

Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glycol aus Isobutyryl- und Isovaleraldehyd

von

Victor Löwy und Fritz Winterstein.

Aus Prof. Liebens chemischem Laboratorium an der Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1901.)

Auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben unternahmen wir es, die durch Behandlung mit Schwefelsäure verschiedener Concentration aus dem Glycol aus Isobutyryl- und Isovaleraldehyd entstehenden Derivate auf ihre Constitution zu untersuchen, da Lilienfeld und Taus,¹ welche vor uns dieses Glycol bearbeitet hatten, die einschlägige Untersuchung nicht weit genug geführt haben.

Zur Darstellung des Glycols verwendeten wir einen nach Frankes Angabe aus Isobutylalkohol durch Oxydation mit Natriumbichromat bereiteten und durch Polymerisation gereinigten Isobutyrylaldehyd; ferner einen nach Angabe L. Kohns dargestellten Isovaleraldehyd. Das Glycol selbst wurde genau nach der Vorschrift Fossek's (2 Moleküle Isobutyrylaldehyd auf 1 Molekül Isovaleraldehyd und 13 $\frac{1}{2}$ procentige alkoholische Kalilösung) hergestellt, sorgfältig gereinigt, umkrystallisiert, durch Schmelzpunkt (79° C.) und Verbrennung identificiert.

Zu den von Fossek beschriebenen »höher und nieder siedenden Oxyden« konnten wir jedoch nach dessen Angaben mit Schwefelsäure verschiedener Concentration nicht gelangen. Vielmehr erhielten wir mit 50- und höher procentiger Schwefelsäure durch Kochen am Rückflüsskühler stets ein dunkles Öl, das bei der Destillation wenige Tropfen einer kampferartig

¹ Monatshefte für Chemie, 1898, 61.

riechenden Flüssigkeit gab, auf deren Untersuchung wir der geringen Ausbeute wegen verzichten mussten. Ein Theil des Glycols war beim Kochen verkohlt. Schwefelsäure unter 50%₀ dagegen wirkte beim Kochen am Rückflusskühler in Zeiten von $\frac{1}{2}$ bis zu 4 Stunden überhaupt nicht ein, sondern wir gewannen unser Glycol quantitativ zurück; dieses wies jedoch nach der Operation einen schwachen Kampfergeruch auf, offenbar infolge Bildung einer Spur des »Oxydes«, das ja nach Fossek diesen Geruch intensiv besitzen soll. Mit concentrirter Schwefelsäure trat selbst bei sorgfältigster Eiskühlung stets Verkohlung ein. Vermuthlich war die Menge der angewendeten Schwefelsäure in allen Fällen eine zu große gewesen. Günstigere Resultate erzielten wir mit folgender Darstellungsweise.

Darstellung des »Oxydes«.

10 g durch Umkrystallisieren gereinigten und im Vacuum getrockneten Glycols wurden mit 20 g einer 30procentigen Schwefelsäure in ein schwer schmelzbares Glasrohr eingeschlossen und durch circa 8 Stunden einer Temperatur von 150° ausgesetzt. Nach dem Erkalten zeigte die Reaktionsflüssigkeit zwei Schichten, die untere, größere völlig farblos, die obere ein klares braunes Öl. Die Röhren zeigten beim Öffnen keinen Druck. Die Schichten wurden im Scheidetrichter getrennt, die obere mit sodahältigem, dann mit reinem Wasser gewaschen, das Öl mehrere Stunden über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der fractionierten Destillation unterworfen. Zwischen 100 bis 180° gieng eine farblose, wasserklare, intensiv nach Kampfer riechende Flüssigkeit über. Aus 40 g Glycol erhielten wir so circa 10 g. Nach 180° sank die Temperatur trotz weiteren Erhitzens. Die Destillation dieser hochsiedenden Bestandtheile wurde im Vacuum fortgesetzt. Die Hauptmenge (geruchlos und mit gelblichem Stich) gieng unter 18 mm bei 140°, ein anderesmal unter 40 mm bei 165° constant über. Hiebei verblieb eine unangenehm riechende, zähflüssige Substanz im Rückstande, auf deren Untersuchung wir wegen der Unmöglichkeit, sie zu destillieren, verzichteten. An »höherem Oxyd« gewannen wir circa 25 g aus 40 g Glycol. Durch Variieren

der Temperaturen im Bombenofen von 120 bis 170° und der Concentrationen der Schwefelsäure von 20 bis 45% fanden wir das Reactionsoptimum für die Bildung des »niederen Oxydes« mit 140° und 30procentiger Schwefelsäure. Ein Versuch mit 30procentiger Phosphorsäure gab besonders schlechte Ausbeute.

Nach Aufarbeitung von 350 g Glycol standen uns circa 70 g »nieder siedendes« und 130 g »höher siedendes Oxyd« zur Verfügung.

Durch oftmaliges, sorgfältiges Fractionieren und Anwendung verschiedener Dephlegmatoren gelang es uns endlich, aus den beiden erwähnten Fractionen vier Körper mit constantem Siedepunkte scharf zu isolieren.

Der erste zeigte den Siedepunkt 112°, der nächste 140°, der dritte 175°. Das hochsiedende Product gieng bei nochmaliger Destillation wieder constant unter 18 *mm* Vacuum bei 140° über. Ein Versuch, die Destillation bei gewöhnlichem Drucke vorzunehmen, ergab den Siedepunkt 240° (während Fossek und Swoboda den Siedepunkt dieses Körpers mit 274° angeben), doch deutete ein brenzlicher Geruch die Beimengung eines Zersetzungsproductes im Destillate an.

Bei der weiteren Untersuchung dieser vier Substanzen gelangten wir zu folgenden Resultaten:

Untersuchung der Substanz mit dem Siedepunkte 112°.

Die vorgenommene Elementaranalyse ergab die Zahlen:

- I. 0·1194 g Substanz gaben 0·3800 g Kohlensäure und 0·1414 g Wasser.
- II. 0·1562 g Substanz gaben 0·4972 g Kohlensäure und 0·1838 g Wasser.
- III. 0·2092 g Substanz gaben 0·6667 g Kohlensäure und 0·2466 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	C_9H_{16}
C	86·78	86·81	86·92	87·1
H	13·15	13·07	13·09	12·9

Zur Bestimmung des Moleculargewichtes wurde das V. Meyer'sche Dampfdichte-Bestimmungsverfahren angewendet, welches folgende Zahlen gab:

Bei 0·0606 g Substanz abgelesenes

Volumen: 12·6 cm^3 .

Barometerstand: 755 mm.

Wassertension: 12, bei der

Temperatur: 17° C.

$$M = 28 \cdot 87 \frac{S(760[1 + 0 \cdot 003665 t])}{V(B - w)0 \cdot 001293} = 117.$$

Berechnet für C_9H_{16} : 124. Als Heizflüssigkeit diente Nitrobenzol (208°).

Der Körper war wasserhell, farblos, leicht beweglich und zeigte einen intensiv prominenzartigen Geruch, sowie brennenden Geschmack; er ist in Wasser unlöslich, in Äther und Alkohol löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. Er konnte, sowie auch unsere anderen Körper, in einer Kältemischung bis auf -18° abgekühlt, nicht zur Krystallisation gebracht werden. Es lag uns der Formel nach ein ungesättigter Kohlenwasserstoff vor, der aus unserem Glycol $C_9H_{20}O_2$ durch Austritt von $2H_2O$ entstanden war.

Um den Grad der Sättigung zu bestimmen, wurde aus einer mit Brom gefüllten Capillarpipette zu dem in einer Kältemischung befindlichen Körper tropfenweise Brom zugefügt. Die Addition gestaltete sich sehr lebhaft und ergab im weiteren Verlaufe ein festes Bromadditionsproduct, das sich beim Schütteln krystallinisch abschied, aber sich bei längerem Stehen unter Bromwasserstoffabspaltung zersetzte. Wegen der Heftigkeit der Reaction führten wir den quantitativen Versuch in einer Lösung von wasserfreiem Schwefelkohlenstoff aus. Brompipette und Substanz wurden abgewogen und Brom wie früher tropfenweise zugefügt, bis eben Braunfärbung das Ende der Reaction erkennen ließ, hierauf die Brompipette zurückgewogen und so der Verbrauch an addiertem Brom constatirt.

Bei 1·0078 g Substanz verbraucht: 1·2867 g Brom, entsprechend 56·07% Brom. Berechnet für $C_9H_{16}Br_2$: 56·34% Brom.

Der Kohlenwasserstoff addiert also 2 Brom, enthält daher nur eine doppelte Bindung. Über seine nähere Constitution und Entstehung aus unserem Glycol konnte vielleicht eine Oxydation Aufschluss geben.

Oxydation des Kohlenwasserstoffes C_9H_{16} .

5 g der Substanz wurden mit der berechneten Menge ($2KMnO_4$ auf $1C_9H_{16}$, entsprechend der Abgabe von 3O) einer dreiprocentigen neutralen Kaliumpermanganatlösung in einer Stöpselflasche tropfenweise unter fortwährendem Schütteln versetzt. Nach zweitägigem Stehen war aller Braunstein ausgefallen, und die darüber stehende Flüssigkeit hatte sich entfärbt. Nun wurde vom Braunstein abfiltriert, gewaschen und das Filtrat bis zur Hälfte seines Volumens abdestilliert, um eventuell gebildete flüchtige Producte nicht zu verlieren. Wir gewannen so circa 1 g unangegriffen gebliebenen Kohlenwasserstoff zurück. Der Destillationsrückstand wurde nach dem Einengen am Wasserbade mit Schwefelsäure angesäuert, um die organischen Säuren in Freiheit zu setzen. Schon jetzt machte sich ein intensiver Geruch nach Buttersäure bemerkbar. Die in der Flüssigkeit vorhandenen Säuren destillierten wir nun mit Wasserdampf über, bis die übergehenden Tropfen keine saure Reaction mehr zeigten und versetzten das Destillat mit Silbercarbonat. Die Flüssigkeit wurde nun am Rückflusskühler eine Stunde lang gekocht, hierauf heiß vom überschüssigen Silberoxyd in eine große Krystallisierschale filtriert und alsdann in mehreren Fractionen auskrystallisieren gelassen. Die Silbersalze wurden unter der Vacuumglocke getrocknet und hierauf analysiert:

- I. Fraction: 1. 0·1145 g Silbersalz gaben 0·059 g Silber.
 2. 0·1274 g Silbersalz gaben 0·0656 g Silber.
 3. 0·1261 g Silbersalz gaben 0·0654 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für ($C_5H_6O_2Ag$)
	1	2	3	
Ag	51·52	51·50	51·86	51·67

- IV. Fraction: 1. 0·1072 g Silbersalz gaben 0·05925 g Silber.
 2. 0·2171 g Silbersalz gaben 0·1197 g Silber.
 3. 0·1946 g Silbersalz gaben 0·1077 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für (C ₄ H ₇ O ₂ Ag)
	1	2	3	
Ag	55·28	55·14	55·34	55·39

Die beiden mittleren Fractionen geben Mittelwerte zwischen 52 und 56% und entsprechen offenbar einem Gemische beider Salze.

Um zu ermitteln, welche Valeriansäure wir in Händen hatten, führten wir eine Löslichkeitsbestimmung des betreffenden reinen Silbersalzes aus. In einem gut schließenden Glasfläschchen wurde der Rest des valeriansauren Silbers mit einem Überschusse von Wasser versetzt und mit Hilfe einer Turbine mehrere Stunden lang bei einer Temperatur von 12° geschüttelt. Von dem ungelöst gebliebenen Salze wurde abfiltriert und in 50 Gewichtstheilen des Filtrates das Silber als Chlorsilber bestimmt. Wir erhielten:

1. 0·07414 g Chlorsilber. Auf valeriansaures Silber umgerechnet: 0·10801 g C₅H₉O₂Ag.
2. 0·07446 g Chlorsilber. Auf valeriansaures Silber umgerechnet: 0·10844 g C₅H₉O₂Ag.

In 100 Theilen der Lösung:

	Gefunden	
	1	2
C ₅ H ₉ O ₂ Ag	0·21602	0·21688

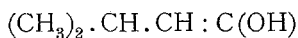
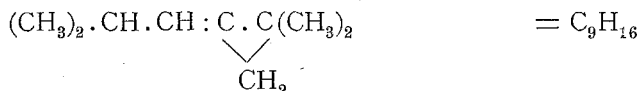
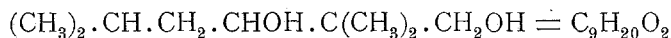
Die valeriansauren Silbersalze zeigen folgende Löslichkeitsverhältnisse:

Silbersalz	Temperatur	Löslichkeit in 100 Theilen Wasser	
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOAg	10°	0·25950	Fürth, M., IX, 313
(CH ₃) ₂ =CH-CH ₂ -COOAg . . .	10	0·21084	
(CH ₃) ₂ =CH-CH ₂ -COOAg . . .	12	0·21692	Sedlitzky, M., VIII, 566
(CH ₃)(C ₂ H ₅)CH-COOAg	10	1·12597	
(CH ₃) ₃ C-COOAg	10	1·1537	Stiassny, M., XII, 601

Das Ergebnis der Löslichkeitsbestimmung zeigte, dass wir isovaleriansaures Silber in Händen hatten.

Der Kohlenwasserstoff hatte sich also in Isobuttersäure und Isovaleriansäure gespalten. Da die Menge der gefundenen Säure (circa 5 g) nicht ganz der zu erwartenden Quantität aus dem verwendeten Ausgangsmaterial entsprach, untersuchten wir den Rückstand von der Wasserdampfdestillation auf eventuell vorhandene fixe Säuren. Die Flüssigkeit wurde neutralisiert, zur Trockene eingedampft, mit Alkohol aufgenommen, der alkoholische Extract über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und einer Destillation unterworfen. Nach Abdunsten des Alkohols verblieb kein Rückstand, es war also nichts in den Alkohol gegangen. Um ganz sicher zu gehen, wurde auch noch der in Alkohol unlösliche Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Doch hatte auch der Äther nichts aufgenommen, wie die schließlich vorgenommene Destillation ergab. Eine fixe Säure hatte sich also nicht gebildet. Zu denselben Resultaten gelangten wir, als die Versuchsbedingungen dahin variiert wurden, dass statt einer dreiprocentigen eine nur einprocentige Kaliumpermanganatlösung verwendet und dieser auf je ein Molecül Kaliumpermanganat ein Molecül Kalicarbonat zugesetzt wurde.

Die Bildung eines Kohlenwasserstoffes C_9H_{16} von solcher Beschaffenheit, dass er bei der Oxydation Isobuttersäure und Isovaleriansäure liefert, ist nicht ganz leicht zu erklären. Vielleicht mag der folgende Erklärungsversuch für die Bildung des Kohlenwasserstoffes aus dem Glycol und für den Verlauf der Oxydation gelten:



Untersuchung der bei 140° siedenden Substanz.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0·1969 g Substanz gaben 0·5529 g Kohlensäure und 0·2244 g Wasser.
- II. 0·1912 g Substanz gaben 0·5344 g Kohlensäure und 0·216 g Wasser.
- III. 0·2056 g Substanz gaben 0·5741 g Kohlensäure und 0·23445 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für (C ₉ H ₁₈ O)
	I	II	III	
C.....	76·59	76·23	76·15	76·06
H.....	12·66	12·55	12·67	12·68

Die Dampfdichte wurde auch hier nach dem V. Meyer'schen Verfahren bestimmt. Bei 0·0860 g Substanz zeigte das abgelesene

Volumen: 15·3 cm³.

Barometerstand: 756 mm.

Temperatur: 12°.

Hieraus ergibt sich das Moleculargewicht der Substanz mit 134, berechnet für C₉H₁₈O: 142. Als Heizflüssigkeit war wieder Nitrobenzol verwendet worden.

Wir hatten einen Körper vor uns, der durch Austritt von einem Molecul Wasser aus unserem Glycol entstanden war.

Das nächste Ziel unserer Untersuchung war nun, zu erfahren, in welcher Weise der Sauerstoff in diesem Körper gebunden sei. Die Substanz war eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit mit starkem Kampfergeruch und bitterem Geschmack.

Ein Versuch, mit unserer Substanz in einer ammoniakalischen Silberlösung einen Silberspiegel zu erzeugen, überzeugte uns durch seinen negativen Ausfall zunächst, dass in dem Körper keine Aldehydgruppe enthalten sei. Es blieb also nur noch die Möglichkeit einer ketonartigen oder oxydartigen Sauerstoffverbindung übrig.

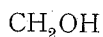
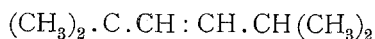
Zur Entscheidung dieser Frage führten wir einen Versuch mit Zinkäthyl aus, da dieses Agens auf Aldehyde wie Ketone lebhaft einwirkt, während es nach im hiesigen Laboratorium von Granichstädten und Werner ausgeführten Versuchen auf O, das an 2C gebunden ist, nicht einwirkt.

2 g der Substanz wurden in eine Röhre gebracht und hierauf in einem Strome trockener Kohlensäure rasch 3 g Zinkäthyl hinzugefügt. Das Rohr wurde luftdicht an einen mit Kohlensäure gefüllten Rückflusskühler angeschaltet, der seinerseits durch ein gebogenes Glasrohr, das in Quecksilber tauchte, gegen die äußere Luft abgesperrt war. Die Substanzen zeigten bei ihrer Vereinigung und überhaupt bei längerem Stehen in Zimmertemperatur weder eine Erwärmung, noch sonst irgendeine Veränderung. Es wurde hierauf im Wasserbade durch zwei Stunden, und da auch jetzt keine Reaction eintrat, im Ölbad durch weitere zwei Stunden auf 180° erhitzt, ohne dass eine sichtbare Veränderung eingetreten wäre. Um uns von dem Ausbleiben einer Reaction zu überzeugen, entfernten wir den Quecksilberverschluss und befestigten am oberen Ende des Kühlers einen doppelt gebohrten Kautschukstöpsel mit einem Tropftrichter einerseits und einem gebogenen Glasrohre anderseits. Das Glasrohr führte zu einem mit Wasser gefüllten, volumetrisch eingetheilten Glasballon, der mit der Öffnung nach abwärts unter Wasser befestigt war. Hierauf wurde aus dem Tropftrichter langsam Wasser zufließen gelassen. Es fand unter starker Erwärmung und Zinkhydroxydabscheidung eine heftige Entwicklung von Äthan statt, welches, im Volumeter über Wasser aufgefangen, ein Volumen von 2150 cm^3 erfüllte, was unter Berücksichtigung des Barometerstandes, sowie der Temperatur und Tension des Wasserdampfes fast quantitativ dem verwendeten Zinkäthyl entspricht, welches somit nicht in Reaction getreten war. Der Inhalt des Rohres wurde nun in Salzsäure gelöst, mit Äther ausgeschüttelt, der Extract getrocknet und nach Abdunsten des Äthers destilliert. Wir erhielten unser Ausgangsproduct bei 140° quantitativ zurück. Ein zweiter Versuch, welcher eine etwaige ketonartige Bindung des Sauerstoffes hätte aufdecken müssen, wäre die Darstellung eines Oxims gewesen.

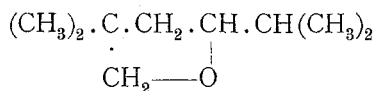
Zu diesem Zwecke wurden 3 g des Körpers mit dem anderthalbfachen der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins nebst der zur Neutralisation der Salzsäure entsprechenden Quantität Natriumbicarbonat mit wenig Wasser in eine Stöpselflasche gethan, zur Lösung des Körpers Alkohol hinzugefügt, und da nach eintägigem Stehen keine Reaction eintrat, mit Kalilauge alkalisch gemacht. Trotz zweitägigen Schüttelns trat weder eine Mischung der alkoholischen mit der wässrigen Schichte, noch überhaupt eine Reaction ein; ebensowenig nach vierstündigem Kochen am Wasserbade unter Rückflusskühlung. Hierauf wurde, nachdem jetzt eine Mischung eingetreten war, mit Wasser stark verdünnt, mit Schwefelsäure neutralisiert und im Schacherlapparate ausgeäthert. Der Extract wurde über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und, nachdem der Alkohol schon vor dem Ausäthern abgetrieben worden war, der Äther abgedunstet und hierauf destilliert. Wir erhielten bei 140° circa 2 g unseres Ausgangsproductes zurück. Im Destillationsrückstande hinterblieben einige Tropfen einer zähen, braunen Flüssigkeit, die sich selbst im Vacuum nicht mehr destillieren ließ. Ein Oxim hatte sich also in Übereinstimmung mit dem vorigen Versuche nicht gebildet.

Mit diesen Ergebnissen einigermaßen in Widerspruch steht die Thatsache, dass unser Körper, in kleiner Menge mit einer frisch bereiteten concentrirten Natriumbisulfidlösung geschüttelt, allerdings erst nach achtstündigem Stehen und Schütteln, eine Bisulfidverbindung gab. Indessen ist dieser Versuch, den beiden anderen entgegen gestellt, nicht sehr schwerwiegend, da ja auch das Äthylenoxyd eine Bisulfidverbindung eingeht.

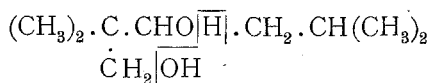
Wir können also wohl annehmen, dass dieser bei 140° siedende Körper, welcher aus unserem Glycol durch Austritt von einem Molecül Wasser entstanden ist, ein Oxyd darstellt, etwa in der Weise, dass aus dem Glycol zunächst die ungesättigte Verbindung



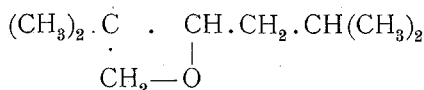
entsteht, welche in das Oxyd übergeht:



oder vielleicht in der Weise:



geht durch Wasseraustritt in



über.

Untersuchung der Substanz mit dem Siedepunkte 140° unter 18 *mm* Vacuum.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0·1379 g Substanz gaben 0·3835 g Kohlensäure und 0·1547 g Wasser.
- II. 0·154 g Substanz gaben 0·4276 g Kohlensäure und 0·1772 g Wasser.
- III. 0·186 g Substanz gaben 0·5186 g Kohlensäure und 0·2100 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für (C ₁₈ H ₃₆ O ₂)
	I	II	III	
C	75·86	75·72	76·02	76·06
H	12·48	12·78	12·54	12·68

Zur Bestimmung der Dampfdichte dieses Körpers war infolge seines hohen Siedepunktes die Methode von V. Meyer nicht gut in Anwendung zu bringen. Die Bestimmung wurde daher nach der von Dr. L. Kohn im Vereine mit Dr. Bleier im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Dampfdichtebestimmungsmethode durchgeführt.

Die Constanten für den Apparat ermittelten wir mit wiederholt destilliertem Wasser mit 83·4. Die Bestimmung selbst ergab für unseren Körper folgende Zahlen:

- I. Bei 0·0124 g Substanz eine Druckerhöhung von 3·7 mm Hg, woraus sich nach der Formel $M = \frac{q}{p} \cdot C$ das Moleculargewicht mit **279·5** berechnet.
- II. Bei 0·0507 g Substanz fanden wir eine Druckerhöhung von 15 mm Hg, was der Zahl **282** entspricht. Für $C_{18}H_{36}O_2$ berechnet, ergibt sich als Moleculargewicht 284. In beiden Fällen arbeiteten wir mit einem Vacuum von 20 mm und verwendeten Anilin als Heizflüssigkeit.

Der Körper hat also das doppelte Moleculargewicht des niedriger siedenden Oxydes. Aus dem Glycol ist der Körper durch Zusammentritt von zwei Glycolmoleculen, welche zwei Molecüle Wasser abspalten, ableitbar. Die Substanz stellte, entsprechend dem hohen Moleculargewicht, eine schwere, ölige Flüssigkeit mit gelblichem Stiche und fast ohne Geruch dar. Zur Feststellung des wahrscheinlichen Oxydcharakters stellten wir zunächst wieder einen Versuch mit Zinkäthyl an.

3 g der Substanz wurden mit der nöthigen Vorsicht wie früher unter Rückflusskühlung mit 5 g Zinkäthyl versetzt. Es trat keine Reaction ein, auch nicht, als zwei Stunden im Wasserbade und hierauf zwei Stunden im Ölbade auf 180° erwärmt wurde. Auch hier zersetzten wir das nicht in Reaction getretene Zinkäthyl durch zutropfendes Wasser und lieferten durch die Menge des aufgefangenen Äthans, welche genau dem verwendeten Zinkäthyl entsprach, den Beweis, dass eine Reaction ausgeblieben war. Überdies wurde auf demselben Wege wie früher das Ausgangsproduct quantitativ wieder-gewonnen.

Verhalten des Oxydes gegen Wasser.

3 g der Substanz wurden mit 15 g Wasser in ein schwer schmelzbares Rohr eingeschlossen und durch 10 Stunden auf 200° erhitzt. Beim Herausnehmen der Röhre zeigte schon das vorher markierte Volumen der Ölschichte, dass bis auf das Eintreten einer etwas dunkleren Färbung die Substanz keine Veränderung erlitten hatte. Das Öl wurde abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum destilliert. Es gieng bei 140° unter 18 mm über, stellte also unser unverändertes

Ausgangsproduct vor. Auffallend ist das Ausbleiben der Reaction allerdings nicht. Denn der große ringförmige Atomcomplex setzt eben seiner Sprengung einen starken Widerstand entgegen. Wir mussten also hiefür einen anderen Weg einschlagen und versuchten nun zunächst eine Halogenverbindung unseres Oxydes darzustellen.

Verhalten des Oxydes gegen Bromwasserstoff.

10 g des Oxydes wurden nach dem Verhältnisse von 6 HBr auf 1 $C_{18}H_{36}O_2$ mit einer 50procentigen Bromwasserstoffsäure in eine schwer schmelzbare Röhre eingeschlossen und durch sechs Stunden auf 150° erhitzt. Da beim Herausnehmen der Röhre das Öl noch immer oben schwamm, während ein gebildetes Dibromid offenbar hätte schwerer sein müssen als Wasser, wurde die wässerige Lösung durch eine bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure ersetzt und dann durch weitere zehn Stunden auf 150° erhitzt. Das Öl, welches nun beim Herausnehmen die untere Flüssigkeitsschicht bildete, war zäh und dickflüssig. Die Röhren zeigten beim Öffnen keinen Druck. Der ölige Inhalt wurde abgehoben, mit Wasser gewaschen, über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum destilliert. Doch konnte ein einheitlicher Siedepunkt nicht erhalten werden. Wir versetzten daher die Fraction, welche uns das Dibromid zu enthalten schien, mit der etwa zehnfachen Menge Wassers und kochten unter Rückflusskühlung einen Tag lang. Da hierauf eine merkliche Abnahme des braunen Öles stattgefunden hatte und überdies im Reactionsgemische ein starker Geruch nach dem niedriger siedenden Oxyd zu constatieren war, wurde eine Destillation mit Wasserdampf vorgenommen. Die in der Vorlage sich ansammelnden Öltropfen wurden von der wässerigen Flüssigkeitsschicht getrennt, mit Äther aufgenommen, der Extract über Natriumsulfat getrocknet und nach Abdunsten des Äthers über freier Flamme destilliert. Bei 140° giengen circa $1\frac{1}{2}$ g einer wasserklaren Flüssigkeit über, welche Geruch und Siedepunkt unseres niedriger siedenden Oxydes zeigten. Offenbar hatte die verhältnismäßig geringe Wassermenge in der Weise gewirkt, dass Bromwasserstoffsäure

frei geworden war, welche das intermediär gebildete Glycol in niederes Oxyd verwandelt hatte.

Um diesbezüglich ins Klare zu kommen, versuchten wir, das zurückgebliebene Bromid mit einem Überschusse von Wasser, diesmal unter Zusatz von etwas Kalicarbonat, um die Bromwasserstoffsäure zu binden, am Rückflusskühler zu kochen. Nach etwa zehn Stunden war wieder eine starke Abnahme der Ölschichte zu bemerken. Wir schüttelten nun die wässrige Flüssigkeitsmenge, welche das Gelöste enthielt, mit Äther durch, trockneten den Extract über Natriumsulfat, dunsteten den Äther ab und unterwarfen den Rückstand der fractionierten Destillation im Vacuum. Wir erhielten bei 130° unter 18 *mm* eine wasserhelle, dickflüssige Substanz, die in der Vorlage zu kugeligen Aggregaten erstarrte und schon dadurch unser Glycol erkennen ließ. Wir krystallisierten aus heißem Wasser um und bestimmten den Schmelzpunkt der gebildeten Krystalle, welcher sich scharf mit 79° , dem richtigen Schmelzpunkte unseres Glycols, ergab. Es war also durch diese Versuche thatsächlich der Beweis erbracht worden, dass unser hochmolecularer Körper ein Oxyd ist, wie sich, abgesehen von dem negativen Resultate des Versuches mit Zinkäthyl, aus der Thatsache ergibt, dass mit Wasser, wenn auch erst auf dem Umwege über das Bromid, eine Wiederbildung des Glycols stattfindet.

Untersuchung der bei 175° siedenden Substanz.

Die bei 175° siedende Substanz ergab bei der Elementaranalyse die Werte:

- I. 0.1605 g Substanz gaben 0.4232 g Kohlensäure und 0.1742 g Wasser.
 II. 0.1535 g Substanz gaben 0.4049 g Kohlensäure und 0.1635 g Wasser.
 III. 0.1956 g Substanz gaben 0.5163 g Kohlensäure und 0.2119 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für ($C_6H_{12}O$)
	I	II	III	
C	71.9	71.94	71.98	72
H	12.05	11.84	12.01	12

Diese Zahlen, welche auf einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O$ schließen lassen, stehen jedoch nicht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Moleculargewichtsbestimmung.

Die Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer ergab bei 0.0864 g Substanz eine Ablesung von 13.2 cm^3 , für welche sich bei 757 mm Barometerstand und 14° Temperatur das Moleculargewicht mit 157 berechnet. Eine zweite Bestimmung ergab bei 0.067 g Substanz das abgelesene Volumen 11.4 cm^3 , entsprechend dem Moleculargewichte 141. Diese Zahlen lassen sich nun mit einem Körper $C_6H_{12}O$ nicht im Zusammenhang bringen, würden aber annähernd für einen Körper $C_9H_{18}O$ oder $C_9H_{18}O_2$ oder endlich für $C_{18}H_{36}O_3$ stimmen, wenn man in letzterem Falle eine durch Hitze bewirkte Spaltung in zwei Molecüle annehmen wollte. Die Moleculargewichtsbestimmung wurde nun im Vacuum des Kohn-Bleier'schen Dampfdichtebestimmungsapparates im Anilindampf wiederholt und lieferte bei 0.0503 g Substanz und einer Constanten von 83.4 eine Druckerhöhung von 27.5 mm Hg, entsprechend dem Moleculargewicht 152, und in einer zweiten Bestimmung bei 0.0532 g Substanz eine Druckerhöhung von 28 mm Hg gleich einem Moleculargewicht von 158. Auch weitere Bestimmungen lieferten immer Zahlen zwischen 150 und 160.

Um eine höhere Temperatur überhaupt zu vermeiden, versuchten wir das Moleculargewicht auch auf kryoskopischem Wege zu ermitteln. Der Versuch, nach Eykman mit wiederholt gereinigtem Phenol ausgeführt, ergab bei 22.3514 g Lösungsmittel mit 0.1944 g Substanz eine Gefrierpunktdepression von 0.4, bei weiterem Eintragen von 0.2100 g und 0.1700 g Substanz eine Depression von 0.85, respective 1.25. Daraus ermittelt sich das Moleculargewicht der Substanz mit 156 für den ersten Versuch, mit 154 für die beiden letzten.

Da die Substanz schwach saure Reaction zeigte und wir daher an Verunreinigung mit einer Spur durch Oxydation gebildeter Säure denken konnten, wurde mit einer Sodalösung gut durchgeschüttelt, wobei jedoch eine kaum nennenswerte Kohlensäureentwicklung stattfand, die wässerige Schichte abgelassen und die Substanz in einer Kohlensäureatmosphäre

mehrere Tage über geschmolzenem Chlorcalcium stehen gelassen. Eine hierauf durchgeführte Verbrennung und Moleculargewichtsbestimmung lieferte jedoch genau die vorigen Zahlen.

Einer Vermuthung, dass bei der Behandlung des Glycols mit Schwefelsäure etwa Schwefel ins Molecül getreten sein könnte, nachgebend, führten wir auch eine Prüfung auf Schwefel im zugeschmolzenen Rohre nach Carius aus, hatten jedoch ein negatives Resultat zu verzeichnen.

Um die Function des Sauerstoffes in dieser Substanz zu erkennen, ließen wir Essigsäureanhydrid darauf einwirken.

2 g der Substanz wurden mit 3 g frisch destillierten Essigsäureanhydrids unter Zusatz von etwas gepulvertem Natriumacetat in eine schwer schmelzbare Röhre eingeschlossen und durch sechs Stunden auf 180° erhitzt. Die Flüssigkeit wurde nach dem Öffnen der Röhre mit Wasser verdünnt und mit Natriumbicarbonat neutralisiert. Hierauf wurde mit Äther durchgeschüttelt, der ätherische Extract getrocknet und nach Abdunsten des Äthers im Vacuum destilliert. Wir erhielten eine unter 20 mm constant bei 93 bis 94° übergehende wasserhelle Flüssigkeit, die, bei gewöhnlichem Drucke destilliert, den Siedepunkt 175° und bei der Elementaranalyse genau die Werte unserer ursprünglichen Substanz ergab. Ein Acetylderivat hatte sich nicht gebildet.

Ebenso verlief ein Versuch mit Zinkäthyl insoferne resultatlos, als eine Reaction der Substanz mit Zinkäthyl weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch auch bei mehrstündigem Erhitzen im Wasser- und Ölbade bei 180° eintrat, was wir, wie früher, dadurch nachwiesen, dass wir mittels Wasser eine dem zugefügten Zinkäthyl entsprechende Quantität Äthan entwickeln konnten.

Mit Natriumbisulfit erhielten wir nach mehrstündigem Schütteln ebenso wie bei dem niedriger siedenden Oxyd einen, wenn auch nicht so starken Niederschlag einer Bisulfitverbindung.

Diese Versuche haben uns wenigstens gezeigt, dass der Sauerstoff hier in keiner anderen Bindung vorliege, als in den beiden vorbesprochenen Verbindungen. Wir sind jedoch nicht

imstande, vorläufig den Widerspruch zwischen der Analyse und der Moleculargewichtsbestimmung aufzuklären und müssen annehmen, dass die Substanz nicht rein war.

Sehen wir von diesem Körper einstweilen ab, so hat die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Glycol aus Isobutyraldehyd und Isovaleraldehyd einen ungesättigten Kohlenwasserstoff durch Austritt von zwei Moleculen Wasser, ferner zwei Oxyde durch Austritt von einem Molecul Wasser aus einem Molecul Glycol, respective zwei Moleculen Wasser aus zwei Moleculen Glycol als Reactionsproducte ergeben.

Wir erfüllen zum Schlusse eine angenehme Pflicht, wenn wir unserem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath, Prof. Dr. Adolf Lieben, für die Rathschläge und die Unterstützung, welche er uns jederzeit zutheil werden ließ, unseren tiefgefühltesten Dank ausdrücken. Ebenso möchten wir an dieser Stelle Herrn Dr. Cäsar Pomeranz für die thatkräftige Förderung unserer Arbeit wärmstens danken.
