

Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf höhere, diprimäre Glykole

von

Adolf Franke und Fritz Lieben.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1914.)

In seiner Arbeit über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Glykole¹ gibt Adolf Lieben eine Übersicht über das Verhalten der Dirole, in welchen die Hydroxylgruppe der Reihe nach die Stellungen 1, 2; 1, 3; 1, 4 und 1, 5 einnehmen.

Bei den 1, 2-Diolen entstehen Aldehyde oder Ketone oder beide nebeneinander. Die 1, 4- und die 1, 5-Diole liefern ringförmige 1, 4-, beziehungsweise 1, 5-Oxyde. Die 1, 3-Diole zeigen ein auffallend unregelmäßiges Verhalten, sie liefern je nach ihrer Konstitution Aldehyde und Ketone oder ringförmige Oxyde,² außerdem aber — und dies scheint für sie charakteristisch — Doppeloxyde, welche aus 2 Molekülen Glykol unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser hervorgehen.

Es war nun von Interesse, die Einwirkung von Schwefelsäure auf höhere Glykole, in welchen die Hydroxyle in Stellung 1, 6; 1, 7 usw. sich befinden, einer Untersuchung zu unterziehen, da man hoffen konnte, durch Sammlung

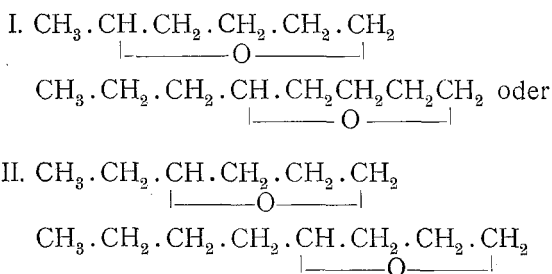
¹ Monatshefte für Chemie, 23, 60.

² In manchen Fällen auch Kohlenwasserstoffe, die ein C-Atom weniger enthalten. Reik, Monatshefte für Chemie, 1897, 602.

weiterer Daten den Vorgang der Wasserabspaltung bei dieser Körperklasse in eine Regel fassen zu können.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Hexandiol-1, 6 und das Oktandiol-1, 8 mit Schwefelsäure behandelt und dabei das Entstehen der Oxyde $C_6H_{12}O$, beziehungsweise $C_8H_{16}O$ beobachtet.

Die Produkte, welche wir bei der Oxydation dieser Oxyde erhalten haben, vorwiegend Essigsäure und Bernsteinsäure, beziehungsweise normale Buttersäure und Bernsteinsäure, machen es unzweifelhaft, daß in denselben nicht die Kohlenstoffatome 1, 6, beziehungsweise 1, 8 durch Sauerstoff verbunden sind, sondern die Kohlenstoffatome 1, 4 oder 1, 5, so daß den Oxyden die Konstitutionsformeln

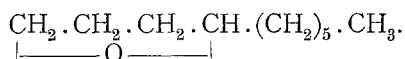


zukommen. Eine sichere Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten konnten wir bisher nicht treffen.

Von den höheren Glykolen war das Dekandiol-1, 10 (aus Sebazinsäure) bezüglich seines Verhaltens zur Schwefelsäure von Jegorow untersucht worden.¹ Er erhitzte das Glykol mit der 20fachen Gewichtsmenge 48prozentiger Schwefelsäure am Rückflußkühler und destillierte das gebildete Oxyd bei tunlichster Erhaltung der Konzentration mit Wasserdampf ab. Dieser Vorgang wurde wiederholt, so lange sich Öl im Kühler zeigte. Das Oxyd vom Siedepunkt 198 bis 200° wurde nach Reinigung mit einprozentiger Kaliumpermanganatlösung und Kochen mit Natrium der Oxydation unterworfen (nach einem vom Verfasser ausgearbeiteten Verfahren mit salpetriger Säure).

¹ Journ. der russ. chem. Ges., 22, 389.

Als Oxydationsprodukte wurden Bernsteinsäure und Kapronsäure nachgewiesen. Jagorow schreibt daher dem Dekamethylenoxyd die Konstitution eines 1, 4-Oxidodekans zu:



Untersuchung des Hexandiols-1, 6.

Als Ausgangsmaterial für das Hexandiol verwendeten wir Adipinsäure, die aus Cyklohexanol (von Poulence frères, Paris) nach dem Verfahren von Mannich und Hancu¹ hergestellt wurde.

Der Dimethylester (Siedepunkt 228°) wurde nach Bouveault und Planc reduziert. Aus 40 g Ester erhielten wir durchschnittlich 9 g Glykol, welches bei 150° (12 mm) destillierte und beim Abkühlen krystallinisch erstarrte (Schmelzpunkt 42°).

Nach dem Verfahren Jegorow's, welches wir zunächst anwendeten, kamen wir nicht zum Ziele. Beim Durchleiten von Wasserdampf auf die vorher am Rückflußkühler erhitzte Mischung des Glykols mit Schwefelsäure, der im Laufe einer langen Reihe von Versuchen sehr verschiedene Konzentration gegeben wurde, ging allerdings mit dem Wasser in geringer Menge ein Öl über, das nach dem Absättigen der wässerigen Schicht mit Pottasche abgehoben und mit frisch geglühter Pottasche getrocknet wurde. Bei der Destillation des Öls zeigte sich kein konstanter Siedepunkt. Es ging von ungefähr 100 bis 260° als gelblich gefärbte, dickliche Flüssigkeit über, von deren näherer Untersuchung in Anbetracht der geringen Ausbeute wir absehen mußten. Auch Versuche mit 60prozentiger Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr, das sowohl auf 100° als auch auf 125° erhitzt wurde, lieferten geringe Mengen eines dunkelgefärbten Öls von unbestimmtem Siedepunkt.

Erst nach dem folgenden Verfahren gelang es uns, das Oxyd in befriedigender Ausbeute darzustellen. 10 g Hexandiol wurden in einem Kolben mit konzentrierter Schwefelsäure unter Eiskühlung versetzt und die Mischung nachher einige

¹ Berl. Ber., 41, 575.

Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde, um namentlich am Anfang allzu starke Erhitzung zu vermeiden, die Schwefelsäure mit so viel Eis versetzt, daß eine ungefähr 50prozentige Säure resultierte. Durch den Kolben wurde nun unter tunlichster Einhaltung der Konzentration in langsamem Tempo Wasserdampf eingeleitet, wobei ein Öl überging, dessen Menge sich bei allmählicher Steigerung der Konzentration durch Erhitzen des Kolbens (bis ungefähr 60%) vermehrte. Nach 2 bis 3 Stunden war alles Öl übergegangen. Es wurde durch nochmalige Destillation im Destillat angereichert, mit Pottasche ausgesalzen und abgehoben. Bei der Destillation über Natrium ging fast die gesamte Menge von 100 bis 110° über. Bei nochmaliger Destillation konnten wir den Siedepunkt zu 104·5 bis 106° bei 749 *mm* Druck feststellen. Wir erhielten so 4 *g* einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit von, namentlich in Verdünnung, ätherartigem Geruch und dem spezifischen Gewicht 0·8537 bei 21·1°, bezogen auf Wasser von 4°.

- I. 0·1353 *g* Substanz gaben 0·3549 *g* CO₂ und 0·1518 *g* H₂O.
 II. 0·1828 *g* Substanz gaben 0·4810 *g* CO₂ und 0·1945 *g* H₂O.

	Gefunden		Berechnet auf
	I.	II.	<u>C₆H₁₂O</u>
C	71·54%	71·76%	72·00%
H	12·55	11·90	12·01

Bei der Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer lieferten:

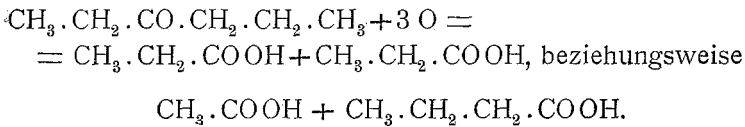
- I. 0·0750 *g* Substanz bei 18·5° C. und 742 *mm* Druck, 19·9 *cm*³ Luft.
 II. 0·0432 *g* Substanz bei 20° C. und 745 *mm* Druck, 10·62 *cm*³ Luft.

	Gefunden		Berechnet auf
	I.	II.	<u>C₆H₁₂O</u>
M	93·4	102·5	100

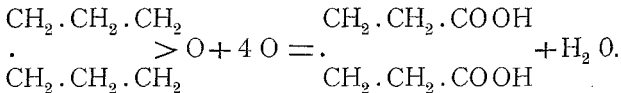
Ein Alkohol konnte der vorliegende Körper nicht sein, da Alkohole mit sechs Kohlenstoffatomen bedeutend höher sieden. Aus demselben Grunde war auch Keton- oder Aldehydnatur recht unwahrscheinlich, da das Keton C₆H₁₂O mit der verzweigtesten Kette, das Pinakolin, bei 106° siedet. Äthylpropylketon siedet bei 122 bis 124°, Äthylisopropylketon bei 114°.

Es lagen mithin höchstens vier Möglichkeiten vor: Der Körper konnte Adelhyd, Keton, ringförmiges Oxyd ohne Seitenkette oder ein ringförmiges Oxyd mit Seitenkette sein. Darüber sollte die Oxydation entscheiden.

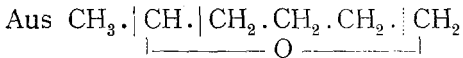
Falls der Körper ein Adelhyd wäre, so stünde eine Säure mit gleicher Kohlenstoffanzahl, wäre der Körper ein Keton, so ständen je zwei einbasische Fettsäuren zu erwarten, z. B.:



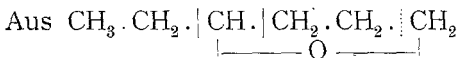
Aus einem ringförmigen Oxyd ohne Seitenkette sollte Adipinsäure entstehen:



Bei einem Oxyd mit Seitenkette würden 6 O verbraucht und man könnte erhalten:



Ameisensäure und Glutarsäure, beziehungsweise Essigsäure und Bernsteinsäure (Malonsäure).



Essigsäure, Bernsteinsäure, Propionsäure und Malonsäure, welche von Permanganat leicht weiter oxydiert wird. Auch hier kann sich Ameisensäure bilden und natürlich auch Oxalsäure.

Es wurden 3·5 g Substanz in eine große Flasche gespült und unter häufigem Schütteln eine einprozentige Lösung von Kaliumpermanganat (22·1 g KMnO_4 in 2 l) partienweise zugesetzt. Anfangs trat Entfärbung nach einigen Stunden ein,

erst nachdem die 5 Sauerstoffatomen entsprechende Menge zugesetzt war, entfärbte sich die Flüssigkeit, wohl auch infolge der zunehmenden Verdünnung, nur mehr sehr langsam. Nun wurde vom Braunstein abgesaugt, eingeengt, wobei vollständige Entfärbung eintrat, nochmals vom Braunstein filtriert und längere Zeit mit Äther extrahiert, um etwa vorhandene Neutralprodukte zu entfernen. Die so erhaltene Lösung, die übrigens an Äther nichts abgegeben hatte, wurde nun nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, wobei reichlich Kohlensäure entwich, der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte.

Behandlung der nicht flüchtigen Säuren.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde im Apparat von Schacherl ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers und Trocknen im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz blieb ein Öl zurück, welches von Krystallen durchsetzt war (1·6462 g). Dasselbe wurde mit $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge neutralisiert (158 cm^3), die so gewonnene Lösung der Kalisalze eingeengt und durch partielles Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausäthern in drei Fraktionen geteilt.

I. Die zuerst in Freiheit gesetzte Säure blieb als Öl zurück, das auch nach langem Stehen im Vakuum nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Es wurde mit Kalilauge neutralisiert. 0·530 g Säure verbrauchten 36 cm^3 $\frac{1}{10}$ normale KOH, woraus sich das Äquivalentgewicht 147 ergibt. Mit Silbernitrat gab die Lösung der Kalisalze einen weißen, gelatinösen Niederschlag. Es liegt demnach vielleicht die Oxyssäure $C_6H_{12}O_8$, beziehungsweise deren Anhydrid (Lakton) vor.¹ Die Abwesenheit von Glutarsäure, die sich in dieser Fraktion anreichern müßte, kann jedenfalls als erwiesen gelten.

II. Aus der zweiten Fraktion konnte durch Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Salpetersäure reine Bernsteinsäure (Schmelzpunkt 185°) gewonnen werden.

¹ Wolff, A., 216, 133; Fittig, Hjelt, A., 208, 67.

III. Die zuletzt in Freiheit gesetzte Säure, eine fast ungefärbte, krystallinische Masse, wurde zur Entfernung von Oxalsäure mit Kalkwasser versetzt, wobei nur wenig Oxalat ausfiel. Das Filtrat wurde eingedampft, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. So erhielten wir eine rein weiße, krystallinische Säure. 0·0767 g derselben im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet, verbrauchten $12\cdot78\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normaler KOH.

Äquivalentgewicht:

Gefunden	Berechnet auf $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$
60	59

Die Säure schmolz bei 178° , nachdem sie schon bei 170° zu sintern begonnen hatte. Nun wurde aus konzentrierter Salpetersäure umkrystallisiert, wobei wir schöne, derbe Kryställchen erhielten, die nach dem Trocknen über Natronkalk den Schmelzpunkt der Bernsteinsäure 185° zeigten.

Untersuchung der flüchtigen Säuren.

In dem Destillat, welches bei der Destillation mit Wasserdampf erhalten wurde (ungefähr 2 l), führten wir die Säuren durch Einkochen mit Silberoxyd in die Silbersalze über. Dabei schied sich, offenbar infolge der Anwesenheit von Ameisensäure ein Silberspiegel ab. Das Filtrat wurde im Vakuum zur Trockne gebracht.

0·1317 g des so gewonnenen, zur Gewichtskonstanz getrockneten Silbersalzes hinterließen beim Erhitzen 0·0818 g Ag entsprechend $62\cdot11\%$ Ag.

Der Rest des Silbersalzes (ungefähr 1 g) wurde unter Silberoxydzusatz in kochendem Wasser gelöst. Aus dem Filtrat schied sich beim Abkühlen ein krystallinisches Silbersalz aus.

0·1341 g desselben gaben 0·0820 g Ag ($61\cdot15\%$).

Durch Einengen der Mutterlauge im Vakuum über Schwefelsäure schied sich wieder Ag-Salz aus.

0·2538 g desselben gaben 0·1597 g Ag ($62\cdot92\%$).

Die letzte Mutterlauge wurde im Vakuum zur Trockne gebracht und so das am leichtesten lösliche Silbersalz gewonnen.

0·1152 g desselben gaben 0·0749 g Ag (65·020₁₀).

Essigsäures Silber verlangt 64·60₁₀ Ag

Propionsäures Silber 59·6

Von flüchtigen Säuren liegt also neben Ameisensäure Essigsäure vor und wahrscheinlich Propionsäure, von nichtflüchtigen konnten wir Bernsteinsäure mit Sicherheit und in reichlicher Menge nachweisen. Glutarsäure ist unter den Oxydationsprodukten nicht aufzufinden, obwohl sie uns nach dem geschilderten Verfahren nicht leicht hat entgehen können. Die Ergebnisse der Oxydation würden daher, wie schon erwähnt, für die Konstitution eines 1, 4-Oxydohexans sprechen.

Nun ist aber dieses von uns aus 1, 6-Hexandiol dargestellte Oxyd allem Anschein nach identisch mit dem von Lipp aus dem 1, 5-Hexandiol, von Hochstetter und Fröbe aus 1, 5-Dibromhexan erhaltenen Oxyd,¹ welchem nach Lipp's Auffassung die Struktur eines 1, 5-Oxydes zukommt.

Oxyd aus 1, 6-Hexandiol	Oxyd aus 1, 5-Hexandiol
Sdpkt. 104·5 bis 106° (749 <i>mm</i>)	103 bis 104° (720 <i>mm</i>)
Sp. G. D_4^{21} = 0·8537	Sp. G. bei 0° = 0·8739

Es wäre demnach auch möglich, daß das Oxyd aus 1, 5-Hexandiol ein 1, 4-Oxydohexan ist, d. h. daß auch schon bei 1, 5-Diolen »Ringverengung« eintritt.

Ein gewichtiger Umstand spricht aber dafür, daß dies nicht der Fall ist. Das 1, 5-Hexandiol spaltet sehr leicht Wasser ab. Es genügt zur Oxydbildung kurzes Erhitzen mit 66₁₀ Schwefelsäure im Wasserbade, aber auch einstündiges Erhitzen mit einprozentiger Schwefelsäure auf 160°. Das 1, 6-Hexandiol spaltet, wie aus unseren Versuchen hervorgeht, viel schwerer Wasser ab.

Mit Versuchen, welche über diese Frage vollständige Klarheit bringen sollen, sind wir beschäftigt.

¹ Lipp, B., 18, 3283; Monatshefte für Chemie, 23, 1089.

Untersuchung des Oktandiols-1, 8.

Reine, käufliche Korksäure (Schmelzpunkt 140°) wurde mit Methylalkohol verestert. Das durch Reduktion des Korksäuremethylesters (Siedepunkt 263°) gebildete Glykol destilliert unter einem Druck von 12 *mm* bei 164° und erstarrt zu einer krystallinischen Masse (Schmelzpunkt 60°). Aus 50 *g* Ester erhielten wir durchschnittlich 14 *g* Glykol.

Das zunächst angewandte Verfahren Jegorow's lieferte ein Öl von ziemlich konstantem Siedepunkte (155 bis 160°), aber stets in schlechter Ausbeute. Erst das vorher beschriebene Verfahren führte zum Ziel. Bei genauer Einhaltung der erwähnten Versuchsbedingungen lieferten 10 *g* Oktandiol 5 *g* reines Öl vom Siedepunkt 155 bis 157° (752 *mm*) über Natrium destilliert.

I. 0·1205 *g* Substanz gaben 0·3309 *g* CO_2 und 0·1379 *g* H_2O .

II. 0·1349 *g* Substanz gaben 0·3690 *g* CO_2 und 0·1516 *g* H_2O .

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$
C	74·89%	74·60%	74·94%
H	12·80	12·58	12·58

Bei der Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer verdrängten 0·0872 *g* Substanz im Anilindampf vergast 18·4 *cm*³ Luft bei 20° und 756 *mm* Druck (Heizflüssigkeit: Anilin).

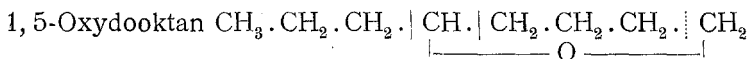
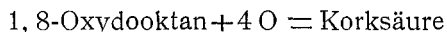
	Gefunden	Berechnet für
		$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$
M	118	128

Der Körper $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit dar vom spezifischen Gewicht 0·8516 bei $22\cdot7^\circ$, bezogen auf Wasser von 4° .

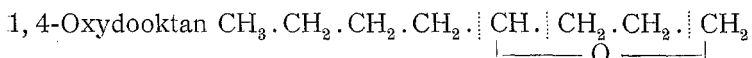
Betreffs der Konstitution gelten dieselben Erwägungen wie beim Oxydohexan.

Da der Körper weder beim Erhitzen mit Natrium noch beim Behandeln mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda-lösung verändert wurde, konnte er kein Alkohol, kein Aldehyd und kein Keton sein, sondern nur ein Oxyd.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat war wieder folgendes zu erwarten:



+ 6 O = Buttersäure und Bernsteinsäure, beziehungsweise Propionsäure und Glutarsäure



+ 6 O = Valeriansäure und Malonsäure, beziehungsweise Buttersäure und Bernsteinsäure.

In den beiden letzten Fällen konnte sich auch Ameisensäure und Oxalsäure bilden.

Oxydation des Körpers $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$.

Kaliumpermanganat in einprozentiger Lösung wurde allmählich unter Schütteln zu 5 g der Substanz, die in 200 cm^3 Wasser suspendiert waren, zugefügt. Die Entfärbung, die anfangs nach kurzer Zeit eintrat (nach ungefähr einer Stunde), war, nachdem wir die 6 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge zugesetzt hatten, auch nach eintägigem Stehen nicht vollständig. Der ganze Flascheninhalt wurde nun der Wasserdampfdestillation unterworfen, um zu sehen, ob etwa Öl unangegriffen geblieben war; es ging aber nichts über. Nun wurde, ganz wie oben, vom Braunstein abgesaugt. Das eingeeugte Filtrat wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wobei reichlich Kohlensäure entwich und durch Wasserdampfdestillation die flüchtigen von den nicht flüchtigen Säuren getrennt.

Untersuchung der flüchtigen Säuren.

Das bei der Wasserdampfdestillation erhaltene Destillat wurde mit Kalilauge neutralisiert, wozu 17 cm^3 einer $\frac{2}{1}$ normalen Kalilauge nötig waren. Aus der Lösung der Kalisalze wurden durch Ansäuern mit je 5·5 cm^3 $\frac{2}{1}$ normale H_2SO_4 und Abdestillieren drei Fraktionen gewonnen.

Fraktion I wurde mit Kalziumkarbonat abgesättigt, eingengt und vom überschüssigen Karbonat filtriert. Das Filtrat wurde bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und das so gewonnene Kalksalz (das am schwersten lösliche) von der Mutterlauge abgesaugt. Nach dem Trocknen zur Gewichtskonstanz im Vakuum über Schwefelsäure, wozu mehrere Tage nötig waren, ergaben $0\cdot2398\text{ g}$ Ca-Salz beim Abrauchen mit Schwefelsäure $0\cdot1431\text{ g CaSO}_4$.

	Gefunden	Berechnet auf	
		$(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca}$	$(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca}$
Ca.....	$17\cdot57\%$	$18\cdot72\%$	$16\cdot55\%$

Aus dem übrigen Kalksalz wurde durch Fällen mit konzentrierter Silbernitratlösung das Silbersalz gefällt. Dasselbe wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und unter Zusatz von etwas Silberoxyd in kochendem Wasser gelöst. Aus dem heißen Filtrat schied sich beim Abkühlen in kleinen, kugeligen Aggregaten, die unter dem Mikroskop krystallinische Struktur erkennen ließen, ein Silbersalz ab, welches abgesaugt und zur Konstanz getrocknet wurde.

a) $0\cdot2137\text{ g}$ hinterließen $0\cdot1133\text{ g Ag}$, entsprechend $53\cdot02\%$ Ag.

Aus dem Filtrat schied sich beim Einengen wieder ein krystallinisches Silbersalz aus.

b) $0\cdot1299\text{ g}$ gaben $0\cdot0703\text{ g}$, entsprechend $54\cdot12\%$ Ag.

Durch weiteres Einengen bis fast zur Trockene wurde noch eine Fraktion gewonnen.

c) $0\cdot1839\text{ g}$ gaben $0\cdot1018\text{ g}$, entsprechend $55\cdot34\%$ Ag.

Fraktion II wurde in gleicher Weise behandelt. Die aus dem Kalksalz gewonnenen Silbersalze, in drei Fraktionen geteilt, ergaben:

d) $0\cdot6047\text{ g Ag-Salz}$ $0\cdot3254\text{ g}$, entsprechend $53\cdot81\%$ Ag.

e) $0\cdot2623\text{ g Ag-Salz}$ $0\cdot1497\text{ g}$, entsprechend $57\cdot07$ >

f) $0\cdot2494\text{ g Ag-Salz}$ $0\cdot1490\text{ g}$, entsprechend $59\cdot74$ >

Da propionsaures Silber 59·6% Ag enthält, so scheint die Fraktion II neben den höheren Säuren auch Propionsäure zu enthalten.

Fraktion III wurde auch zuerst mit Kalziumkarbonat gesättigt. Beim Fällen mit Silbernitrat trat Dunkelfärbung ein. Aus der heißen Lösung schied sich nur sehr wenig eines dunkelgefärbten Niederschlages aus. Die Fraktion III enthielt demnach wohl nur Ameisensäure.

Valeriansaures Silber enthält.....	51·62%	Ag
Buttersaures Silber enthält.....	55·34	»
Propionsaures Silber enthält.....	59·6	»

Die Werte *c*), beziehungsweise *f*) stimmen in vollständig befriedigender Weise mit den für buttersaures, beziehungsweise propionsaures Silber überein. Der Ca-Gehalt des schwer löslichen Anteils der Fraktion I sowie der Silberwert *a*) können so gedeutet werden, daß auch Valeriansäure bei der Oxydation entstanden ist.

Untersuchung der nicht flüchtigen Säuren.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde ausgeäthert und das so gewonnene Säuregemenge, ein von Krystallen durchsetztes Öl (3·929 g) mit Kalilauge neutralisiert, wozu 246 cm^3 $\frac{1}{10}$ normale Lauge verbraucht wurden. Aus der Lösung der Kalisalze wurden, wie oben, durch partielles Ansäuern und Ausäthern drei Fraktionen gewonnen.

Fraktion (I). Ein Öl, welches nach längerem Stehen im Vakuum eine kleine Menge Krystalle ausschied, die nach Umkrystallisieren aus konzentrierter Salpetersäure den Schmelzpunkt der Bernsteinsäure (185°) zeigten.

Fraktion (II). Eine weiße, krystallinische Masse. Die wässerige Lösung gab mit Kalkwasser keine Fällung, daher frei von Oxalsäure. Nach dem Umkrystallisieren aus konzentrierter HNO_3 wurde der Schmelzpunkt der Bernsteinsäure (185°) gefunden.

Fraktion (III), weiß, krystallinisch. Die wässerige Lösung wurde mit Kalkwasser in der Siedehitze versetzt, vom reichlich

ausgeschiedenen Oxalat filtriert und eingedampft. Nach Ansäuern mit Salzsäure wurde eine rein weiße, krystallinische Säure gewonnen, die nach dem Umkrystallisieren aus Salpetersäure den Schmelzpunkt der Bernsteinsäure zeigte (185°).

Die bei der Oxydation von Oxydooktan erhaltenen nicht flüchtigen Säuren bestehen demnach zum größten Teil aus Bernsteinsäure. Glutarsäure konnte nicht aufgefunden werden.

Dieser letztere Umstand würde gegen die Annahme der 1, 5-Struktur sprechen, die Auffindung von Propionsäure aber entschieden dafür. Auch hier werden Versuche, mit welchen wir schon beschäftigt sind, Klarheit bringen.

Die voranstehenden Versuche bilden zusammen mit den Versuchen Jegorow's beim 1, 10-Dekandiol die Ergänzung der von Lieben zusammengefaßten Daten über die Wasserabspaltung bei Glykolen und setzen uns in die Lage, das Verhalten der Glykole bei der Einwirkung von Schwefelsäure in eine Regel von allgemeiner Gültigkeit zusammenzufassen: 1, 2-Glykole geben Aldehyde und Ketone, 1, 3-Glykole Aldehyde, Ketone und Oxyde, 1, 4; 1, 5; 1, 6; . . . 1, 10-Glykole ausschließlich Oxyde, und zwar 1, 4- oder 1, 5-Oxyde, wobei es gleichgültig ist, welche Stellung die Hydroxyle in den Glykolen einnehmen.

Noch nicht geklärt ist die Frage, ob die »Ringverengerung«, wie wir gezeigt haben, bei den 1, 6-Diolen oder schon bei den 1, 5-Diolen beginnt.