

Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Dimethylpropandiol

von

Alois Fischer und **Berthold Winter**.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1900.)

Vor einigen Jahren stellten Apel und Tollens durch Condensation mittels Kalk aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd ein Product her, welchem sie die Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ zuschrieben und dem sie den Namen Pentaglycol gaben. Zur selben Zeit condensierte Just¹ unter dem Einflusse von alkoholischem Kali dieselben Aldehyde, zwei Molecüle Isobutyraldehyd und ein Molecül Formaldehyd, und erhielt ein Condensationsproduct, das sich mit dem von Apel und Tollens hergestellten Pentaglycol identisch erwies.

Auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben stellten wir nun Versuche an über den Einfluss von Schwefelsäure in verschiedenen Concentrationen auf das genannte Glycol und unternahmen es, die hiebei entstehenden Körper zu untersuchen.

Das Pentaglycol $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ wurde nach den Angaben Just's in Form von farblosen Krystallen erhalten, welche, aus Benzol umkrystallisiert, in prachtvollen Nadeln ausfielen.

Auf dieses Glycol (20 g) ließen wir 20procentige Schwefelsäure (120 g Wasser und 30 g Schwefelsäure) einwirken. Da in der Kälte keine Reaction eintrat, wurde unter Rückfluss vier Stunden lang gekocht. Bei der hierauf vorgenommenen

¹ Monatshefte für Chemie, Just 1896.

Wasserdampfdestillation wurde das übergehende Öl von dem schwereren Wasser mittels einer Bürette sofort getrennt. Wir erhielten auf diese Weise einige Tropfen eines hellgelben Öles, aber in so geringer Ausbeute, dass an eine Verwertung dieser Darstellungsweise für die weiteren Untersuchungen nicht zu denken war.

Versuche im Einschmelzrohr.

Zur Erzielung einer besseren Ausbeute wurden 40 g Glycol mit 20procentiger Schwefelsäure (im gleichen Verhältnisse wie früher) in Einschmelzröhren eingeschlossen und im Kanonenofen erhitzt. Da wir für die Dauer der Einwirkung und für die Höhe der Temperatur, welche der Bildung der zu erwartenden Producte besonders günstig sind, keine Anhaltspunkte hatten, so waren die Versuchsbedingungen anfangs ganz willkürlich gewählt.

Zunächst wurden die Röhren durch acht Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich eine beträchtliche Menge eines dunkel gefärbten Öles ab, das aber nicht der Gesamtmenge des verwendeten Glycols entsprach. Wir setzten daher das Erhitzen bei auf 180° gesteigerter Temperatur weitere zehn Stunden fort; nach dem Erkalten wurde eine beträchtliche Zunahme der Ölschichte bemerkt. Da aber die Trübung noch immer nicht vollständig geschwunden war, wurde das Erhitzen auf weitere zehn Stunden ausgedehnt. Abermals konnte eine Zunahme des Öles constatirt werden, das sich nunmehr sofort von der untenstehenden klar gewordenen Flüssigkeit abhob.

Die Röhren zeigten beim Öffnen keinen Druck. Ihr Inhalt wurde in einem Scheidetrichter von der wässerigen Schichte getrennt, mit kaliumbicarbonathaltigem Wasser zur Entfernung der noch vorhandenen Schwefelsäure und dann mit destilliertem Wasser gewaschen und schließlich mit Chlorcalcium getrocknet.

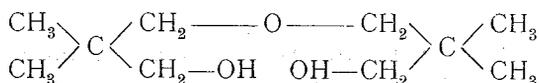
Bei der Destillation des Öles erhielten wir drei Fractionen, eine bei 85—100° übergehende, eine ganz geringe Menge einer bei 100—160° siedenden Flüssigkeit, die Hauptmenge destillierte zwischen 160—190°.

Bei den folgenden Destillationen theilte sich die zweite Fraction auf die erste und dritte auf. Immerhin blieb die

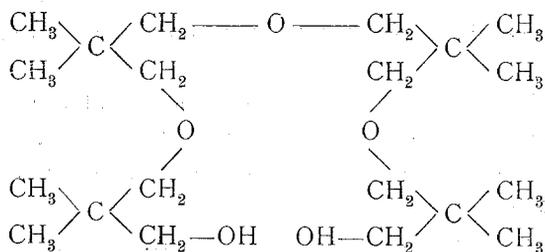
Quantität der niederen Fraction (85—100°) so gering, dass die weitere Rectification auf einen späteren Zeitpunkt verschoben werden musste, bei dem uns eine größere Quantität von diesem Producte zur Verfügung stehen würde. Die zwischen 160—190° siedende Fraction wurde wiederholt destilliert und ergab nun eine bei 180° siedende Flüssigkeit, über deren Eigenschaften und Verhalten wir weiter unten berichten.

Als Rückstand bei der Destillation erhielten wir eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche im Vacuum bei 15—20 *mm* Druck destilliert wurde. Da trotz wiederholt vorgenommener Destillation kein constant übergehendes Product erhalten werden konnte, wurde auf die Untersuchung dieses Körpers verzichtet. Es dürften hier eine ganze Reihe hochmolecularer Verbindungen entstanden sein, welche den Sauerstoff theils in äther-, theils in alkoholartiger Form gebunden enthalten.

Zum Beispiel



oder es treten vier Molecüle Glycol zusammen:



Zur Erzielung einer besseren Ausbeute der niedersiedenden Fraction wurden die Versuchsbedingungen geändert.

Nachfolgende Tabelle gibt Aufschluss über die Concentration der Schwefelsäure, die Temperatur, die Dauer der Einwirkung und über die hievon abhängigen Ausbeuten der einzelnen Bestandtheile, wenn man 10 g des trockenen Pentaglycols der Einwirkung von Schwefelsäure unterwirft.

| H ₂ SO ₄ in Procenten | Temperatur | Zeit | Nieder-siedende Bestandtheile | Höheres Oxyd | Hoch-siedende Producte |
|---------------------------------------------|------------|-----------|-------------------------------|--------------|------------------------|
| 5% | 180° | 4 Stunden | 0·2 g | 3 g | 2 g |
| 10 | 150 | 4 » | 0 | 3 | 1 |
| 10 | 180 | 4 » | 0·2 | 4 | 2 |
| 15 | 180 | 4 » | 0·2 | 4 | 2 |
| 15 | 180 | 8 » | 0·2 | 4·5 | 2·5 |
| 20 | 180 | 4 » | 0·3 | 4 | 2·5 |
| 20 | 180 | 8 » | 0·2 | 4·5 | 3 |
| 20 | 180 | 30 » | 0·2 | 5 | 3 |
| 20 | 180 | 100 » | 0·2 | 5 | 4 |
| 20 | 200 | 2 » | 0·3 | 3·5 | 3 |
| 20 | 200 | 3 » | 0·4 | 4 | 3·5 |
| 20 | 200 | 4 » | 0·35 | 4 | 3·5 |

Die Tabelle zeigt, dass bei steigender Concentration bis zu 20% und unveränderter Temperatur und Zeit die Ausbeuten der drei Producte wachsen. Besonders die hochsiedenden Bestandtheile nehmen mit der Concentration auffallend zu. Für die hauptsächlich in Betracht kommenden niedrigsiedenden Producte ist die gesteigerte Concentration von geringem Einflusse.

Steigt die Temperatur bei sonst unveränderten Versuchsbedingungen, so wachsen gleichfalls die Ausbeuten. Namentlich der bei 180° siedende Bestandtheil nimmt unter Schwarzfärbung des Öles zu.

Variiert man die Dauer der Einwirkung bei constantem Procentgehalte und constanter Temperatur, so wird die Gesamtausbeute an Öl gesteigert, das bei 180° und das über 180° destillierende Product nimmt zu, ohne dass aber der niedrigsiedende Bestandtheil in besserer Ausbeute zu erhalten wäre.

Die günstigsten Bedingungen sind, wie die Tabelle besagt: Eine drei Stunden lange Einwirkung einer 20procentigen Schwefelsäure bei einer Temperatur von 200°. Wir mussten

gegen 300 g Pentaglycol verwenden, um 10 g des unter 100° übergehenden Productes zu erhalten, das sich, wie wir unten berichten, überdies auf zwei verschiedene Körper vertheilte.

Das höhere Oxyd.

Die bei 180° siedende Substanz ist im reinen Zustande eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruche und brennendem Geschmacke; sie ist in Wasser unlöslich, in Äther und Alkohol löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie konnte, obwohl sie bis auf -10° abgekühlt wurde, nicht zur Krystallisation gebracht werden. Es lag uns eine gesättigte Verbindung vor; denn schon der erste Tropfen Bromwassers, welcher in die Flüssigkeit eingetragen wurde, erzeugte Braunfärbung.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

- I. 0·2991 g Substanz gaben 0·768 g Kohlensäure und 0·3117 g Wasser.
- II. 0·2197 g Substanz gaben 0·5612 g Kohlensäure und 0·2292 g Wasser.

In 100 Theilen:

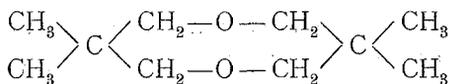
| | Gefunden | | Berechnet für (C ₁₀ H ₂₀ O ₂) |
|--------|----------|-------|--------------------------------------------------------------------|
| | I | II | |
| C..... | 70 | 69·66 | 69·77 |
| H..... | 11·61 | 11·63 | 11·63 |

Diese Zahlen stimmen auf die Formeln C₅H₁₀O, C₁₀H₂₀O₂ u. s. f. Nach der von Dr. Leopold Kohn im Vereine mit Dr. Bleier vor kurzem ausgearbeiteten Dampfdichtebestimmungsmethode wurde bei 0·0586 g Substanz, einer Druckerhöhung von 26·3 mm, einer Constante von 87·6 und einer Temperatur von 140° das Moleculargewicht 168·5 gefunden. Diese Zahl spricht für die Formel C₁₀H₂₀O₂, einem Körper, dem das theoretische Moleculargewicht 172 zukommt.

Die im Molecül enthaltenen Sauerstoffatome sind nicht in Form von Hydroxylen gebunden; denn in diesem Falle hätten wir bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid — ein Versuch,

der ein negatives Resultat lieferte — ein Acetylderivat erhalten müssen. Da nun auch eine carbonylartige Bindung des Sauerstoffes nach den unten angeführten Versuchen ausgeschlossen ist, konnte es sich in unserem Falle nur um eine oxydartige Verkettung des Sauerstoffes handeln.

Es waren also zwei Molecüle Glycol unter Austritt zweier Molecüle Wasser zusammengetreten, wahrscheinlich unter Bildung folgenden Atomcomplexes:



Diese Annahme wurde durch Versuche mit positivem Resultate unzweideutig festgestellt.

Oxydation des Körpers $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$.

10 g des Körpers $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ wurden mit der auf acht Atome Sauerstoff berechneten Menge mit Ätzkali versetzter Kaliumpermanganatlösung zunächst in der Kälte geschüttelt; es trat selbst nach mehrtägigem Schütteln in der Kälte keine Veränderung ein. Deshalb wurde anfangs gelinde, später im kochenden Wasserbade unter Rückfluss erhitzt, wobei sich nur ganz allmählich Braunstein ausschied. Nach viertägigem starken Erhitzen trat vollständige Entfärbung ein. Die klare Flüssigkeit wurde vom gebildeten Mangansuperoxyd abfiltriert, dieses wurde gewaschen und das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat bis auf die Hälfte seines Volumens abdestilliert, um eventuell entstandene flüchtige Producte nicht zu verlieren. Solche hatten sich nicht gebildet. Nunmehr wurde der Destillationsrückstand am Wasserbade eingeengt, hernach mit Schwefelsäure angesäuert, um die Säure in Freiheit zu setzen.

Nach dem Ausschütteln des Äthers mittels des Schacherlapparates und dem Abdunsten des Äthers hinterblieb eine feuchte Krystallmasse, die sauer reagierte. Sie wurde auf eine Thonplatte gebracht und auf derselben durch vorsichtiges Betupfen mit Essigäther gereinigt. Es blieben farblose, glänzende Krystalle zurück, welche den Schmelzpunkt 185° zeigten.

Der Schmelzpunkt stimmt also mit dem der Dimethylmalon- säure, die wir erwartet hatten, genau überein.

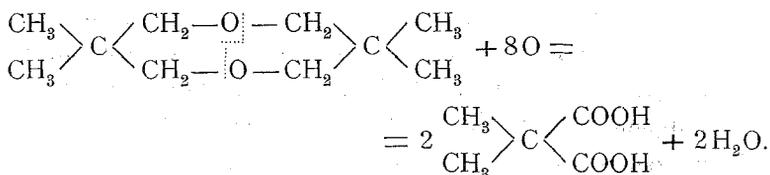
Nichtsdestoweniger wurden zwei Verbrennungen gemacht, welche folgende Zahlen ergaben:

- I. 0·1961 g Substanz gaben 0·3258 g Kohlensäure und 0·1075 g Wasser.
- II. 0·1837 g Substanz gaben 0·3058 g Kohlensäure und 0·1002 g Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für C ₅ H ₈ O ₄ |
|---------|----------|-------|---------------------------------------------------------------|
| | I | II | |
| C | 45·30 | 45·40 | 45·45 |
| H | 6·10 | 6·08 | 6·06 |

Es ist also der große Atomcomplex mit der zweimaligen oxydartigen Bindung in zwei einfachere Molecüle gespalten worden.

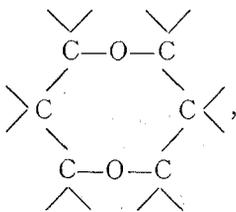


Verhalten des Oxydes C₁₀H₂₀O₂.

a) Gegen Wasser.

5 g des Oxydes C₁₀H₂₀O₂ wurden mit der fünffachen Menge Wassers in eine Einschmelzröhre eingeschlossen und durch 20 Stunden auf einer Temperatur von 200° erhalten. Schon beim Öffnen der Röhre war ersichtlich, dass bis auf eine leichte Verfärbung des farblosen Öles ins Bräunliche keine Veränderung eingetreten sein konnte; denn das vor dem Erhitzen markierte Volumen des Oxydes hatte sich nicht vermindert. Hätte das Wasser auf das Oxyd eingewirkt, so wäre Glycol, unser Ausgangsproduct, entstanden, welches in Wasser löslich ist und daher in dieses hätte übergehen müssen.

Die Röhre zeigte beim Öffnen keinen Druck. Das Öl wurde abgehoben, getrocknet und destillierte bei 180°. Zum Überflusse wurde die wässrige Schichte mit Äther extrahiert, welcher ohne Rückstand verdunstete. Wasser hat also auf das Oxyd nicht eingewirkt. Auffallend ist dies allerdings nicht. Wenn das Oxyd wirklich die ihm beigelegte Constitutionsformel hat, so ist in seinem Atomcomplexe ein Achtering enthalten,



welcher leicht entsteht, seiner Sprengung aber großen Widerstand entgegensetzt.

b) Gegen verdünnte Schwefelsäure.

5 g des Oxydes wurden mit 20procentiger Schwefelsäure acht Stunden auf 180° erhitzt. Das Rohr zeigte beim Öffnen keinen Druck. Das Öl wurde von der verdünnten Schwefelsäure abgehoben, mit KHCO_3 -haltigem Wasser gewaschen, mit destilliertem Wasser nachgewaschen und getrocknet. Bei der hernach vorgenommenen Destillation zeigte es sich, dass die Schwefelsäure auf das Oxyd eingewirkt hatte; wir erhielten neben dem bei 180° siedenden Oxyd denselben niedrigsiedenden Bestandtheil, den wir bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Pentaglycol beobachtet hatten, jedoch in so geringer Ausbeute, dass auch diese Darstellungsweise für das schwer erhaltbare niedersiedende Product nicht verwertet werden konnte.

Wir änderten zwar die Versuchsbedingungen, von einem Tropfen Schwefelsäure in 30 cm^3 Wasser, bis zu 30procentiger Schwefelsäure, wir variierten die Temperatur und die Zeit — doch alles war vergeblich. Es scheint sich stets ein Gleichgewichtszustand zwischen den höher- und niedersiedenden Producten herzustellen, bei dem die Ausbeute an unter 100°

siedenden Bestandtheilen ganz minimal ist. Neben der niedersiedenden Flüssigkeit war bei diesen Versuchen auch das oberhalb 190° siedende Product entstanden. Aus diesem konnte durch Einwirkung von Schwefelsäure weder der bei 180° , noch die siedersiedenden Bestandtheile erhalten werden.

c) Gegen alkoholisches Ammoniak.

5 g des Oxydes wurden mit einer bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung in eine schwer schmelzbare Röhre eingeschlossen und im Kanonenofen durch vier Stunden auf 150° erhitzt. Der Röhreninhalt schied auf Wasserzusatz ein Öl ab, welches nach dem Waschen und Trocknen einen Siedepunkt von 180° zeigte und daher unser Ausgangsproduct darstellte.

d) Gegen Phosphorpentachlorid.

Auf 10 g Oxyd ließen wir Phosphorpentachlorid im Verhältnisse 1 Molecül Oxyd auf 2 Molecüle Phosphorpentachlorid in einem Kolben einwirken; es trat lebhafte Erwärmung ein. Nachdem unter starker Kühlung das Reaktionsgemisch erkaltet war, wurde es einige Zeit sich selbst überlassen und hierauf mit Wasserdampf destilliert. Das übergegangene Öl, welches Halogenreaction zeigte, wurde getrocknet und wiederholt sorgfältig destilliert, ohne dass ein einheitliches Product, das zur Analyse hätte dienen können, festgehalten werden konnte.

e) Gegen Bromwasserstoff.

20 g Oxyd wurden mit einem Überschusse der berechneten Menge rauchender Bromwasserstoffsäure (auf 1 Molecül $C_{10}H_{20}O_2$ 4 Molecüle Bromwasserstoff) in schwer schmelzbaren Röhren durch sechs Stunden auf 150° erhitzt. Die Röhren zeigten beim Öffnen keinen Druck. Das Öl, welches dunkel und dickflüssig geworden war, wurde abgehoben, mit kaltem, alkalihaltigem Wasser gewaschen, mit destilliertem Wasser nachgewaschen, getrocknet und im Vacuum destilliert. Auch hier war trotz wiederholter Destillation kein constanter Siedepunkt zu constatieren, es blieb ein schwarzes, dickes Öl zurück, das selbst bei 200° und 20 *mm* Druck nicht destillierte. Ein

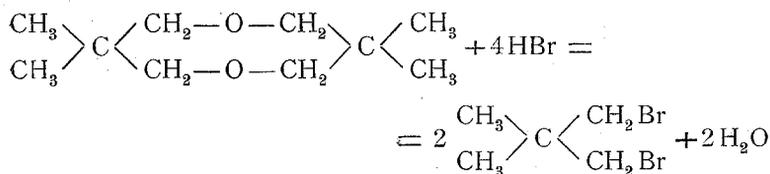
bromhaltiges Product war jedenfalls entstanden, denn auch hier konnte man bei der Halogenprobe die charakteristische Grünfärbung der Flamme beobachten. Da eine Brombestimmung in diesem Gemische bromhaltiger Verbindungen von vornherein keinen Erfolg versprach, so suchten wir die Natur des jedenfalls entstandenen bromhaltigen Productes auf andere Weise aufzuklären.

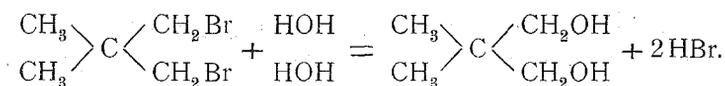
Trimethylenbromid ($\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$), ein Körper, der sich von dem eventuell entstandenen Dibromid



nur dadurch unterscheidet, dass die zwei Wasserstoffatome der mittleren Methylengruppe durch Methyl ersetzt sind, geht beim Erhitzen mit überschüssigem Wasser fast quantitativ in das ihm entsprechende Glycol, Trimethylenglycol ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$) über. Von dieser Erwägung ausgehend wurde jene Fraction, die voraussichtlich das Dibromid des Pentaglycols enthielt ($90-130^\circ$ bei 25 mm), mit einem Überschusse von Wasser gekocht, und thatsächlich war nach kurzer Zeit eine Abnahme des Öles zu bemerken, was als Zeichen dafür gelten konnte, dass ein in Wasser löslicher Körper entstanden war. Nachdem eine weitere Abnahme des Öles nicht eintrat, wurde das zurückgebliebene Öl abgehoben und der ins Wasser übergegangene Körper aus der wässrigen Lösung mit Äther im Schacherlapparate extrahiert. Nach dem Trocknen und Abdunsten des Äthers blieb eine ölige Flüssigkeit zurück, welche schon an dem bitteren Geschmacke als unser Pentaglycol kenntlich war.

Nach einiger Zeit erstarrte das Öl zu kleinen Krystallen, die, aus Benzol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt $125-127^\circ$ zeigten. Es war also thatsächlich Pentaglycol entstanden. Die Reaction war in folgender Weise vor sich gegangen:





Wie früher durch Entziehung von zwei Molecülen Wasser aus zwei Molecülen Glycol ein Molecül des Doppeloxydes erhalten worden war, so waren jetzt allerdings auf indirectem Wege durch Wiederanlagerung zweier Molecüle Wasser an das Oxyd zwei Molecüle Glycol entstanden. Diese Reaction im Vereine mit dem Ergebnisse bei der Oxydation des Oxydes sprechen deutlich für die Richtigkeit der von uns dem Oxyde $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ zugeschriebenen Constitutionsformel.

f) Gegen Essigsäureanhydrid.

Um den Achterring des Oxydes zu sprengen, wurde auch der Versuch gemacht, auf 10 g Oxyd $1\frac{1}{2}$ Volumen Essigsäureanhydrid und ein Volumen Eisessig im Einschmelzrohre einwirken zu lassen. Nach vierstündigem Erhitzen auf 110° wurde das Rohr geöffnet und sein Inhalt destilliert. Wir erhielten die bei 118° siedende Essigsäure, das bei 137° destillierende Anhydrid und das bei 180° siedende Oxyd quantitativ zurück. Derselbe Versuch wurde dann auch bei höherer Temperatur mit demselben negativen Resultate durchgeführt. Essigsäure hat also auf das Oxyd nicht einzuwirken vermocht, ein Acetyl-derivat war nicht entstanden.

g) Gegen Zinkalkyl.

10 g Zinkäthyl wurden mit 7 g Oxyd (zwei Molecüle Zinkäthyl auf ein Molecül $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$) mit der nöthigen Vorsicht in einem mit Kohlensäure gefüllten und mit einem Rückflusskühler versehenen Kolben bei Eiskühlung vereinigt. Da in der Kälte keine Reaction eintrat, wurde zunächst im Wasserbade bis auf 100° und hernach im Ölbade bis auf 115° erhitzt. Die Reaction blieb noch immer aus; deshalb wurde der Kolbeninhalt in einer Kohlensäureatmosphäre rasch in ein Einschmelzrohr gebracht. Die Röhre wurde im Kanonenofen vier Stunden lang auf 150° erhitzt und die Temperatur schließlich auf 200° gesteigert. Die Röhre zeigte beim Öffnen keinen Druck. Ihr Inhalt wurde mit Wasser zersetzt, wobei reichliche Mengen

Zinkhydroxyd unter starker Erwärmung ausfielen. Dieses wurde mit Salzsäure zersetzt und das Gemenge mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther extrahiert, der Äther getrocknet, abgedunstet und das zurückgebliebene Öl destilliert. Wir erhielten unser Oxyd quantitativ zurück.

Die niedersiedenden Bestandtheile.

Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Pentaglycol war fast stets, wie oben beschrieben wurde, ein unter 100° destillierendes Product entstanden. Dieses wurde nun einer genaueren Untersuchung unterzogen. Nach den mit den Oxyden ähnlichen Ursprunges gemachten Erfahrungen entstehen gewöhnlich zwei Oxyde nebeneinander: ein niedersiedendes durch Wasserabspaltung aus einem Molecüle Glycol und ein höhersiedendes durch Zusammentritt zweier Molecüle Glycol unter zweimaligem Austritte von Wasser.

Da sich das höhersiedende Oxyd, wie nachgewiesen wurde, gebildet hatte, so lag der Gedanke nahe, dass das niedersiedende Product ebenfalls ein Oxyd sei. Einigermassen im Widerspruche damit stand die Beobachtung, dass die in Rede stehende Flüssigkeit beim Erwärmen mit einer schwach ammoniakalischen Silberlösung metallisches Silber abschied, welches sich als glänzender Überzug an die Wände der Eprouvette anlegte, ein Anzeichen dafür, dass ein Aldehyd in dem niedersiedenden Bestandtheile vorhanden sei. Unsere nächsten Bemühungen mussten also darauf gerichtet sein, das vermuthliche Oxyd von dem Aldehyde zu trennen. Durch Destillation konnte eine Trennung nicht erzielt werden, denn fast die gesammte Flüssigkeit gieng zwischen 92° und 94° über. Da anzunehmen war, dass ein Oxyd schwerer mit Natriumbisulfit eine additionelle Verbindung eingehen würde als ein Aldehyd, so war eine Trennung der beiden Körper mittels Bisulfit denkbar.

Das zwischen 92° — 94° siedende Product wurde mit dem anderthalbfachen Volumen einer frischbereiteten Natriumbisulfitlösung in einem Rohre geschüttelt. Nach wenigen Augenblicken erstarrte das Gemisch unter gelinder Erwärmung zu einem weißen Krystallbrei. Wir hatten erwartet,

dass das vermuthliche niedere Oxyd auf der krystallinischen Natriumbisulfitverbindung des Aldehydes schwimmen werde, wovon er dann ohne Schwierigkeit abzuheben gewesen wäre. Da das Oxyd aber in der krystallinischen Natriumbisulfitverbindung suspendiert blieb, so wurde diese in Wasser gelöst, wobei sich von der wässerigen Lösung etwa die Hälfte von dem Volumen des verwendeten Productes als Öl abhob. Dieses Öl wurde nun von der wässerigen Schichte getrennt und nochmals mit Natriumbisulfit kurze Zeit geschüttelt; es schieden sich hiebei weder Krystalle ab, noch konnte eine Volumsverminderung des Öles beobachtet werden.

Das Methylisopropylketon.

Das auf die beschriebene Weise von dem Aldehyde getrennte Product, welches wir für das niedere Oxyd hielten, wurde zur Entfernung der schwefeligen Säure wiederholt mit kaliumbicarbonathaltigem Wasser geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Es gieng constant zwischen 92° und 93° über und stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche, ketonartig riechende Flüssigkeit dar. Die Elementaranalyse, die nunmehr vorgenommen wurde, ergab folgende Zahlen:

- I. 0.1943 g Substanz gaben 0.4967 g Kohlensäure und 0.2046 g Wasser.
- II. 0.2078 g Substanz gaben 0.5303 g Kohlensäure und 0.2201 g Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für C ₅ H ₁₀ O |
|--------|----------|-------|---------------------------------------------------|
| | I | II | |
| C..... | 69.71 | 69.68 | 69.77 |
| H..... | 11.73 | 11.80 | 11.63 |

Diese Zahlen stimmen für die Formel C₅H₁₀O.

Zur Bestimmung der Constitution dieses Körpers wurde nun eine Oxydation vorgenommen, bei der, wenn der Körper

wirklich das einfache Oxyd von der Formel $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \rangle \text{C} \langle \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \rangle \text{O}$

ist, mit großer Wahrscheinlichkeit Dimethylmalonsäure zu erwarten war.

2 g dieses Oxydes wurden mit der auf vier Sauerstoffatomen berechneten Menge einer 1 $\frac{1}{2}$ procentigen alkalischen Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation angesetzt. Nachdem nach viertägigem Schütteln Entfärbung eingetreten war, wurde vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert; dieser mit heißem Wasser gewaschen und das Filtrat zur Hälfte abdestilliert, um eventuell vorhandene flüchtige Producte nicht zu verlieren. Der Rückstand wurde auf dem Wasserbade eingeengt, mit Schwefelsäure versetzt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedunstet. Es blieben durchsichtige Prismen zurück, die nach sorgfältiger Reinigung den Schmelzpunkt 101° zeigten. Dieses Ergebnis der Oxydation war höchst auffällig. Dimethylmalonsäure war jedenfalls nicht entstanden. Aber auch die Oxyssäure

von der Constitution $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$, deren Bildung bei

gelinder Oxydation denkbar gewesen wäre, lag uns nicht vor; denn diese Oxyssäure war zu der Zeit, als wir diese Untersuchungen vornahmen, in unserem Laboratorium bereits dargestellt und zeigte den Schmelzpunkt 123°. Der an der vorliegenden Säure beobachtete Schmelzpunkt stimmt vollkommen mit dem der Oxalsäure überein. Auch zeigte die Säure die bei raschem Erhitzen von Oxalsäure beobachtete Kohlensäureentwicklung. Es wurde daher die Oxalsäurereaction mit einer Chlorcalciumlösung gemacht, und thatsächlich erhielten wir einen pulverigen Niederschlag von oxalsaurem Calcium, der sich in Salzsäure löste, in Essigsäure jedoch unlöslich blieb. Obwohl auch andere Carbonsäuren ähnliche Verhältnisse zeigen, so war doch in Anbetracht des genau stimmenden Schmelzpunktes und der Kohlensäureentwicklung ziemlich sicher, dass wir Oxalsäure in Händen hatten. Damit ist aber

für den Körper $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ die Constitution $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$ mehr als zweifelhaft geworden; denn es ist kein plausibler Grund anzugeben, warum bei vorsichtigem Oxydieren auch nicht eine Spur Dimethylmalonsäure entstehen sollte.

Der ketonartige Geruch des Körpers $C_5H_{10}O$ erweckte den Gedanken, ob der Körper nicht thatsächlich ein Keton sei. In diesem Falle hätte uns Methylisopropylketon vorliegen können, dem sowohl die Formel $C_5H_{10}O$, als der Siedepunkt 92° entspricht. Der Körper zeigte auch die für die Gruppe $CH_3COC<$ charakteristische Jodoformreaction. Der Ketonnatur widersprach jetzt noch der eine Umstand, dass sich beim Behandeln mit Natriumbisulfit keine Bisulfitverbindung gebildet hatte.

Es wurden, um auch diese Zweifel zu verscheuchen, einige Tropfen des Öles mit einer frisch bereiteten, stark concentrirten Natriumbisulfitlösung einige Stunden geschüttelt, wobei schließlich die ganze Masse unter Bildung einer krystallinischen Bisulfitverbindung erstarrte. Wir hatten also die oben geschilderte Trennung von Aldehyd und Keton nur den Eigenschaften der beiden Körper zu danken, dass der Aldehyd leicht und rasch, das Keton aber schwer und erst nach Stunden die Bisulfitverbindung geben.

Das Oxim.

Obwohl die Ketonnatur klargelegt war und uns, da der Körper unzweifelhaft die Formel $C_5H_{10}O$ und den Siedepunkt $92-93^\circ$ hatte, nur Methylisopropylketon vorliegen konnte, so wurde doch, um ganz sicher zu gehen, das Oxim des Ketons dargestellt.

Das Keton enthielt, wie am Geruche kenntlich war, noch etwas schwefelige Säure; deswegen wurde bei der Oximierung mehr Soda in Verwendung gezogen, als die Rechnung verlangte. 3 g des Ketons wurden mit 3 g Soda, die in möglichst wenig Wasser gelöst war, mit 3 g Hydroxylamin-Chlorhydrat, ebenfalls in der gerade nothwendigen Menge Wasser aufgelöst, vereinigt und in dieses Gemenge Alkohol in kleinen Portionen eingetragen, bis das oben schwimmende Keton in Lösung gegangen war. Die alkoholische Lösung blieb mehrere Tage stehen; es wurde ihr dann mit Äther das entstandene Oxim entzogen, die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestillirt. Es hinterblieb ein gelbes Öl, welches bei der Destillation, übereinstimmend mit den Angaben, den Siedepunkt $157-158^\circ$ zeigte.

Wir stützen also die Behauptung, dass bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Pentaglycol u. a. auch Methylisopropylketon entsteht, auf folgende Thatsachen:

1. Laut Ergebnis der Verbrennung kommt dem Körper die Formel $C_5H_{10}O$ zu.

2. Der Körper zeigt die Jodoformreaction.

3. Der Siedepunkt $92-93^\circ$ stimmt mit dem für Methylisopropylketon bekannten Siedepunkte überein.

4. Der Körper gibt, wenn auch schwierig, eine Bisulfitverbindung.

5. Der Körper gibt ein Oxim.

6. Der Siedepunkt des Oxims ($157-158^\circ$) stimmt mit dem für das Oxim des Methylisopropylketons bekannten Siedepunkte überein.

Der Aldehyd.

Durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Pentaglycol war neben den anderen Körpern ein Aldehyd entstanden, der sich durch die Bildung eines glänzenden Silber spiegels bei Behandlung mit ammoniakalischer Silberlösung bemerkbar machte und der von dem begleitenden Ketone mittels der rasch ausfallenden Natriumbisulfitverbindung getrennt werden konnte.

Die wässerige Lösung dieser Bisulfitverbindung wurde mit Schwefelsäure zersetzt und mit Wasserdampf destilliert. Der in Freiheit gesetzte Aldehyd wurde wiederholt zur Entfernung der schwefeligen Säure mit kaliumbicarbonathaltigem Wasser geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Die Destillation ergab den Siedepunkt 92° , welcher genau mit dem für Isovaleraldehyd bekannten Siedepunkte übereinstimmt.

Zur Identificierung dieses Aldehydes wurden 3 g desselben mit feuchtem Silberoxyd mehrere Stunden unter Rückfluss mit Ausschluss des Lichtes gekocht, wodurch Oxydation zur Säure bewirkt und gleichzeitig das Silbersalz gebildet wurde. Die Lösung wurde über Silberoxyd zum Theil eingedampft, heiß vom Silberoxyd filtriert und im Dunkeln in der Vacuumglocke zur Krystallisation gebracht. Es blieben lange, glänzende

Nadeln eines Silbersalzes zurück. Die Silberbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·095 g Silbersalz gaben 0·0493 g Silber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für (C ₅ H ₉ O ₂ Ag) |
|---------|----------|--------------------------------------------------------------------|
| Ag..... | 51·89 | 51·67 |

Die Silberbestimmung kennzeichnete die Säure als eine Valeriansäure; welche derselben wir in Händen hatten, darüber musste eine Löslichkeitsbestimmung des Silbersalzes Aufschluss geben.

In einem Fläschchen mit gut schließendem Glasstöpsel wurde Silbersalz im Überschusse mit Wasser versetzt und mit Hilfe einer Turbine mehrere Stunden lang bei einer Temperatur von 18° geschüttelt. Von dem ungelöst gebliebenen Silbersalze wurde abfiltriert und in 50 Gewichtstheilen des Filtrates das Silber als Chlorsilber bestimmt und auf valeriansaures Silber umgerechnet. Wir erhielten 0·082 g AgCl, was, auf valeriansaures Silber umgerechnet, 0·1199 g oder auf 100 Theile (bei 18°) 0·2398 g C₅H₉O₂Ag ergibt.

Die valeriansauren Silbersalze zeigen folgende Löslichkeitsverhältnisse:

| Silbersalz | Temperatur | Löslichkeit in 100 Th. H ₂ O | |
|---------------------------------------------------------------------------|------------|-----------------------------------------|----------------------|
| CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —COOAg | 20° | 0·2096 | Fürth, M. 9, 313 |
| (CH ₃) ₂ =CH—CH ₂ —COOAg | 20 | 0·24627 | Sedlitzky, M. 8, 566 |
| (CH ₃) ₂ =CH—CH ₂ —COOAg | 18 | 0·2390 | » » |
| (CH ₃)(C ₂ H ₅)CH—COOAg | 20 | 1·18191 | » » |
| (CH ₃) ₃ C—COOAg | 20 | 1·2180 | Stiassny, M. 12, 601 |

Das Ergebnis der Löslichkeitsbestimmung besagte, dass wir isovaleriansaures Silber in Händen hatten und ergab mit Rückschluss auf den Aldehyd Isovaleraldehyd.

Die Reaction bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Pentaglycol, bei welcher, abgesehen von dem hochsiedenden Oxyd, Methylisopropylketon und Isovaleraldehyd entstehen, ist sehr auffällig; wir müssen bei dem Mangel an analogen Fällen auf eine Erklärung verzichten, die sich nur auf unbewiesene und mehr oder weniger willkürliche Annahmen stützen ließe.

Wir erfüllen eine angenehme Pflicht, wenn wir unseren verehrten Lehrern, Herrn Hofrath Prof. Dr. Adolf Lieben und Herrn Dr. Cäsar Pomeranz für die Rathschläge und die Unterstützung, die sie uns im Verlaufe unserer Arbeit zutheil werden ließen, unseren tiefgefühlten Dank aussprechen.
