyclohexan-2-essig-2-carbonsäure ist in sehr geringer Ausbeute entstanden. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 166° unter lebhafter Gasentwicklung; schon bei 135° tritt Sintern ein.

3.096 mg Sbst.: 6.805 mg CO₂, 2.308 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₄. Ber. C 59.96, H 8.06. Gef. C 59.97, H 8.34.

Beim Schmelzen der Säure entsteht quantitativ ihr Anhydrid, wie durch Bestimmung des Gewichtsverlustes festgestellt wurde:

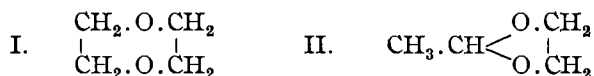
25.493 mg Sbst. verloren 2.35 mg. Ber. für H₂O 2.29 mg, für H₂O + CO₂ 7.90 mg.

458. Ludwig Anschütz und Walter Broeker: Dioxan als Lösungsmittel, insbesondere bei Molekulargewichts-Bestimmungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 9. November 1926.)

Bei Untersuchungen, über die demnächst andernorts berichtet werden soll, wurde die Bearbeitung schwer löslicher aromatischer Substanzen durch die Verwendung eines neu eingeführten Lösungsmittels außerordentlich erleichtert. Es ist dieses das Diäthylen-dioxyd (I), das in neuerer Zeit meist Dioxan-1.4 oder schlechtweg „Dioxan“ genannt wird. Die Bedeutung, die dieser Verbindung als Lösungsmittel zukommt, hat Angelo Knorr¹⁾ erkannt.



A. V. Lourenço²⁾ hat ohne Zweifel³⁾ das Dioxan zuerst dargestellt, wenn auch seine Siedepunktangabe (95°) um etwa 6° zu niedrig ist. Er nannte die neue Verbindung, die er durch Kondensation von Glykol und Äthylenbromid erhalten hatte, Glykol-äther oder Diäthylen-anhydrid. Bald darauf hat dann Wurtz⁴⁾ das Dioxan, welches er als Dioxyäthylen bezeichnete, näher untersucht; er bereitete es durch Umsetzung von Queck-

¹⁾ Wir sind Hrn. Dr. A. Knorr von der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft (Agfa-Riechstoffe) für den Hinweis auf den Wert des Dioxans als Lösungsmittel zu großem Dank verpflichtet.

²⁾ A. ch. [3] 67, 284, 288 [1863]; J. 1863, 468.

³⁾ vergl. hierzu E. Paternò und R. Spallino, R. A. I., [5] 16, I 87 [1907]; G. 37, I 106 [1907]; C. 1907, I 1103, II 290.

⁴⁾ A. ch. [3] 69, 323 [1863]; J. 1863, 485.

silber mit der Verbindung $C_4H_8O_2Br_2$, die ihm die Einwirkung von Brom auf Äthylenoxyd geliefert hatte. In neuerer Zeit bedient man sich zur Darstellung des Dioxans allgemein der von A. Faworski⁵⁾ aufgefundenen Methode, die auf der Destillation einer 4-proz. Lösung von Schwefelsäure in Glykol beruht, also dem üblichen Verfahren zur Gewinnung des Äthyläthers entspricht.

Das Dioxan-1.4 ist eine farblose, schwach und angenehm riechende Flüssigkeit von der Dichte $d_4^{20} = 1.0329$; es siedet unter 760 mm Druck bei $101.2 - 101.4^0$ und erstarrt in der Kälte zu einer krystallinischen Masse, die bei 11.0^0 schmilzt⁶⁾. Es mischt sich in jedem Verhältnis mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und bemerkenswerterweise auch mit Wasser. Als Äther zeigt das Dioxan in chemischer Hinsicht ein ziemlich indifferentes Verhalten; es läßt sich z. B. über Natrium trocknen. Immerhin ist das Dioxan der Einwirkung solcher Stoffe zugänglich, mit denen es Verbindungen vom Oxonium-Typus bilden kann; so werden z. B. Brom⁷⁾, Jod, Schwefelsäure, Quecksilber(II)-chlorid und Pikrinsäure glatt angelagert⁸⁾.

Das Dioxan wird von der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft technisch dargestellt, der die Verwendung dieser Substanz als Benetzung- und Lösungsmittel durch D. R. P. 431249^{9a)} geschützt ist. Das technische Produkt⁹⁾ unterscheidet sich nicht wesentlich von dem im Laboratorium nach Faworski bereiteten Präparat¹⁰⁾. Beide enthalten als Hauptverunreinigung rund 10% Äthylenacetal (II), das bei 82.5^0 siedet und vom Dioxan-1.4 nicht leicht durch Destillation zu trennen ist. Jedenfalls empfiehlt sich hierzu die Verwendung einer sehr gut wirkenden Fraktionier-Vorrichtung, etwa der von A. Hahn¹¹⁾ vorgeschlagenen Kolonne. Zum Umkrystallisieren organischer Verbindungen ist das technische Dioxan jedoch ohne weiteres brauchbar; ja, die in ihm enthaltene Beimengung wird eher angenehm als störend empfunden, da sie den Schmelzpunkt des Lösungsmittels auf etwa 3.5^0 herabsetzt. Da das rohe Dioxan stets etwas Feuchtigkeit enthält, so muß es über Natrium getrocknet werden, wenn es zum Umkrystallisieren wasserempfindlicher Substanzen Verwendung finden soll. Auf diesem Wege werden auch die ihm stets anhaftenden Spuren von Acetaldehyd in Form von Aldehydharz beseitigt.

Nicht nur beim Umkrystallisieren schwer löslicher Substanzen hat uns das Dioxan gute Dienste geleistet; sein Hauptwert bestand für uns darin,

⁵⁾ *Z.* 38, 741 [1906]; *C.* 1907, I 15.

⁶⁾ vergl. A. Makowiecki, *Z.* 40, 752 [1908]; *C.* 1908, II 1567.

⁷⁾ Die so entstehende Substanz ist identisch mit der oben erwähnten, aus Brom und Äthylenoxyd erhältlichen Verbindung, was darauf hinweist, daß sich Äthylenoxyd unter dem Einfluß des Halogens zu Diäthylen-dioxyd polymerisiert.

⁸⁾ vergl. Faworski, sowie Paternò und Spallino, a. a. O.

^{9a)} *C.* 1926, II 2228. (Anmerkung während der Korrektur.)

⁹⁾ Die I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft stellte uns eine größere Menge von technischem Dioxan zur Verfügung, wofür wir auch hier ergebenst danken.

¹⁰⁾ Außer Dioxan eigener Darstellung wurde auch solches untersucht, das wir vom Privatlaboratorium I des Chemischen Instituts der Universität Berlin erhielten. Hrn. Hofrat Prof. Dr. W. Schlenk und seinem Privatassistenten, Hrn. Dr. E. Rubens, der das uns überlassene Material bereitete, möchten wir auch an dieser Stelle herzlich danken.

¹¹⁾ *B.* 43, 419 [1910].

daß es die Ausführung von Molekulargewichts-Bestimmungen in solchen Fällen ermöglichte, in denen andere Wege kaum zum Ziele geführt hätten. Es handelte sich hierbei um Verbindungen, deren Wärme-Empfindlichkeit die Wahl der kryoskopischen Methode forderte; doch wurden diese Substanzen von den gebräuchlichen Lösungsmitteln entweder zersetzt oder aber in der Kälte nicht in hinreichendem Maße aufgenommen.

Solange wir weder über größere Mengen von rohem Dioxan¹²⁾, noch über eine Hahnsche Kolonne verfügten, also an die Gewinnung des reinen Lösungsmittels nicht denken konnten, haben wir mit Hilfe des über Natrium getrockneten Präparates, das wir vom Privatlaboratorium I des Chemischen Instituts der Universität Berlin erhalten hatten¹³⁾, einige Molekulargewichts-Bestimmungen ausgeführt. Die molekulare Gefrierpunkts-Erniedrigung dieses Materials ($d_4^{20} = 1.0270$; Schmp. 5.4^0) ergibt sich auf Grund der Formel $K = M.P.\Delta/p$ aus folgenden Versuchen¹⁴⁾:

Bestimmung der Konstanten K_x des getrockneten Roh-Dioxans.

a) Naphthalin: $M = 128$, $P = 16.01$. I. $p = 0.3212$, $\Delta = 0.718$, $K_x = 4581$. — II. $p = 0.4747$, $\Delta = 1.048$, $K_x = 4524$.

b) Acenaphthen: $M = 154$, $P = 14.93$. I. $p = 0.2747$, $\Delta = 0.550$, $K_x = 4603$. — II. $p = 0.4103$, $\Delta = 0.820$, $K_x = 4595$.

c) Tribrom-phenol: Bei Anwendung von Tribrom-phenol ergab sich für K_x ein gänzlich unbrauchbarer Wert (6875), der auf den Eintritt von Störungen zurückgeführt werden muß. Zu solchen könnte möglicherweise die Bildung einer Oxonium-Verbindung aus Tribrom-phenol und Dioxan Anlaß geben.

Aus den oben unter a und b aufgeführten Versuchs-Ergebnissen errechnet sich als abgerundeter Mittelwert: $K_x = 4575$; er stimmt nach einer Privatmitteilung von Hrn. Dr. Rubens¹⁵⁾ mit der von ihm gefundenen Zahl (4500) befriedigend überein; doch kommt diesem Wert natürlich nur eine beschränkte Bedeutung zu. Sobald uns genügende Mengen von technischem Dioxan zur Verfügung standen, haben wir daher aus diesem das reine Lösungsmittel gewonnen und sodann dessen Konstanten für Gefrierpunkts-Erniedrigung und Siedepunkts-Erhöhung bestimmt.

Zur Isolierung des Dioxans-1.4 aus dem technischen Produkt fraktionierten wir 1.5 kg des über Natrium getrockneten Materials (Schmp. 4.5^0) unter Anwendung eines Destillations-Aufsatzes nach Hahn¹⁶⁾. Auf diese Weise erhielten wir 0.5 kg eines völlig reinen Präparates, wie die Bestimmung der nachstehend angegebenen physikalischen Konstanten zeigte.

¹²⁾ vor Ingangkommen der technischen Darstellung.

¹³⁾ siehe Anm. 10.

¹⁴⁾ Entsprechend der angegebenen Formel beziehen sich die Konstanten für die kryoskopische und die ebullioskopische Methode der Molekulargewichts-Bestimmung (K_x und K_e) hier stets auf 1 g Lösungsmittel.

¹⁵⁾ siehe Anm. 10.

¹⁶⁾ Beiläufig sei bemerkt, daß bei dieser Destillation als Nachlauf eine bei etwa 130^0 siedende, farblose Flüssigkeit in geringer Menge auftrat; sie mischte sich mit Wasser nicht in jedem Verhältnis und besaß einen unangenehmen Geruch, der an denjenigen rohen Holzgeist-Öles erinnerte.

Prüfung des erhaltenen Dioxans-I.4 auf Reinheit.

$d_4^{20} = 1.0336$; Sdp.₇₆₀ 101.3°; Schmp. 11.0°¹⁷⁾. — $d_4^{16.8} = 1.0366$, $d_4^{20} = 1.034$; $n_D = 1.42003$, $n_{H_e} = 1.42218$, $n_\beta = 1.42720$, $n_\gamma = 1.43146$ bei 16.8°; $n_{H_e}^{20} = 1.4207^{18)}$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_4H_8O_2$ (88.06) ..	21.66	21.76	0.31	0.50
Gef.	21.50	21.60	0.32	0.51
EM	- 0.16	- 0.16	+ 0.01	+ 0.01
EΣ	- 0.18	- 0.18	+ 3%	+ 2%

Die Konstanten für Gefrierpunkts-Erniedrigung und Siedepunkts-Erhöhung (K_x und K_s) des soeben gekennzeichneten Materials ergeben sich aus folgenden Versuchen:

Bestimmung der Konstanten K_x des Dioxans-I.4.

- a) Naphthalin: $M = 128$, $P = 16.33$. I. $p = 0.2048$, $\Delta = 0.480$, $K_x = 4899$. — II. $p = 0.3803$, $\Delta = 0.886$, $K_x = 4870$.
 b) Acenaphthen: $M = 154$, $P = 16.16$. I. $p = 0.1902$, $\Delta = 0.381$, $K_x = 4985$. — II. $p = 0.3341$, $\Delta = 0.668$, $K_x = 4976$.
 c) Benzil: $M = 210$, $P = 17.10$. I. $p = 0.1633$, $\Delta = 0.226$, $K_x = 4970$. — II. $p = 0.3703$, $\Delta = 0.513$, $K_x = 4975$.
 d) Triphenyl-methan: $M = 244$, $P = 15.17$. $p = 0.2984$, $\Delta = 0.400$, $K_x = 4962$.

Aus diesen Versuchs-Ergebnissen errechnet sich als abgerundeter Mittelwert:

$$K_x = 4950.$$

Bestimmung der Konstanten K_s des Dioxans-I.4.

- a) Naphthalin: $M = 128$, $P = 26.43$. I. $p = 0.2040$, $\Delta = 0.135$, $K_s = 2239$. — II. $p = 0.3826$, $\Delta = 0.250$, $K_s = 2211$.
 b) Benzil: $M = 210$, $P = 22.61$. I. $p = 0.2764$, $\Delta = 0.128$, $K_s = 2199$. — II. $p = 0.4288$, $\Delta = 0.196$, $K_s = 2170$. — III. $p = 0.6982$, $\Delta = 0.324$, $K_s = 2203$.

Aus diesen Versuchs-Ergebnissen errechnet sich als abgerundeter Mittelwert:

$$K_s = 2200.$$

¹⁷⁾ Die Werte dieser drei Konstanten stimmen mit den oben erwähnten, von Makowiecki ermittelten Größen weitgehend überein. Alle von anderen Autoren mitgeteilten Schmelzpunktwerte des Dioxans liegen tiefer als 11°; meist wird 9° angegeben.

¹⁸⁾ Für die Ausführung dieser Bestimmung sagen wir Hrn. cand. chem. P. Heimke, Vorlesungs-Assistenten am Chem. Institut d. Universität Marburg, unseren besten Dank. Die gefundenen spektrochemischen Werte stehen im Einklang mit den Beobachtungen von H. T. Clarke, Soc. **101**, 1796, 1803 [1912]; C. **1913**, I 166. Um den Vergleich mit den Angaben dieses Autors zu erleichtern, teilen wir auch noch folgende, auf fünf Dezimalen berechnete Werte für unser Material mit: $n_D^{20} = 1.41859$, $n_\gamma^{20} = 1.43002$.