

Überführung des dem Isobutyraldol entsprechenden (1-3)-Glykols in ein isomeres (1-4)-Glykol

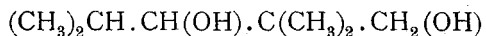
von

Gustav Moßler.

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

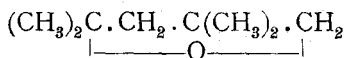
(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juni 1903.)

In einer Arbeit »Über das aus dem Isobutyraldehyd mit alkoholischem Kali entstehende Glykol und dessen Derivate« berichtet Franke,¹ daß er durch die Oxydation des Glykols zu einer Oxysäure und die weitere Oxydation dieser Oxysäure zum Diisopropylketon beweisen konnte, daß dem aus Isobutyraldehyd mit alkoholischem Kali entstehenden Glykol, das Fossek² zuerst darstellte, die Formel



zukommt; es ist demnach ein (1-3)-Glykol.

Für die durch Schwefelsäure aus diesem Glykol entstehenden beiden Oxyde, von denen das niedrig siedende bei 120 bis 122°, das höher siedende bei 260 bis 262° bei gewöhnlichem Drucke siedet, zeigte Franke, daß dem niedrig siedenden Oxyd³ infolge seiner Oxydation zu einer ein Lacton bildenden Oxysäure die Formel



¹ Monatshefte für Chemie, 1896, S. 85.

² Ebenda, 1883, S. 663.

³ Ebenda, 1896, S. 94.

zukommt, das Oxyd demnach ein (1-4)-Oxyd ist und daß das höher siedende Oxyd,¹ für das durch die Dampfdichte die doppelte Molekularformel, wie für das niedrig siedende Oxyd nachgewiesen wurde, durch Einwirkung von Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr zum Teil in das niedrig siedende Oxyd übergeführt wurde, weshalb es als ringförmige Vereinigung von zwei Molekülen niedrig siedenden Oxydes aufzufassen ist. Ferner beschrieb Franke als Zwischenprodukt beim Übergang des Glykols unter Wasserabspaltung und Umlagerung zum Oxyd eine Glykolschwefelsäure,² von der er annimmt, daß sie bereits ein (1-4)-Derivat wäre.

Über Veranlassung des Herrn Hofrates Prof. Dr. Adolf Lieben stellte ich mir die Aufgabe, das dem (1-4)-Oxyd entsprechende, also dem obgenannten (1-3)-Glykol isomere (1-4)-Glykol darzustellen, wobei es beabsichtigt war, die ringförmigen Oxyde durch konzentrierte Bromwasserstoffsäure aufzuspalten, eventuell das (1-3)-Glykol selbst durch Bromwasserstoff analog der Einwirkung der Schwefelsäure in das (1-4)-Glykol überzuführen, indem die entstehenden Bromide die Zwischenprodukte bilden sollten.

Darstellung des Fossek'schen Glykols und der beiden Oxyde.

Zur Darstellung des Glykols wurde durch Polymerisation gereinigter Isobutyraldehyd und alkoholisches Kali nach den Angaben Fossek's³ verwendet. Bei der Darstellung der Oxyde wurde zunächst versucht, durch Veränderung der Konzentration der Schwefelsäure und der Temperatur, wobei im zugeschmolzenen Rohr gearbeitet wurde, die günstigsten Bedingungen zur Bildung der Oxyde zu finden. Es ergab sich hiebei, daß zur Darstellung dieser Oxyde das Arbeiten im geschlossenen Rohre nicht zu empfehlen ist, da infolge des geringen Fassungsraumes, wenn nur halbwegs größere Mengen Glykols, in diesem Falle je 10 g, in einem Rohre verarbeitet werden sollen, die Menge der verdünnten Schwefelsäure, die hinzugefügt werden

¹ Monatshefte für Chemie, 1896, S. 101.

² Ebenda, 1896, S. 99.

³ Ebenda, 1883, S. 664.

kann, nicht ausreicht, um das Glykol vollständig in die Oxyde überzuführen, andererseits aber wurde erwiesen, daß Schwefelsäure unter 20% Gehalt H_2SO_4 auf das Glykol in nur sehr geringem Maße einwirkt. In der Folge wurde, da größere Mengen Oxydes darzustellen waren, das Glykol mit der zwanzigfachen Menge verdünnter Schwefelsäure von dem ermittelten Gehalte 27·8% am Rückflußkühler nach Franke¹ gekocht, wobei nach dem Ausfraktionieren festgestellt werden konnte, daß bei längerem Kochen eine prozentuell größere Menge nieder siedenden Oxydes erhalten wurde. So wurde durch zweistündiges Kochen aus 100 g Glykol 23 g nieder siedendes und 31 g höher siedendes Oxyd, bei vierstündigem Kochen 30 g nieder siedendes und 36 g höher siedendes Oxyd erhalten. Ein längeres Erhitzen ist nicht zweckmäßig, da dann starke Verharzung die Ausbeute, die bestenfalls 66% des verwendeten Glykols beträgt, beeinträchtigt. Nach der Einwirkung der Schwefelsäure wurde weiter nach Franke² verfahren und so das bei 120 bis 122° siedende niedriger siedende und das bei 260 bis 262° siedende höhere Oxyd erhalten.

Die Art der Einwirkung der Bromwasserstoffsäure.

Zur Verwendung kam bei allen Versuchen Bromwasserstoffsäure vom Gehalte 1·20568 g HBr in 1 cm^3 , spezifisches Gewicht 1·75. Die Bromwasserstoffsäure wurde bei einigen Versuchen mit dem vierfachen, bei anderen mit dem achtfachen Überschuße der theoretisch notwendigen Menge angewendet (indem vorausgesetzt wurde, daß theoretisch zum Übergang in ein Dibromid das Glykol und das nieder siedende Oxyd auf ein Molekül je zwei Moleküle HBr, das höher siedende Oxyd auf ein Molekül vier Moleküle HBr brauchen). Bei den Versuchen stellte es sich heraus, daß es angezeigt ist, einen möglichst großen Überschuß von Säure, in diesem Falle den achtfachen, zu verwenden und bei möglichst niedriger Temperatur zu arbeiten, um die Verharzung einzuschränken, wobei jedoch eine längere Dauer der Einwirkung zur vollständigen

¹ Monatshefte für Chemie, 1896, S. 89.

² Ebenda, 1896, S. 89.

Überführung als bei höherer Temperatur notwendig war. Die Versuche mit dem vierfachen Überschusse an HBr wurden im zugeschmolzenen Rohre bei 110 bis 120° gemacht, die Einwirkung mit dem achtfachen Überschusse geschah in einer starkwandigen, mit eingeriebenem und durch Draht festgezogenem Stöpsel und Sicherheitshahn versehenen Glasflasche, wobei die Temperatur durch ein Wasserbad von 70 bis 80° hergestellt wurde. Die Dauer der Einwirkung war bei den verschieden verarbeiteten Körpern und nach der Art verschieden lang.

Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf das nieder siedende Oxyd.

Die Einwirkung war bei 110 bis 120° im Rohre nach 8 Stunden, bei 70 bis 80° in der Glasflasche nach ungefähr 16 Stunden jedesmal zu Ende. Nach dem Erkalten hatten sich an den Wänden feste schwarze Krusten angesetzt, beim Öffnen zeigte sich kein Druck. Der Inhalt wurde mit Wasser herausgespült, mit Kaliumcarbonat bis zur Neutralisation versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, bis die wässrige Schicht farblos war. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und verdunstet. Es hinterblieb eine feste, braun gefärbte Krystallmasse. Zum Umkrystallisieren wurde heißer Petroläther als das beste Lösungsmittel gefunden. Äther löst die Krystalle zu leicht und ermöglicht nicht die Trennung von den harzigen Verunreinigungen, Alkohol wirkt direkt zersetzend. Die so erhaltenen Krystalle zeigten einen eigentümlichen, an Terpentingöl erinnernden Geruch und fühlen sich fettig an. Dies rührt von einer sehr geringen Menge beigemengter Flüssigkeit her, die dem Geruche nach mit einem später beschriebenen bromhaltigen Körper identisch ist. Auf der Tonplatte abgepreßt und neuerdings aus Petroläther umkrystallisiert, wurde der Körper in farblosen, schön ausgebildeten, fast geruchlosen, rhombischen Platten und Prismen erhalten. Die Ausbeute betrug aus 25 g Oxyd durchschnittlich 12 bis 15 g dieses Körpers. Die Krystalle schmelzen bei 68° und enthalten Brom. Bei der Brombestimmung durch Glühen mit Kalk ergaben:

0·1508 g Substanz 0·2076 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_8H_{16}Br_2$
Br	58·57	58·82

Der Verbrennung mit vorgelegter Silberspirale unterworfen, ergaben:

0·4064 g Substanz 0·5268 g CO_2 und 0·2104 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_8H_{16}Br_2$
C	35·35	35·29
H	5·75	5·94
Br	58·57	58·82

Die Analysenzahlen stimmen befriedigend auf ein Dibromid von der Formel $C_8H_{16}Br_2$. Der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen, sieden die Krystalle unter 14 mm Druck bei 102 bis 103°, wobei sie zum Teil schon vor dem Schmelzen sublimieren.

Das niedrig siedende Oxyd wird also durch konzentrierte Bromwasserstoffsäure unter teilweiser Verharzung in ein festes Dibromid übergeführt; zum sehr geringen Teil entsteht ein bromhaltiger flüssiger Körper.

Verhalten des Dibromides gegen Wasser, Kaliumcarbonatlösung, feuchtes Silberoxyd und Silberacetat.

5 g des Dibromides wurden mit 200 cm^3 Wasser durch eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, wobei der charakteristische Geruch nach Oxyd auftrat. Nach dem Erkalten wurde das obenauf schwimmende Öl, das mit Wasserdämpfen abdestilliert wurde, ausgeäthert, getrocknet und der Äther abdestilliert. Das Öl zeigte, entsprechend dem niedrig siedenden Oxyd, dessen Geruch es auch hatte, den Siedepunkt 120 bis 122° unter gewöhnlichem Druck.

Das Gleiche trat beim Kochen von 5 g Dibromid mit 200 cm^3 einer zehnprozentigen Kaliumcarbonatlösung ein; das Dibromid ging in seinen Ausgangskörper, das nieder siedende Oxyd, zurück.

Ungefähr 5 g Dibromid wurden mit 20 g feuchtem Silberoxyd und 200 g Wasser durch 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde vom entstandenen Bromsilber und unverändertem Silberoxyd abgesaugt, der Kuchen mit Äther nachgewaschen und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb eine weiße, schwach nach Kümmelöl riechende Krystallmasse, die unter 13 mm Druck bei 114 bis 115° siedete. Zum Destillieren mußte eine Art Sublimierkolben verwendet werden, weil sich die Dämpfe anfänglich direkt in federförmigen Krystallen niederschlagen und einen gewöhnlichen Kolben verstopfen. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Krystalle war nicht scharf, auch ergaben Elementaranalysen keine stimmenden Zahlen. Erst nach dem Abpressen auf der Tonplatte, wobei die den Geruch bedingende flüssige Beimengung aufgenommen wurde, und Umkrystallisieren aus Äther konnten konstante Werte erhalten werden.

Die so erhaltenen Krystalle bestanden in feinen, zu Federn vereinigten Krystallbüscheln, zeigten einen Schmelzpunkt von 86° und unter 13 mm Druck den unveränderten Siedepunkt von 114 bis 115°. Bei gewöhnlichem Druck wurde der Siedepunkt 209 bis 211° festgestellt. Der Geruch nach Kümmelöl trat jedesmal beim Destillieren der vorher durch Abpressen geruchlosen Krystalle auf, bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in stärkerem Maße und scheint von einer Zersetzung, vielleicht dem Übergang in einen ungesättigten Alkohol, herzurühren, doch konnte der Körper der geringen Menge wegen, in der er sich jedesmal bildet, zu keiner Analyse rein erhalten werden. Zum Trocknen der ätherischen Lösung darf kein Chlorcalcium verwendet werden, da dieses mit dem Körper eine in Äther unlösliche Verbindung eingeht. Bei der Elementaranalyse des Körpers, der bromfrei gefunden wurde, ergaben:

0·1576 g Substanz 0·3790 g CO₂ und 0·1736 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf C ₈ H ₁₆ (OH) ₂
C	65·52	65·76
H	12·24	12·39

Die Analysenzahlen stimmen auf einen Körper C₈H₁₆(OH)₂, also ein Glykol, das von dem Fossek'schen Glykol dem physikalischen Verhalten nach verschieden ist.

Das Fossek'sche Glykol¹ schmilzt bei 51·5°, siedet unter 19 *mm* bei 126° und bei gewöhnlichem Druck bei 222°, das neu dargestellte Glykol schmilzt bei 86°, siedet unter 13 *mm* bei 114 bis 115° und bei gewöhnlichem Druck bei 209 bis 211°.

Bei einem neuerlichen Versuche, das Glykol diesmal durch Kochen mit der berechneten Menge Silberoxyd darzustellen, wurde das Dibromid völlig in das nieder siedende Oxyd umgewandelt; es ist also zu dieser Reaktion ein bedeutender Überschuß an Silberoxyd nötig.

Zum Nachweise, daß in dem bei 86° schmelzenden Körper tatsächlich ein Glykol vorliegt, wurden 2 g zur Acetylierung mit 2 g entwässertem Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid durch 4 Stunden im Rohr auf 160° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich bedeutender Druck, der Rohrinhalt wurde dann mit Natriumcarbonat neutralisiert, ausgeäthert und die Lösung getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb bloß eine harzige, nicht destillierbare Masse; der Körper war also durch die Einwirkung völlig zerstört worden, worauf auch der bedeutende Druck im Rohre hinweist.

Um das Diacetat zu erhalten und auch um eine glatte Reaktion zur Darstellung des Glykols zu finden, wurde versucht, das Dibromid durch Silberacetat in das Diacetat überzuführen. 10 g des Dibromids wurden mit 15 g Silberacetat — etwas mehr als die berechnete Menge — und Eisessig in einer Schale zusammengerieben, wobei starke Wärmeentwicklung und ein stechend süßlicher Geruch auftrat. Das Gemenge

¹ Monatshefte für Chemie, 1883, 665.

wurde sofort in einen Kolben gebracht und durch eine Stunde am Rückflußkühler in einem siedenden Wasserbade gehalten. Dann wurde vom Bromsilber abgesaugt, mit Äther nachgewaschen, die Hauptmenge der Essigsäure im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit Kaliumcarbonat neutralisiert. Die wässrige Schicht, auf der oben ein Öl schwamm, wurde sodann mit Äther ausgezogen, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und abgedampft. Es hinterblieb eine Flüssigkeit, in der sich kein Brom nachweisen ließ und im Vakuum bei 111 bis 112° unter 11 *mm* Druck siedete. Die Flüssigkeit war farblos und hatte einen angenehm süßen Geruch. Der Verbrennung unterworfen gaben:

- I. 0·3204 g Substanz 0·7364 g CO₂ und 0·2764 g H₂O.
 II. 0·2302 g Substanz 0·5294 g CO₂ und 0·1932 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet auf <u>C₈H₁₆(OOC·CH₃)₂</u>
	I.	II.	
C.....	62·94	62·74	62·60
H.....	9·58	9·29	9·56

Die Verbrennungszahlen stimmen auf das Diacetat des vorbeschriebenen Glykols. Bei späteren Versuchen wurde der Siedepunkt des Diacetates unter gewöhnlichem Druck bei 214 bis 216° gefunden.

Verseifung des Diacetates.

5 g wurden mit 100 g einer 40prozentigem Kalilauge, zu der gleiche Teile Alkohol und Wasser genommen wurden, am Rückflußkühler durch 3 Stunden gekocht, der Alkohol im Vakuum abdestilliert und die rückbleibende Flüssigkeit ausgeäthert, die Lösung getrocknet und verdampft. Es hinterblieb eine krystallinische Masse, die unter 13 *mm* Druck bei 114 bis 115° siedete, nach dem Abpressen und Umkrystallisieren aus Äther geruchlos war und bei 86° schmolz. Der Verbrennung unterworfen gaben:

0·2150 g Substanz 0·5192 g CO₂ und 0·2356 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_8H_{16}(OH)_2$
C	65·83	65·75
H	12·18	12·39

Die Verbrennung stimmt auf ein durch Verseifung des Diacetates erhaltenes Glykol, das denselben Schmelzpunkt und Siedepunkt hat wie das durch Silberoxyd aus dem Dibromid direkt erhaltene. Die weiteren Versuche, die Konstitution des Glykols nachzuweisen, wurden mit Glykol gemacht, das, wie später beschrieben, über das Dibromid direkt aus dem Fossek-schen Glykol dargestellt wurde. Dabei wurde der Weg vom Dibromid immer über das Diacetat gewählt, da diese Reaktion glatt vor sich ging und relativ gute Ausbeuten, von 12 g Dibromid durchschnittlich 3 g Glykol, lieferte.

Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf das Fossek-sche Glykol.

Nach achtstündiger Einwirkung bei 110 bis 120° oder nach 14 Stunden bei 70 bis 80° war nach dem Erkalten der Rohrinhalt in eine dicke, braun gefärbte, über der Bromwasserstoffsäure schwimmende Flüssigkeit übergegangen. Beim Öffnen der Gefäße zeigte sich kein Druck, der Inhalt wurde weiter, wie es beim nieder siedenden Oxyd beschrieben wurde, behandelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein braun gefärbter Krystallbrei, der am Absaugefilter in Krystalle und einen flüssigen Anteil getrennt wurde.

Untersuchung der Krystalle.

Die so erhaltenen und durch harzige Beimengungen gefärbten Krystalle wurden durch Abpressen auf der Tonplatte und Umkrystallisieren aus Petroläther in farblosen, fast geruchlosen rhombischen Platten und Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 68° lag. Die Brombestimmung durch Glühen mit Kalk ergab von

0·1674 g Substanz 0·2324 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_8H_{16}Br_2$
Br	58·63	57·82

Dieses aus dem Fossek'schen Glykol erhaltene Dibromid ist also nach Analyse und Schmelzpunkt identisch mit dem aus nieder siedendem Oxyd erhaltenen. Beim Kochen mit Wasser ging auch dieses Dibromid in das nieder siedende Oxyd über. Es lag also der Schluß nahe, daß die Bromwasserstoffsäure auf das Fossek'sche (1-3)-Glykol umlagernd einwirkt, da derselbe Körper erhalten wurde wie durch Aufspaltung des (1-4)-Oxydes und dieser wieder in das (1-4)-Oxyd zurückgeht.

Überführung des Dibromides in das Diacetat und Glykol.

Das so aus dem Fossek'schen Glykol erhaltene Dibromid wurde weiter mit Silberacetat und Eisessig in der vorbeschriebenen Weise in das Diacetat verwandelt, das unter 10 *mm* Druck bei 111° siedete. Bei der Elementaranalyse ergaben:

0·1648 g Substanz 0·3796 g CO₂ und 0·1400 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_8H_{16}(OOC\cdot CH_3)_2$
C	62·80	62·60
H	9·43	9·56

Das Diacetat wurde dann auf die früher beschriebene Weise zum Glykol verseift. Die Krystalle zeigten unter gewöhnlichem Drucke den Siedepunkt 209 bis 211° und nach dem Abpressen und Umkrystallisieren, um den früher erwähnten nach Kümmel riechenden Körper zu entfernen, den Schmelzpunkt 86°. Bei der Verbrennung ergaben:

0·1680 g Substanz 0·4034 g CO₂ und 0·1838 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_8H_{16}(OH)_2$
C	65·50	65·75
H	12·17	12·39

Durch diese Versuchsreihe wurde die Identität des Dibromides, Diacetates und Glykols, das aus dem Fossek'schen Glykol durch Bromwasserstoffeinwirkung und weitere Behandlung entstanden war, mit den aus dem nieder siedenden Oxyd erhaltenen Körpern bewiesen.

Zur Entscheidung, welche Formel dem neu entstandenen Glykol zukommt und ob es entsprechend dem nieder siedenden Oxyde die Hydroxylgruppen in der (1-4)-Stellung besitzt, also dem Fossek'schen Glykol isomer ist, wurden Versuche an- gestellt, das Glykol zu einer ein Lacton bildenden Oxyssäure, wie sie durch Oxydation des Oxydes von Franke¹ erhalten wurde, zu oxydieren.

Oxydationsversuche des Glykols.

Oxydation in neutraler Lösung.

2·76 g Glykol wurden in 400 cm^3 Wasser gelöst und mit 3·75 g Kaliumpermanganat, der berechneten Menge, in 200 cm^3 Wasser gelöst, versetzt. Nach zehntägigem Stehen bei Zimmer- temperatur war nur sehr geringfügige Ausscheidung von Braunstein zu bemerken. Das Gemenge wurde daher am Rück- flußkühler durch 2 Tage am Wasserbad auf 50 bis 60° erwärmt, worauf Entfärbung eingetreten war. Das gesamte Einwir- kungsprodukt wurde dann der Wasserdampfdestillation unter- worfen, wobei eine sehr geringe Menge eines übelriechenden Öles überging, das sich in Wasser löste und durch Ausäthern nicht zu erhalten war. Dann wurde der Kolbeninhalt mit ver- dünnter Schwefelsäure bis zum Beginn der sauren Reaktion versetzt, um das eventuell entstandene Kaliumsalz der Oxy- säure zu zerlegen, und neuerdings mit Wasserdampf destilliert. Die ersten Anteile zeigten ein obenauf schwimmendes, nach Kampfer riechendes Öl, ohne daß das Wasser eine Reaktion auf Lackmus ergab; später ging das Wasser geruchlos und ohne Reaktion über. Die ersten Anteile wurden ausgeäthert, mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl zeigte den Siedepunkt von 120° und hatte

¹ Monatshefte für Chemie, 1896, S. 94.

charakteristischen Oxydgeruch. Die Verbrennung lieferte zwar Zahlen, die auf das Oxyd zu niedrig waren, was bei der geringen Menge — ungefähr 0.5 g — auf die Unmöglichkeit einer Reinigung durch Destillation zurückzuführen ist, doch stimmen Geruch und Siedepunkt auf das nieder siedende Oxyd.

Oxydation in saurer Lösung.

3.3 g Glykol wurden in 300 g zehnpromzentiger Schwefelsäure gelöst und nach und nach mit 2.85 g Kaliumpermanganat — der berechneten Menge — in wenig Wasser gelöst, versetzt. Nach einem Tage war bereits Entfärbung eingetreten, worauf im Wasserdampf destilliert wurde, da nach den Angaben Franke's¹ das Lacton mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Es ging hiebei nichts über, das Wasser zeigte auch keine saure Reaktion. Der Kolbeninhalt wurde mit Natriumsulfat ausgesalzen und ausgeäthert. Es hinterblieb eine stechend riechende, harzige Masse, die auf Lackmus nicht reagierte und sich in verdünnter Lauge nicht löste.

Oxydation in alkalischer Lösung.

3.2 g Glykol wurden in 300 g zehnpromzentiger Kalilauge gelöst und 2.35 g Kaliumpermanganat, in Wasser gelöst, partienweise eingetragen. Nach einer Woche war nur geringe Braunsteinausscheidung eingetreten, worauf das Oxydationsgemisch am Wasserbade mit Rückflußkühler auf 50 bis 60° erwärmt wurde. Nach 2 Tagen war Entfärbung eingetreten. Bei der Wasserdampfdestillation ging nichts über, das Wasser zeigte keine Reaktion. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt schwach angesäuert und dann ausgeäthert, die Lösung getrocknet und abgedampft. Es hinterblieb eine sehr geringe Menge einer krystallinischen Masse, die der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen wurde, da das erwartete Lacton² bei 205° unter gewöhnlichem Druck unzersetzt siedet. Es ging hiebei zwischen 80 und 150° eine sehr geringe Menge

¹ Monatshefte für Chemie, 1896, S. 95.

² Ebenda, 1896, S. 97.

einer übel riechenden, später nicht mehr erstarrenden Flüssigkeit über, wobei Zersetzung eintrat.

Oxydation mit Chromsäuregemisch.

2·9 g Glykol wurden in 200 g Wasser gelöst und mit der berechneten Menge eines Chromsäuregemisches, bestehend aus 3·9 g Kaliumbichromat und 5·2 g Schwefelsäure in Form von 107 cm³ Normal-Schwefelsäure, versetzt. Nach einer Woche Stehens war keine Farbenänderung eingetreten, worauf wie früher auf 50 bis 60° erwärmt wurde. Dabei trat — es waren 0·9 cm³ normal H₂SO₄ im Überschuß vorhanden — der Geruch nach Oxyd auf, der aber später wieder verschwand. Der Kolbeninhalt wurde ausgeschachtet, getrocknet und vom Äther abgedampft. Es hinterblieb dieselbe harzige, übel riechende Masse, wie sie bei der Oxydation in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat entstanden war.

Diese vergeblichen Oxydationsversuche zeigen, daß das Glykol in der Kälte von Oxydationsmitteln überhaupt nicht angegriffen wird; in der Wärme wird es durch neutrale Kaliumpermanganatlösung völlig zerstört, der übrig bleibende Rest des Glykols, da die berechnete Oxydationssubstanz nur zur völligen Zerstörung eines Teiles ausreicht, lieferte dann mit Schwefelsäure das Oxyd. Durch alkalische Permanganatlösung wird es zu einem leicht zersetzlichen Körper, der aber nicht das Lacton, beziehungsweise die Oxysäure ist, oxydiert; saure Oxydationsmittel führen Verharzung herbei, wobei das Oxyd ein Zwischenprodukt zu sein scheint. Eine Konstitutionsbestimmung war also auf diesem Wege nicht zu erreichen.

Überführung des Glykols in das nieder siedende Oxyd.

Es wurde nun versucht, das Glykol durch sehr verdünnte Schwefelsäure in das nieder siedende Oxyd überzuführen, für das Franke¹ durch Oxydation zu einer ein Lacton bildenden Oxysäure die Konstitution nachgewiesen hatte. 3 g Glykol wurden mit 300 g einer einprozentigen Schwefelsäure durch

¹ Monatshefte für Chemie, 1896, S. 94.

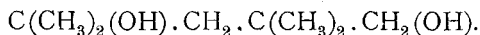
eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei ein nach Kampfer riechendes Öl überging. Dieses wurde in Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Das Öl siedete bei 120 und 122° und zeigte den charakteristischen Kampfergeruch des Oxydes. Auch die vorgenommene Elementaranalyse stimmt auf dieses.

0·1256 g Substanz gaben 0·3448 g CO₂ und 0·1398 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf C ₈ H ₁₆ O
C	75·08	75·00
H	12·28	12·50

Der Versuch zeigt zugleich, daß dieses Glykol im Gegensatz zum Fossek'schen schon durch sehr verdünnte Schwefelsäure leicht in das Oxyd und zwar nur in das nieder siedende Oxyd übergeführt wird. Diese Tatsache sowie die Beobachtung, daß das Dibromid mit Wasser dasselbe Oxyd liefert, lassen den Schluß gerechtfertigt erscheinen, daß das neue Glykol die Hydroxylgruppen in der (1-4)-Stellung enthält und ein primärtertiäres Glykol ist von der Konstitutionsformel:



Einwirkung von Wasser, Kaliumcarbonatlösung und Kaliumbromidlösung auf das Glykol.

Veranlassung zu diesen Untersuchungen gab die überraschende Tatsache, daß das Dibromid, mit Kaliumcarbonatlösung gekocht, nicht das Glykol, sondern das Oxyd liefert, wo doch diese Reaktion eine sehr allgemeine Darstellungsweise der Glykole aus den entsprechenden Bromiden darstellt. Es lag die Annahme nahe, daß zunächst doch Glykol entstehe, dieses aber später, sei es durch Einwirkung des Wassers oder der darin gelösten Körper oder der Temperatur, in das Oxyd übergehe. Je 2 g Glykol wurden daher mit je 100 g Wasser, zehnpromzentiger Kaliumcarbonatlösung und zehnpromzentiger Kaliumbromidlösung durch 2 Stunden am Rückflußkühler

gekocht, wobei aber nicht der geringste Geruch nach Oxyd auftrat, sondern das Glykol nach dem Erkalten unverändert durch Ausäthern zurückgewonnen werden konnte. Die oben erwähnte Annahme ist also unzutreffend, wenn, wie die Versuchsordnung auch beim Kochen des Dibromides mit Kaliumcarbonatlösung war, bei gewöhnlichem Druck am Rückflußkühler gearbeitet wird. Dagegen geht das Glykol, mit Wasser im Rohr auf höhere Temperatur erhitzt, vollständig in das Oxyd über. Zu diesem Versuche wurden 2 g Glykol mit 30 cm^3 Wasser im Rohre durch 3 Stunden auf 180° erhitzt, die nach dem Erkalten obenauf schwimmende Ölschicht ausgeäthert, getrocknet und der Äther verdampft. Das zurückbleibende Öl zeigte den Siedepunkt von 120° und den charakteristischen Geruch des Oxydes. Dieser Versuch zeigt auch, daß für das (1-4)-Glykol die Einwirkung einer Säure zum Übergang in das Oxyd nicht nötig ist, daß aber bei Abwesenheit von Säure eine höhere Temperatur für diese Reaktion nötig ist.

Untersuchung des flüssigen Anteils der durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Fossek'sche Glykol erhaltenen Produkte.

Durch neuerliche Einwirkung von Bromwasserstoff auf die von den Krystallen abgesaugte Flüssigkeit gelingt es, wieder einen Teil in das feste Dibromid überzuführen; so daß es durch fortgesetzte Behandlung möglich ist, den flüssigen Teil fast völlig in das Dibromid zu verwandeln. Doch schien es von Interesse, die Natur des flüssigen Teils zu erkennen. Die dunkel gefärbte, terpentinartig riechende Flüssigkeit wurde daher bei einigen Versuchen der Destillation im Vakuum unterworfen, wobei sie von 60 bis 140° unter 14 mm Druck übergang. Anfänglich trat eine geringe Abspaltung von Bromwasserstoff ein, die aber bald aufhörte und erst bei 140° wieder begann und so heftig wurde, daß die Destillation abgebrochen werden mußte, doch scheinen nach den späteren Ergebnissen nur die harzigen Verunreinigungen von der Zersetzung betroffen zu werden. Im Kolben blieb ziemlich viel Harz zurück. Die einzelnen, anfangs farblosen Fraktionen

färbten sich nach kurzer Zeit dunkel. Die Trennung des vorliegenden Gemenges durch Fraktionieren war äußerst schwierig, es gelang zuletzt, drei Fraktionen zu erhalten, die je innerhalb 3 bis 5° übergingen.

Bei 58 bis 60° unter 16 mm Druck ging eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit über.

Zwischen 100 und 105° unter demselben Druck destillierte eine nach kurzer Zeit zu Krystallen erstarrte Masse.

Der höchst siedende Körper, bei 132 bis 135° unter 16 mm, war ein dickliches, schwach gelb gefärbtes, fast geruchloses Öl.

Die Fraktion 58 bis 60° unter 16mm Druck.

Diese Fraktion wurde jedesmal nur in sehr geringer Menge, von 50 g Glykol als Ausgangspunkt 1·5 bis 2 g, erhalten. Der Körper war bromhaltig und beim Stehen am Licht leicht zersetzlich. Elementaranalysen, die mit dem Körper aus verschiedenen Versuchsreihen angestellt wurden, ergaben:

- I. 0·1996 g Substanz gaben 0·3418 g CO₂ und 0·1326 g H₂O.
 II. 0·1532 g Substanz gaben 0·2608 g CO₂ und 0·1074 g H₂O,
 bei der Verbrennung mit vorgelegter Silberspirale.

Die Brombestimmung durch Glühen mit Kalk ergab:

- I. 0·3140 g Substanz gaben 0·2868 g AgBr.
 II. 0·1478 g Substanz gaben 0·1430 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet auf C ₈ H ₁₆ (OH)Br
	I.	II.	
C	46·70	46·46	45·98
H	7·37	7·78	8·14
Br	38·58	37·52	38·27

Die Analysenzahlen nähern sich unter Berücksichtigung der großen Schwierigkeiten bei der Trennung einem Körper von der Formel C₈H₁₆(OH)Br, also einem Bromhydrin, doch liegt für einen solchen Körper der Siedepunkt viel zu tief, schätzungsweise sollte er zwischen dem des Dibromides und

Glykols, also im Vakuum zwischen 103 und 114° liegen. Auch sollte ein Bromhydrin voraussichtlich durch Kochen mit Kalilauge in das Oxyd übergehen, was aber ein angestellter Versuch nicht bestätigte. Der Körper, der so erhalten wurde, zeigte wohl einen Siedepunkt zwischen 120 und 170°, also einem Gemenge von höher und nieder siedendem Oxyd entsprechend, war eine gesättigte Verbindung, enthielt aber bloß 60·64% C und 9·64% H, um 15% Kohlenstoff für ein Oxyd zu wenig. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wurde ein ungesättigter, zwischen 170 bis 180° unter gewöhnlichem Druck siedender, nach Kümmelöl, der Verunreinigung des Glykols riechender Körper erhalten, der 51·99% C und 9·13% H enthielt und auf 0·1472 g Substanz 0·1902 g Br addierte. Diese Ergebnisse ließen keine Aufklärung der Konstitution des Körpers zu; weitere Versuche wurden mit einem aus höher siedendem Oxyd erhaltenen identischen Körper angestellt.

Die Fraktion 100 bis 105° unter 16 mm Druck.

Diese Fraktion erstarrte nach kurzer Zeit zu Krystallen, die, auf der Tonplatte abgepreßt und mit Petroläther umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 68° zeigten. Weitere Versuche wurden mit diesen Krystallen, dem vorbeschriebenen Bromid, nicht gemacht, da die Identität unzweifelhaft ist und sich das Vorkommen in dem flüssigen Teil durch eine einfache Auflösung darin erklärt.

Die Fraktion 132 bis 135° unter 16 mm Druck.

Diese bildete den Hauptteil des flüssigen Produktes. Eine Brombestimmung ergab 18·8% Brom, was einem Körper von 32 Atomen Kohlenstoff entsprechen würde, wenn ein Atom Br im Molekül wäre. Das Brom war also wahrscheinlich als Verunreinigung durch aufgelöstes Dibromid vorhanden. Der Körper wurde also weiter ausfraktioniert, wobei die unter 132° übergehenden Anteile entfernt wurden und, da er dadurch nicht bromfrei zu erhalten war, im zugeschmolzenen Rohre mit Wasser auf 120° erhitzt. Nach dem Trennen und Trocknen ging die Hauptmenge unter 14 mm Druck bei 140 bis 142° über als eine farblose, fast geruchlose Flüssigkeit. Der Körper

enthielt keine doppelte Bindung und nur mehr spurenweise Brom. Bei der Analyse ergaben:

0·2290 g Substanz 0·6216 g CO₂ und 0·2514 g H₂O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet auf (C ₈ H ₁₆ O) ₂
C	74·01	75·00
H	12·10	12·50

Die Analyse stimmt unter Berücksichtigung auf die Verunreinigung mit einem nicht zu entfernenden, bromhaltigen Körper auf das Oxyd, womit auch das Fehlen einer doppelten Bindung übereinstimmt. Der Körper wurde nun bei gewöhnlichem Druck destilliert und ging bei 260 bis 262° über, wodurch er als das höher siedende Oxyd bestimmt erscheint.

Nach den vorbeschriebenen Ergebnissen kann das Fossekische Glykol durch fortgesetzte Einwirkung von konzentrierter Bromwasserstoffsäure fast völlig in das (1-4)-Dibromid übergeführt werden, bei nur einmaliger Einwirkung entsteht zum Teile das (1-4)-Dibromid und teils das höher siedende Oxyd, zum geringen Teil ein bromhaltiger flüssiger Körper.

Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf das höher siedende Oxyd.

Einen ähnlichen Versuch hatte bereits Franke¹ durchgeführt.

Nach achtstündiger Einwirkung im Rohre bei 120° mit dem vierfachen Überschusse der theoretisch notwendigen Säuremenge war der Inhalt in eine braune, über der Bromwasserstoffsäure schwimmende Flüssigkeit übergegangen. Nach dem Trennen mit Äther und Trocknen, wie es beim niedrig siedenden Oxyd geschehen war, wurde im Vakuum zu destillieren versucht. Es zeigte sich hiebei starke, mit der Temperatursteigerung immer heftigere Bromwasserstoffabspaltung. Der Siedepunkt stieg unter 20 bis 25 *mm* Druck von 60 bis 140°, aus der Fraktion 100 bis 110° schieden sich beim Stehen

¹ Monatshefte für Chemie, 1896, S. 100.

Krystalle ab. Ein weiterer Versuch, das nach der Bromwasserstoffeinwirkung abgetrennte Öl unter denselben Bedingungen neuerdings mit Bromwasserstoff zu behandeln, zeigte, daß die Flüssigkeit jetzt sich unter nur mehr geringer Gasabspaltung destillieren ließ, wobei eine größere Menge Krystalle bei 100 bis 110° erhalten wurde. Im übrigen stimmten die Fraktionen in Geruch, Aussehen und Siedepunkten mit den aus den flüssigen Anteilen der Bromwasserstoffeinwirkung auf das Fossek'sche Glykol erhaltenen Fraktionen überein. Das Auftreten der Krystalle ließ die Bildung von Dibromid vermuten, das aber unter den gegebenen Bedingungen nur in geringer Menge entstand. Es wurde daher das Oxyd mit dem achtfachen Überschuß von Bromwasserstoffsäure in der anfangs beschriebenen dickwandigen Glasflasche durch 20 Stunden auf 70 bis 80° erwärmt, das Einwirkungsprodukt wie früher nach dem Verdünnen mit Wasser mit Kaliumcarbonat neutralisiert, ausgeäthert, getrocknet und der Äther abdestilliert. Es schieden sich jetzt direkt aus dem dunklen Öle die Krystalle ab, von denen abgesaugt wurde. Der flüssig gebliebene Teil wurde noch zweimal derselben Behandlung mit dem achtfachen Überschuß unterworfen, worauf ungefähr die Hälfte des Oxydes als Ausgangsprodukt in Krystalle übergegangen war. Von der völligen Überführung in den festen Körper, wie es nach diesem Verhalten durch fortgesetzte Einwirkung mit immer neuen Mengen Bromwasserstoff möglich erscheint, wurde bei diesem Versuche abgesehen, da es auch hier wie früher beim Fossek'schen Glykol von Interesse war, die Natur des flüssig gebliebenen Anteils aufzuklären. Bei einem späteren Versuche gelang es, durch fortgesetzte Behandlung fast die gesamte Menge des verwendeten Oxydes in die Krystalle überzuführen.

Die von den einzelnen Einwirkungen durch Absaugen erhaltenen und gesammelten Krystalle und der flüssige Anteil wurden der weiteren Untersuchung unterworfen.

Untersuchung der Krystalle.

Nach dem Abpressen und Umkrystallisieren aus Petroläther zeigten sie den Schmelzpunkt von 68°; bei der Brombestimmung ergaben:

0·2378 g Substanz 0·3298 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_8H_{16}Br_2$
Br	58·63	58·82

Sie erscheinen somit genügend als das früher untersuchte Dibromid $C_8H_{16}Br_2$ charakterisiert.

Untersuchung des flüssigen Teils.

Das dunkel gefärbte, terpenartig riechende Öl wurde im Vakuum destilliert, wobei erst bei einer Temperatur über 140° eine Gasabspaltung eintrat, die aber nur mehr die harzigen Rückstände betraf. Auch sonst in den Siedepunkten der einzelnen Fraktionen, im Geruch, in der Schwierigkeit der Trennung war die Gleichartigkeit mit den flüssigen Anteilen der Bromwasserstoffeinwirkung auf das Fossek'sche Glykol unverkennbar. Die einzelnen Fraktionen waren:

Bei 58 bis 60° unter 14 mm Druck eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit;

die Fraktion 100 bis 110° unter demselben Druck erstarrte zu Krystallen;

bei 135 bis 138° destillierte unter 14 mm eine fast farblose und geruchlose, dickliche Flüssigkeit.

Die Fraktion 58 bis 60° unter 14 mm Druck.

Auch hier war die Ausbeute wie beim Fossek'schen Glykol eine sehr geringe. Die Brombestimmung von

0·2756 g Substanz ergab 0·2476 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_8H_{16}(OH)Br$
Br	37·95	38·27

Der Bromgehalt und Siedepunkt stimmt auf den früher beschriebenen bromhaltigen Körper. Es wurde versucht, ihn mit Silberacetat zu behandeln, um vielleicht hiedurch eine Aufklärung zu erhalten. Die gesamte Menge, zirka 1 g, wurde

mit 1 g Silberacetat und 10 g Eisessig am Rückflußkühler gekocht und dann der Körper, wie früher beschrieben, getrennt. Er siedete der Hauptmenge nach unter 18 *mm* Druck bei 53 bis 58°, ein geringerer Teil bis 114°. Die Fraktion 53 bis 58° ergab bei der Elementaranalyse 64·90% C und 11·17% H, was sich den Zahlen für ein Monoacetat des Glykols $C_8H_{16}(OH)(OOCCH_3)$; 63·82% C und 10·63% H, nähert. Eine Verseifung dieses Körpers ergab zwar Krystalle, doch konnten diese der geringen Menge halber nicht untersucht werden. Es bleibt nach diesen Versuchen die Natur des flüssigen Körpers unaufgeklärt.

Fraktion 100 bis 110° unter 16 *mm* Druck.

Die Krystalle zeigen nach dem Reinigen den Schmelzpunkt 68° und erscheinen somit als das Dibromid gekennzeichnet. Ihr Auftreten erklärt sich auch hier durch Lösung in dem flüssigen Teile.

Fraktion 135 bis 138° unter 16 *mm* Druck.

Nach den Erfahrungen, die an diesem Körper bereits früher gemacht worden waren, wurde zunächst die völlige Befreiung von Bromverunreinigungen versucht. Dies gelang durch Erhitzen mit Silberacetat und Eisessig, worauf der Körper zur Verseifung des Diacetates des Glykols, das sich aus dem beigemengten Dibromid, das offenbar die bromhaltige Verunreinigung war, gebildet hatte, mit Kalilauge am Rückflußkühler gekocht und durch Ausäthern zurückgewonnen wurde. Nach einem geringen Vorlauf destillierte die Hauptmenge unter 14 *mm* Druck bei 140 bis 143° als farblose und fast geruchlose Flüssigkeit. Sie enthielt kein Brom und zeigte sich beim Versuche einer Bromaddition als gesättigte Verbindung. Die Verbrennung ergab von

0·2118 g Substanz 0·5812 g CO_2 und 0·2336 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf $(C_8H_{16}O)_2$
C	74·83	75·00
H	12·25	12·50

Bei gewöhnlichem Druck siedet der Körper bei 260 bis 262°. Die Verbrennung, das Fehlen einer doppelten Bindung und der Siedepunkt lassen den Körper als das höher siedende Oxyd erscheinen, das also zum Teil unverändert geblieben war.

Die vorstehenden Versuchsergebnisse zeigen, daß das höher siedende Oxyd durch die Einwirkung konzentrierter Bromwasserstoffsäure bedeutend schwerer angegriffen wird als das nieder siedende Oxyd, indem nur bei fortgesetzter Behandlung der größte Teil in das (1-4)-Dibromid übergeführt werden kann; bei weniger andauernder Behandlung geht nur ein Bruchteil in das (1-4)-Dibromid über, der übrige Teil bleibt unverändert; in geringer Menge tritt auch hier der bromhaltige flüssige Körper auf.

Die vorstehenden Ergebnisse, kurz zusammengefaßt, ergeben folgendes Bild: Die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf die untersuchten Körper geschieht am besten in möglichst großem Überschuß und bei niedriger Temperatur, wobei die Herabsetzung der Reaktionstemperatur durch Verlängerung der Einwirkungsdauer auszugleichen ist. Am leichtesten wird das nieder siedende Oxyd angegriffen und neben Verharzung fast völlig in ein (1-4)-Dibromid übergeführt. Schwerer reagiert das Fossek'sche Glykol und am schwersten das höher siedende Oxyd, doch gelingt es durch fortgesetzte Behandlung mit immer frischen Mengen Bromwasserstoff, auch diese Körper neben Verharzung fast völlig in das Dibromid zu verwandeln. Daneben tritt bei allen drei Körpern immer in geringer Menge eine nicht aufgeklärte, bromhaltige Flüssigkeit auf. Bei nicht genügend langer Einwirkung von Bromwasserstoff wird das Fossek'sche Glykol nur zum Teil in das Dibromid übergeführt, zum Teil entsteht höher siedendes Oxyd; das höher siedende Oxyd bleibt neben Dibromid zum größeren Teile unverändert. Das erhaltene Dibromid läßt sich mit feuchtem Silberoxyd direkt oder mit Silberacetat über das Diacetat in ein (1-4)-Glykol überführen, das dem Fossek'schen Glykol isomer ist, bei 114 bis 115° unter 13 mm Druck siedet, bei 86° schmilzt und leicht mit sehr verdünnter Säure oder durch bloßes Erhitzen mit Wasser auf höhere Temperatur in das

nieder siedende Oxyd und zwar nur in dieses allein übergeht, für welches Oxyd durch Oxydation zu einer ein Lacton bildenden Oxysäure die (1-4)-Konstitution erwiesen ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, am Schlusse dieser Mitteilungen meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Prof. Dr. Adolf Lieben, für die mir im Verlaufe der Arbeit zuteil gewordenen Ratschläge den wärmsten Dank abzustatten.
