

Die Darstellung von Glykolen aus Ketonalkoholen durch Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen

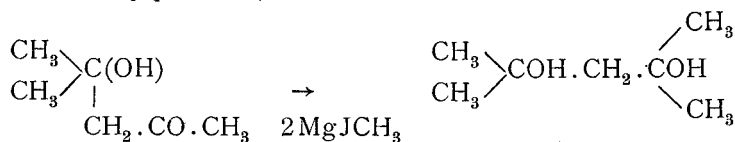
von

Adolf Franke und Moritz Kohn.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1907.)

Vor einiger Zeit haben wir mitgeteilt, daß die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf β -Oxyaldehyde zu β -Glykolen führt.¹ Es ist uns gelungen, auf diesem Wege eine Anzahl bereits bekannter sowie auch eine Anzahl bisher unbekannter β -Glykole zu erhalten. Wir haben gleichzeitig unsere Versuche auch auf die Ketonalkohole (Diacetonalkohol, Acetopropylalkohol und Acetobutylalkohol) ausgedehnt und in den genannten drei Fällen durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid in guter Ausbeute Glykole gewinnen können. Wir haben übrigens schon in unserer ersten vorläufigen Mitteilung² erwähnt, daß die Einwirkung von zwei Molekülen Magnesiummethyljodid auf den Diacetonalkohol in glatter Reaktion zum 2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diol führt:



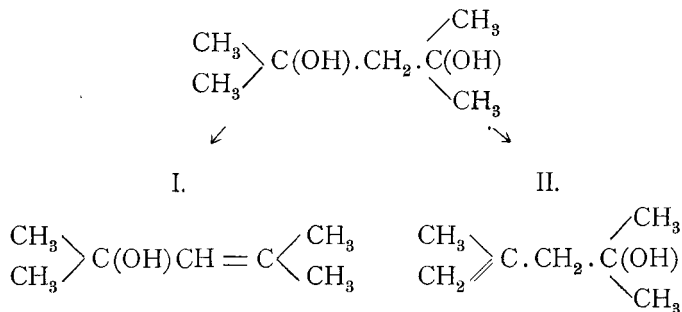
Die Darstellung dieses ditertiären β -Glykols, das hinsichtlich seiner Konstitution sich dem Pinakon an die Seite stellen

¹ Monatshefte für Chemie, 1906, 1097 u. f.

² Berl. Ber., 37, 4730 (1904).

ließe, aus Acetylaceton und Magnesiummethyljodid ist, wie wir beim Studium der einschlägigen Literatur ersehen haben, von Zelinsky¹ vergeblich versucht worden.

Wir haben nun in Gemeinschaft mit Herrn Nemlich auch die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf dieses »Malonsäurepinakon« studiert und gefunden, daß hiebei unter geeigneten Versuchsbedingungen neben kleinen Mengen nieder siedender Produkte, deren Untersuchung vorläufig noch nicht abgeschlossen ist, ein Körper $C_7H_{14}O$ entsteht, der, da er Brom addiert und sich in ein Acetylderivat überführen läßt, ein ungesättigter Alkohol ist. Ob hier das 2, 4-Dimethylpenten-3-ol (2) [I.] oder das 2, 4-Dimethylpenten-4-ol (2) [II.] vorliegt, deren Bildung aus dem 2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diol zu erwarten stand, konnte leicht entschieden werden, da bekanntlich vor einiger Zeit v. Fellenberg² gelegentlich der Wiederholung älterer Versuche von Grignard³ über die Einwirkung von



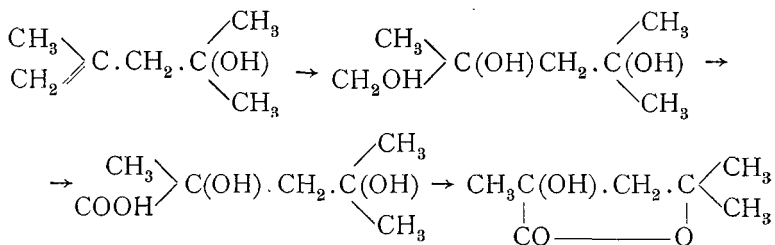
Magnesiummethyljodid auf das Mesityloxyd nachgewiesen hat, daß das 2, 4-Dimethylpenten-3-ol (2) schon beim Destillieren unter Atmosphärendruck in das 2, 4-Dimethylpentadien-2, 4 unter Wasserabspaltung übergeht. Ist also schon aus der Tatsache, daß unser Alkohol unzersetzt destillierbar ist, zu folgern, daß ihm die Struktur II zukommt, so erscheint diese Auffassung auch in wertvoller Weise bestätigt durch sein Verhalten bei der Oxydation. Es entsteht nämlich hiebei ein Körper $C_7H_{12}O_3$,

¹ Berl. Ber., 35, 2139.

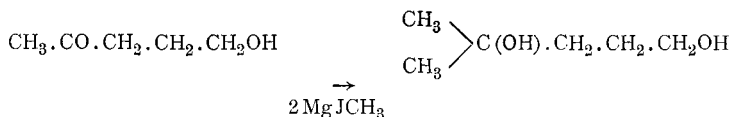
² Berl. Ber., 37, 3578.

³ Compt. rend., 130, 1324.

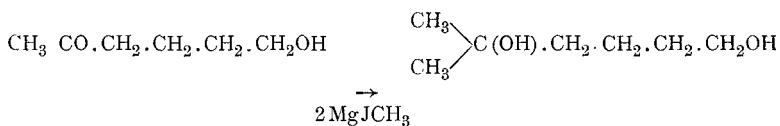
das Laktone der α -Methyl- γ -Dimethyl- α - γ -Dioxybuttersäure (2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diol-1-Säure):



In Gemeinschaft mit Herrn Kovačević haben wir die Einwirkung des Magnesiummethyljodids auf den Acetopropylalkohol sowie auf den Acetobutylalkohol untersucht. Wir haben aus Acetopropylalkohol und Magnesiummethyljodid das 2-Methylpentan-2, 5-diol

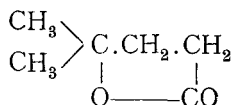


aus Acetobutylalkohol und Magnesiummethyljodid das 2-Methylhexan-2, 6-diol



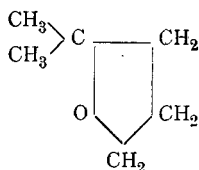
in sehr guter Ausbeute gewonnen.

Das 2-Methylpentan-2, 5-diol ließ sich durch Oxydation in das Isocaprolakton (neben Aceton und Malonsäure)

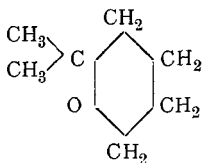


das 2-Methylhexan-2, 6-diol in Aceton und Bernsteinsäure überführen.

Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure geht das 2-Methylpentan-2, 5-diol unter Wasserabspaltung glatt in das Dimethyltetramethylenoxyd (α -Dimethyltetrahydrofuran)



das 2-Methylhexan-2, 6-diol glatt in das Dimethylpenta-methylenoxyd



über. Während das 2-Methylpentan-2, 5-diol unter Atmosphärendruck vollständig unzersetzt destilliert, spaltet das 2-Methylhexan-2, 6-diol hierbei Wasser ab und liefert einen Körper, der, wie aus der Bromadditionsfähigkeit und dem Siedepunkte geschlossen werden muß, vermutlich ein ungesättigter Alkohol $C_7H_{14}O$ ist. Doch dürfen wir hier nicht unerwähnt lassen, daß die Analysen dieser Substanz bisher nur annähernd auf die erwähnte Formel stimmende Zahlen geliefert haben.

Mehrere Monate nach Abschluß dieser Versuche erschien die Arbeit von Henry¹ über das »Bernsteinsäurepinakon« (2, 5-Dimethylhexan-2, 5-diol). Wir konnten derselben entnehmen, daß die Fähigkeit des 2-Methylhexan-2, 6-diols, sich in verschiedener Weise zu anhydrieren, sich auch beim Bernsteinsäurepinakon findet, das nach Henry's Beobachtungen bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure glatt in ein Tetramethyltetramethylenoxyd, hingegen bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in einen isomeren ungesättigten Alkohol übergeht.

¹ Compt. rend., 144, 496 bis 500.

Darstellung des 2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diols aus Diacetonalkohol und Magnesiummethyljodid.

Zu einer stark verdünnten ätherischen Lösung von 2 Molekülen Magnesiummethyljodid läßt man eine ätherische Lösung von frisch destilliertem Diacetonalkohol (1 Molekül) langsam unter Abkühlung und häufigem Umschütteln eintropfen. Jeder einfallende Tropfen reagiert unter lebhaftem Aufsieden, indem gleichzeitig die Magnesiumdoppelverbindung in weißlichen Klumpen ausfällt, die beim Umschütteln allmählich verschwinden. Die nach beendetem Eintragen resultierende klare ätherische Lösung wird in kleinen Anteilen in etwas mehr als die berechnete Menge Eisessig, der mit Eisstücken reichlich versetzt ist, eingegossen und das Gemisch häufig umgerührt. Es wird sodann mit Pottasche bis zur Sättigung versetzt und, ohne das basische Magnesiumcarbonat durch Filtration zu entfernen, im Schacherl'schen Apparat mit Äther erschöpfend extrahiert. Das nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende Rohprodukt geht bei der Destillation im Vakuum unter einem Drucke von 18 *mm* konstant bei 102° über als eine nicht gerade schwer bewegliche Flüssigkeit von schwachem kampferartigen Geruch. Unter einem Druck von 13 *mm* destilliert das Glykol bei 98°.

0·2585 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·2862 *g* Wasser und 0·6013 *g* Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{16}O_2$
C	63·44	63·58
H	12·38	12·20

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn:

0·0314₅ *g* Substanz. Druckerhöhung 220 *mm* (Paraffinöl); Heizflüssigkeit: Toluol; Konstante: 910; Anfangsdruck zirka 20 *mm* Quecksilber.

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Berechnet für $C_7H_{16}O_2$
<i>M</i>	132

130

Einwirkung von Schwefelsäure auf das 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol

von J. Nemlich.

Bei mehrstündigem Erhitzen des Glykols mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf etwa 130° entstehen ausschließlich nieder siedende Produkte.

Das rohe, intensiv kampferartig riechende Öl zeigt einen Siedepunkt von ungefähr 59 bis 76° . Destilliert man das Glykol über etwas konzentrierter Schwefelsäure ab, so verharzt ein erheblicher Teil, nebenbei entsteht das Gemenge der nieder siedenden Produkte. Die Überführung in den ungesättigten Alkohol $C_7H_{14}O$ gelingt verhältnismäßig gut durch Destillation des Glykols über einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Unterwirft man das mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzte Glykol der Destillation unter gewöhnlichem Druck, so geht ein Gemenge von Wasser und einem kampferartig riechenden Öl über. Dasselbe destilliert, nachdem es über entwässertem Natriumsulfat getrocknet ist, von 59 bis 132° . Durch Fraktionierung läßt sich daraus leicht ein von 59 bis 80° siedender kleiner Anteil und eine Hauptfraktion vom Siedepunkt 127 bis 132° abtrennen, die zum größten Teil konstant bei 132° übergeht.

Die Elementaranalyse ergab:

0.1101 g Substanz lieferten 0.2976 g CO_2 und 0.1200 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{14}O$
C	73.71	73.61
H	12.19	12.36

Molekulargewichtsbestimmung nach V. Meyer:

- I. 0.0598 g Substanz verdrängten 11.9 cm^3 feuchte Luft bei 21° C. und 735 mm Barometerstand.
- II. 0.0561 g Substanz verdrängten 12.5 cm^3 feuchte Luft bei 23° C. und 732.5 mm Barometerstand.

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	I	II	Berechnet für $C_7H_{14}O$
M	126.7	113.4	114.14

Die quantitative Bromaddition ergab:

1·127 *g* Substanz verbrauchten, in Chloroform gelöst, bei 0° 1·83 *g* Brom bis zur deutlichen Braunfärbung, während die berechnete Menge 1·579 *g* Brom beträgt.

Acetylderivat des 2, 4-Dimethylpenten-4-ol (2).

Der ungesättigte Alkohol wurde mit der fünffachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas geschmolzenem Natriumacetat zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde Wasser zugefügt, das lichtgelbe ölige Rohprodukt abgehoben, mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt, über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und sodann rektifiziert. Bei 156 bis 158° (unkorr.) ging eine farblose Flüssigkeit von schwachem Estergeruch über. Die Analysen führten zu den folgenden Zahlen:

- I. 0·1166 *g* Substanz lieferten 0·2964 *g* CO₂ und 0·1087 *g* Wasser.
 II. 0·1503 *g* Substanz lieferten 0·3796 *g* CO₂ und 0·1363 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₉ H ₁₆ O ₂
	I	II	
C	69·33	68·89	69·16
H	10·37	10·08	10·34

Molekulargewichtsbestimmung nach V. Meyer:

- I. 0·0846 *g* Substanz verdrängten 12·3 *cm*³ feuchte Luft bei 19·5° C. und 741 *mm* Barometerstand.
 II. 0·0847 *g* Substanz verdrängten 13·5 *cm*³ feuchte Luft bei 18° C. und 758 *mm* Barometerstand.

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

<i>M</i>	I	II	Berechnet für
			C ₉ H ₁₆ O ₂
	173·7	152·6	156·16

Die quantitative Bromaddition ergab:

0·9982 *g* Substanz verbrauchten, in Chloroform gelöst, bei 0° bis zur Braunfärbung 1·13 *g* Brom; nach der Berechnung sollten 1·0222 *g* Brom verbraucht werden.

Oxydation des ungesättigten Alkohols $C_7H_{14}O$.

12 g des ungesättigten Alkohols wurden in Wasser suspendiert und die für drei Atome Sauerstoff berechnete Menge Kaliumpermanganat in Form einer stark verdünnten Lösung allmählich hinzugefügt. Das Oxydationsgemisch wurde über Nacht stehen gelassen und, ohne den abgeschiedenen Braunstein zu entfernen, einer Wasserdampfdestillation unterworfen.

Die ersten Anteile des Destillates wurden gesondert aufgefangen und mit Pottasche gesättigt. Das hierbei abgeschiedene Öl bestand zum größten Teil aus Aceton, enthielt jedoch eine geringe Menge eines um 150° siedenden Körpers (vielleicht Diacetonalkohol?). Für eine genauere Untersuchung reichte das vorhandene Material nicht aus. Der Destillationsrückstand wurde durch Filtration vom Braunstein befreit und sodann auf dem Wasserbade eingeengt. Durch Ausschütteln mit Äther ließ sich daraus eine geringe Menge eines gelben Sirups erhalten, der nicht weiter untersucht werden konnte. Hierauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, um die bei der Oxydation entstandenen Säuren in Freiheit zu setzen, und mit Äther ausgezogen. Nach dem Verjagen des Äthers blieb eine gelbe Flüssigkeit zurück, die mit flüchtigen Fettsäuren noch stark verunreinigt war und erst nach mehrtägigem Verweilen im Vakuum über Ätzkali erstarrte. Die Substanz wurde auf der Tonplatte abgepreßt und sodann aus Äther umkristallisiert, aus dem sie in weißen blättrigen Kriställchen vom Schmelzpunkte 64° anschoß. Sie destilliert unter Atmosphärendruck unzersetzt bei 248° (unkorr.).

- I. 0·1300 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2793 g CO_2 und 0·0999 g Wasser.
 II. 0·2373 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5046 g CO_2 und 0·1756 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{12}O_3$
	I	II	
C	58·59	57·99	58·28
H	8·53	8·22	8·40

Molekulargewichtsbestimmungen nach Bleier und Kohn:

- I. 0·0152 g Substanz im Naphthalindampf Druckerhöhung 115 *mm* Paraffinöl
(Konstante für Naphthalin = 1147).
 II. 0·0122 g Substanz ebenso Druckerhöhung 96 *mm*.
 III. 0·0135 g Substanz im Anilindampf Druckerhöhung 95 *mm* Paraffinöl
(Konstante für Anilin = 1060).

Molekulargewicht:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_7H_{12}O_3$
M.....	151·6	145·7	150·6	144·12

Über die Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf
Acetopropyl- und Acetobutylalkohol

von J. Kovacević.

A. Der Acetopropylalkohol.

Der Acetopropylalkohol wurde nach den Angaben von Lipp¹ dargestellt, denen noch einiges hinzuzufügen wir nicht für unwichtig halten.

Nachdem wir die Verseifung des aus der Einwirkung des Natriumacetessigesters auf Äthylbromür entstandenen Bromäthylacetessigesters nicht nach Lipp am Wasserbade, sondern am Drahtnetz über freier Flamme ausgeführt hatten und dieselbe unter Anwendung stärkerer Salzsäure als vom spezifischen Gewichte 1·10 mehrmals wiederholt hatten, vergrößerte sich die Ausbeute um 5 %. Lipp erhielt 20, wir 25 % der theoretisch zu erwartenden Menge. Auch wurde der Acetopropylalkohol vor der Destillation mit geschmolzener Pottasche getrocknet und nach dem Trocknen öfters destilliert. Einen konstanten Siedepunkt vermochten wir trotzdem nicht zu erzielen. Er destillierte bei 15 bis 20 *mm* und 100 bis 124° über.²

¹ A. Lipp, Berichte der Deutschen chem. Ges., 22, I, 1196 (1889).

² Der Acetopropylalkohol siedet nach Lipp bei 145 bis 150° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) bei 110 bis 160 *mm* Druck.

Darstellung des 2-Methylpentan-2, 5-diols aus Acetopropylalkohol und Magnesiummethyljodid.

In einem mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben werden 2·5 Mole Magnesiummethyljodid in ätherischer Lösung (zirka 2 l Äther) hergestellt. Der ganze Apparat war vor Feuchtigkeit sorgfältig geschützt. Durch denselben Tropftrichter wurden 102 g (1 Mol) Acetopropylalkohol, gelöst in trockenem Äther, langsam und tropfenweise einfließen gelassen. Die Reaktion verlief sehr heftig: jeder Tropfen reagierte unter Zischen und starkem Spritzen. Wir kühlten daher mit Wasser, um die Reaktion zu mäßigen.¹ Bei jedem Tropfen schied sich auch ein grauer amorpher Niederschlag aus, der sich schon zum Teil während der Reaktion, noch besser aber beim Kochen in Äther löste.

Nach beendeter Einwirkung wurde das Reaktionsgemisch in die für das Magnesium berechnete Menge Schwefelsäure, welche durch Eisstücke abgekühlt und verdünnt war, unter Umrühren gegossen. Die ätherische Schichte wurde dann von der wässrigen getrennt und jede für sich mit Pottasche gesättigt. Die ätherische Lösung enthielt nur geringe Mengen stark verunreinigter Substanzen.

Die wässrige Schichte wurde in Schacherl's Extraktionsapparat während mehrerer Tage ausgeäthert. Hier war die Hauptmenge enthalten. Die vereinigten Auszüge wurden durch Abdestillieren vom Äther befreit, der Rückstand mit geschmolzener Pottasche getrocknet, hierauf im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge ging unter einem Druck von 14 mm von 123 bis 125° unter geringer Zersetzung über als dickflüssiges, farbloses Liquidum, das sich nach längerem Stehen an der Luft verfärbte. Die Ausbeute betrug ungefähr 75 g.

I. 0·2592 g Substanz lieferten 0·2734 g H₂O und 0·5948 g CO₂.

II. 0·2195 g Substanz lieferten 0·2360 g H₂O und 0·5019 g CO₂.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₆ H ₁₄ O ₂
C	62·57	62·35	60·95
H	11·72	11·94	11·98

¹ Tissier und Grignard, Compt. rend., 132, 1182 (1901) und Zentralblatt, I, 999 (1901).

Aus diesen Zahlen konnten wir entnehmen, daß der Substanz eine Verunreinigung anhaftet, die durch Destillation nicht zu entfernen ist. Sie wurde daher mit Wasser aufgenommen und der trüben Lösung durch Ausziehen mit Äther die harzigen Verunreinigungen entzogen. Die nunmehr geklärte Flüssigkeit wurde hierauf im Apparate von Schacherl gesondert ausgeäthert. Der nach dem Verjagen des Äthers resultierende Rückstand ging unter einem Drucke von 14 *mm* ohne Zersetzung von 118 bis 120° als farblose, zähe Flüssigkeit über, die sich auch nach langem Stehen auf der Luft nicht verfärbte.

- I. 0·1678 *g* Substanz lieferten 0·1750 *g* H₂O und 0·3721 *g* CO₂.
 II. 0·2129 *g* Substanz lieferten 0·2214 *g* H₂O und 0·4710 *g* CO₂.
 III. 0·1625 *g* Substanz lieferten 0·1739 *g* H₂O und 0·3599 *g* CO₂.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für C ₆ H ₁₄ O ₂
	I	II	III	
C	60·48	60·33	60·40	60·95
H	11·58	11·55	11·88	11·98

Unter Atmosphärendruck destillirt die Substanz unzersetzt bei 218 bis 219° (unkorr.).

Überführung des 2-Methylpentan-2, 5-diols in das Dimethyltetramethylenoxyd (α -Dimethyltetrahydrofuran).

20 *g* des Glykols wurden mit der zehnfachen Menge 10 procentiger Schwefelsäure versetzt und eine Viertelstunde am Rückflußkühler gekocht, wobei sich ein nach Kampfer riechendes Öl abschied. Hernach wurde destillirt, bis kein Öl mehr überging. Das Destillat wurde mit fester Pottasche gesättigt und dann das Oxyd von der unteren wässerigen Schichte getrennt. Nach dem Trocknen mit frisch geschmolzener Pottasche destillirte es konstant bei 90 bis 92°. Die Ausbeute betrug 11 *g*. Das Oxyd ist eine vollkommen farblose, nach Kampfer riechende Flüssigkeit von ziemlich großer Flüchtigkeit.

- I. 0·1474 *g* Substanz lieferten 0·1595 *g* H₂O und 0·3918 *g* CO₂.
 II. 0·1262 *g* Substanz lieferten 0·1407 *g* H₂O und 0·3319 *g* CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{12}O$
	I	II	
C	72·48	71·71	71·92
H	12·02	12·38	12·11

Molekulargewichtsbestimmungen nach Viktor Meyer:

- I. 0·0619 *g* Substanz verdrängten 16·5 *cm*³ feuchte Luft bei 21° C. und 754·6 *mm* Barometerstand.
- II. 0·1095 *g* Substanz verdrängten 26·2 *cm*³ feuchte Luft bei 13° C. und 754·6 *mm* Barometerstand.
- III. 0·0242 *g* Substanz verdrängten 6 *cm*³ feuchte Luft bei 19° C. und 731·5 *mm* Barometerstand.

Molekulargewicht:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_{12}O$
	I	II	III	
<i>M</i>	93	100	99	100·12

Um dieses Oxyd als ein γ -Oxyd zu erkennen, ließen wir Wasser darauf einwirken: 5 *g* wurden mit einem Überschuß von Wasser ungefähr 30 Stunden im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt. Das Oxyd war hiebei unverändert geblieben, es ging vollständig bei 90 bis 92° (unkorr.) über und wurde in quantitativer Ausbeute zurückgewonnen.

Oxydation des 2-Methylpentan-2, 5-diols.

Zu einer Lösung von 10 *g* Glykol in 500 *cm*³ Wasser ließen wir 18 *g* Permanganat (die auf 2 Atome Sauerstoff berechnete Menge) gelöst in 2 *l* Wasser zutropfen. Nach 14tägigem Stehen bei Zimmertemperatur war die Lösung nur mehr schwach rosa gefärbt. Nach kurzem Erhitzen am Wasserbad trat vollständige Entfärbung ein. Nun wurde vom Braunstein filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und vom Filtrat ungefähr $\frac{1}{2}$ *l* abdestilliert. Vom Destillat wurde wieder ein kleiner Teil abdestilliert, in welchem sich reichlich Aceton sowohl durch die Jodoformreaktion als auch mit Nitroprussidnatrium nachweisen ließ.

Der Destillationsrückstand wurde deutlich alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade eingedampft. Der die Kalisalze

enthaltende Abdampfrückstand wurde in wenig Wasser gelöst und, um etwa vorhandenes unverändertes Glykol zu entfernen, mit Äther extrahiert. Hierauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und neuerlich mit Äther ausgezogen. Der nach dem Verjagen des Äthers resultierende Rückstand wurde, um eine Trennung der eventuell entstandenen Malonsäure und des erwarteten Isocaprolaktone herbeizuführen, einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Doch konnten wir — vermutlich wegen der großen Löslichkeit des Laktone im Wasser — im Destillat keine Öltröpfchen bemerken. Wir vereinigten daher das Destillat mit dem Rückstand, machten mit Kalilauge deutlich alkalisch und dampften am Wasserbade ein. Der Abdampfrückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, das hiebei abgeschiedene intensiv zimtartig riechende Öl mit Äther gesammelt, die ätherische Lösung mit Sodalösung gründlich durchgeschüttelt und hierauf durch Abdestillieren vom Äther befreit. Bei der Destillation unter Atmosphärendruck ging das Laktone als farblose, schwere, aber leicht bewegliche und flüchtige Flüssigkeit von charakteristischem Zimtgeruch konstant von 200 bis 202° (unkorr.) über. Die Ausbeute betrug nur 3 g.

I. 0·1968 g Substanz ergaben 0·1644 g H₂O und 0·4557 g CO₂.

II. 0·2030 g Substanz ergaben 0·1668 g H₂O und 0·4732 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₆ H ₁₀ O ₂
	I	II	
C	63·15	63·57	63·11
H	9·27	9·12	8·85

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn:

0·0190 g Substanz im Anilindampf Druckerhöhung von 163 mm Paraffinöl (Konstante = 1060).

Molekulargewicht:

<i>M</i>	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₁₀ O ₂
	123·5	114·10

Kalksalz: 0·5553 g Lakton wurden unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator rasch mit der dem Lakton entsprechenden Menge titrierten Kalkwassers¹ versetzt, wobei das Gemisch in der Kälte rot gefärbt war. Es wurde unter Rückflußkühlung zirka eine Stunde erhitzt; die Flüssigkeit war schließlich nur noch sehr schwach rosa gefärbt, wurde jedoch auf Zusatz eines Tropfens Lakton farblos.

Nach dem völligen Verdunsten über Schwefelsäure und Ätzkali blieb das Salz in Form von weißen Lamellen zurück. Dieses wurde durch zirka 5stündiges Erhitzen auf 110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0·6533 g der trockenen Substanz hinterließen beim Glühen 0·1243 g CaO.

	Gefunden	Berechnet für (C ₆ H ₁₁ O ₃) ₂ Ca
CaO	19·03	18·54

Die von der ätherischen Lösung des rohen Laktons getrennte Sodalösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Derselbe hinterließ beim Abdunsten eine braungelbe Flüssigkeit, welche nach längerem Stehen zu Kriställchen erstarrte. Die geringe Menge machte eine weitere Untersuchung unmöglich. Wahrscheinlich aber war dies die bei der Oxydation entstandene Malonsäure.

B. Der Acetobutylalkohol.

Der Acetobutylalkohol wurde nach dem Verfahren von Lipp² bereitet, das in der folgenden Weise abgeändert wurde:

Die Verseifung des Brompropylacetessigesters wurde durch Erhitzen über freier Flamme vorgenommen. Es wurde ferner der bei der Verseifung neben dem Acetobutylalkohol entstandene Äthylalkohol durch Destillation im Vakuum entfernt,

¹ Die Kalkwasserlösung war zirka $\frac{1}{20}$ normal; für 10 cm³ $\frac{n}{5}$ HCl brauchte ich 51 cm³ der Kalkwasserlösung; diesen 51 cm³ entsprechen 0·07501 g Ca(OH)₂. Die dem Lakton entsprechende Menge dieser Kalkwasserlösung betrug 122·7 cm³.

² Berl. Ber., 18, 3275 und Annalen, 289, 192.

während Lipp zu diesem Zwecke anhaltend auf 130° erhitzen mußte, bei welcher Temperatur der Acetobutylalkohol schon reichlich Wasser abspaltet und hiebei das entsprechende Oxyd liefert. Nachdem der Äthylalkohol im Vakuum abdestilliert war, wurde die Flüssigkeit, aus der sich unterdessen viel Bromnatrium abgeschieden hatte, mit Äther versetzt und filtriert. Nach dem Verjagen des Äthers destillierte der Acetobutylalkohol unter einem Druck von 15 *mm* konstant bei 112° als farblose Flüssigkeit von angenehmem, an Aceton erinnerndem Geruch.

Darstellung des 2-Methylhexan-2, 6-diols aus Acetobutylalkohol und Magnesiummethyljodid.

Zur Darstellung des Glykols wurden 90 g Acetobutylalkohol verarbeitet. Nachdem das Magnesiummethyljodid in der bekannten Weise dargestellt war, wurde durch einen Tropftrichter langsam der Acetobutylalkohol zufließen gelassen unter gleichzeitigem Kühlen. Die Reaktion verlief nicht so heftig wie beim Acetopropylalkohol. Auch hier schieden sich graue amorphe Flocken aus, die sich aber nur zum Teil in Äther lösten; eine große Menge blieb auch nach dem Kochen ungelöst.

Die Zersetzung wurde in derselben Weise wie früher, nur hier mit Essigsäure¹ ausgeführt. Die Zersetzung mit Essigsäure scheint den Vorteil zu haben, daß die Produkte viel reiner sind als bei Anwendung von Schwefelsäure. Die beiden Schichten wurden auch hier mit Pottasche gesättigt, dann abfiltriert und jede für sich behandelt.

Die ätherische Lösung ließ nach dem Abdestillieren des Äthers nur eine äußerst geringe Menge stark verunreinigter Substanz zurück.

Die wässrige Lösung wurde in Schacherl's Extraktionsapparat ausgeäthert. Nach den ersten Extraktionsprodukten, die noch etwas grünlich gefärbt waren, kamen bald ganz farblose, die, um eventuelle Reinigung zu ersparen, gesondert

¹ Auf 1 Mg 2 Mole Eisessig.

behandelt wurden. Nach dem Trocknen durch Hindurchleiten eines trockenen Luftstromes im Vakuum bei 80° wurde im Vakuum destilliert. Die Substanz destillierte vom ersten bis zum letzten Tropfen ohne irgend welchen Vorlauf bei 135° bei 19 mm Druck über. Das Glykol hatte seinen eigentümlichen Geruch; es war ganz farblos und sehr dickflüssig. In einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther erstarrt es zu einer amorphen Masse, ohne zu kristallisieren. Es ist in Wasser bedeutend löslicher als im Äther. Die Ausbeute war sehr gut, sie betrug zirka 100 g .

- I. $0\cdot2781\text{ g}$ Substanz ergaben $0\cdot3120\text{ g H}_2\text{O}$ und $0\cdot6505\text{ g CO}_2$.
 II. $0\cdot1736\text{ g}$ Substanz ergaben $0\cdot1923\text{ g H}_2\text{O}$ und $0\cdot4071\text{ g CO}_2$.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$
	I	II	
C	63·79	63·94	63·58
H	12·44	12·30	12·20

Überführung des Glykols in einen ungesättigten Alkohol durch Destillation unter Atmosphärendruck.

Bei einem Versuche, das 2-Methylhexan-2, 6-diol unter Atmosphärendruck zu destillieren, trat Zersetzung ein. Das Destillat bestand aus Wasser und einem Öl von unangenehmen Geruch; dasselbe wurde abgehoben und öfters destilliert, wobei schließlich unter Atmosphärendruck konstant bei 173° (unkorr.) als ein dünnflüssiges farbloses Öl überging.

- I. $0\cdot2668\text{ g}$ Substanz ergaben $0\cdot7026\text{ g CO}_2$ und $0\cdot2937\text{ g H}_2\text{O}$.
 II. $0\cdot1517\text{ g}$ Substanz ergaben $0\cdot3938\text{ g CO}_2$ und $0\cdot1722\text{ g H}_2\text{O}$.
 III. $0\cdot1907\text{ g}$ der frisch destillierten Substanz ergaben $0\cdot4987\text{ g CO}_2$ und $0\cdot2112\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$
	I	II	III	
C	71·81	70·79	71·31	73·61
H	12·23	12·61	12·30	12·36

Die Werte für den Kohlenstoffgehalt waren zu klein,¹ sie besserten sich aber, wenn die frisch destillierte Substanz verbrannt wurde. Dieser Umstand läßt vielleicht eine Veränderung des Körpers durch Einwirkung der Luft vermuten.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn (im Anilindampf):

- I. 0·0275 g Substanz, Druckerhöhung 251 mm Paraffinöl.
 II. 0·0201 g Substanz, Druckerhöhung 190 mm Paraffinöl (Konstante = 1060).

Molekulargewicht:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_7H_{14}O$
M.....	116·1	112·1	114·14

Um über das Vorliegen des ungesättigten Alkohols sicherer zu sein, führten wir eine quantitative Bromaddition aus.

Zu diesem Zwecke wogen wir 1·2980 g der Substanz ab, lösten sie in Tetrachlorkohlenstoff auf und ließen unter Eiskühlung Brom aus einer Pipette zufließen, bis die Farbe des Broms blieb. Dies war der Fall, als wir 1·7277 g Brom verbraucht hatten. Die berechnete Menge Brom beträgt 1·819 g.

Die Lösung des Bromproduktes wurde auch über Paraffinschnitzeln unter einer Glasglocke im Vakuum konzentriert. Nach kurzem Stehen nahm die Substanz eine lichtbraune Farbe an, die später in Braun und Blauschwarz überging.

Überführung des 2-Methylhexan-2, 6-diols in das Dimethylpentamethylenoxyd.

Zur Darstellung dieses Körpers gingen wir von 17 g Glykol aus und ließen darauf Schwefelsäure in derselben Weise einwirken, wie dies bei der Darstellung des Dimethyltetramethylenoxyds beschrieben wurde. Das Produkt wurde

¹ Ungesättigte Verbindungen sind meistens schwer ganz rein zu erhalten.

vor der Destillation mit Chlorcalcium getrocknet. Es destilliert konstant bei 121° ; es ist farblos, sehr leicht beweglich, flüchtig und riecht intensiv nach Kampfer. Die Ausbeute war fast theoretisch.

Der Elementaranalyse unterworfen ergaben:

0·1055 g Substanz 0·1200 g H_2O und 0·2843 g CO_2 .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{14}O$
C.....	73·48	73·61
H.....	12·60	12·36

Molekulargewichtsbestimmung nach Viktor Meyer:

84·7 mg Substanz verdrängten $19\cdot4\text{ cm}^3$ feuchte Luft bei $23\cdot5^{\circ}\text{ C.}$ und 748 mm Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{14}O$
M.....	111	114·14

Oxydation des 2-Methylhexan-2, 6-diols.

20 g Glykol wurden in 2 l Wasser gelöst und mit einer Lösung von 32 g Kaliumpermanganat (die auf zwei Atome Sauerstoff berechnete Menge) in 3 l Wasser versetzt. Nach mehrwöchentlichem Stehen bei Zimmertemperatur war die Lösung entfärbt. Vom ausgeschiedenen Braunstein wurde dann filtriert und vom Filtrat ein kleiner Teil abdestilliert. In diesem war reichlich Aceton vorhanden, welches durch die Jodoformreaktion und durch Nitroprussidnatrium nachgewiesen wurde.

Der Destillationsrückstand wurde bis zur Trockene eingedampft.¹ Der Abdampfrückstand wurde in Wasser gelöst,

¹ Hiebei war deutlich Laktongeruch wahrzunehmen und wir vermuten, daß sich bei der Oxydation ein Laktone gebildet hat, welches aber aus der schwach alkalischen Lösung beim Eindampfen sich verflüchtigte.

zur Entfernung unangegriffenen Glykols mit Äther erschöpft, dann angesäuert und wieder mit Äther ausgezogen. Der aus der sauren Lösung gewonnene Auszug hinterließ eine feste Säure (ungefähr 1 g). Dieselbe wurde auf der Tonplatte abgepreßt, wobei sie in weißen körnigen Kriställchen zurückblieb, und im Vakuum über festem Ätzkali getrocknet.

Durch den Schmelzpunkt und das Molekulargewicht erwies sich die Säure als Bernsteinsäure.

0·0635 g der Säure verbrauchten bei der Titration (Phenolphthaleïn) $5·43 \text{ cm}^3$ $\frac{1}{6}$ normale Kalilauge. Daraus ergibt sich, vorausgesetzt, daß die Säure zweibasisch ist, das Molekulargewicht zu 117. Berechnet auf $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$: 118.