

Darstellung des normalen biprimären Dekamethylenglykols (Dekan-1-10-diols) durch Reduktion von Sebacinsäurederivaten

von

Rudolf Scheuble.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1903.)

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, eines der höheren Glieder aus der Reihe der normalen biprimären Glykole ($C_nH_{2n+2}O_2$) darzustellen und zu untersuchen. Da die bisher bekannten Methoden, die ich hätte benützen können, z. B. die Behandlung des entsprechenden Diamins mit salpetriger Säure, schlechte Ausbeuten liefern, machte ich den Versuch, eine neue von möglichst allgemeiner Brauchbarkeit zu finden.

Man kannte bis jetzt überhaupt nur sehr wenige zweiwertige Alkohole, deren Hydroxylgruppen voneinander eine größere Entfernung haben als die α - oder β -Stellung. Dies gilt besonders von den normalen biprimären Glykolen, von denen man bisher nur das Äthylen-, Trimethylen-, Pentamethylen- und Hexamethylenglykol mit Sicherheit erhalten hat. Nun ist aber die Reihe der normalen zweibasischen Säuren, welche diesen Glykolen entsprechen (Oxalsäurereihe), bis zum neunten Glied (Sebacinsäure) vollständig und von da an noch in einigen Gliedern bekannt. Die meisten derselben sind überdies ziemlich leicht zugängliche Substanzen. Dies veranlaßte mich, einen Weg zu suchen, wie man die Carboxylgruppen dieser Säuren in primäre Alkoholgruppen (CH_2OH) verwandeln könnte. Mehrere Methoden, aus Säuren die zugehörigen Alkohole darzustellen, waren tatsächlich bekannt. Es sind dies folgende:

1. Die Reduktion von Säurechloriden, Säureanhydriden und Lactonen durch naszierenden Wasserstoff.

2. Die Darstellung des der Säure entsprechenden Aldehyds durch trockene Destillation eines Gemisches des Baryumsalzes der betreffenden Säure mit Baryumformiat; hierauf Reduktion des Aldehyds zum Alkohol.

3. Die Überführung der Säure ins Amid, Darstellung des Nitrils durch Wasserentziehung, Reduktion des letzteren zum Amin und Einwirkung von salpetriger Säure auf das Amin.

4. In vereinzeltten Fällen, und zwar — mit einer einzigen Ausnahme — bei aromatischen Säuren, war die Entstehung eines Alkohols durch Reduktion des entsprechenden Säureamids beobachtet worden. Bei der überwiegenden Mehrzahl der Reduktionsversuche hatten sich Amine ergeben.¹

Die bisher am meisten angewendete zweite Methode dürfte für zweibasische Säuren kaum anwendbar sein; unvollkommen ist auch die unter 3 angeführte; ihre Schwäche liegt hauptsächlich im letzten Teile der Reaktionsserie, in der Überführung des Diamins in den Alkohol. Daher schien mir die direkte Reduktion eines Säurederivates noch am vorteilhaftesten zu sein, obgleich nach den Beschreibungen auch hier die Ausbeuten sehr kleine sind. Zu meinen Versuchen wählte ich die am leichtesten zugängliche der höheren zweibasischen Säuren, die Sebacinsäure ($C_{10}H_{18}O_4$) und versuchte zuerst die Reduktion ihres Chlorids, dann, da diese erfolglos blieb, die Reduktion ihres Amids.

Versuch zur Reduktion des Sebacinsäurechlorids.

Die älteren Versuche, Säurechloride zu reduzieren,² wurden fast sämtlich unter Bedingungen unternommen, welche es fraglich erscheinen lassen, ob wirklich das Säurechlorid reduziert wurde oder nicht vielmehr das daraus entstandene Anhydrid.³

¹ Kürzlich haben L. Bouveault und G. Blanc gefunden, daß auch die Methyl- und Äthylester der meisten Säuren der Reduktion zu Alkoholen zugänglich sind. (Académie des sciences, Sitzung vom 29. Juni und 6. Juli 1903.)

² Baeyer, Berl. Ber., 2, 98; Saytzeff, Annalen, 171, 261; Journal für prakt. Chemie, 3, 76; [2], 25, 64; Linnemann, Annalen, 148, 249; 161, 184; Perkin jun., Proceed. Chem. Soc., 1894, 216.

³ Annalen, 148, 249.

Die große Schwierigkeit liegt nämlich darin, einen Körper zu finden, aus welchem durch das eingetragene Metall (zumeist Natrium) Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird und der nicht zugleich mit dem Säurechlorid reagiert. Saytzeff und Baeyer setzten zu diesem Zwecke dieselbe Säure, deren Chlorid sie reduzierten, oder eine andere organische Säure zu, teils rein, teils mit Äther verdünnt. Nun aber wurde schon damals beobachtet, daß Säurechloride auch bei tiefen Temperaturen mit organischen Säuren unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Anhydridbildung reagieren können; noch leichter findet diese Reaktion zwischen dem während des Reduktionsverlaufes entstehenden Salz und dem Säurechlorid unter Abspaltung von Metallchlorid statt. Sind im Reaktionsgemische zwei verschiedene Säuren, wie z. B. bei einem Versuche Saytzeff's Bernstein-säure (als Chlorid) und Essigsäure, so entstehen zwei einfache oder ein gemischtes Anhydrid;¹ dadurch ist es möglich, daß man auch zwei Alkohole als Reduktionsprodukte erhält. Diese Übelstände scheinen zwar durch Verwendung von Oxalsäure² beseitigt zu sein, weil diese kein Anhydrid bildet; ihre Anwendung wird aber durch ihre geringe Löslichkeit in Äther und anderen indifferenten Lösungsmitteln erschwert. Perkin verwendet feuchten Äther als Lösungsmittel; die Gegenwart von Wasser läßt es auch hier möglich erscheinen, daß nicht das Säurechlorid, sondern das Anhydrid reduziert wurde.

Bei meinen ersten Versuchen, das Sebacinsäurechlorid ($C_8H_{16}[COCl]_2$) zu reduzieren, verwendete ich als wasserstoff-abgebende Substanz wasserfreie Essigsäure, als Verdünnungs-mittel Äther, der sorgfältig von Wasser, Alkohol u. s. w. befreit worden war, und als reduzierendes Metall Natrium. Trotzdem ich von letzterem einen großen Überschuß anwandte, konnte ich keinerlei Reduktionsprodukte der Sebacinsäure konstatieren. Ich schrieb den Mißerfolg der Bildung von Sebacinsäure-anhydrid zu; ich war nämlich der Meinung, daß sich letzteres viel schwerer reduzieren ließe als das Chlorid. Um daher die Anhydridbildung, welche tatsächlich eingetreten war, unmöglich

¹ Rousset, Bull. soc. chim., [3], 13, 330.

² Baeyer, Berl. Ber., 2, 98.

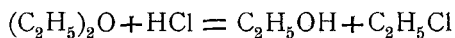
zu machen, wählte ich bei den nächsten Versuchen als wasserstoffabgebendes Mittel wasserfreien Chlorwasserstoff, gelöst in Äther. Das Natrium ersetzte ich durch Zink, weil dieses infolge der Ätherlöslichkeit seines Chlorids bedeutend heftiger reagiert. Der Versuch wurde so ausgeführt, daß in das Reaktionsgemisch Chlorwasserstoffgas in ununterbrochenem Strom eingeleitet wurde. Feuchtigkeit war sorgfältig ausgeschlossen. Die entweichenden Ätherdämpfe wurden durch einen Rückflußkühler kondensiert. Auf 20 g Sebacinsäurechlorid nahm ich 400 g Äther und 70 g Zink. Nachdem das Zink völlig aufgebraucht worden war, bildete das Gemisch zwei Schichten. Das schwere Öl auf dem Boden war Chlorzink. Die ätherische Lösung wurde davon abgegossen, durch Ausschütteln mit Wasser von Chlorwasserstoff und Chlorzink befreit und hierauf verdampft. Als Rückstand hinterblieb eine fettige Masse, die sich als ein Gemisch von Sebacinsäure und Sebacinsäurediäthylester ($C_8H_{16}[COOC_2H_5]_2$) erwies. Erstere ist aus dem während der Reduktion unverändert gebliebenen Sebacinsäurechlorid durch die nachträgliche Behandlung mit Wasser entstanden; der letztere wurde dadurch nachgewiesen, daß ich den bei der fraktionierten Destillation des Gemisches erhaltenen flüchtigen Anteil durch Auswaschen mit Natriumcarbonatlösung von den letzten Säurespuren befreite und nach nochmaliger Destillation eine Elementaranalyse machte.

In 100 Teilen:

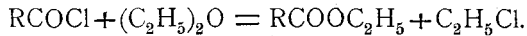
	Gefunden	Berechnet auf $C_{14}H_{26}O_4$
C.....	65·00	65·05
H.....	10·64	10·17
O.....	24·36	24·78

Ich verseifte auch den Ester und fand als Verseifungsprodukte Sebacinsäure und Äthylalkohol.

Da der beim Versuch benützte Äther sicher frei von Äthylalkohol war, so kann man sich die Entstehung des Esters nur so vorstellen, daß der Äther in Gegenwart des Zinkchlorids durch den Chlorwasserstoff in geringer Menge gespalten wird:



oder daß sich aus dem Gemische von Säurechlorid und Äther direkt Chloräthyl unter Esterbildung abspaltet:



Ganz ähnliche Beobachtungen sind übrigens von Marcel Descudé¹ und von Wedekind² gemacht worden. Ein Reduktionsprodukt wurde somit wieder nicht erhalten. Als ich Zinn in Form von Stanniol an Stelle des Zinks verwendete, wurde das Resultat auch kein besseres, nur entstand viel weniger vom Ester. Andere Metalle, wie Aluminium, Natrium, reagieren viel langsamer; wenn man den Äther durch das indifferente Ligroin ersetzt, so findet fast gar keine Einwirkung statt, da erstens das Ligroin nur äußerst wenig Chlorwasserstoff absorbiert und zweitens die Metallchloride darin unlöslich sind. Es scheint also unmöglich zu sein, Sebacinsäurechlorid durch Chlorwasserstoff und ein Metall zu reduzieren. Die Versuchsbedingungen noch weiter zu variieren, hätte mich zu weit von meinem Ziel entfernt. Ferner hätte ich bei dieser Darstellungsmethode, wenn mir die Reduktion auch wirklich gelungen wäre, kein freies Glykol, sondern ein esterartiges Produkt bekommen, da ja jede durch Reduktion entstandene Alkoholgruppe mit noch unverändertem Säurechlorid sofort reagieren würde. Dadurch hätte sich die Hälfte des Ausgangsmaterials der Reduktion entzogen. Endlich erwies sich die Bereitung des Sebacinsäurechlorids als keineswegs so leicht, wie Auger sie beschrieben hat.³ Die Ausbeute ist meistens schlecht und sehr wechselnd. Manchmal war es überhaupt unmöglich, das Phosphoroxychlorid vom Sebacinsäurechlorid durch fraktionierte Destillation zu trennen, da dieses beim Erhitzen sich unter Chlorwasserstoffentwicklung zersetzte und in eine teerartige Masse verwandelte. Dies rührte offenbar von Verunreinigungen (vielleicht durch Metallchloride) her, die auf das Säurechlorid bei der hohen Temperatur chlorwasserstoffabspaltend und kondensierend wirken. Ein ganz ähnlicher Fall ist von

¹ Chem. Zentralblatt, 1901, I, 1265.

² Berl. Ber., 34, 2081.

³ Ann. chim. phvs., [6], 22, 363.

Wedekind¹ beobachtet worden. Die genannten Gründe bewogen mich, eine andere Darstellungsmethode zu suchen. Die Reduktion des Anhydrids hielt ich für mindestens ebenso schwierig wie die des Chlorids; das Anhydrid hat mit dem Chlorid auch den Nachteil gemeinsam, daß es sich mit dem Reduktionsprodukt esterifizieren kann. Ich machte daher mit einem anderen Säurederivat einen Versuch, bei dem dieser Übelstand wegfällt, nämlich mit dem Säureamid.

Reduktion des Sebacinsäureamids.

Aus den bereits vorliegenden Arbeiten über die Reduktion von Säureamiden² ging hervor, daß diese hauptsächlich in zweierlei Weise reduziert werden können:

1. zu Alkoholen: $R \cdot CO \cdot NH_2 + H_4 = R \cdot CH_2OH + NH_3$,
2. zu Aminen: $R \cdot CO \cdot NH_2 + H_4 = R \cdot CH_2 \cdot NH_2 + H_2O$.

Da in beiden Fällen die Reduktion über das unbeständige Zwischenprodukt $R \cdot CH(OH)(NH_2)$ (Aldehydammoniak) verlaufen dürfte, so hängt nach meiner Ansicht das Ergebnis der Reduktion davon ab, ob sich aus dem Aldehydammoniak Wasser oder Ammoniak abspaltet.

Die Reduktion zum Alkohol ist bei einem aliphatischen Amid nur ein einzigesmal beobachtet worden, nämlich bei der Reduktion des Acetamids in wässriger Lösung,³ wobei jedoch die Ausbeute eine minimale war. Einige andere von E. Fischer angestellte Versuche, aliphatische Amide zu Alkoholen zu reduzieren, blieben erfolglos.⁴ Mehrmals gelang hingegen die Reduktion zu Alkoholen bei aromatischen Amidon und zwar in feuchter ätherischer⁵ oder verdünnter weingeistiger Lösung⁶

¹ Annalen, 323, 255.

² Das Wort »Säureamid« ist hier im allgemeinsten Sinne gebraucht; es sind damit alle Körper mit der Gruppe $-CO-N<$ oder $-C(OH):N-$ gemeint.

³ Essner, Bull. soc. chim., 42, 98.

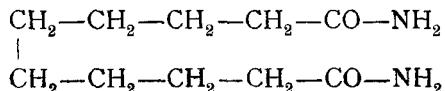
⁴ Berl. Ber., 23, 933.

⁵ Guareschi, Berl. Ber., 7, 1462.

⁶ Hutchinson, Berl. Ber., 24, 173.

mittels Natriums oder Natriumamalgams, speziell beim Benzamid auch bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung.¹ Der letztere Fall ist deshalb merkwürdig, weil alle anderen untersuchten Amide (unter denen sich allerdings kein primäres mehr befand) unter denselben Versuchsbedingungen nur die Amine lieferten.² Auch die nach der Ladenburg'schen Methode (Natrium und siedender Äthylalkohol) ausgeführten Reduktionen von Amidn gaben Amine,³ ebenso alle bisher versuchten Reduktionen mit siedendem Amylalkohol und Natrium. Die zuletzt genannte Methode, die auch ich benützt habe, wurde zum erstenmal von J. Tafel bei einem Amid, dem α -Methylpyrrolidon versucht,⁴ hierauf von Guerbet bei einfachen aliphatischen Amidn, dem Formamid und Acetamid.⁵ Infolge dieser Ergebnisse schien es, als ob die Reduktion der Amide zu Aminen die Regel sei. Guerbet zog daher den Schluß, daß die Reduktion der Amide eine brauchbare Methode zur Darstellung von Aminen sei, und versuchte, die Richtigkeit dieses Schlusses durch die Reduktion der beiden einfachsten Amide zu Aminen zu beweisen, wobei er ein anderes Reduktionsprodukt weder erwartete noch fand.

Ich ging nun von der Ansicht aus, daß man durch geeignete Variation der Versuchsbedingungen bei jedem Amid als Reduktionsprodukt den Alkohol statt des Amins erhalten könne. Um mich aber davon zu überzeugen, ob bei der Reduktion unter den von J. Tafel beim Methylpyrrolidon zum erstenmal angewendeten Bedingungen wirklich nur das Amin entsteht, machte ich den Versuch, das Sebacinsäureamid:



in siedender amyalkoholischer Lösung mittels Natriums zu reduzieren. Dieser Versuch ergab ein Resultat, das alle Erwar-

¹ Th. Baillie und J. Tafel, Berl. Ber., 32, 68.

² Berl. Ber., 32, 68; 33, 2224; 34, 258, 279, 1165, 3274, 3286, 3291.

³ Knorr und Klotz, Berl. Ber., 19, 3299; Ladenburg, Berl. Ber., 20, 2215.

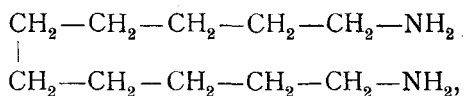
⁴ Berl. Ber., 20, 249.

⁵ Bull. soc. chim., [3], 21, 778; Chem. Zentralblatt, 1899, II, 703.

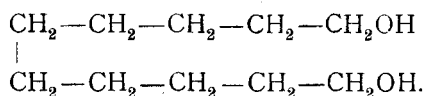
tungen übertraf: das Hauptprodukt der Reduktion war nicht das Amin, sondern der Alkohol; ersteres wurde in unbedeutender Menge nebenbei gebildet.

Zu den Reduktionsversuchen nahm ich das Doppelte bis Zweieinhalbfache der theoretisch notwendigen Natriummenge und so viel an Amylalkohol, als zur völligen Auflösung des Natriums nötig war. Das Amid und der Amylalkohol befanden sich in einem Kolben mit Rückflußkühler. Zuerst wurde der Alkohol zum Sieden erhitzt und, sobald sich das Amid gelöst hatte, das Natrium eingetragen. Die Lösung wurde stets siedend erhalten.

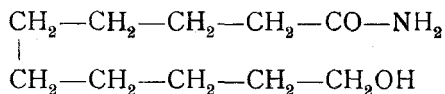
Das Hauptprodukt der Reduktion war, wie schon erwähnt, nicht das erwartete Dekamethyldiamin:



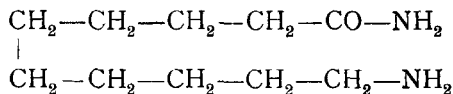
sondern der der Sebacinsäure entsprechende zweiwertige Alkohol (Dekan-1-10-diol):



Die Menge des ersteren betrug höchstens 1%, die des letzteren 30% der theoretisch möglichen. Ich war nun der Meinung, daß außer diesen beiden symmetrischen Reduktionsprodukten auch unsymmetrische, in denen eine Gruppe CONH_2 unverändert geblieben wäre, zu konstatieren sein müßten. Jedoch blieben alle meine Bemühungen, das hypothetische ι -Oxycaprinsäureamid:



oder das hypothetische ι -Amidocaprinsäureamid:



unter den Reaktionsprodukten zu entdecken, erfolglos; nach der Verseifung des unverändert gebliebenen Amids erhielt ich nur Sebacinsäure. Die Abwesenheit der genannten einbasischen Säuren wurde durch Schmelzpunktsbestimmung und Titration der Säure bewiesen.

Nach meinen Erfahrungen kann ich folgende Vorschrift zur Ausführung der Reduktion als die beste bezeichnen:

Das Sebacinsäureamid wurde nach der Angabe von Ossian Aschan¹ dargestellt. 1100 g Sebacinsäure wurden in einem 2 l fassenden Kolben, in den ein Rückflußkühler eingeschliffen war, mit 825 g Phosphortrichlorid übergossen und dann im Wasserbad 2 Stunden lang erhitzt. Das Gemisch wurde vollkommen flüssig und bestand aus zwei Schichten. Nach mehrstündigem Stehen in einem kühlen Raume wurde die untere (phosphorige Säure) zähflüssig, und die obere konnte davon abgossen werden. Sie wurde in drei gleiche Teile geteilt und jeder einzeln verarbeitet. In einem weithalsigen Glase befanden sich 4 kg Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0·91. Das Sebacinsäurechlorid (500 g) wurde mittels eines Tropftrichters langsam eingetropft. Das Reaktionsgemisch wurde dekantiert, der Niederschlag durch ein Koliertuch filtriert und dann in einer Presse möglichst vollkommen vom Wasser befreit, so daß er die Form eines harten Ziegels bekam. Dieser wurde zerkleinert und bei 100° völlig getrocknet. Die übrigen zwei Portionen des Sebacinsäurechlorids wurden ebenso auf Amid verarbeitet. Die Ausbeute betrug 810 g, d. i. 74% der theoretischen Menge. Vom Umkrystallisieren konnte abgesehen werden, da durch zwei Stickstoffbestimmungen die hinreichende Reinheit des Amids bewiesen wurde. Zu den Reduktionsversuchen soll das Amid pulverisiert werden.

Der Amylalkohol muß einer besonders sorgfältigen Reinigung unterworfen werden. Es darf nur solcher zur Verwendung kommen, der von Pyridin u. dgl. frei ist. Durch fraktionierte Destillation mit einem guten Dephlegmator entfernt man zuerst die Hauptmenge des Wassers; sobald das Destillat nicht mehr trüb übergeht, fügt man Natrium hinzu, mindestens

¹ Berl. Ber., 31, 2344.

10 g pro Kilogramm Alkohol, und setzt nach dessen vollkommener Auflösung die Destillation fort. Nur der zwischen 126° und 131° destillierende Teil wird verwendet. Das Destillat muß vor Luftfeuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden. Gereinigter Amylalkohol soll sich beim Reduktionsprozesse höchstens gelblich, aber nicht rot färben.

Das Natrium muß gut vom Petroleum befreit werden, darf sich aber auch nicht lange an der Luft befinden, weil das so entstehende Hydroxyd nachteilig ist. Empfehlenswert ist es, die auf einmal abgewogenen Natriumstücke in eine mit Benzin gefüllte Schale zu legen, worin man sie nach Bedarf zerschneiden kann.

Ein Gewichtsteil (50 g) Sebacinsäureamid wird mit 20 Gewichtsteilen (1000 g) Amylalkohol in einen geräumigen Kolben (3 l) mit Rückflußkühler gebracht und das Gemisch im Ölbad zum Sieden erhitzt. Hierauf trägt man, anfangs in kleinen Stücken, das Natrium ein, und zwar 2 Gewichtsteile (100 g). Vorteilhaft ist es, zum Eintragen des Natriums einen besonderen Tubus zu benützen, um nicht jedesmal den Kühler lüften zu müssen. Da die Energie der Reaktion bald nachläßt, kann man bald größere Natriumstücke einbringen. Der Kolbeninhalt muß in ruhigem Sieden erhalten werden. Das angegebene Verhältnis zwischen Amylalkohol und Natrium (10 : 1) ist das günstigste; viel mehr Natrium läßt sich nicht verwenden, weil die letzten Teile desselben dann kaum mehr mit dem Alkohol reagieren. Während der Reduktion entweicht aus dem Rückflußkühler reichlich Ammoniak. Wenn alles Natrium verbraucht ist, läßt man den Kolbeninhalt auf etwa 100° sich abkühlen und fügt dann vorsichtig 20 Gewichtsteile (1000 g) Wasser von Zimmertemperatur hinzu, um das Amylat zu zersetzen. Es wird nun unter Rückflußkühlung im Ölbad durch zirka 10 Stunden zum Sieden erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Der Zweck dieser Operation ist die vollkommene Verseifung des bei der Reduktion unverändert gebliebenen Amids. Diese ist notwendig, da unverseiftes Amid zum Teil im Amylalkohol gelöst bleiben und das Glykol verunreinigen würde. Die beiden Schichten werden nun getrennt.

Aus der unteren (wässrigen) Schichte, welche das Natriumhydroxyd und Natriumsebacinat enthält, kann man durch Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus Wasser die nicht veränderte Sebacinsäure wiedergewinnen.

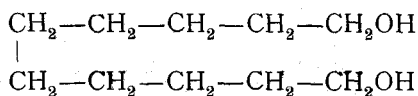
Die alkoholische Schichte wird zur Entfernung der letzten Reste von Natriumverbindungen nochmals mit derselben Menge Wasser (20 Gewichtsteile) durchgeschüttelt, davon getrennt, hierauf mit 5 Gewichtsteilen (250 g) verdünnter Salzsäure (1:10) durchgeschüttelt und von dieser wieder abgehoben. Die Salzsäure verwandelt nämlich das im Alkohol gelöste Diamin in das Chlorhydrat und entzieht dieses dem Amylalkohol. Wenn man sie auf dem Wasserbade zur Trockene eindampft, bleibt eine krystallinische Masse zurück, die gewöhnlich etwas Chlornatrium enthält, hauptsächlich aber aus dem Chlorhydrat des Dekamethyldiamins besteht.¹ Nach Zusatz von starker Kalilauge bemerkt man, besonders beim Erwärmen, den charakteristischen Diamingeruch.

Der Amylalkohol enthält nach diesen Operationen nur mehr das Glykol. Er wird mit Kaliumcarbonat getrocknet, davon abfiltriert und die Hauptmenge durch Erhitzen im Ölbade (bis auf zirka 170°) abdestilliert. Der dickflüssige Rückstand wird der Destillation im Vakuum (15 mm) unterworfen, wobei von zirka 50° angefangen der Rest des Amylalkohols und bei zirka 180° das Glykol übergeht. Dieses ist nach der ersten Destillation bereits fast ganz rein und stellt eine weiße, stearinartige, schwach riechende Masse dar. Die Ausbeute betrug bis 30% der theoretischen (13 g aus 50 g Amid). Im Destillationskolben bleibt, wenn das Amid quantitativ verseift wurde, nur ein geringfügiger Rückstand; andernfalls findet sich hier das Amid als harte hochschmelzende Masse von bräunlicher Farbe, die oberhalb 200° bereits etwas Ammoniak entwickelt. Bei einigen meiner ersten Versuche war der Rückstand infolge von unvollständiger Verseifung so reichlich, daß man das Glykol nur zum kleinsten Teile davon abdestillieren konnte. Zur völligen Reinigung kann man das Glykol nochmals destillieren oder aus Benzol umkrystallisieren.

¹ Über dessen Eigenschaften und Darstellung conf. Berl. Ber., 25, 2252.

Das Dekamethylen glykol.

Das ι -Dekamethylen glykol (α - κ -Decylenglykol, Dekan-1-10-diol, $C_{10}H_{22}O_2$):



ist eine weiße, krystallinische, schwach riechende Substanz, die bei 70° schmilzt und dabei sich in ein farbloses Öl verwandelt. Siedepunkt 179° bei 15 mm , 192° bei 20 mm . In Äther, Chloroform, Benzol löst es sich in der Kälte schwer, in der Wärme leicht; in kaltem Petroläther und in kaltem Wasser ist es fast gar nicht löslich, mäßig leicht dagegen bei Siedetemperatur. Alle diese Flüssigkeiten lassen sich zum Umkrystallisieren des Glykols benützen; die schönsten Krystalle (bis 2 cm lange Nadeln) erhielt ich aus Wasser oder stark verdünntem Weingeist. In Äthyl- und Amylalkohol ist es leicht löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst es in der Kälte ohne Verkohlung; beim Verdünnen mit Wasser, ja selbst beim Neutralisieren der Säure fällt das Glykol nicht wieder aus, da es offenbar leicht lösliche Glykolschwefelsäure bildet. Verdünnte (20prozentige) Schwefelsäure scheint das Glykol selbst bei zehnstündigem Kochen nicht wesentlich zu verändern; indessen ließ sich das anscheinend unangegriffen gebliebene Glykol nicht mehr destillieren, sondern erlitt bei zirka 150° unter Wasserabspaltung stürmische Zersetzung, die ich mir durch katalytische Wirkung einer kleinen, trotz dem Auswaschen zurückgebliebenen Menge von Schwefelsäure oder Glykolschwefelsäure erkläre.

Die Zusammensetzung und Konstitution des Glykols wurde durch Verbrennung, Dampfdichtebestimmung, Acetylierung und Oxydation zu Sebacinsäure bewiesen.

I. Verbrennung:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{22}O_2$
. C	68·83	68·88
H	12·98	12·76
O	18·19	18·36

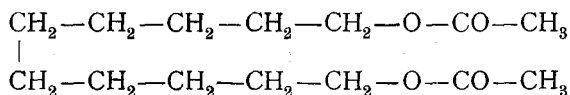
II. Bestimmung der Dampfdichte nach Bleier und Kohn bei 236° und einem Drucke von 6 mm (Chinolin als Heizflüssigkeit).

Gefunden <hr style="width: 80%; margin: 0 auto;"/> 190	Berechnet für $C_{10}H_{22}O_2$ <hr style="width: 80%; margin: 0 auto;"/> 174
---	---

III. Darstellung des Essigsäureesters (Diacetats).

10 g Glykol wurden in 117 g Essigsäureanhydrid (d. i. im Zehnfachen der theoretischen Menge) gelöst und 10 g wasserfreies Natriumacetat hinzugefügt. Das Gemisch wurde eine halbe Stunde unter Rückflußkühlung im Sieden erhalten und dann in Wasser gegossen. Der Ester schied sich nach einiger Zeit als ein auf dem Wasser schwimmendes Öl ab; er wurde vom Wasser getrennt, mit Äther verdünnt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers und der Essigsäure blieb ein Öl zurück. Dieses wurde im Vakuum destilliert. Es ging bis auf einen kleinen Rest bei konstantem Siedepunkt über und erstarrte in der Vorlage zu einer Masse, die wie krystallisierter Eisessig aussah. An reinem Ester erhält man leicht 50% der theoretischen Ausbeute.

Das Diacetat des Dekamethylenglykols:



ist eine strahlig krystallinische, farblose Masse vom Schmelzpunkt $+25.5^{\circ}$ und Siedepunkt 170.5° bei 10 mm .

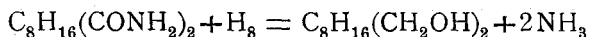
Es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther, Äthyl- und Amylalkohol. Seine Zusammensetzung wurde durch quantitative Verseifung mittels eines abgemessenen Quantums von titrierter (etwa halbnormaler) alkoholischer Kalilauge und darauffolgende Titration ermittelt.

Gefunden wurden 32.58% Acetyl (COCH_3); die Berechnung ergibt 33.32% .

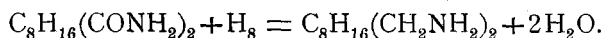
IV. Oxydation.

Die Oxydation mit etwas mehr als der theoretischen Menge von Kaliumpermanganat in neutraler Lösung lieferte eine Säure, die, durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt, der Sebacinsäure völlig gleich und im Schmelzpunkte mit dieser übereinstimmte.

Die Reduktion des Sebacinsäureamids erfolgt also unter den beschriebenen Bedingungen hauptsächlich nach der Gleichung:



und in ganz geringer Menge nach der Gleichung:



Die übrige Menge des Sebacinsäureamids wird zum Teil schon während des Reduktionsprozesses verseift, da Feuchtigkeit nie ganz auszuschließen ist und da ja bei der Reduktion nach der zweiten Gleichung Wasser entsteht; der größere Teil aber bleibt während des Reduktionsvorganges unverändert und wird bei den nachfolgenden Operationen zu Sebacinsäure verseift, welche zurückgewonnen werden kann. Eine unsymmetrische Reduktion, d. h. bloß einer Carboxylgruppe im Molekül, findet nicht statt. Dies ist besonders deshalb bemerkenswert, weil die nach Linnemann's und Saytzeff's Vorgang ausgeführten Reduktionen der Anhydride und Chloride von γ - und δ -Dicarbonsäuren (Bernsteinsäure, Glutarsäure, Brenzweinsäure, α -Methylglutarsäure, Phthalsäure¹) durchwegs zu unsymmetrischen Produkten, nämlich zu Oxysäuren, beziehungsweise deren Lactonen geführt haben.

Es bleibt nun noch die Frage zu beantworten, inwieweit die Reduktion von Säureamiden zu Alkoholen als allgemeine

¹ Vergl. Beisswenger, »Über die Reduktion einiger Anhydride der Bernsteinsäure- und Glutarsäuregruppe zu Lactonen«. Inauguraldiss., Univ. Basel, 1902.

Reaktion gelten kann und wie der scheinbare Widerspruch zwischen den Angaben Guerbet's und dem Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zu lösen ist. Wahrscheinlich finden unter den beschriebenen Versuchsbedingungen bei jedem Säureamid beide Arten von Reduktion statt, und es ist nur das Mengenverhältnis der beiden Reduktionsprodukte ein anderes. Beim Acetamid ist nach Guerbet's Bericht die Aminbildung jedenfalls vorherrschend; möglicherweise findet aber auch die Bildung von Äthylalkohol statt, den Guerbet bei seiner Versuchsanordnung leicht übersehen konnte. Um eine sichere Antwort auf diese Fragen geben zu können, bin ich bereits damit beschäftigt, mehrere andere Säureamide auf dieselbe oder ähnliche Art zu reduzieren, den Reduktionsprozeß bis in die Details zu verfolgen und die günstigsten Bedingungen zu ermitteln; ich darf daher die Bitte stellen, daß man mir dieses Gebiet für einige Zeit überläßt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Adolf Lieben für das freundliche Interesse, mit dem er meine Arbeit verfolgte, sowie den Herren Dr. Franke und Dr. Hochstetter für die Anregungen und Ratschläge, die sie mir in reichlichem Maße zuteil werden ließen, wärmstens zu danken.
