

# Über das aus dem Isobutyraldehyd entstehende Glycol und dessen Derivate

von

**Adolf Franke.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Jänner 1896.)

Fossek berichtet in den Monatsheften für Chemie,<sup>1</sup> dass bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd neben Isobuttersäure das Diisopropyläthylenglycol entstehe. Aus diesem Glycol stellte er durch Behandeln mit Schwefelsäure einen um ein Molecül Wasser ärmeren Körper und dessen Polymeres dar, Verbindungen, deren Siedepunkt und empirische Zusammensetzung er feststellte.

Auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Prof. Dr. Ad. Lieben stellte ich mir die Aufgabe, die Constitution dieser beiden Verbindungen zu bestimmen.

Zur Darstellung des Glycols<sup>2</sup> verwendete ich durch Polymerisation gereinigten Aldehyd; das alkoholische Kali wurde aus reinem Ätzkali und aus Alkohol, der durch Kalk entwässert war, hergestellt. Die Ausbeute an Glycol war, entsprechend der Angabe Fossek's, fast quantitativ.

## **Darstellung der beiden zu untersuchenden Körper.**

Der Vorschrift gemäss, die Fossek und Swoboda<sup>3</sup> für die Darstellung des nieder siedenden Productes geben, wurde

<sup>1</sup> Bd. 1883, S. 663.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 1883, S. 663.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 1890, S. 392.

zu 12 g reinen Glycols concentrirte Schwefelsäure unter Eiskühlung so lange zugesetzt, bis sich alles gelöst hatte.

Die so erhaltene braunrothe, dicke Flüssigkeit wurde im dünnen Strahl und unter fortwährendem Schütteln in die 20fache Menge eiskalten Wassers gegossen, und das Ganze der Destillation unterworfen. Das mit den ersten Antheilen übergehende Öl wurde abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Es ging in annähernd gleicher Menge eine niedrigere Fraction von 120—122° und eine höhere von 260° bis 262° über.

Bei diesem Verfahren, welches nach der oben erwähnten Angabe nur das bei 120—122° siedende Öl, und zwar in guter Ausbeute, liefern soll (von 10 g Glycol 7 g), waren also beide Producte in sehr geringer Menge entstanden (von 12 g Glycol 3 g Öl). Zahlreiche Versuche, bei denen ich mich zum Theil genau an die angegebene Vorschrift hielt, theils kleine Veränderungen anbrachte, lieferten im Wesentlichen dasselbe Resultat wie oben.

Zur Aufklärung dieser mit den Angaben Fossek's und Swoboda's im Widerspruch stehenden Ergebnisse und, um zu sehen, was mit dem grössten Theil des Glycols bei der Einwirkung der Schwefelsäure geschehen sei, wurde der nach dem Abdestilliren des flüchtigen Öles bleibende Rückstand näher untersucht. Zunächst überzeugte ich mich durch Ausschütteln mit Äther, dass unverändertes Glycol in der Flüssigkeit nicht vorhanden sei.

Es lag nun die Vermuthung nahe, dass sich durch die Einwirkung der Schwefelsäure eine esterartige Verbindung gebildet habe. Daher wurde, um die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, die Flüssigkeit mit Bariumcarbonat versetzt und filtrirt. Das Filtrat hinterliess thatsächlich beim Abdampfen auf dem Wasserbad eine gelb gefärbte, amorphe Masse, welche die Bariumreaction zeigte und beim Erhitzen verkohlte, also vermuthlich das Bariumsalz eines sauren Esters des Glycols war. Zur näheren Untersuchung und zur Analyse war es nothwendig, dieses Salz in grösserer Menge und Reinheit darzustellen.

### Darstellung des Bariumsalmes.

Zu 30 g fein gepulverten Glycols wurde Schwefelsäure unter sorgfältiger Kühlung sehr langsam — das Eintragen dauerte ungefähr 3 Stunden — zugesetzt, bis sich alles gelöst hatte, und die Lösung in Eiswasser eingetragen. Die trübe, gefärbte und nach Campher riechende Flüssigkeit wurde mit Äther gewaschen. In den Äther gingen geringe Mengen unveränderten Glycols, das nach Campher riechende Öl und die färbenden Verunreinigungen. Der jetzt farblose und klare Kolbeninhalt wurde mit Bariumcarbonat versetzt, auf dem Wasserbad erwärmt, filtrirt und mit heissem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wurde eingeengt und vom Bariumcarbonat, welches sich hiebei abgeschieden hatte, durch Filtration getrennt. Die so gewonnene, klare Flüssigkeit gab beim Abdunsten über Schwefelsäure seidenglänzende, farblose Nadeln, die zu federförmigen Gebilden vereinigt waren und vom ersten Krystallisationsantheil bis zum letzten reines glycolschwefelsaures Barium darstellten, wie die Analyse beweist.

Die ganze erhaltene Salzmenge (ungefähr 40 g) wurde durch fractionirte Krystallisation in drei annähernd gleiche Theile getheilt. Der erste und der letzte Theil wurden wieder fractionirt, und vom ersten die I. Fraction, vom letzten die letzte Fraction zur Analyse verwendet.

#### I. Fraction.

0·5815 g des zwischen Filterpapier abgepressten Salzes gaben beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum 0·0785 g Wasser ab.

0·3915 g krystallwasserhältiger Substanz gaben beim Abrauchen mit verdünnter Schwefelsäure 0·1345 g BaSO<sub>4</sub>.

0·2635 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes, das im Kupferschiffchen gemengt mit Bleichromat und Kaliumbichromat der Analyse unterworfen wurde, gaben 0·1389 g H<sub>2</sub>O und 0·3118 g CO<sub>2</sub>.

#### Letzte Fraction.

1·5512 g des zwischen Filterpapier gepressten Salzes gaben beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum 0·1825 g H<sub>2</sub>O ab.

- 0·4945 g des krystallwasserhaltigen Salzes lieferten beim Abrauchen mit verdünnter Schwefelsäure 0·172 g BaSO<sub>4</sub>.  
 0·6355 g krystallwasserhaltigen Salzes gaben mit Soda und Salpeter geschmolzen, in Wasser aufgenommen und mit Bariumchlorid versetzt 0·4445 g BaSO<sub>4</sub>.  
 0·2725 g des trockenen Salzes gaben bei der Elementaranalyse durch Glühen im Kupferschiffchen, gemengt mit Bleichromat und Kaliumbichromat 0·1447 g H<sub>2</sub>O und 0·3224 g CO<sub>2</sub>.

Auf 100 Theile:

|              | I. Fraction | Letzte Fraction | Berechnet auf<br>(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> ·SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ba |
|--------------|-------------|-----------------|--|
| C . . . . .  | 32·27       | 32·27           | 32·66  |
| H . . . . .  | 5·84        | 5·91            | 5·80   |
| Ba . . . . . | 23·35       | 23·17           | 23·39  |
| S . . . . .  | —           | 10·88           | 10·91  |
| aq . . . . . | 13·45       | 11·77           |  |

Auf 4 Molecüle Krystallwasser berechnen sich 10·92%, auf 5 Molecüle 13·29%.

Das Salz löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und ist in Äther unlöslich. Beim Erhitzen auf 70—80° zerfällt es unter Verkohlung in Schwefelsäure und Bariumsulfat, wobei ein starker Geruch nach Campher auftritt. Beim Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure (1:6) liefert es die beiden öligen Producte, ebenso beim Kochen mit Kalilauge oder beim Erhitzen mit Wasser auf 110° im zugeschmolzenen Rohre, während stark verdünnte Schwefelsäure (1:20) in der Siedehitze nur sehr langsam einwirkt.

Diese von der gestellten Aufgabe ziemlich abschweifende Untersuchung führte mich zwar zur Auffindung des nicht uninteressanten Zwischenproductes von der empirischen Zusammensetzung C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>·SO<sub>3</sub>H, auf dessen Constitution ich in einem späteren Theil der Arbeit zurückkommen werde, klärte aber den Widerspruch mit der Fossek'schen Angabe<sup>1</sup> bezüg-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1890, S. 392.

lich der Ausbeute nicht auf. Vielmehr zeigten die Zersetzungsversuche, die mit dem reinen Zwischenproduct angestellt wurden, dass es in keinem Falle gelingt, nur das nieder siedende Öl zu erhalten, sondern dass in allen Fällen beide Producte, und zwar in annähernd gleicher Menge entstehen.

Nachdem also das Verfahren mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte für die Darstellung des nieder siedenden Öles keinerlei Vortheile bot, wendete ich verdünnte Schwefelsäure in der Hitze an und verfuhr dabei folgenderweise.

In einem mit langem Rückflusskühler verbundenen Kolben wurde das Glycol mit der ungefähr 20fachen Menge verdünnter Schwefelsäure 1 Stunde lang gekocht und der Kolbeninhalt so lange der Destillation unterworfen, als noch Öl mit überging. Als Vorlage diente eine Bürette, so dass das übergehende Wasser leicht abgelassen werden konnte. Das schwach gelb gefärbte Öl wurde nach dem Trocknen mit Chlorcalcium in zwei Fractionen von 120—122° und 260—264° zerlegt. Von 20 g Glycol erhielt ich 6½ g vom nieder siedenden und 7 g vom höher siedenden Product.

Wie die Siedepunkte und die Analyse beweisen, sind diese beiden Fractionen identisch mit jenen, die Fossek erhalten hat.

Analyse:

- I. 0·1595 g des bei 120—122° siedenden Öles gaben 0·1778 g H<sub>2</sub>O und 0·4386 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0·1935 g des bei 260—262° siedenden Productes gaben 0·2129 g H<sub>2</sub>O und 0·5311 g CO<sub>2</sub>.

Auf 100 Theile:

|             | I     | II    | Berechnet<br>für C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O |
|-------------|-------|-------|---|
| C. . . . .  | 74·98 | 74·96 | 75·00   |
| H . . . . . | 12·38 | 12·23 | 12·50   |

Nach der Dampfdichte, die schon von einem der oben angeführten Autoren<sup>1</sup> bestimmt wurde, kommt dem nieder

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1890, S. 392.

siedenden die empirische Zusammensetzung  $C_8H_{16}O$ , dem höher siedenden  $C_{16}H_{32}O_2$  zu.

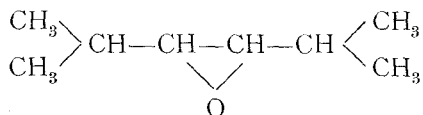
I. Das bei  $120-122^\circ$  siedende Product ist ein wasserhelles, leicht bewegliches Öl von betäubendem Camphergeruch, unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Äther in jedem Verhältniss mischbar.

Zur Ermittlung der Constitution schien es vor Allem wichtig festzustellen, ob eine gesättigte Verbindung vorliege oder nicht.

Ungefähr  $\frac{1}{2}$  g der Substanz wurde daher in Kältemischung mit kaltem Bromwasser versetzt. Schon der erste Tropfen bewirkte Braunfärbung, die auch beim längeren Stehen nicht schwand. Da demnach der Körper als gesättigt erkannt war, galt es nun noch zu untersuchen, in welcher Bindungsform das Sauerstoffatom im Molecül vorhanden sei. 2 g der Substanz wurden daher mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf  $130-140^\circ$  erhitzt. Da, wie die Destillation des Röhreninhaltes zeigte, keine Einwirkung stattgefunden hatte, war die Abwesenheit einer Hydroxylgruppe erwiesen.

Der Sauerstoff konnte demnach nur in Keton-, Aldehyd- oder Oxydbindung vorliegen. Alle Versuche, ein Oxim oder Hydrazon darzustellen, lieferten aber ein negatives Resultat, daher war auch Keton- und Aldehydnatur ausgeschlossen.

Es blieb nur die Möglichkeit einer Oxydbindung übrig, und ich musste mit Rücksicht auf die Constitution des Diisopropyläthylenglycols dem Körper folgende Structurformel zuweisen:



Von einem so constituirten Körper, einem 1,2-Oxyde, war zu erwarten, dass er Wasser addiren und Glycol zurückbilden werde.

4 g der Substanz wurden deshalb mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre durch 80 Stunden auf  $130-140^\circ$  erhitzt, es fand aber keinerlei Einwirkung statt.

Dieses Verhalten stand mit der von mir dem Oxyd zugeschriebenen Structur im Widerspruch. Eine andere Formel aber, welche meinen Versuchen entsprochen hätte und zugleich mit der Constitution, die Fossek dem Glycol zuschreibt, in Einklang zu bringen gewesen wäre, war nicht leicht denkbar, und so kam ich dazu, an der Fossek'schen Glycolformel zu zweifeln. Ich unterwarf daher zur Aufklärung dieser Frage das Glycol einer schonenden Oxydation.

### Oxydation des Glycols.

Zu 20 g Glycol, die in 2 l Wasser gelöst waren, wurden 29 g Kaliumpermanganat (die auf 2 Atome Sauerstoff berechnete Menge), in der gleichen Menge Wassers gelöst, zugesetzt, und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Nach 3 Tagen war die Lösung entfärbt und zeigte schwach alkalische Reaction; zugleich war ein schwacher, campherähnlicher Geruch bemerkbar. Um bei der Oxydation etwa entstandene flüchtige Producte zu gewinnen, wurde die ganze Flüssigkeit sammt dem abgeschiedenen Braunstein der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Aus dem Destillat konnte ich durch wiederholtes Destilliren und schliesslich durch Aussalzen mit Pottasche ein in Wasser schwer lösliches Öl abscheiden, das später untersucht wurde.

Der Destillationsrückstand wurde durch Filtration vom Braunstein getrennt und das eingeeengte Filtrat mit Schwefelsäure versetzt, wobei sich eine beträchtliche Menge Kohlensäure entwickelte. Nach dem Ausschütteln mit Äther und nach dem Verdunsten desselben verblieb eine weisse, krystallinische Substanz. Diese wurde aus Äther umkrystallisirt, wobei sie in kugeligen Aggregaten erhalten wurde, und, um sie von Feuchtigkeit und von anhängenden flüchtigen Fettsäuren, die sich durch den Geruch bemerkbar machten, zu befreien, über Schwefelsäure und festem Ätzkali im Vacuum zum constanten Gewicht getrocknet.

Die so gereinigte Substanz zeigte stark saure Reaction und den Schmelzpunkt 92°.

Der Elementaranalyse unterworfen, gaben:

- I. 0·2688 g Substanz 0·2467 g H<sub>2</sub>O und 0·5875 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0·2203 g Substanz 0·196 g H<sub>2</sub>O und 0·4808 g CO<sub>2</sub>.

Auf 100 Theile:

|             | I     | II    | Berechnet<br>auf C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> |
|-------------|-------|-------|--|
| H . . . . . | 10·19 | 9·89  | 10·00  |
| C . . . . . | 59·62 | 59·52 | 60·00  |

Diese bei der Oxydation entstandene Oxysäure ist also nach Schmelzpunkt und Analyse identisch mit der von Fossek bei der Darstellung des Glycols in sehr geringer Menge erhaltenen.

Es war nun noch das bei der Oxydation gebildete flüchtige Öl zu untersuchen. Nachdem es, wie oben angegeben, von der wässerigen Schicht getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet war, wurde es wiederholt destillirt, wobei die Hauptmenge von 120—123° überging.

Analyse:

0·1076 g der Substanz gaben 0·1200 g H<sub>2</sub>O und 0·2889 g CO<sub>2</sub>.

Auf 100 Theile:

|             | Gefunden | Berechnet<br>auf C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O |
|-------------|----------|---|
| H . . . . . | 12·39    | 12·29   |
| C . . . . . | 73·23    | 73·68   |

Die Analyse sowohl, als auch der Siedepunkt legten die Vermuthung nahe, dass der untersuchte Körper Diisopropylketon sei. Um über die Constitution sicheren Aufschluss zu bekommen, unterwarf ich ihn der Oxydation.

#### Oxydation des Körpers C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O.

0·9 g des bei 120—123° übergegangenen Öles wurden mit 2 g Kaliumbichromat, 4 g Schwefelsäure — ungefähr die auf 2 Atome Sauerstoff berechnete Menge — und 20 cm<sup>3</sup> Wasser im zugeschmolzenen Rohre durch 8 Stunden auf 130° erhitzt, nach welcher Zeit das Bichromat vollständig reducirt war. Beim Öffnen der Röhre entwich ziemlich viel Kohlen-



säure, zugleich zeigte der Camphergeruch, dass ein Theil des Ketons unverändert geblieben war. Der Röhreninhalt wurde mit Pottasche neutralisirt und destillirt. Im Destillat konnte die Anwesenheit von Aceton durch die Jodoformreaction nachgewiesen werden. Im Destillationsrückstande verblieben, an Kali gebunden, die bei der Oxydation eventuell gebildeten Säuren. Sie wurden mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, mit Wasserdampf destillirt und im Destillat mit einer gestellten Kalilauge neutralisirt. Durch partielles Ansäuern mit Schwefelsäure wurden drei Fractionen gewonnen, von denen die erste durch Absättigen mit Calciumcarbonat in das Kalksalz verwandelt wurde.

Bei der Kalkbestimmung lieferten 0·1360 g des im Toluolbad getrockneten Salzes 0·0343 g CaO.

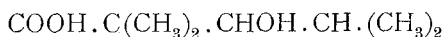
Auf 100 Theile:

|              |                                    |
|--------------|------------------------------------|
|              | Berechnet<br>auf $(C_4H_7O_2)_2Ca$ |
| Ca . . . . . | 18·84                              |
|              | 18·69                              |

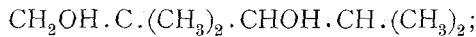
Es war demnach bei der Oxydation neben Kohlensäure und Aceton Isobuttersäure entstanden, woraus sich mit Bestimmtheit ergibt, dass das bei der Oxydation des Glycols entstandene flüchtige Product das Diisopropylketon ist.

Es lag nun der Gedanke nahe, dass dieses Keton durch Oxydation der gebildeten Oxysäure entstanden sei. Um dies festzustellen, wurden 2 g Oxysäure mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat (auf 1 Mol. Säure 1 Atom Sauerstoff) in der Kälte behandelt. Nachdem sich die Lösung entfärbt hatte, konnte ich durch Destillation und Aussalzen des Destillates ein Öl abscheiden, welches sich durch Geruch und Siedepunkt (120—125°) als identisch mit dem Diisopropylketon erwies.

Durch diesen letzten Versuch ist erwiesen, dass die bei der Oxydation des Glycols erhaltene Oxysäure  $C_8H_{16}O_3$  eine 2, 2, 4-Trimethylpentan-3-olsäure von der Structur:

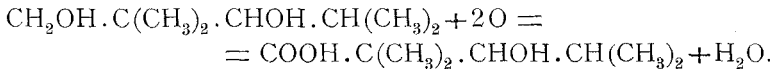


und daraus ergibt sich für das Glycol die Formel

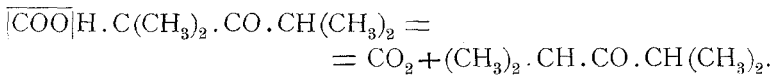


es ist demnach ein 2, 2, 4-Trimethyl-Pentan-1, 3-diol.

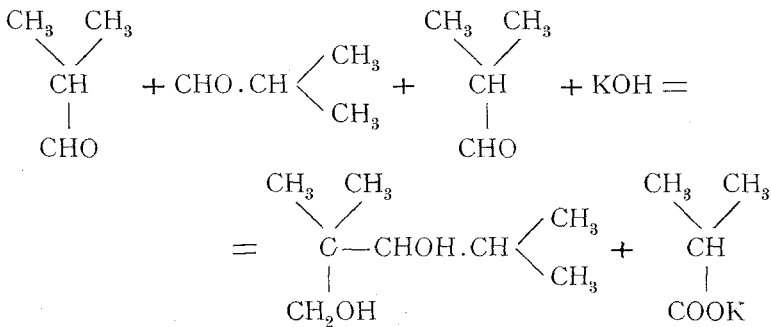
Die Oxydation des Glycols verläuft also, schematisch ausgedrückt, folgenderweise:



Aus dieser 1, 3-Oxysäure entsteht intermediär eine 1, 3-Ketonsäure, die in Kohlensäure und in Diisopropylketon zerfällt.



Es wirkt demnach das alkoholische Kali auf Isobutyraldehyd nicht so ein, wie es Fossek annimmt, sondern nach folgendem Schema:



Nachdem die Constitution des Glycols richtiggestellt war, nahm ich die Untersuchung des als Oxyd erkannten Körpers  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$  wieder auf und unternahm es, sein Verhalten bei einer schonenden Oxydation zu studieren.

#### Oxydation des Oxydes $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ .

Nach mehreren Vorversuchen, die ich mit geringen Mengen machte, verfuhr ich dabei folgendermassen. Zu  $4\frac{1}{2}$  g der Substanz, die in 1 l verdünnter Schwefelsäure (1:20) suspendirt

waren, wurde unter fortwährendem Schütteln Kaliumpermanganat in concentrirter wässriger Lösung so lange zugesetzt, bis der scharfe charakteristische Geruch des Oxydes verschwunden war. Dazu benötigte ich ungefähr 10 g Kaliumpermanganat. Da die Flüssigkeit sich bei der Oxydation erwärmte, wurde in Eiswasser gekühlt.

Nachdem die Lösung sich vollständig entfärbt hatte, was nach ungefähr dreistündigem Stehen der Fall war, unterwarf ich dieselbe, ohne den abgeschiedenen Braunstein zu entfernen, der Destillation mit Wasserdampf. Gleich mit den ersten Antheilen ging ein auf dem Wasser schwimmendes Öl über, das plötzlich zu langen prismatischen Krystallen erstarrte. Dieser erste Theil wurde gesondert aufgefangen, und die Destillation so lange fortgesetzt, als das übergehende Wasser noch saure Reaction zeigte. Der Destillationsrückstand wurde, um etwa entstandene, fixe Säuren zu erhalten, zunächst durch Einleiten von schwefliger Säure vom Braunstein befreit und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdunsten des Äthers verblieb nichts, eine fixe Säure war demnach nicht entstanden. Die mit Wasserdampf übergegangenen Säuren wurden mit gestellter Natronlauge neutralisirt und durch fractionirtes Ansäuern mit Schwefelsäure in vier Fractionen getheilt. Die I. und III. Fraction wurden durch Kochen mit Silbercarbonat in das Silbersalz, die IV. Fraction durch Bariumcarbonat in das Bariumsalz übergeführt.

Bei der Analyse ergaben:

- I. 0·3207 g Silbersalz 0·1932 g Ag, entspricht 60·42% Ag.
- III. 0·4260 g Silbersalz 0·2655 g Ag, entspricht 62·32% Ag.
- IV. 0·6795 g Bariumsalz 0·583 g BaSO<sub>4</sub>, entspricht 51·01% Ba.

Die Salze waren vorher im Vacuum über Schwefelsäure, das Bariumsalz auch noch im Toluolbade zum constanten Gewicht getrocknet.

Für Isobuttersäure berechnet sich:

Ag . . . . . 55·35%  
Ba . . . . . 44·07%

Für Essigsäure:

Ag . . . . . 64·68%  
Ba . . . . . 53·7 %

Keiner der erhaltenen Werthe stimmt genau auf eine der zu erwartenden Fettsäuren, sie nähern sich aber den Werthen, die der Essigsäure entsprechen. Erwähnt zu werden verdient, dass die bei der III. und IV. Fraction gefundenen Werthe genau auf Dimethylmalonsäure stimmen, welche  $62\cdot43\%$  Ag und  $51\cdot31\%$  Ba verlangt und deren Entstehung bei der Oxydation nach der später aufgestellten Oxydformel sehr wahrscheinlich ist. Doch spricht anderseits die geringe Flüchtigkeit der Dimethylmalonsäure dagegen. Leider konnte ich, da ich Alles zur Analyse verwendet hatte, nicht mehr feststellen, ob ich verunreinigtes essigsaures Salz oder reines dimethylmalonsaures in den Händen hatte.

Ich schritt nun zur Untersuchung des mit Wasserdampf übergegangenen krystallinischen Körpers. Dieser wurde theils durch Filtration, theils durch Ausschütteln mit Äther aus der wässerigen Flüssigkeit gewonnen, zwischen Filterpapier abgepresst und zeigte sodann vollkommen neutrale Reaction. Da die Krystalle farblos waren und scharf bei  $42^\circ$  schmolzen, verwendete ich sie ohne weitere Reinigung, über Schwefelsäure getrocknet, zur Analyse:

- I.  $0\cdot2283$  g Substanz gaben  $0\cdot2010$  g  $H_2O$  und  $0\cdot5627$  g  $CO_2$ .  
 II.  $0\cdot2350$  g Substanz gaben  $0\cdot2046$  g  $H_2O$  und  $0\cdot5783$  g  $CO_2$ .

Auf 100 Theile:

|             | I     | II    | Berechnet<br>auf $C_4H_7O$ |
|-------------|-------|-------|----------------------------|
| C . . . . . | 67·22 | 67·12 | 67·58                      |
| H . . . . . | 9·78  | 9·67  | 9·89                       |

Eine Dampfdichte, die nach der Methode von Victor Meyer im Naphtalindampf ausgeführt wurde, gab folgende Resultate:

- I. Gewicht der Substanz =  $0\cdot053$  g.  
 Abgelesenes Luftvol. (feucht) =  $10\cdot2$   $cm^3$ .  
 Tension des  $H_2O$ -Dampfes =  $22$  mm.  
 Barometerstand bei  $24\frac{1}{2}^\circ$  =  $748$  mm.  
 Temperatur =  $23^\circ$ .

- II. Gewicht der Substanz = 0·045 g.  
 Abgelesenes Luftvol. (feucht) = 8·8  $cm^3$ .  
 Temperatur = 23°.  
 Tension des  $H_2O$ -Dampfes = 22 mm.  
 Barometerstand bei 24 $\frac{1}{2}$ ° = 748 mm.

Daraus ergibt sich die Dichte, auf Luft bezogen:

| I    | II   |
|------|------|
| 4·63 | 4·74 |

und das Moleculargewicht:

| I   | II  | Berechnet<br>auf $C_8H_{14}O_2$ |
|-----|-----|---------------------------------|
| 134 | 137 | 142                             |

Der untersuchten Substanz kommt daher die empirische Zusammensetzung  $C_8H_{14}O_2$  zu, sie ist also aus dem Oxyd  $C_8H_{16}O$  durch Austausch von 2 Wasserstoffatomen gegen 1 Sauerstoffatom entstanden.

Der neue Körper ist in Wasser schwer, in Äther leicht löslich. Aus letzterem Lösungsmittel schießt er in langen, prismatischen, stark gerieften Krystallen an, er schmilzt, wie schon angegeben, scharf bei 42° und siedet unzersetzt bei 205° (corrig.). Er zeichnet sich ferner durch einen schwachen campherähnlichen Geruch aus und verflüchtigt sich trotz seines relativ hohen Siedepunktes beim Stehen an der Luft oder über Schwefelsäure sehr merklich.

Was die Constitution der Verbindung betrifft, so deuteten die empirische Formel sowohl, als auch die physikalischen Eigenschaften — der niedere Schmelzpunkt, die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen und das unzersetzte Sieden — auf eine lactonartige Bindung hin. Bestärkt wurde ich in dieser Vermuthung durch das Verhalten, welches die Substanz gegen Kalilauge zeigte. Sie löste sich in derselben beim Erwärmen und der charakteristische Geruch verschwand. Beim Ansäuern trat der Geruch wieder auf. Daraufhin versuchte ich, ein Kalksalz herzustellen, wobei ich auf unerwartete Schwierigkeiten stieß. Zwei Versuche schlugen fehl wegen der geringen

Beständigkeit des entstehenden Kalksalzes. Dasselbe wird nämlich schon von Kohlensäure und auch beim Destilliren der wässrigen Lösung zersetzt. Bei einem dritten Versuch erhielt ich endlich das Salz auf folgende Weise:

Zu 1·52 g des Körpers  $C_8H_{14}O_2$  wurde titrirtes Kalkwasser in einer solchen Menge zugesetzt, dass das vermuthliche Lacton im Überschusse war. Nach einstündigem Erhitzen am Rückflusskühler wurde die Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther vom überschüssigen  $C_8H_{14}O_2$  und durch Filtration von einer Trübung, die von abgeschiedenem kohlen sauren Kalk herrührte, befreit und ins Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Bei allen diesen Operationen wurde der Zutritt von Kohlensäure aus der Luft möglichst vermieden. Erst nachdem die Flüssigkeit fast ganz abgedunstet war, schied sich das gesuchte Kalksalz als farblose, seidenglänzende, deutlich krystallinische Masse von faseriger Structur ab.

Bei der mit über Schwefelsäure getrockneter Substanz vorgenommenen Calciumbestimmung gaben 0·2400 g 0·0400 g CaO.

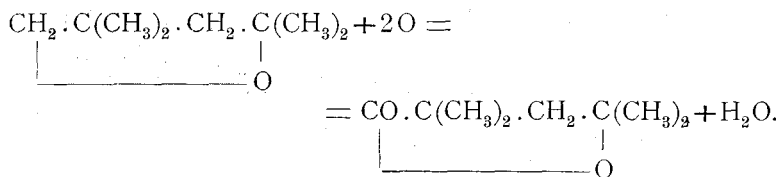
Auf 100 Theile:

|              |                      |
|--------------|----------------------|
|              | Berechnet für        |
|              | $(C_8H_{15}O_3)_2Ca$ |
| Ca . . . . . | 11·89                |
|              | 11·17                |

Dieser etwas zu hohe Calciumgehalt deutet auf eine geringe Verunreinigung mit Calciumcarbonat hin, die mit Rücksicht auf die Darstellungsweise und bei der leichten Zersetzlichkeit des Salzes, wohl schwer vermieden werden kann.

Der untersuchte Körper  $C_8H_{14}O_2$  erweist sich also durch sein Verhalten gegen Basen als das Lacton der Oxysäure  $C_8H_{16}O_3$ , welche demnach die Hydroxylgruppe in der  $\gamma$ -Stellung haben muss.

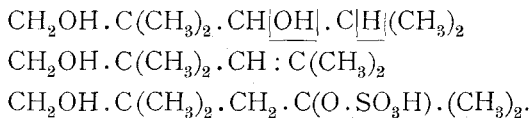
Da dieses 1, 4-Lacton durch Oxydation des Oxydes erhalten wurde, so liegt es nahe, daraus abzuleiten, dass dieses ein 1, 4-Oxyd sei:



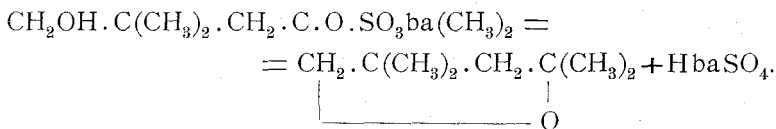
Es wäre also ersteres ein Tetramethyltetramethylenoxyd, das Lacton ist nach der Genfer Nomenclatur als 2, 2, 4-Trimethylpentan 1, 4-olid zu bezeichnen.

Im ersten Moment mag es befremden, dass aus dem 1, 3-Glycol, dessen Constitution nach meinen Untersuchungen zweifellos feststeht, ein 1, 4-Oxyd sich bildet. Wenn man aber die Strukturformel des Glycols näher betrachtet, so sieht man die Möglichkeit einer Umlagerung unter Wasserabspaltung leicht ein.

Durch Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf das Glycol kann zunächst in der unten angegebenen Weise Wasser abgespalten werden, und an die intermediär entstehende, ungesättigte Verbindung sich Schwefelsäure so anlagern, dass die im Anfang der Arbeit besprochene Glycolschwefelsäure schon ein 1, 4-Derivat wäre:



Nach dieser Constitution findet die leichte Zersetzlichkeit des Bariumsalses — es zerfällt schon beim Erwärmen auf 60°, unter Bildung des 1, 4-Oxydes — befriedigende Erklärung. Diese Zersetzung würde folgenderweise verlaufen:



Es mag noch darauf hingewiesen werden, dass dieses 1, 4-Oxyd auch als ein Derivat des Tetrahydrofurans anzusprechen ist.

II. Das von 260—262° übergehende Product stellt ein fast geruchloses, schwach gelb gefärbtes Öl dar, welches sich in Wasser nicht löst, mit Alkohol und Äther aber in jedem Verhältniss mischbar ist.

Bei Ermittlung der Constitution schlug ich denselben Weg ein, wie bei dem nieder siedenden Producte, glaube, mich also bei deren Besprechung kurz fassen zu dürfen. Nachdem festgestellt war, dass die Verbindung eine gesättigte sei und durch Essigsäureanhydrid die Abwesenheit einer Alkohol-, durch Hydroxylamin die einer Keton- oder Aldehydgruppe erwiesen schien, blieb die Möglichkeit einer Oxyd-, respective Ätherbindung übrig.

Um einen positiven Beweis dafür zu erhalten, suchte ich das doppelte Molecül in zwei einfache zu spalten.

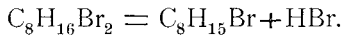
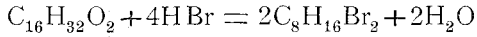
Durch Phosphorpentachlorid, das ich zunächst in obiger Absicht auf die zu untersuchende Substanz wirken liess, erhielt ich chlorhältige Producte, die sich trotz wiederholter Destillation, wobei sie sich theilweise zersetzten, nicht von einander trennen liessen. Nachdem also dieses Reagens keine zur Untersuchung geeigneten Spaltungsproducte geliefert hatte, hoffte ich durch rauchende Bromwasserstoffsäure solche zu erhalten. 8 g Substanz wurden daher mit der vierfachen der berechneten Menge (auf 1 Mol.  $C_{16}H_{32}O_2$  4 Mol. BrH) durch 8 Stunden auf 90—100° im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt. Das Öl färbte sich hiebei dunkelbraun, und sein Volumen vergrösserte sich. Nach dem Öffnen des Rohres wurde es von der Säureschicht abgehoben, mit geringen Mengen eiskalten Wassers vom anhaftenden Bromwasserstoff befreit und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Vacuum destillirt, wobei sich Bromwasserstoff in grosser Menge abspaltete. Trotz wiederholter Destillation konnte kein constanter Siedepunkt beobachtet werden. Von der I. Fraction (60—100°) und der II. (115—125°) bestimmte ich den Bromgehalt nach Carius. Hiebei ergab sich:

Fraction 115—125° enthielt 43·17% Br.

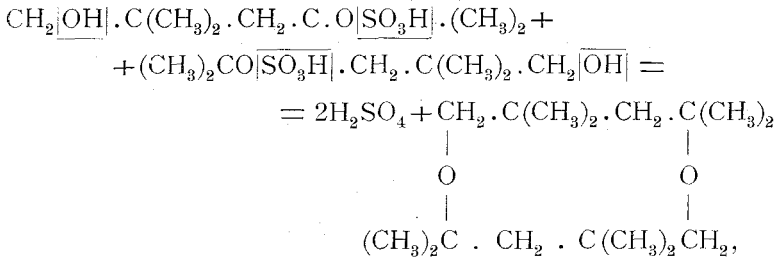
Fraction 60—100° enthielt 39·32% Br.

Werthe, die sich den für den Körper  $C_8H_{15}Br$  berechneten (41·89% Br) nähern, dessen Entstehung mit der Annahme einer ätherartigen Bindung im Einklang steht:





Während die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und rauchender Bromwasserstoffsäure nicht glatt verlief, also auch keinen sicheren Rückschluss erlaubte, gelang es, durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) im geschlossenen Rohr auf 160° das höher siedende Product  $C_{16}H_{32}O_2$  theilweise in das nieder siedende  $C_8H_{16}O$  zu verwandeln, woraus sich mit Rücksicht darauf, dass auch der höher siedende Körper aus der Glycolschwefelsäure entsteht, wenn man für diese die  $\gamma$ -Stellung annimmt, folgende Constitution ergibt:



also die eines Ditetramethyltetramethylendioxydes.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, am Schlusse dieser Mittheilung meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Prof. Dr. Ad. Lieben, für die mir im Verlaufe der Arbeit freundlichst zutheil gewordenen Rathschläge, den wärmsten Dank abzustatten.