

Über die Oxydation des Octoglykolisobutyrate

von

Karl Lesch und Anton Michel.

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

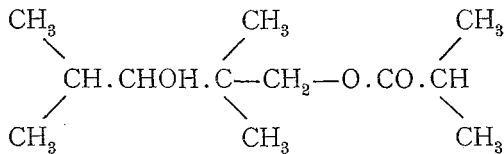
(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Jänner 1905.)

Auf die Anregung des Herrn Hofrates Lieben unternahmen wir die interessante Aufgabe, neue Versuche über das Verhalten des Octoglykolisobutyrate bei Einwirkung von oxydierenden Agenzien anzustellen und die Oxydationsprodukte näher zu untersuchen.

Über den Octoglykolisobuttersäureester liegen folgende Angaben vor:

Lederer¹ erhielt durch Kondensation von Isobutyraldehyd mittels metallischen Natriums als Endprodukt nach Ätherzusatz, Waschen mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Ätherabdestillieren eine bei 135 bis 137° sub 17 *mm* Druck siedende Hauptfraktion, die er als identisch nachwies mit dem von Brauchbar und Kohn² untersuchten Octoglykolisobutyrate.

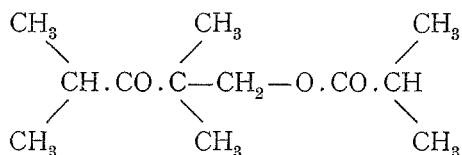
Diese Autoren stellten bereits Untersuchungen an über die Oxydation des Esters C₁₂H₂₄O₃,



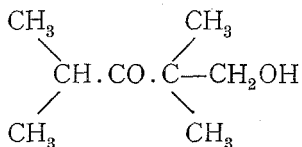
¹ Monatshefte für Chemie, 1901, p. 536.

² Ebenda, 1898, p. 16.

und gelangten zu einem bei 138° (im Vakuum) siedenden Körper und einer bei 156 bis 160° sub 17 *mm* übergehenden Fraktion. Das niedriger siedende Oxydationsprodukt wurde von ihnen als



betrachtet, welches sich bei der Verseifung mit Kalkwasser in ein präsumtives Ketol



und Isobuttersäure spalten sollte. Letztere Säure wurde auch nachgewiesen.

Die Konstitution des höher siedenden Oxydationsproduktes wurde nicht völlig aufgeklärt; es ist nach Brauchbar und Kohn ein dickes farbloses Öl von schwachem Geruch und besitzt die elementare Zusammensetzung, in 100 Teilen gerechnet:

$$\begin{array}{l} \text{C} \dots\dots\dots 60\cdot77 \text{ und } 61\cdot32 \\ \text{H} \dots\dots\dots 9\cdot48 \quad \gg \quad 9\cdot41. \end{array}$$

Durch Kochen dieses Produktes mit gesättigtem Kalkwasser wurde ein schwerlösliches Kalksalz erhalten, dessen Analyse für

$$\begin{array}{l} \text{C} \dots\dots\dots 54\cdot26 \text{ und } 54\cdot16 \\ \text{H} \dots\dots\dots 8\cdot42 \quad \gg \quad 8\cdot51 \\ \text{Ca} \dots\dots\dots 7\cdot77 \quad \gg \quad 7\cdot65; \quad 7\cdot44 \text{ und } 7\cdot40 \end{array}$$

ergab, Zahlen, welche deutlich für ein Molekül mit 12 Kohlenstoffatomen sprechen und tatsächlich mit den von der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_5$ Ca geforderten Werten übereinstimmen:

$$\text{C } 53\cdot93, \quad \text{H } 8\cdot61, \quad \text{Ca } 7\cdot49.$$

Auch Lederer untersuchte die Oxydation des Esters.¹

Aus den angeführten Untersuchungen läßt sich noch kein klarer Einblick in die Natur der Oxydationsprodukte des Esters $C_{12}H_{24}O_3$ gewinnen. Nur soviel hat sich ergeben, daß bei vorsichtiger Oxydation das Gerippe des Esters erhalten bleibt und das Produkt höchst wahrscheinlich auch wieder C_{12} enthält.

Darstellung des Octoglykolisobuttersäureesters nach Lederer.

Wir stellten nun aus Isobutyraldehyd, den wir durch Oxydation von käuflichem Isobutanol selbst bereiteten und

¹ A. Lederer hat seine Untersuchung über die Oxydation des Octoglykolisobutyrate $C_{12}H_{24}O_3$ nicht zu Ende geführt und aus diesem Grunde auch nicht veröffentlicht. Obwohl unfertig, bieten diese Versuche doch einiges Interesse und mögen daher so wie sie Lederer, als er im Jahre 1901 mein Laboratorium verließ, mir mitgeteilt hat, hier kurz angeführt werden.

40 g des durch Einwirkung von Natrium auf reinen Isobutyraldehyd dargestellten Octoglykolisobutyrate wurden in 3 l Wasser suspendiert und in diese Flüssigkeit eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von 29 g Kaliumpermanganat in 3 l Wasser eintropfen lassen, während zugleich durch ein Rührwerk umgerührt wurde. Nach eingetretener Entfärbung wurde der entstandene Braunstein abfiltriert, das Filtrat mit Soda übersättigt und ausgeäthert. In den Äther gingen etwa 50% des unverändert gebliebenen ursprünglichen Esters über, nebst etwas Diisopropylketon und einer geringen Menge der entstandenen und der Hauptmenge nach in der Sodalösung enthaltenen Säure.

Aus der Sodalösung konnte durch Ansäuern und Ausäthern eine unter 17 mm Druck bei 170° destillierende Säure als wasserhelle, zähe, fast geruchlose Flüssigkeit gewonnen werden, deren Analyse und Dampfdichte auf die Formel $C_{11}H_{20}O_4$ stimmte, während die Calciumbestimmung eines daraus bereiteten Calciumsalzes nicht mit dieser Formel in Einklang stand. Ebenso wenig ließen sich die Resultate, die bei der Einwirkung von alkoholischem Kali (im Wasserbade) auf die vermeintliche Säure $C_{11}H_{20}O_4$ erhalten wurden, damit in Übereinstimmung bringen, denn durch diese Reaktion wurde einerseits Isobuttersäure, andererseits eine feste kristallinische, bei 91 bis 92° schmelzende Säure $C_8H_{16}O_3$ erhalten, die dem Anschein nach mit der durch Oxydation von Isobutyraldol oder dem ihm entsprechenden Octoglykol entstehenden Oxysäure $(CH_3)_2CH \cdot CHO \cdot C \cdot (CH_3)_2 \cdot COOH$ identisch ist. Daraus folgt mit vieler Wahrscheinlichkeit, daß das von Lederer aus Oktoglykolisobutyrate erhaltene Oxydationsprodukt der Formel $C_{12}H_{22}O_4$ entsprechen und daß die Annäherung an die Formel $C_{11}H_{20}O_4$ auf Rechnung einer Verunreinigung zu setzen sein dürfte.

Ad. Lieben.

durch Polymerisation gereinigt hatten, durch Einwirkung von metallischem Natrium den Ester her. Es wurden durch den Kühler kleine Stücke abgepreßten blanken Natriums in den mit dem Kühler verbundenen Kolben, in dem sich der Aldehyd befand, einfallen gelassen, wobei sich dieser unter Wasserstoffentwicklung allmählich zu einer farblosen öligen Flüssigkeit verdickte. Um die Luftfeuchtigkeit auszuschließen, wurde der Kühler mit einem Chlorcalciumrohr verbunden. Nach und nach wurde die Wasserstoffentwicklung schwächer und hörte schließlich ganz auf. Das Produkt, welches alkalisch reagierte, wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser gewaschen, über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Sub 17 *mm* ging das Produkt bei 135° über; diese Temperatur entspricht dem von Lederer angegebenen Siedepunkt des Esters.

Oxydation des Esters.

Wir oxydierten hierauf Quantitäten von 21·40 und 40 g Ester mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung, und zwar in folgenden Mengenverhältnissen in Grammen:

	Ester	Wasser	KMnO ₄	H ₂ SO ₄
A	21	1/4 l	6·14	5·72
B	40	1 l	13	11·00
C	40	600 g	23·4	21·7

Bei diesen Versuchen floß das Oxydationsgemisch allmählich zu und die Flüssigkeit wurde durch ein Rührwerk in Bewegung erhalten. Der ausgeschiedene Braunstein wurde mit SO₂ in Lösung gebracht, die Flüssigkeit hierauf ausgeäthert und dann der Ätherauszug mit klarer Sodalösung gewaschen.

Der Sodaauszug ergab nach Ansäuern, Ätherausschütteln und Ätherabdestillieren saure Produkte, welche in geringer Menge vorhanden und zur Analyse nicht genügend rein waren, so daß die entstandenen Produkte nach den Analysenresultaten nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnten.

Von den neutralen Produkten wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Wir erhielten so neben einer Hauptmenge von unverändertem Ester kleinere

Fractionen von etwas niedrigerem Siedepunkt als dem des Esters, die wir durch wiederholte Destillation im Vakuum zu reinigen suchten. Doch ergaben sich bei den Analysen keine unzweideutigen Resultate.

Es sei noch kurz das Produkt des Oxydationsversuches C erwähnt, das wir (nach Entfernung der sauren Produkte mit Sodalösung) als Vorlauf des dabei zurückgewonnenen Esters erhielten. Es ging sub 10 *mm* bei 92° über, war ölig, farblos und zeigte nach öfterer Destillation und Trocknung über Natriumsulfat die prozentische Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{20}O_2$
C	70·98	71·65
H	11·35	10·96

Gefundener und berechneter Gehalt stimmen allerdings nicht genau überein, doch ist der Körper interessant, da er Brom addiert, also eine doppelte Bindung erhält.

Bromierung.

1·5583 g Brom wurden in 74·9677 g gereinigtem, getrocknetem Chloroform zu 49·9 *cm*³ Brom-Chloroformlösung gelöst. Von dieser Lösung wurden 15·2 *cm*³ verbraucht, um 0·5223 g Substanz (vom Schmelzpunkt 92°) zu sättigen. Somit wurden 0·4746 g Brom verbraucht.

Berechnete Menge für 2 Bromatome auf $C_{11}H_{20}O_2$: 0·4542 g Brom.

Die Entstehung des Körpers $C_{11}H_{20}O_2$ wäre vielleicht so zu erklären: Wie unsere späteren an demselben Ester durchgeführten Oxydationsversuche gezeigt haben, entsteht bei der Oxydation ein Körper von der Formel $C_{12}H_{22}O_5$. Aus diesem könnte möglicherweise durch Kohlensäureabspaltung $C_{11}H_{22}O_3$ und durch Wasserabspaltung $C_{11}H_{20}O_2$ hervorgehen; ein Vorgang, der allerdings nicht sichergestellt ist, da auch die Verseifung des Körpers $C_{11}H_{20}O_2$, die wir mit alkoholischem Kali vornahmen, wohl Isobuttersäure lieferte, die wir mit Sicherheit durch ein Silbersalz nachwiesen, aber die Analysen auf den Alkohol $C_7H_{14}O$, der ja entstehen müßte, nicht stimmten.

Um neuerdings Oxydationen vornehmen zu können, stellten wir weitere Estermengen dar, und zwar nach Kirchbaum.¹

Darstellung des Octoglykolisobutyrate nach Kirchbaum.

96 g durch Polymerisation gereinigten Isobutyraldehydes wurden mit 128 g wasserfreier Pottasche durch 70 Stunden in einer dickwandigen Flasche, die mit einem eingeriebenen Glasstoppel verschlossen war, auf 65° erhitzt. Das Produkt wurde mit Äther versetzt, von der Pottasche abfiltriert und hierauf der Äther abdestilliert. Die Vakuumdestillation ergab einen Vorlauf von 112 bis 116° sub 20 mm, der nicht näher untersucht wurde, und eine bei 123° sub 14 mm übergehende Hauptfraktion in der Ausbeute von 62 g.

Bei einer Verbrennung ergaben 0·2303 g Substanz 0·5620 g CO₂ und 0·2321 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₂₄ O ₃
C	66·55	66·66
H	11·20	11·22

Oxydation.

Mit diesem Ester stellten wir folgenden Oxydationsversuch an:

62 g wurden in 500 g Wasser suspendiert und Ester eine Lösung von 37 g Kaliumpermanganat in 1/2 l Wasser, angesäuert mit 33 g Schwefelsäure, unter ständigem Umrühren dazufießen gelassen. Zur völligen Entfärbung des Permanganates wurde das Gemisch noch mehrere Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt, dann der Braunstein mit SO₂ in Lösung gebracht, die gesamte Flüssigkeit ausgeäthert, die ätherische Lösung mit klarer Sodalösung mehrere Male geschüttelt und die beiden Schichten getrennt.

¹ Monatshefte für Chemie, 1904, p. 249 ff.

I. Ätherauszug.

Der Ätherauszug wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert. Der Rückstand erwies sich bei der Vakuumdestillation neben einem unbedeutenden Vorlauf als Ester, was durch die Analysen sowie durch die Verseifung, die wir mit alkoholischem Kali vornahmen und bei der Octoglykol und Isobuttersäure mit hinreichender Annäherung der Werte gefunden wurde, bestätigt wird.

II. Sodalösung.

Aus dieser gewannen wir durch Freimachen mit verdünnter Schwefelsäure, Ausäthern, Trocknen, Ätherabdestillen bei der Vakuumdestillation zwei Fraktionen:

1. Vorfraktion: Schmelzpunkt 65° sub 13 *mm*, von scharfem Geruch, in KOH löslich, wahrscheinlich Isobuttersäure.

2. Hauptfraktion: Schmelzpunkt 161° bei 13 *mm*, dickflüssig, in Sodalösung gut löslich. Die Verbrennungsanalysen, die untereinander gut übereinstimmten, wiesen auf eine unreine Substanz hin, da der Kohlenstoffgehalt gegen die durch die Salze gefundene Formel zu hoch war.

Calciumsalz.

Wir erhielten von 0·5256 g Salz 0·0577 g CaO, was einem Gehalt von $7\cdot8\%$ Ca entspricht.

Berechnet für $C_{12}H_{21}O_5$ ca: $7\cdot54\%$ Ca.

Silbersalz.

Das Silbersalz ergab für 0·7534 g Salz 0·2337 g = $31\cdot02\%$ Ag.

Berechnet für $C_{12}H_{21}O_5$ Ag: $30\cdot59\%$ Ag.

Um zum reinen Körper $C_{12}H_{22}O_5$ zu gelangen, unternahmen wir einen neuen Oxydationsversuch.

Darstellung und Analyse des Esters.

Das nach der oben erwähnten Methode Lederer's dargestellte Octoglykolisobutyrate zeigt folgende prozentische Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{24}O_3$
C	66·38	66·66
H	11·29	11·22

Oxydation.

Hiezu verwendeten wir 50 g Ester. Dieses Quantum wurde in einer starkwandigen Flasche mit einem Gemisch von 30 g Kaliumpermanganat und 27 g Schwefelsäure mit $1\frac{1}{2}$ l Wasser allmählich zusammengebracht und andauernd geschüttelt, bis die Färbung des Permanganates verschwunden war. Der Braunstein, der sich abgeschieden hatte, wurde mit SO_2 in Lösung gebracht, die ganze Flüssigkeit mit Soda übersättigt, das Mangancarbonat abfiltriert, das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt und hierauf alkalische Lösung und Ätherauszug voneinander getrennt.

Vom Ätherauszuge wurde nach dem Trocknen der Äther abdestilliert; der Rückstand ergab, im Vakuum von 24 mm destilliert, den Siedepunkt 141° , welcher während der ganzen Destillation konstant blieb. Diese Temperatur entspricht dem Siedepunkt des Esters und auch der Geruch des Destillates war der bekannte des Esters.

Diesen zurückgewonnenen Ester oxydierten wir mit entsprechenden Mengen Permanganat und Schwefelsäure (wie oben erwähnt), bearbeiteten das Produkt in der oben beschriebenen Weise weiter und vereinigten die erhaltenen Fraktionen mit den korrespondierenden Mengen, die wir dabei erhalten hatten.

Die Sodalösung.

Diese wurde auf dem Wasserbade eingeengt, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und diese sauer reagierende Flüssigkeit mit Wasserdampf destilliert.

Das saure Destillat wurde mit Soda alkalisch gemacht und eingeengt, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Das nach Abdunsten des Äthers resultierende, sauer reagierende Produkt zeigte den Siedepunkt 152 bis 154°

unter gewöhnlichem Druck und den charakteristischen Geruch der Isobuttersäure.

Diese ist somit als ein Produkt unseres Oxydationsversuches nachgewiesen.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation, der sauer reagierte, wurde mit Äther ausgezogen, dieser Extrakt getrocknet und der Äther hierauf abgedunstet. Der Destillation im Vakuum unterworfen, resultierte nach einem unbedeutenden Vorlauf eine Fraktion 152° sub 10 mm , welche in der Vorlage alsbald zu weißen kompakten Kristallen erstarrte. Diese zeigten gereinigt den Schmelzpunkt 79° und folgende Zusammensetzung:

- I. 0.2037 g Substanz ergaben 0.4390 g CO_2 und $0.1769\text{ g H}_2\text{O}$.
 II. 0.1985 g Substanz ergaben 0.4268 g CO_2 und $0.1656\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_5$
C	58.78	58.64	58.49
H	9.48	9.27	9.02

Es stimmen also sowohl diese Analysen als auch die der Salze auf den Körper von der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_5$.

Vergleicht man nun die von uns bei der Oxydation gefundenen Resultate mit denen, die Brauchbar und Kohn und Lederer gefunden haben, so wäre folgendes zu bemerken:

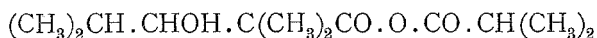
Das von Brauchbar und Kohn gefundene niedriger siedende Oxydationsprodukt (bei 138° im Vakuum) hat weder Lederer noch wir je erhalten. Man darf es für wahrscheinlich halten, daß dasselbe im wesentlichen unveränderter Ester $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3$ war.

Was nun das von diesen Autoren gefundene höher siedende Oxydationsprodukt anbelangt (bei 156 bis 160° sub 17 mm), so dürfte dieses nicht $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3$, sondern identisch mit unserem $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_5$ sein, auf welche Formel allerdings die von diesen Autoren gemachten Analysen nicht sonderlich stimmen, was aber auf eine Verunreinigung des Körpers zurückzuführen

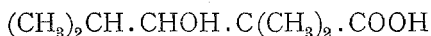
wäre, da ja auch die Substanz nicht in Kristallen erhalten wurde.

Wahrscheinlich ist Lederer's Oxydationsprodukt nicht $C_{11}H_{20}O_4$, sondern $C_{12}H_{22}O_4$, wofür seine Verseifungsergebnisse entschieden sprechen.

Läßt man diese Vermutung gelten, so wäre der Körper $C_{12}H_{22}O_4$ als gemischtes Anhydrid von Isobuttersäure und von der dem Isobutyraldol und Octoglykol entsprechenden Oxy-säure $C_8H_{16}O_3$ anzusehen und durch die Formel



auszudrücken, welche seine Entstehung durch Oxydation des Octoglykolisobutyrate und seine Spaltung durch Kochen mit Kali in Isobuttersäure und die Oxysäure,



in befriedigendster Weise erklärt. Daß der Körper $C_{12}H_{22}O_4$ auch Salze bilden kann, müßte auf sein alkoholisches OH zurückgeführt werden.

Daß Lederer durch Oxydation des Esters zu dem gemischten Anhydrid $C_{12}H_{22}O_4$ gelangen konnte, während wir einen Körper $C_{12}H_{22}O_5$ erhielten, steht nicht in unvereinbarem Widerspruch; denn da wir mit konzentrierteren Oxydationsflüssigkeiten gearbeitet haben, könnte sehr wohl die Oxydation weiter gegangen sein, könnte $C_{12}H_{22}O_5$ als



aufgefaßt werden. Auch bei diesem Körper wäre anzunehmen, daß der Säurecharakter an das alkoholisches OH geknüpft ist.

Die bei der Oxydation des Esters erhaltene Säure $C_{12}H_{22}O_5$ (vom Schmelzpunkt 79°) wurde nunmehr einer Spaltung mit Kali unterworfen, um womöglich Produkte zu bekommen, die einen Schluß auf ihren molekularen Bau zulassen.

Spaltung mittels wässriger Kalilösung.

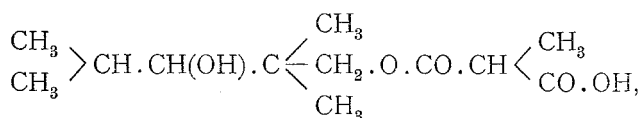
Zirka 3 g Säure (Schmelzpunkt 79°) wurden in etwas Wasser aufgenommen und mit einer Lösung von 3 g KOH in 120 g Wasser vermischt, wobei sich die Flüssigkeit nicht trübte.

Dann wurde durch $7\frac{1}{2}$ Stunden unter Rückfluß auf dem Ölbade (160°) gekocht.

Zur Neutralisation des überschüssigen Kalis wurde CO_2 eingeleitet und hierauf ausgeäthert, um ein eventuell entstandenes neutrales Produkt (Glykol) zu isolieren.

Nach dem Abdunsten des Äthers blieb jedoch kein Rückstand.

Octoglykol ist sonach als Verseifungsprodukt ausgeschlossen, daher das untersuchte Oxydationsprodukt kein methylmalonsaurer Octoglykolester



noch überhaupt ein Octoglykolester sein kann.

Die verseifte Flüssigkeit, die gelb gefärbt war und alkalisch reagierte, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert.

Nachdem wir vom getrockneten Ätherextrakt den Äther vorsichtig abgedunstet hatten, blieb ein gelbgefärbter Rückstand

Dieser wurde mit etwas Wasser verdünnt und mit Wasserdampf destilliert.

Calciumsalz aus dem Wasserdampfdestillat.

Das Destillat wurde mit Calciumcarbonat 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, filtriert, eingengt und im Vakuum über Schwefelsäure auskristallisieren gelassen.

1.6707 g des lufttrockenen Salzes ergaben, im kochenden Toluolbade getrocknet, einen Kristallwassergehalt von $0.4945 \text{ g} = 29.6\%$ aq.

Berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 5 \text{ aq}$: 29.63% Wasser.

Hierauf wurde im Platintiegel auf dem Gebläse geglüht, bis das Gewicht sich konstant zeigte.

Es blieben 0.3065 g CaO zurück, welche einem Gehalt von 26.06% CaO (in Bezug auf das entwässerte Salz) gleichkommen.

Berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2$ in 100 Teilen: 26.17 CaO .

Rückstand der Wasserdampfdestillation.

Die sauer reagierende Flüssigkeit wurde im Schacherlapparat ausgeäthert und hierauf der Äther (nach dem Trocknen des Extraktes) vorsichtig abdestilliert.

Was danach im Kolben zurückblieb, wurde in eine Kristallisierschale gefüllt und erstarrte sehr bald zu weißen sternförmigen Kristallen. Ihr Schmelzpunkt war nach dem Abpressen auf Ton und Stehen über Schwefelsäure 66 bis 67°.

Die Elementaranalyse ergab für:

- I. 0·2250 g Substanz 0·4983 g CO₂ und 0·1827 g H₂O;
 II. 0·2062 g Substanz 0·4572 g CO₂ und 0·1665 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	<u>C₈H₁₄O₃</u>
C.....	60·40	60 48	60·72
H.....	9·02	8·97	8·95

Mit diesem Körper wurden folgende zwei Versuche vorgenommen:

A. Versuch einer Wasserabspaltung:

Zirka 0·2 g Substanz wurden in einem Kölbchen im Glycerinbade weit über den Schmelzpunkt erhitzt.

In die Vorlage destillierte nichts über, jedoch sublimierte die Substanz in den Hals des Kölbchens und die sublimierte Substanz zeigte denselben Schmelzpunkt (67°).

Demnach gelang eine Wasserabspaltung nicht.

B. Darstellung einer Kalkverbindung.

Zirka 0·5 g Substanz wurden in Wasser aufgenommen — Lösung trat bald ein — und mit Kalkmilch 3 Stunden lang gekocht. Darauf wurde CO₂ zur Sättigung des im Überschuß angewandten Kalks eingeleitet, heiß filtriert, das Filtrat auf dem Wasserbad eingengt und auskristallisieren gelassen.

Die Kristalle wurden auf Ton abgepreßt und eine Nacht über Schwefelsäure im Vakuum stehen gelassen.

0·4714 g Salz ergaben, im Platinschiffchen verbrannt, 0·7703 g CO₂ und 0·2855 g H₂O.

Das Schiffchen wurde nach der Verbrennung samt Inhalt bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Glühverlust 0·0003 g CO₂.

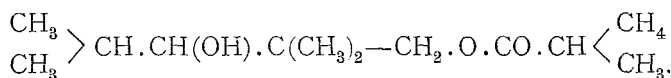
Es blieben 0·1239 g CaO zurück.

In 100 Teilen:

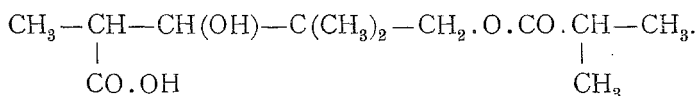
	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₁₄ O ₄ ·Ca
C	44·57	44·84
H	6·13	6·47
CaO	26·25	26·15

Bei dem Versuch, die Vorgänge bei der Oxydation des Esters zu erklären, lassen sich zweierlei Annahmen machen, die gut mit den Ergebnissen der von uns durchgeführten Experimente in Einklang stehen.

Das Ausgangsprodukt für die Oxydation war das Octoglykolisobutyrat C₁₂H₂₄O₃:

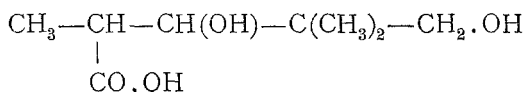


Im Sinne der einen Annahme könnte bei der Oxydation eine Säure C₁₂H₂₂O₅ entstanden sein:



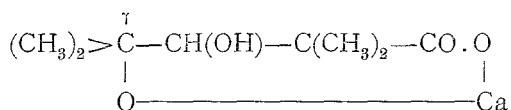
Neben dieser Carbonsäure ist bei der Oxydation des Esters auch Isobuttersäure entstanden.

Die Zersetzung der durch die Oxydation erhaltenen kristallisierten Säure durch Kochen mit Kalilauge hätte dann neben Isobuttersäure zunächst die Verbindung C₈H₁₆O₄, das ist



geliefert, welche jedoch nicht beständig ist und sich unter Wasserabspaltung in das innere Anhydrid (δ-Lacton)

also ein γ -Lacton, welches dann beim Kochen mit Kalkmilch die Verbindung



ergibt, wie ja allgemein γ -Lactone sich mit Alkalien zu den Salzen der entsprechenden Oxysäure umsetzen.

Stellt man diesen für die erhaltenen Körper angenommenen Formeln das tatsächliche Verhalten derselben gegenüber, so läßt sich nach dem Ergebnisse unserer Untersuchungen folgendes darüber aussagen.

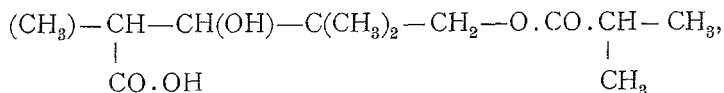
Aus dem Resultate, welches wir bei der Spaltung der Säure erhielten, ergibt sich eine bessere Übereinstimmung mit der zuletzt (auf p. 442) gegebenen Erklärung.

Die Annahme, daß das tertiäre Wasserstoffatom der Isobutylgruppe zu einer Hydroxylgruppe oxydiert wird, ist von vornherein wahrscheinlich und durch das Entstehen des Anhydrides $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ (bei der Zersetzung mit Kali) gerechtfertigt, da diese Verbindung um H_2O ärmer ist als die entsprechende Säure $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$, welche letztere im freien Zustande in der Tat nicht erhalten wurde.

Der saure Charakter, den die Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_5$ aufweist, wäre der Anhäufung der Carbonyl- und Hydroxylgruppen zuzuschreiben.

In den von uns dargestellten Salzen wäre es demnach das alkoholische Wasserstoffatom einer Hydroxylgruppe, welches die Löslichkeit in Soda bewirkt und bei der Salzbildung durch Ag beziehungsweise ca ($= \frac{1}{2} \text{Ca}$) ersetzt wird.

Andererseits wird gerade die Salzbildung durch die Struktur



also durch die Annahme einer freien Carboxylgruppe besser erklärt.

Die Verbindung $C_{12}H_{22}O_5$ ist in Sodalösung gut löslich, bildet mit Ag_2CO_3 und $CaCO_3$ Salze und löste sich auch in Kali ohne Trübung, wie wir oben erwähnten.

Somit ist es nach den derzeit vorliegenden Resultaten nicht möglich, mit Sicherheit zu entscheiden, welche der beiden zur Erklärung herangezogenen Formeln für $C_{12}H_{22}O_5$ anzunehmen ist.

Wir erfüllen eine angenehme Pflicht, wenn wir am Schlusse der Arbeit unserem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Lieben für die rege Teilnahme an dem Fortgange der Versuche und für die vielen fördernden Ratschläge, die er uns bei der Arbeit erteilte, wärmstens danken.

Gleichzeitig drücken wir hiemit Herrn Prof. Dr. Cäsar Pomeranz unseren besten Dank für seine freundliche Unterstützung aus.
