

Über das aus Isobutyraldehyd und Benzaldehyd entstehende Glykol und sein Verhalten gegen Schwefelsäure

von

Dr. Richard Reik.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. October 1897.)

Lieben hat vor einiger Zeit, eine grössere Reihe von Versuchen seiner Schüler¹ überblickend, den Reactionsverlauf bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Aldehyde ausführlich dargelegt und in zwingender Weise gefolgert, dass die von Fossek² aus Isobutyraldehyd und Gemengen dieses Körpers mit anderen Aldehyden dargestellten zweiwerthigen Alkohole nicht als diprimäre α -Glykole, sondern als primär-secundäre β -Glykole anzusehen seien.³

Damals war ich auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben bereits damit beschäftigt, die Richtigkeit der dort entwickelten neuen Auffassung im Einzelnen bezüglich des aus Isobutyraldehyd und Benzaldehyd entstehenden Glykols experimentell zu prüfen und namentlich, gemäss unserer keineswegs umfassenden Kenntniss der β -Glykole und ihrer Oxyde, die Einwirkung der Schwefelsäure auf diesen Körper zu studiren.

Zu diesem Zwecke stand ich Anfangs vor der Aufgabe, mir das Ausgangsproduct in grösserer Menge zu beschaffen.

Fossek und Swoboda erhielten durch Condensation⁴ mit 13·5% igem alkoholischen Kali einen unter normalem Druck

¹ Monatshefte für Chemie, 1896, Just S. 76 und Franke S. 85.

² Dasselbst, 1883, S. 633; 1884, S. 119; 1890, S. 383.

³ Dasselbst, 1896, S. 68.

⁴ Dasselbst, 1890, S. 383.

bei 286—287° destillirenden, krystallisirten Körper (Schmelzpunkt 81—82°), den sie durch Einführung von zwei Acetylgruppen als zweiwerthigen Alkohol charakterisirten. Durch geringe Modificationen des Verfahrens gelang es mir, schöne Ausbeuten zu erzielen.

Ein Gemenge von Isobutyraldehyd (durch Polymerisation gereinigt) und Benzaldehyd im molecularen Verhältniss 2:1 wurde in Kältemischung tropfenweise mit der berechneten Menge einer 7%igen Lösung von Kali in Alkohol versetzt und sich selbst überlassen, bis der Geruch nach Isobutyraldehyd verschwunden war. Das Reactionsgemisch wurde mit Kohlensäure neutralisirt, auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und das durch Zusatz von Wasser sich ausscheidende Öl in Äther aufgenommen. Nach Verjagen des Äthers wurde das schwach gefärbte Öl zur Scheidung von anhaftendem Wasser und Alkohol durch längere Zeit im Vacuum auf 100° erhitzt, worauf die Hauptmenge unter einem Druck von 14 *mm* bei 177° constant übergang. Das wasserhelle dickflüssige Product erstarrte zu einer weissen Krystallmasse, deren Schmelzpunkt mit dem Fossek's genau übereinstimmte.

Analyse:

0·193 *g* der Substanz gaben 0·155 *g* Wasser und 0·5165 *g* Kohlensäure.

Auf 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2$
C	72·98	73·33
H	8·91	8·88

A. Constitution des Glykols.

Um Aufschlüsse über die Constitution zu erhalten, unterwarf ich das Glykol einer schonenden Oxydation.

Zu 20 *g* der Substanz, die in 4 *l* Wasser aufgenommen waren, wurde eine 0·8%ige Lösung von 12 *g* Kaliumpermanganat im Verlaufe eines Tages unter Erwärmung auf 70° tropfenweise zugefügt. Nach dem Eintreten vollständiger Entfärbung wurde die ganze Flüssigkeit der Wasserdampfdestillation unterworfen. Hierbei ging ein gelbliches, aromatisch

riechendes Öl über. Der Destillationsrückstand wurde durch Filtration von Braunstein getrennt, zur Trockene eingedampft und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei Kohlensäure und Essigsäure frei wurden und ein fester Körper sich abschied. Der ätherische Auszug des Filtrats verdampfte ohne Rückstand. Der Niederschlag, welcher Benzoësäure, eine möglicherweise entstandene Oxysäure und unverändertes Glykol im Gemenge enthalten konnte, wurde der fractionirten Krystallisation aus Wasser unterzogen und, da dieses Verfahren zu keinem einheitlichen Producte führte, schliesslich anhaltend mit Wasserdämpfen destillirt. In der Vorlage fand sich reine Benzoësäure, welche identificirt wurde; im Destillationsrückstande fiel nach dem Erkalten abermals ein fester Körper aus, welcher bei einem quantitativ durchgeführten Versuche keine Spur Kalksalz lieferte, vielmehr als reines, unverändertes Glykol erkannt wurde.

Die Oxydation ergab demnach neben Essigsäure und Benzoësäure ausschliesslich ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl.

Dieses wurde in Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach Verdunsten des Äthers rectificirt. Die Hauptfraction, welche zwischen 210—220° destillirte, wurde der Elementaranalyse unterworfen.

0·1209 g der Substanz gaben 0·0855 g Wasser und 0·3594 g Kohlensäure.

Auf 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}O$
C	81·07	81·08
H	7·86	8·11

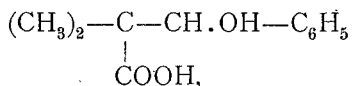
Zur völligen Bestimmung dieses Körpers, der nach Zusammensetzung und Siedepunkt als Isopropylphenylketon¹ anzusprechen ist, stellte ich durch dreistündiges Erhitzen einer Lösung des Ketons in Alkohol mit einem Überschuss von Kali und Hydroxylaminchlorhydrat das bereits bekannte Oxim² dar.

¹ Popow, Berliner Berichte, 6, 1255 (Siedepunkt 209—217°).

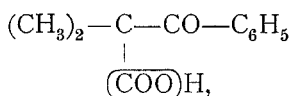
² V. Meyer und Warrington, daselbst, 20, 506.

nur die letztere mit der Entstehung des Isopropylphenylketons vereinbar ist.

Aus der intermediär entstehenden Oxysäure, die trotz der schonenden Bedingungen nicht festgehalten werden konnte,



bildet sich bei fortschreitender Oxydation die β -Ketonsäure



welche, als solche unbeständig, sofort Kohlensäure abspaltet, um in das Keton $(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ überzugehen.

Es ist somit dieser zweiwerthige Alkohol als primär-secundäres β -Glykol aufzufassen.

B. Einwirkung von Schwefelsäure.

Je 5 g des Glykols wurden mit der doppelten Menge Schwefelsäure von der Concentration 1:3·3, 1:4, 1:5, 1:10 während 5—10 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 100°—120° erhitzt, der Röhreninhalt ausgeäthert, mit Chlorcalcium getrocknet und nach Verjagen des Äthers der fractionirten Destillation unterworfen; ferner wurden 20 g des Glykols mit der 20fachen Menge Schwefelsäure von der Concentration 1:5 durch 1½ Stunden am Rückflusskühler gekocht und in derselben Weise wie oben verarbeitet. In jedem dieser Fälle gingen nach oftmals wiederholter Destillation hauptsächlich zwei grössere Fractionen von 180—190°, ferner von 240—250°, neben einem höhersiedenden Reste von unverändertem Glykol, über.

Während bei allen diesen Verfahrungsweisen immer noch ein wesentlicher Theil des Ausgangsproductes verharzte, kam ich schliesslich zu folgenden Versuchsbedingungen als den günstigsten in Bezug auf Ausbeute und Reinheit der Producte.

50 g des Glykols wurden mit der 20fachen Menge Schwefelsäure von der Concentration 1:6 (14%ig) am absteigenden Kühler unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdämpfen

erhitzt, so lange noch Öl überging; hiebei wurde geachtet, dass sich das Volumen der Flüssigkeit im Kochgefäße nicht verändere. Auf diese Weise erhielt ich 43 g Rohöl, annähernd frei von Glykol, da dieses mit Wasserdämpfen kaum flüchtig ist und, als ich endlich im späteren Verlaufe dieser Arbeit (auf der Suche nach Zwischenproducten die Reaction quantitativ verfolgend) die ganze Rectification im Vacuum vornahm, von beiden Körpern je 19 g in vollkommen reinem Zustande.

I. Das niedersiedende Product,

durch wiederholte Destillation bei normalem Druck in weitere Fractionen zerlegt, lieferte der Elementaranalyse unterworfen, folgende Resultate:

Fraction 184—185°.

- I. 0·2280 g der Substanz gaben 0·1852 g Wasser und 0·7533 g Kohlensäure.
 II. 0·2458 g der Substanz gaben 0·197 g Wasser und 0·8128 g Kohlensäure.
 III. 0·2278 g der Substanz gaben 0·1804 g Wasser und 0·75235 g Kohlensäure.

Auf 100 Theile:

	I.	II.	III.	Berechnet für $C_{10}H_{12}$	Berechnet für $C_{11}H_{12}$
C	90·11	90·18	90·07	90·90	91·66
H	9·02	8·90	8·798	9·09	8·33

Fraction 182—183° (Hauptmenge).

- I. 0·1496 g der Substanz gaben 0·1209 g Wasser und 0·496 g Kohlensäure.
 II. 0·2046 g der Substanz gaben 0·1667 g Wasser und 0·6788 g Kohlensäure.

Auf 100 Theile:

	I.	II.	Berechnet für $C_{10}H_{12}$	Berechnet für $C_{11}H_{12}$
C	90·42	90·48	90·90	91·66
H	8·97	9·05	9·09	8·33

Dieser Körper stellt mithin zweifellos einen namentlich in der höheren Fraction noch nicht ganz reinen Kohlenwasserstoff

von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{12}$ dar, während sich aus dem Glykol $C_{11}H_{16}O_2$ durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser ein Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{12}$ ergeben müsste.

Eine Bestimmung der Dampfdichte, die nach der Methode von V. Meyer mit Benzoësäureisoamylester als Heizflüssigkeit ausgeführt wurde, bestätigte dieses unerwartete Resultat.

Gewicht der Substanz	$S = 0.0816 \text{ g}$
Abgelesenes Luftvolumen (feucht)	$V = 15.5 \text{ cm}^3$
Tension des Wasserdampfes	$w = 16.3 \text{ mm}$
Druck auf 0° reducirt	$B = 747.8 \text{ mm}$
Temperatur des Wassers	$t = 19^\circ$

Daraus ergibt sich die Dichte auf Luft bezogen:

$$D = 4.52,$$

und das Moleculargewicht:

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}$	Berechnet für $C_{11}H_{12}$
130	132	144

Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$ vom Siedepunkt $182-183^\circ$ ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende, leichtbewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff. Zur Ermittlung der Sättigungsverhältnisse im Molekül wurden 3 g der Substanz unter Eiskühlung mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff tropfenweise versetzt. Jeder Tropfen entfärbte sich sofort ohne Entwicklung von Bromwasserstoff, und auf diese Weise wurden 3.5 g Brom (2 Atome) addirt. Nach Verjagung des Lösungsmittels an der Luftpumpe wurde der Rückstand einer Vacuumdestillation unterworfen; hiebei ging unter einem Druck von 17 mm bei der Temperatur von 150 bis 153° ein klares Öl von dicker Consistenz über, welches nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Die Brombestimmung nach Carius lieferte folgendes Resultat:

0.273 g der Substanz gaben 0.3494 g Bromsilber.

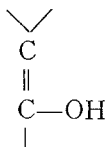
Auf 100 Theile:

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}Br_2$
54.45	54.79

In der Hoffnung, durch Zerlegung dieses Additionsproductes weitere Aufschlüsse zu erhalten, kochte ich 18 g desselben mit 600 g Wassers durch 80 Stunden am Rückflusskühler. Nach Verlauf dieser Zeit schien sich das Dibromid trotz nachträglicher Zufügung von Kaliumcarbonat nur theilweise zersetzt zu haben. Durch wiederholte Destillation wurde ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Öl abgesondert, dessen Hauptfraction nach Siedepunkt und Geruch Isopropylphenylketon zu sein schien. Dasselbe konnte jedoch nicht rein gewonnen werden und lieferte kein festes Oxim.

In der gleichen Absicht erhitzte ich 17 g Dibromid mit einem Überschuss von Natriummethylat durch $4\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler.

Wallach¹ hat unter diesen Bedingungen aus Propenylverbindungen ungesättigte Äther und durch Verseifung derselben mit Wasserdämpfen (intermediär) ungesättigte Alkohole vom Schema



erhalten, welche sich, als solche unbeständig, glatt in Ketone umlagerten.

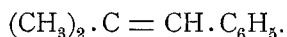
Der vorliegende Fall nahm jedoch einen anderen Verlauf. Ich erhielt durch die Destillation mit Wasserdämpfen ein stark halogenhaltiges, gelbes Öl vom Siedepunkte 230° (vielleicht reactionsträges Monobromid) und es führte keiner der Versuche, von diesem Körper zum Isopropylphenylketon zu gelangen, mit Sicherheit zum Ziele.

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffes, welcher zu diesem Zwecke in der 40fachen Menge Wassers suspendirt war und in Eiskühlung (unter fortwährender Bewegung der Flüssigkeit durch ein Rührwerk) mit einer einprocentigen Lösung von Kaliumpermanganat tropfenweise versetzt wurde, ergab Benzoësäure und Essigsäure. Das Glykol, welches unter diesen Ver-

¹ Berliner Berichte, 28, 2714.

hältnissen zu erwarten war,¹ konnte trotz aller Sorgfalt nicht festgehalten werden.

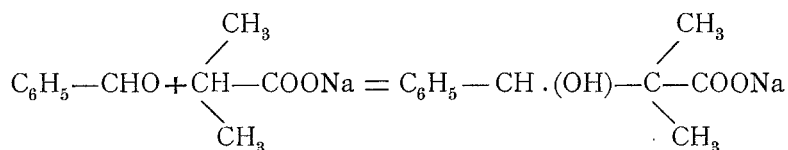
Schon aus diesen Versuchen ergibt sich für den Kohlenwasserstoff mit Wahrscheinlichkeit die Constitution



Vollkommen sichergestellt wird dieselbe durch folgende Thatsachen.

Perkin erhielt aus Isobuttersäureanhydrid, isobuttersaurem Natrium und Benzaldehyd ausschliesslich einen ungesättigten Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ vom Siedepunkt $184\text{--}186^\circ$, den er « β -Butenylbenzol» benannte.² Die Oxydationsproducte desselben sind Benzoësäure und Essigsäure; das Dibromid, welches auch bei -20° nicht erstarrt, wird durch Behandlung mit alkoholischem Kali in den Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Br}$ übergeführt.

Fittig und Jayne gelang es durch geeignete Versuchsanordnung die Oxysäure, das erste Product der »Perkin'schen« Reaction zu isoliren.³



Diese Phenylxyypivalinsäure vermag nicht in die ungesättigte Säure überzugehen, weil die Hydroxylgruppe an dem der Carboxylgruppe benachbarten C kein Wasserstoffatom vorfindet, um als Wasser auszutreten.

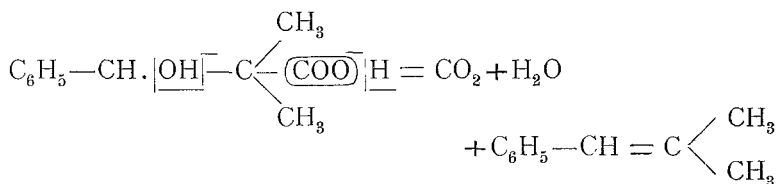
Die Oxysäure beginnt vielmehr schon einige Grade über ihren Schmelzpunkt (134°) erhitzt Kohlensäure zu entwickeln, zersetzt sich bei 150° stürmisch und bei 190° destillirt reines β -Butenylbenzol über.⁴

¹ G. Wagner, Berliner Berichte, 21, 1230, 3359; 24, 1683.

² Journal of the Chemical Society, 1879, 136.

³ Annalen, 216, 115 (1882).

⁴ Ott, daselbst, 227, 61.



Dieses Product, dessen Constitution sich aus der Entstehungsweise unmittelbar ergibt, ist unzweifelhaft mit meinem Kohlenwasserstoff identisch, welcher demnach als 2-Methyl, 3-Phenyl-Propen-2 anzusprechen ist.

Die Bildung des Butenylbenzols aus dem Glykol ist jedoch an sich kaum verständlich. Dieselbe wird erst durch die Untersuchung des zweiten unter dem Einflusse der Schwefelsäure entstehenden Körpers aufgeklärt.

II. Das höhersiedende Product.

Die zwischen 240—250° übergehende Fraction wurde der Rectification im Vacuum unterworfen; hiebei resultirte ein gelbes Öl, leicht löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, specifisch schwerer als Wasser, das unter einem Druck von 15 *mm* constant bei 135° destillirte und zu farblosen, schön ausgebildeten Krystallen erstarrte.

Diese wurden, im Vacuum bis zu constantem Gewicht getrocknet, vollkommen geruchlos und zeigten den Schmelzpunkt 39°.

Analyse:

- I. 0·2282 *g* der Substanz gaben 0·168 *g* Wasser und 0·6304 *g* Kohlensäure.
 II. 0·21155 *g* der Substanz gaben 0·1552 *g* Wasser und 0·583 *g* Kohlensäure.

Auf 100 Theile:

	I.	II.	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$
C	75·34	75·16	75·00
H	8·18	8·15	8·33

Die Moleculargewichtsbestimmung, welche nach der Methode von A. W. Hofmann mit Anilin als Heizflüssigkeit

ausgeführt wurde — eine Bestimmung nach V. Meyer führte nicht zum Ziele — gab folgendes Resultat:

Gewicht der Substanz.....	0.0965 g
Quecksilbersäule ausserhalb des Mantels.....	260 mm
Ganze Säule.....	666 mm
Aussentemperatur.....	30°
Versuchstemperatur.....	181°
Barometerstand bei 23.5°.....	741 mm
Gewicht der verdrängten Quecksilbersäule.....	2668 g
Temperatur des Quecksilbers.....	29°

Daraus ergibt sich die Dichte auf Luft bezogen:

$$D = 6.61,$$

und das Moleculargewicht:

Gefunden	Berechnet für
<u>190</u>	<u>C₁₂H₁₆O₂</u>
190	192

Auf ihr Verhalten gegen Brom geprüft, wurde die Verbindung C₁₂H₁₆O₂ als gesättigt erkannt. Ich ging nun daran, die Function der Sauerstoffatome im Molekül zu ermitteln:

3 g der Krystalle wurden mit der doppelten Menge frisch destillirten Essigsäureanhydrids durch acht Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 140° erhitzt. Nachdem die Flüssigkeit 12 Stunden in Berührung mit Wasser gestanden war, wurde sie durch Zusatz von Soda neutralisirt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdampfen des Äthers destillirte unter einem Druck von 17 mm bei 137° ein schwach gefärbtes Öl, welches nachträglich zur Krystallisation gebracht werden konnte, und, der Analyse unterworfen, folgende Zahlen lieferte:

0.2089 g der Substanz gaben 0.1514 g Wasser und 0.572 g Kohlensäure.

Auf 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für		
	<u>74.68</u>	<u>C₁₂H₁₆O₂</u>	<u>C₁₄H₁₈O₃</u>	<u>C₁₆H₂₀O₁</u>
C.....	74.68	75.00	71.79	69.56
H.....	8.05	8.33	7.69	7.24

Ich hatte das unveränderte Ausgangsproduct zurückgewonnen.

Zwei weitere Versuche führten gleichfalls zu keinem Acetate. Die Substanz wurde mit Acetylchlorid 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht, ferner durch 8 Stunden mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Einschmelzrohr auf 200° erhitzt. In beiden Fällen trat die Reaction nicht ein; es entstanden nur kleine Mengen eines zähflüssigen, ungemein hochsiedenden Öles, welches nicht destillirt werden konnte.

Ebenso wenig gelang es mir, durch wiederholte und sorgfältig durchgeführte Versuche ein Oxim oder Hydraxon zu erhalten.

Eine Wasseranlagerung konnte trotz günstiger Versuchsbedingungen nicht erzielt werden; auch die mehrstündige Erhitzung mit fünfprocentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler und im Einschmelzrohr auf 120° rief keine Veränderung hervor.

Ich hatte somit lediglich die Abwesenheit einer Hydroxyl-, Carbonyl- und Aldehydgruppe im Molekül mehr als wahrscheinlich gemacht, ohne einen positiven Anhaltspunkt gewinnen zu können, als es mir schliesslich glückte, durch eine von der Entstehung völlig verschiedene Synthese die Constitution meines Körpers mit einem Schlage klarzulegen.

Tollens entdeckte in der Condensation mit Formaldehyd einen glatten Weg zur Darstellung der vereinzelt bereits früher bekannten¹ Methylenäther mehrwerthiger Alkohole. Er beschreibt diese Körper als krystallisirte Verbindungen von grosser Beständigkeit, welche nur schwer hydrolysirt werden können und schlägt vor, dieselben nach Analogie der Acetale und Benzale als Formale zu bezeichnen.²

Nach der von Tollens angegebenen Methode³ stellte ich das Formal meines Glykols dar, indem ich 15 g des letzteren mit der gleichen Menge Salzsäure vom specifischen Gewichte 1.190 und 7 g Formaldehyd (40%ig) eine Stunde am Wasserbade erwärmte. Das Reactionsproduct wurde in Äther aufgenommen, im Vacuum vom überschüssigen Formaldehyd befreit, neuerdings mit Äther verdünnt, mit Pottasche geschüttelt

¹ Fittig, Mielck und Remsen, Annalen, 168, 93.

² Schulz und Tollens, daselbst, 289, 20.

³ Apel und Tollens, daselbst, 289, 44.

und nach einiger Zeit abgegossen. Das nach Verjagen des Äthers resultierende Öl destillierte unter einem Druck von 15 *mm* constant bei 135° und erstarrte zu geruchlosen weissen Krystallen, welche bei 39° schmolzen.

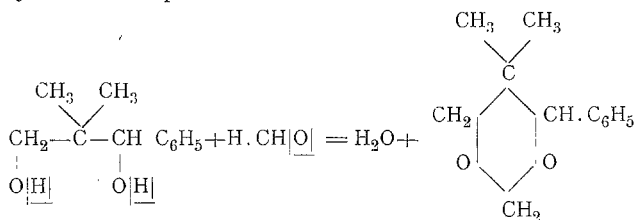
Analyse:

0·2150 *g* der Substanz gaben 0·1591 *g* Wasser und 0·5903 *g* Kohlensäure.

Auf 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2$
C	74·87	75·00
H	8·22	8·33

Dieses Product ist augenscheinlich mit meinem höher-siedenden Körper identisch, welcher daher als Methylenäther des Glykols anzusprechen ist.



Eine gleichzeitig unternommene Synthese des Formals aus dem Dikaliumglykolat und Methylenchlorid¹ führte nicht zum Ziele; ich übergehe die umständlichen Einzelheiten dieses Versuches und greife lediglich die Darstellung des Alkoholates heraus.²

Während das erste Äquivalent Kalium von einer sehr verdünnten Lösung des Glykols in Benzol bei gelinder Erwärmung ziemlich leicht aufgenommen wurde, musste das Gemenge über 200 Stunden im Sieden erhalten werden, um mit dem zweiten Äquivalent der Hauptsache nach in Reaction zu treten. Hiebei schied sich das Glykolat nach und nach aus. Der Niederschlag wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit Benzol gewaschen, auf Thonplatten gestrichen und im Vacuum getrocknet. Die

¹ Arnhold, Annalen, 240, 197.

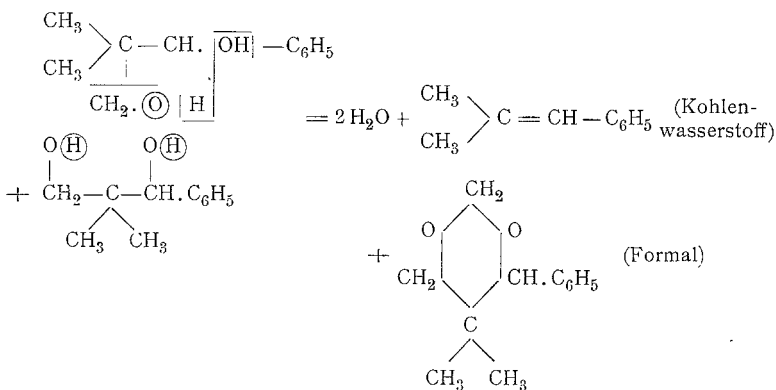
² Wurtz, Annales de chimie et de physique, [3], 55, 410 (1859).

Analyse ergab statt der theoretischen Menge von $30 \cdot 46\%$ nur $28 \cdot 35\%$ Kalium.

Ein Dinatriumglykolat konnte überhaupt nicht erhalten werden.

Überblickt man diese Versuche, so ist das Verhalten des 2,2-Dimethyl-3-Phenyl-Propan-1,3-Diols gegen verdünnte Schwefelsäure als ein durchaus ungewöhnliches zu bezeichnen.

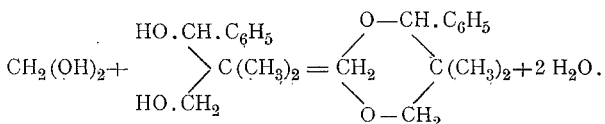
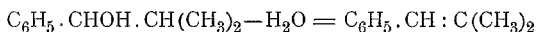
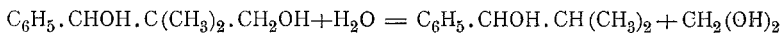
Die Bildung der beiden Körper $C_{10}H_{12}$ und $C_{12}H_{16}O_2$ aus dem Glykol $C_{11}H_{16}O_2$ lässt sich zahlenmässig durch den Austritt von zwei Molekülen Wasser aus zwei Molekülen Glykol rechtfertigen. Der chemische Vorgang gestattet verschiedene Auslegungen.¹ Ich gebe anschliessend zur Übersicht lediglich ein schematisches Bild der durch den Experimentalbefund bewiesenen Endresultate, ohne Speculationen über die einzelnen Phasen des Reactionsverlaufes anzustellen.



Am Schlusse dieser Mittheilung erfülle ich mit grosser Freude die Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Professor Ad. Lieben für die Anregung und liebenswürdige

¹ Mir scheint der immerhin ungewöhnliche Reactionsverlauf in folgender Weise am leichtesten verständlich, wobei erinnert werden mag, dass die sonst meist beobachtete Abspaltung von OH mit einem an das benachbarte C gebundenen H in diesem Falle durch die Constitution des Glykols ausgeschlossen ist:

Förderung der vorliegenden Versuche meinen herzlichsten Dank abzustatten.



Es wäre zunächst eine Anlagerung von Wasser anzunehmen in der Weise, dass eine Abspaltung von Methylenglykol (respective Formaldehyd) erfolgt, während der zugleich entstehende einwerthige sekundäre Alkohol sich unter Wasserabspaltung in den Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ verwandelt. Das nascirende Methylenglykol wirkt unter dem Einfluss der verdünnten Schwefelsäure auf ein zweites Molekül Glykol ein und liefert die durch grosse Beständigkeit ausgezeichnete acetalartige Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ad. Lieben.