

# Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf das 1,8-Octomethyldiamin

von

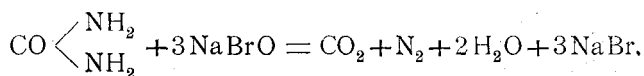
**Emmo Loeb.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1903.)

Von den normalen biprimären Glykolen sind nur die Anfangsglieder untersucht; weiter hinauf als bis zum Penta- und Hexamethylenglykol ist man noch nicht gelangt. Ich unternahm es nun, eines der höheren und zwar das Octomethylenglykol darzustellen. Die Synthesen, die zur Darstellung solcher Glykole beschrieben sind, gehen entweder von Alkylhaloiden oder stickstoffhaltigen Verbindungen (Diaminen oder Dinitraminen) aus. Die Alkylhaloide dieser Stellung sind nur in den niederen Reihen leicht zugänglich; es blieben mir also lediglich die stickstoffhaltigen Verbindungen übrig, die aber infolge der bei diesen Reaktionen auftretenden Nebenprodukte sehr schlechte Ausbeuten an Glykol liefern.

Ich sah mich daher unter den stickstoffhaltigen Körpern nach Reaktionen um, die die Möglichkeit bieten könnten, ohne bedeutende Schwierigkeiten hinreichende Mengen von Glykol zu erhalten, und hoffte, durch analoge Anwendung der Hüfnerschen Methode der Harnstoffbestimmung eine solche gefunden zu haben. Der Harnstoff zerfällt hiebei nach der Gleichung



Ist je ein H durch Alkylgruppen substituiert, dann könnte man bei dieser Reaktion zwei Moleküle eines Alkohols, bei ringförmigen Harnstoffen  $\text{CO} \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{R}$  ein biprimäres Glykol

erwarten. In der Literatur habe ich eine entsprechende Angabe von A. Haller<sup>1</sup> gefunden, der bei Behandlung von Monoäthylharnstoff mit Natriumhypobromit neben N und  $\text{CO}_2$  Äthylalkohol erhalten hat. Ich machte Versuche mit symmetrischem Diäthylharnstoff und verwendete als Oxydationsmittel Natriumhypobromit in konzentrierter wie verdünnter Lösung und Kaliumpermanganat (fünfprozentige Lösung) unter Zusatz von so viel verdünnter Schwefelsäure, als zur Oxydation der Carbonylgruppe nötig war. Aus der Reaktionsmasse wurde der Braunstein durch Filtration entfernt und das Filtrat abdestilliert; doch gelang es in keinem der drei Versuche, durch Pottasche in den flüchtigsten Teilen den gesuchten Äthylalkohol abzuscheiden. Da die Jodoformreaktion positiv ausfiel, so konnte er nur in Spuren entstanden sein. Vielleicht wäre es durch Fortsetzung der Versuche mit anderen Oxydationsmitteln geglückt, Alkohole, beziehungsweise Glykole in hinreichenden Ausbeuten darzustellen; doch der Zweifel, der erwünschte Erfolg könnte dennoch ausbleiben, bewog mich, auf die Darstellung des Glykols aus dem Diamin und salpetriger Säure zurückzugreifen. Ich zog diese Darstellung der aus dem Dinitramin aus dem Grunde vor, weil das Diamin leichter zugänglich ist.

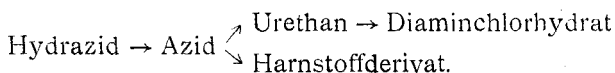
Bei der Einwirkung von Kaliumnitrit wie Silbernitrit auf das 1,8-Octomethylendiaminchlorhydrat entstanden hauptsächlich drei Neutralprodukte: ein ungesättigter, wahrscheinlich primärer Alkohol von der Struktur  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_2 - \text{OH}$ , ein biprimäres Glykol  $\text{CH}_2 - \text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}_2 - \text{OH}$  und ein isomeres, das primär-sekundär sein dürfte. Zu ähnlichen Resultaten ist auch W. Solonina<sup>2</sup> bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf das Diamin gelangt.

<sup>1</sup> A. ch., 9, 278.

<sup>2</sup> C., 1899, I, 25.

### Darstellung des Diamins.

Da ich ursprünglich die Absicht hatte, die zyklischen Harnstoffderivate zur Bereitung von Glykolen zu verwenden, mußte ich eine Synthese wählen, die mir einerseits deren Darstellung gestatte, anderseits aber den Weg zum Diamin nicht versperre. Hiezu schien mir die Curtius'sche<sup>1</sup> Synthese geeignet, die folgende Stufen durchläuft:



Ich kann die Angaben von Curtius und Steller bis auf die Hydraziddarstellung bestätigen. Steller erwärmt gelinde durch 6 Stunden das Reaktionsgemisch von Hydrazinhydrat und Sebacinsäureäthylester. Hiebei sollen sich zunächst Blättchen ausscheiden, die beim Abkühlen zu einem Krystallbrei erstarren. Trotzdem ich das Hydrazinhydrat genau nach der Vorschrift von Curtius bereitete und Kahlbaum'schen Ester verwendete, konnte ich von einer Abscheidung des Hydrazids unter diesen Bedingungen nichts bemerken. Erst als ich die Temperatur auf 110 bis 115° hielt, entsprechend den Angaben von Curtius und Klemm<sup>2</sup> beim Korksäurehydrazid, schied sich das Sebacinsäurehydrazid reichlich aus.

Nach dem Scheitern meiner Harnstoffversuche führte ich zwar die Synthese bis zum Diamin zu Ende, doch wandte ich mich hauptsächlich wegen der Schwierigkeiten bei der Darstellung des Hydrazids und der Langwierigkeit der Synthese einem anderen Wege zu, der es mir ermöglichte, in kürzerer Zeit hinreichende Mengen von Diaminchlorhydrat herzustellen. Und dieser war der Abbau des Säureamids zum Amin nach Hofmann.

1 kg der Sebacinsäure wurde mit  $\frac{3}{4}$  kg Phosphortrichlorid nach O. Aschan<sup>3</sup> behandelt. Das erhaltene Sebacylchlorid wurde in 16 l Ammoniaklösung vom spezifischen Gewichte

<sup>1</sup> Journal für prakt. Chemie, 62, 212.

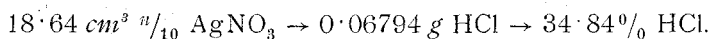
<sup>2</sup> Berl. Ber., 29, 2.

<sup>3</sup> Berl. Ber., 31, 2344.

0·882 eingetroppt, das abgeschiedene Amid koliert, ausgepreßt und getrocknet. Ausbeute: 680 g, d. i. 69% der Theorie. Der Abbau selbst wurde nach Breukeleven<sup>1</sup> durchgeführt. Schwierig war die Trennung des entstandenen Diamins von den hauptsächlich anorganischen Nebenprodukten; nach Breukeleven fast undurchführbar. Er engt die beim Abbau erhaltene und mit Salzsäure neutralisierte Diaminlösung stark ein, macht alkalisch und schüttelt mit Äther aus. Allein es geht nur sehr wenig in das Lösungsmittel. Der Zusatz von Alkohol besserte zwar die Extraktion, doch löste er auch Alkali, was die Destillation sehr erschwerte; überdies zersetzte sich noch ein großer Teil des Diamins.

Die von Steller<sup>2</sup> angegebene Chloroformmethode war unbrauchbar, weil sie nur auf reines Chlorhydrat gut angewendet werden kann und weil sie sehr viel Chloroform aufgezehrt hätte. Einfach ließ sich die Trennung mit überhitztem Wasserdampf durchführen. Nach Angabe des Herrn Dozenten Dr. A. Franke wurde die eingedampfte Salzmasse alkalisch gemacht und die freie Base bei einer Überhitzung auf 180 bis 200° übergetrieben.

Das neutralisierte Destillat hinterließ beim Eindampfen einen Rückstand, der ziemlich reines Octomethyldiaminchlorhydrat war. Ausbeute: 320 g, d. i. 43% auf Amid bezogen. Hievon krystallisierte ich einen kleinen Teil aus salzsäurehaltigem absoluten Alkohol um und bestimmte darin die Salzsäure nach Volhard. 0·195 g Substanz wurden mit 20·9 cm<sup>3</sup> einer  $\frac{n}{10}$  AgNO<sub>3</sub>-Lösung gefällt, hierauf vom Chlorsilber abfiltriert und mit einer  $\frac{n}{10}$  NH<sub>4</sub>SCN-Lösung, von der 2·26 cm<sup>3</sup> nötig waren, zurücktitriert. Es wurden somit zum Ausfällen des Chlorsilbers 18·64 cm<sup>3</sup> einer  $\frac{n}{10}$  AgNO<sub>3</sub>-Lösung verbraucht.



Theoretisch berechnet sich auf Diaminchlorhydrat 33·64% HCl. Die gewichtsanalytische Bestimmung gab bessere Resultate.

<sup>1</sup> R., 13, 44.

<sup>2</sup> Journal für prakt. Chemie, 62, 212.

0·2440 g Substanz ergaben, mit Silbernitrat gefällt, 0·3177 g Chlorsilber, was 33·11% Salzsäure entspricht.

### Einwirkung der salpetrigen Säure.

Unter Benützung der Angaben von Linnemann<sup>1</sup> wurden je 10 g des durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf gewonnenen Chlorhydrats in 100 *cm*<sup>3</sup> Wasser gelöst und mit in einem gleichen Volum aufgeschlemmten 17 g Silbernitrit gut verrieben. Das ausgeschiedene Chlorsilber wurde abgenutscht, diese ganze Operation 22mal durchgeführt und das im Filtrat enthaltene Diaminnitrit in einen Vierliterkolben gebracht, den ein zweifach durchbohrter Kautschukstopfen verschloß. In die eine Bohrung brachte ich einen Tropftrichter, in die andere ein Gasentbindungsrohr, das einen vertikal gestellten, kurzen Kühler passierte. Mit dem Gasableitungsrohr in Verbindung stand eine Waschflasche und ein mit Glasperlen versehenes U-Rohr, beide mit Brom zur Zurückhaltung entweichender flüchtiger Produkte beschickt.

Die Reaktionsmasse wurde nun mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt und langsam erwärmt. Bald trat lebhafte Gasentwicklung ein. Der Zusatz von Säure erleichtert, wie Curtius<sup>2</sup> nachwies, den Zerfall der Nitrite, die sonst in wässriger Lösung sehr beständig sein können. Nach 3 bis 4 Stunden, gegen Ende der Reaktion, setzt man noch etwas Schwefelsäure zu, um die alkalischen Produkte zu binden, steigert die Temperatur von 60 auf 100° und erhitzt noch so lange, als Stickstoffentwicklung zu beobachten ist. Nach Beendigung derselben setzt man Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion zu, schüttelt gut durch, hebt das auf der Flüssigkeit schwimmende Öl, das sehr würzig riecht, mit Äther ab, bringt die übrige Reaktionsmasse in einen Schacherl'schen Extraktionsapparat, extrahiert vollständig mit Äther, vereinigt die beiden ätherischen Lösungen, die nun die Neutralprodukte enthalten, und trocknet mit frisch geschmolzener Pottasche. Die ausgeätherte Flüssigkeit wird eingedampft, sodann alkalisch

<sup>1</sup> A., 144, 129; 161, 47.

<sup>2</sup> Journal für prakt. Chemie, 38, 396, 888.

gemacht, abermals mit Äther extrahiert und der Auszug getrocknet. Durch diese Operationen erreicht man, da Säuren nicht entstanden sein können, eine Trennung der flüchtigen, der alkalischen und der neutralen Produkte. Diese Scheidung ist umso wichtiger, da infolge der Nähe der Siedepunkte von Alkohol und Monamin und von Glykol und Diamin eine Trennung derselben durch fraktionierte Destillation so gut wie ausgeschlossen ist. Unterläßt man es dennoch, dann erhält man lauter alkalisch reagierende Fraktionen und erst Stickstoffbestimmungen zeigen, daß der N-Gehalt viel zu gering ist, um ein Mon- oder Diamin annehmen zu können.

#### A. Flüchtige Produkte.

Man entfernt das überschüssige Brom der Vorlagen mit Pottaschelösung, nimmt in Äther auf, wäscht mit Wasser nach und trocknet mit  $\text{CaCl}_2$ . Nach dem Abdestillieren des Äthers versuchte ich, das zurückbleibende dicke Öl, da es nicht fest werden wollte, im luftverdünnten Raume zu destillieren; doch bei einem Drucke von 13 *mm* zersetzte es sich vollständig. Deshalb mußte mit der nicht destillierten, bloß im Vakuum getrockneten Substanz eine Br-Bestimmung gemacht werden.

0·2074 g Substanz ergaben, mit Kalk geglüht, nach dem Lösen und Fällen mit  $\text{AgNO}_3$  0·3064 g AgBr, was einem Bromgehalt von . . . . . 62·87% entspricht.

Auf ein Tetrabromid eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  berechnen sich . . . . . 74·42%, auf ein Dibromid eines ungesättigten Alkohols  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$  55·54%.

Es hat sich somit bei der Reaktion, wenn auch nur in geringer Menge vielleicht ein Kohlenwasserstoff mit zwei Doppelbindungen gebildet.

Hiefür sprach auch der eigentümliche acetylenartige Geruch des Gases, wenn es nicht durch Brom geleitet wurde. Das Vorhandensein eines ungesättigten, mit Wasserdämpfen flüchtigen Alkohols wird später nachgewiesen werden. Es ist daher durchaus nicht auffallend, daß ein Gemisch von zwei

Bromiden vorliegt und daß der Bromgehalt des Produktes die Mitte zwischen beiden hält.

Ausbeute 5 g Bromid, entspricht 1·86 g des Gemisches.

### B. Basische Produkte.

Sie bestanden im wesentlichen aus Octomethyldiamin; denn neben einer kleinen Vorfraktion siedete es bei 10 *mm* zwischen 127 und 135°, was dem Siedepunkt des Diamins unter gewöhnlichem Druck (225°) ziemlich nahe kommt. Auch hatte es den höchst eigentümlichen Geruch und erstarrte sofort in der Vorlage. Zurückgewonnen wurden auf diese Weise zirka 10 g.

### C. Neutralprodukte.

Von der getrockneten ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Bei einem Druck von 11 *mm* begann bei 84° die Destillation und hielt sich bis 100°; hierauf ging bis 140° fast nichts über; von da ab destillierte es dann dick und zäh bis 160°. Ich machte drei Fraktionen:

I .....	84 bis 100°
II .....	140 » 156°
III .....	156 » 158°.

Die letzte wurde teilweise fest. Im Kolben blieb ein kleiner Rückstand, der 5 g betrug. Die erste Fraktion (24 g) wurde nun der fraktionierten Destillation bei gewöhnlichem Druck unter Benützung eines Aufsatzes unterworfen. Ich erhielt neben einem kleinen Vor- und Nachlauf zwei Hauptfraktionen und zwar bei 760 *mm* 183 bis 187° und 188 bis 193° (unkorr.). Die zweite (20 g) und dritte (14 g) wurden nun weiter fraktioniert und es gelang, sie nach mehrmaliger Destillation unter Abscheidung eines kleinen Vorlaufes (3 g) in drei Fraktionen zu spalten und zwar:

15 <i>mm</i> .....	151 bis 157° (5 g)
12 <i>mm</i> .....	156 » 159° (11 g)
11 <i>mm</i> .....	162 » 165° (12 g).

Die letzte Fraktion erstarrte in der Vorlage.

Nach den Untersuchungen von V. Meyer, Barbieri und Forster,<sup>1</sup> die die Einwirkung von salpetriger Säure auf Propyl- und *n*-Butylamin studierten, und den von Gustavsohn und Demianof<sup>2</sup> und W. Solonina<sup>3</sup> konnte man folgende Neutralprodukte erwarten: einen Kohlenwasserstoff mit zwei Doppelbindungen, zwei isomere ungesättigte Alkohole und drei isomere Glykole. Die Bildung des Kohlenwasserstoffs ist schon bei den flüchtigen Produkten nachgewiesen worden.

### Alkohole.

Der Siedepunkt der niedrigsten Fraktionen 183 bis 187° und 187 bis 193° schien sehr für die Entstehung von ungesättigten Alkoholen zu sprechen, zumal ja der normale Octylalkohol bei 195·5° siedet.

I. 0·2711 g Substanz ergaben bei der Verbrennung mit CuO 0·3024 g H<sub>2</sub>O und 0·7398 g CO<sub>2</sub>.

II. 0·2093 g ergaben bei der Verbrennung mit CuO 0·2345 g H<sub>2</sub>O und 0·5713 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O
C . . . . .	74·42	74·44	74·91
H . . . . .	12·50	12·56	12·61

Die Größe des Moleküls wurde durch die Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer festgestellt. Als Heizflüssigkeit kam Naphthalin zur Verwendung. 0·1184 g Substanz verdrängten ein Luftvolum, das bei 747·1 mm und 13·5° 23·1 cm<sup>3</sup> maß. Die auf Luft bezogene Dichte beträgt alsdann 4·2502, daher das

### Molekulargewicht:

Gefunden	Berechnet für
	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O
123	128

<sup>1</sup> B., 9, 535; 10, 132.

<sup>2</sup> Journal für prakt. Chemie, 39, 542.

<sup>3</sup> C., 1899, I, 25.



Das Vorhandensein einer Doppelbindung bewies die Bromaddition. 1 g der Substanz wurde in  $\text{CHCl}_3$  gelöst und unter Eiskühlung  $\text{Br}$  zugetropft. Zur vollständigen Sättigung waren 1.25 g  $\text{Br}$  nötig, was mit der theoretischen Bromzahl 1.2494 g sehr schön übereinstimmt.

Die Hydroxylgruppe selbst wurde durch ein Derivat charakterisiert. Ich versuchte zunächst die Benzoylierung; doch, da das ausgeschiedene Benzoylderivat ölig blieb und ich zur Destillation zu wenig hatte, verzichtete ich lieber auf seine weitere Behandlung und stellte das Acetylderivat in hinreichender Menge her. 5 g der Substanz und zwar der höher siedenden, während zu den Analysen die tiefer siedende Verwendung fand, wurden nach Liebermann und Hörmann acetyliert, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, der ausgeschiedene Ester in Äther gelöst und mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers ging der Ester sehr konstant über; ich fand als Siedepunkt  $207.9^\circ$  (korr.) bei 757.3 mm. Die Dampfdichtebestimmung und die Verseifung mußten nun darüber Aufschluß geben, ob wirklich eine Acetylgruppe ins Molekül getreten ist. Die Dichtebestimmung wurde zunächst nach V. Meyer unter Verwendung von Amylbenzoat als Heizflüssigkeit versucht, doch trat bei dieser Temperatur schon Zersetzung ein. Es mußte somit die Bestimmung nach Bleier und Kohn im luftverdünnten Raume vorgenommen werden. Herrn Dozenten Dr. A. Franke, der mir bei diesen Bestimmungen Rat und Hilfe zuteil werden ließ, spreche ich hiefür meinen wärmsten Dank aus.

Heizflüssigkeit Toluol, Konstante 1340.

		Molekulargewicht	
		gefunden	berechnet
0.0246 g	Substanz ergaben eine Druck-		
	zunahme 187 mm . . . . .	176	170
0.0320 g	Substanz ergaben eine Druck-		
	zunahme 243 mm . . . . .	176.5	—

Zum Zwecke der Verseifung wurden 0.7887 g des Acetylderivats mit 20  $\text{cm}^3$  einer titrierten alkoholischen Kalilauge versetzt und auf dem Wasserbade gelinde gekocht.

20  $cm^3$  der Lauge entsprachen . . . 49·6  $cm^3$   $n/5$  HCl (F. 0·99).

Zum Zurücktitrieren verbraucht: . . 25·9 »

23·7  $cm^3$  →

23·463  $cm^3$   $n/5$  Lauge → 0·2628 g KOH,

theoretisch 0·2598 g KOH.

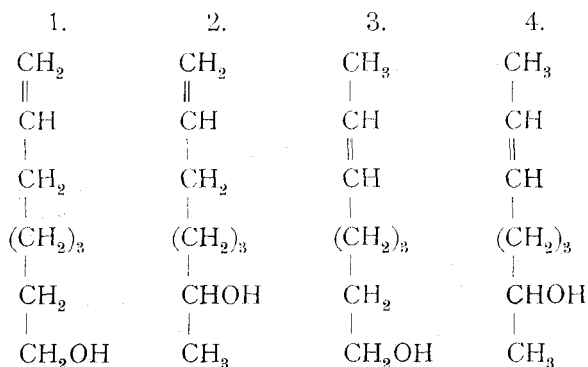
In Prozenten auf Acetyl.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$
25·59	25·30

Somit wäre nachgewiesen, daß in den Fraktionen 183 bis 187° und 187 bis 193° ein oder auch zwei ungesättigte Alkohole vorliegen, denen die empirische Formel  $C_8H_{16}O$  zukommt. Die Fraktionen zeigten auch sonst die Eigenschaften der höheren Alkohole, sie besitzen einen eigentümlichen, an Octylalkohol erinnernden Geruch, sind ölig, in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Äther und Alkohol.

### Konstitutionsermittlung der Alkohole.

Nach den oben genannten Untersuchungen sind vier Konstitutionen möglich:



Um zu erfahren, welche Strukturformel zutrifft und ob die beiden Fraktionen zwei isomere Körper enthalten oder ob sie identisch sind, wurden von der tiefer siedenden Fraktion 4·3 g,

von der höher siedenden 3·3 g mit einer  $2\frac{1}{2}\%$  Kaliumpermanganatlösung getrennt oxydiert; hiebei läßt sich vom theoretischen Standpunkte die Entstehung folgender Säuren vorhersehen:

1. Kohlendioxyd, Pimelinsäure, 2. Kohlendioxyd, Essigsäure, Glutarsäure, 3. Essigsäure, Adipinsäure, 4. Essigsäure, Bernsteinsäure oder Milchsäure, Essigsäure, Malonsäure. Der Nachweis einer bestimmten zweibasischen Säure neben Essigsäure müßte demnach genauen Aufschluß über die Konstitution geben. Die Oxydation leitete ich so, daß ich jene Menge  $\text{KMnO}_4$  (0·823 g), welche nötig ist, um einen Sauerstoff einem Gramm der Substanz zuzuführen, langsam unter starker Rührung zutropfen ließ. Die ersten  $\text{KMnO}_4$ -Anteile wurden bei gewöhnlicher Temperatur sofort aufgebraucht; später reagierte es nur träge. Nach Zusatz des vierten Sauerstoffs wurde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und noch 3 weitere hinzugefügt, so daß im ganzen 7 Sauerstoffe oder für die größere Menge 24·8 g, für die geringere 19 g  $\text{KMnO}_4$  verbraucht wurden.

Der Braunstein wurde abfiltriert, die Lösung stark konzentriert in den Schacherlapparat gebracht und die Neutralprodukte mit Äther extrahiert; doch ging außer einer ganz geringen Menge einer dicken harzigen Substanz nichts in das Lösungsmittel. Hierauf wurde mit Schwefelsäure angesäuert, die gesamten Säuren extrahiert und der ätherische Auszug nach dem vorsichtigen Abdestillieren des Lösungsmittels zwecks Trennung der flüchtigen Fettsäuren von den fixen der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die Titration der flüchtigen Säuren ergab in dem einen Falle einen Verbrauch von  $14\cdot8\text{ cm}^3$ , in dem anderen einen von  $8\cdot9\text{ cm}^3$  einer normalen Kalilösung. Nach dem Eindampfen wurden sie durch partielles Ansäuern mit entsprechenden Mengen Schwefelsäure wieder frei gemacht und durch darauffolgende Wasserdampfdestillation in drei Fraktionen geteilt. Zur Analyse der Säuren stellte ich die Silbersalze dar.

#### Höher siedendes Produkt.

- I. Silbersalz 0·1974 g, Glühverlust 0·0730 g.
- II. Silbersalz 0·1210 g, Glühverlust 0·0433 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Ag . . . . .	63·01	64·21	64·66

In der dritten Fraktion hielt ich die Bestimmung nach den gefundenen Resultaten für unnötig.

#### Tiefer siedendes Produkt.

- I. Silbersalz 0·1644 g, Glühverlust 0·0606 g.
- II. Silbersalz 0·1261 g, Glühverlust 0·0456 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_2H_4O_2$
Ag . . . . .	63·14	63·84	64·66

Aus diesen Analysenzahlen ergibt sich die Bildung von Essigsäure bei der Oxydation mit unbedingter Gewißheit; selbst in den höchsten Fraktionen, in denen sich die höheren Fettsäuren hätten häufen müssen, beträgt die Differenz nicht mehr als 1·65%, während der Unterschied zwischen essigsäurem und propionsäurem Silber 5·01% beträgt.

Doch der Nachweis der Essigsäure genügt nicht allein zur Konstitutionsermittlung, denn damit ist nur die erste Konstitution ausgeschlossen. Bedenkt man aber, daß im ganzen nur 7 O zugeführt wurden, daß aber zur Sprengung bei Annahme der zweiten Konstitution mindestens 9 nötig sind und daß diese an der Ketongruppe nur sehr schwierig vor sich gehen kann, dann läßt sich auch die zweite Konstitution mit ziemlicher Sicherheit ausschließen. Es bleiben sohin noch zwei Möglichkeiten, unter denen die Bestimmung der fixen Säuren entscheiden wird.

Der Rückstand der ersten Wasserdampfdestillation der höheren Fraktion wurde mit  $BaCO_3$  gekocht, einerseits um die geringen Mengen ausgeätherter Schwefelsäure zu entfernen, andererseits um das Barytsalz herzustellen. Hierauf wurde heiß filtriert und eingedampft; da der Rückstand glasig und nicht krystallinisch war, wurde er in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und im Schacherlapparat ausgeäthert.

Nach dem Abdunsten des Äthers und der Salzsäure im Vakuum blieb eine dicke Flüssigkeit übrig, die teilweise erstarrte; die ganze Masse wurde nun auf eine Tonplatte gebracht, welche die zähflüssigen Teile aufsaugte und eine weiße krystallisierte Säure zurückließ. Die Säure wurde titriert. 0·0884 g der Säure benötigten zur Neutralisation  $10\cdot608\text{ cm}^3\text{ }n/_{10}$  Kalilauge, was unter der Annahme, daß die Säure zweibasisch ist, einem Molekulargewicht von 167 entspricht, dem Pimelinsäure mit 160 am nächsten kommt; doch der Schmelzpunkt der wieder ausgefallenen Säure bewies, daß Pimelinsäure unmöglich vorliegen könne, denn sie schmilzt bei  $103^\circ$ , während ich für die vorliegende Säure 135 bis  $140^\circ$  fand; da nun Korksäure a priori ausgeschlossen ist, so dürfte sie nur Adipinsäure sein, die durch etwas einer vielleicht einbasischen Dioxysäure, jener zähflüssigen Masse, verunreinigt ist. Daraus würde sich auch die Erhöhung des Molekulargewichts erklären. Da sich aber Adipinsäure nur bilden kann, wenn der Alkohol primär ist, so kommt mit großer Wahrscheinlichkeit der höher siedenden Fraktion die Struktur  $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{—CH}_2\text{OH}$  zu. Der Rückstand der tiefer siedenden Fraktion wurde in gleicher Weise behandelt, doch blieb von der krystallisierten Säure so wenig zurück, daß ich damit nichts anfangen konnte, es muß demnach ihre Struktur noch offen bleiben. Berücksichtigt man aber die Arbeit von W. Solonina, der bei der Einwirkung von  $\text{NOCl}$  auf das Diamin nur ein ungesättigtes Chlorid von der Struktur  $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{—CH}_2\text{Cl}$  erhielt, dann ist es auch in meinem Falle wahrscheinlich, daß die beiden Fraktionen identisch sind.

### Glykole.

Da sich die Fraktion von  $183$  bis  $193^\circ$  als Alkohol erwiesen hat, so waren die Glykole in den drei anderen zu suchen. Die feste, höchstsiedende wurde zunächst der Untersuchung unterworfen. Der vorliegende Körper löste sich leicht in Alkohol und  $\text{CHCl}_3$ , schwerer in Äther, Wasser und Benzol; beim Erwärmen tritt Lösung ein, beim Abkühlen fällt er wieder teilweise aus; in Ligroin ist er selbst in der Hitze schwer löslich; man krystallisiert ihn daher am besten aus Benzol unter Zusatz

von Ligroin um; so wurde ein in schönen weißen Nadeln kristallisierter Körper gewonnen, der bei  $58\cdot5^\circ$  (unkorr.) scharf schmolz.

0·2012 g Substanz ergaben bei der Verbrennung mit CuO  
0·2213 g H<sub>2</sub>O und 0·4814 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
C . . . . .	65·25	65·67
H . . . . .	12·33	12·44

Das Molekulargewicht wurde nach Bleier und Kohn unter Verwendung von Anilin als Heizflüssigkeit (Konstante 1490) bestimmt.

0·0265 g ergaben eine Druckerhöhung von 251 mm.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
Molekulargewicht . . . . .	157	146

(Der kleine Fehler erklärt sich daraus, daß etwas zuviel Substanz verwendet wurde.)

Die Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen wurde durch die Darstellung des Acetylderivats nach Liebermann und Hörmann nachgewiesen. Der Ester ging bei 11 mm zwischen 163 bis 168° über. Die Zahl der eingetretenen Acetylgruppen lieferte die Verseifung.

0·5676 g Substanz wurden mit 20 cm<sup>3</sup> einer alkoholischen Kalilauge verseift.

20 cm<sup>3</sup> der Lauge entsprachen . . . 54·6 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{5}$  HCl (F. 1·01).  
Zum Zurücktitrieren verbraucht: . . 30·25

$$\frac{24\cdot35 \text{ cm}^3}{\phantom{24\cdot35 \text{ cm}^3}} \rightarrow$$

$$24\cdot594 \text{ cm}^3 \frac{n}{5} \text{ Lauge} \rightarrow 0\cdot27545 \text{ g KOH,} \\ \text{theoretisch } 0\cdot27640 \text{ g KOH.}$$

In Prozenten auf Acetyl.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_4$
37·26	37·39

Es liegt also tatsächlich ein Glykol vor.

### Konstitutionsermittlung.

Der Stellungsnachweis gelang durch die Oxydation. 1 g des Glykols wurde mit etwas mehr als der theoretischen Permanganatmenge versetzt und durch drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Zur Vollendung der Oxydation wurde dann auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf vom Braunstein filtriert, die Lösung konzentriert, abermals filtriert und mit  $H_2SO_4$  angesäuert; sofort fiel ein weißer krystallisierter Körper, der sich nach dem Absaugen leicht aus Wasser umkrystallisieren ließ. Da die entstandene Säure nur zweibasisch sein konnte, gelang es leicht, durch Titration die Größe des Moleküls festzustellen. 0·1614 g Substanz brauchten zur Neutralisation  $17·85 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10}$  KOH-Lösung (F. 1·02)  $\rightarrow$   $18·207 \text{ } \frac{n}{10}$  KOH-Lösung, woraus sich ein Molekulargewicht von 177 berechnet, was auf Korksäure, 174, sehr gut stimmt. Auch der Schmelzpunkt der Säure bei  $139^\circ$  (unkorr.) sagt uns, daß Korksäure vorliegt. Demnach kann das untersuchte Glykol die Hydroxylgruppen nur in der Stellung 1, 8 haben.

Die anderen Glykole waren in den Fraktionen 151 bis  $157^\circ$  und 156 bis  $159^\circ$  zu suchen. Ich machte von diesen mehrere Elementaranalysen und erhielt Zahlen, die bis auf  $1\frac{1}{2}\%$  im Kohlenstoff und  $\frac{3}{4}\%$  im Wasserstoff auf das Glykol stimmen. Ich glaube, diese Differenzen haben ihren Grund darin, daß diese Körper ungemein hygroskopisch sind. Sie ziehen schon während der Wägung, wenn diese nicht im geschlossenen Wägeröhrchen vorgenommen wird, Wasser an. Die mit Pottasche scharf getrocknete höhere Fraktion gab mir dann bessere, wenn auch noch nicht gute Zahlen.

0·2034 g Substanz ergaben, mit CuO verbrannt, 0·2185 g H<sub>2</sub>O und 0·4820 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
C . . . . .	64·63	65·67
H . . . . .	12·04	12·44

Was die Frage anbelangt, ob ein oder zwei isomere Glykole vorliegen, so läßt sie sich folgendermaßen beantworten: Nachdem es höchst wahrscheinlich ist, daß sich bei der Hauptreaktion nur ein ungesättigter Alkohol gebildet hat und da das isomere Glykol aus dem Alkohol nur durch entgegengesetzte Wasseranlagerung entstehen kann, so wäre es möglich, daß in den beiden Fraktionen nur ein isomeres Glykol enthalten ist, und dieses müßte primär-sekundär sein.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Diamine wäre zur Darstellung biprimärer Glykole sehr gut zu brauchen, wenn man irgendwie die Abspaltung von Wasser verhindern könnte. Es liegt nahe, dies durch Ersatz des H-Atoms in der salpetrigen Säure zu erreichen. Bei Anwendung eines Salpetrigsäureesters müßte man einen Äther des Glykols erhalten, aus dem sich über das Halogenderivat das Glykol machen ließe. Noch besser wäre es freilich, wenn man den H durch eine negative Gruppe substituieren könnte; denn dann müßte bloße Verseifung zum Glykol führen. Leider sind solche Verbindungen mit Ausnahme der Nitrosylschwefelsäure noch nicht bekannt. Eine diesbezügliche Untersuchung wäre sehr interessant und ich behalte sie mir sowie die Einwirkung verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf das Octomethylenglykol vor. Glückt die Verhinderung der Abspaltung, die übrigens auch bei Verwendung von Dinitraminen<sup>1</sup> eintritt, nicht, dann wären die Diamine zur Darstellung von biprimären Glykolen ungeeignet. Denn die Ausbeute an Octomethylenglykol beträgt, auf Diamin bezogen, 8%, auf Sebacinsäureamid nur 2%. Ich kann es daher niemandem empfehlen, nach dieser

<sup>1</sup> R., 9; 94.



Methode ein biprimäres Glykol darzustellen, zumal jetzt von meinem Kollegen R. Scheuble eine Methode ausgearbeitet wurde, die vom Amid aus glänzende Ausbeuten gibt.

---

Am Schlusse meiner Ausführungen kann ich nicht umhin, Herrn Hofrat A. Lieben für die Anregung zu dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen; desgleichen danke ich dem Herrn Dozenten Dr. A. Franke und dem Herrn Dr. A. Hochstetter für ihren stets hilfsbereiten Rat.