

# Über die Oxydation von 1,4- und 1,5-Oxyden

Von

Adolf Franke und Fritz Lieben

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1922)

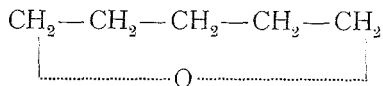
In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> konnten wir zeigen, daß 1,6-, 1,8- oder 1,10-Diole bei der Einwirkung von Schwefelsäure 1,4- oder 1,5-Oxyde liefern, wobei es sich als gleichgültig erwies, welche Stellung die Hydroxyle in den Glykolen einnehmen. Es ergab sich dies aus den Oxydationsprodukten der erhaltenen Oxyde: vorwiegend Bernsteinsäure und Essigsäure, beziehungsweise Bernsteinsäure und *n*-Buttersäure, Bernsteinsäure und *n*-Capronsäure.<sup>2</sup>

Die Frage blieb unentschieden, ob die erhaltenen Oxyde 1,4- oder 1,5-Oxyde sind, ob die »Ringverengerung« schon bei den 1,5-Diolen eintritt oder erst bei den 1,6-Diolen.

Deshalb veranlaßte der eine von uns Fräulein Susi Glaubach, einige Oxyde, deren Konstitution durch Synthese einwandfrei festgestellt war, der Oxydation zu unterwerfen, um zu sehen, ob man aus den Oxydationsprodukten auf die Konstitution des Oxydes (1,4- oder 1,5-) einen Rückschluß ziehen kann.

Es wurden oxydiert: 1,5-Oxidopentan, 1,4-Oxidopentan, 1,5-Oxidohexan und 1,5-Oxido-5-Methylhexan. Alle diese Oxydationen wurden mit einprozentiger Kaliumpermanganatlösung bei Zimmertemperatur vorgenommen.

Das 1,5-Oxidopentan



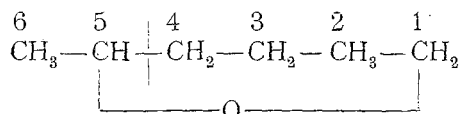
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 35, 929.

<sup>2</sup> Jegorow, Journ. der russ. chem. Ges., 22, 389.

liefert bei der Oxydation glatt Glutarsäure, woraus sich ergibt, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf 1,5-Pentandiol keine Ringverengerung eintritt, wie sie von Franke und Lieben<sup>1</sup> beim 1,6-Hexandiol gezeigt wurde und dieser Umstand beweist, daß 1,5-Oxyde existenzfähig sind.

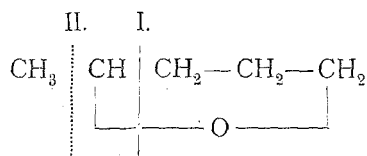
Sobald jedoch in einem 1,5-Oxyd noch eine Methylgruppe vorhanden ist, also die beiden durch Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffe nicht primär gebunden sind, sondern der eine Kohlenstoff primär, der andere sekundär, so erhält man bei der Oxydation nicht mehr Glutarsäure, sondern hauptsächlich Bernsteinsäure.

So gibt das 1,5-Oxidohexan



hauptsächlich: Bernsteinsäure und Essigsäure, die jedoch, nach dem Silbersalz zu schließen, nicht ganz rein ist. Glutarsäure konnte nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden.

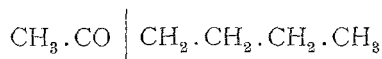
Das zeigt, daß die Oxydation zwischen den Kohlenstoffen 4 und 5 angreift, daß also, wenn man so sagen darf, der Ring hauptsächlich innen auseinandergeht. Dies stimmt auch überein mit dem Oxydationsbilde, das wir beim 1,4-Oxidopentan, dem Isomeren des 1,5-Oxidopentan erhalten.



I. hauptsächlich Essigsäure + Oxalsäure (statt der zu erwartenden Malonsäure).

II. wenig Ameisensäure + Bernsteinsäure.

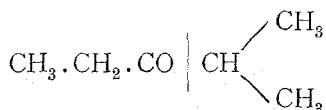
Wir möchten hier auf die Arbeiten von Popoff und Wagner<sup>2</sup> hinweisen, die sich eingehend mit der Oxydation der Ketone beschäftigt haben. Sie stellten sich die Oxydation so vor, daß sie primär eine Hydrolyse annahmen, mit darauffolgender Spaltung, wobei der Grad der Hydrogenisation, der beiden in Betracht kommenden Kohlenstoffe bestimmend ist, und zwar so, daß der wasserstoffärmere Kohlenstoff leichter hydrolysiert wird als der wasserstoffreichere. So liefert



bei der Oxydation hauptsächlich Essigsäure + Buttersäure,

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 35, 929.

<sup>2</sup> Journ. prakt., 44, 304.



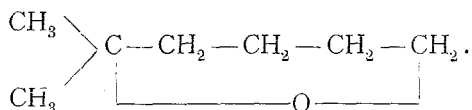
hauptsächlich Propionsäure+Aceton.

Es scheint die Oxydation bei den Oxyden ähnlich wie bei den Ketonen zu verlaufen.

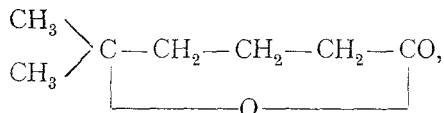
Es sei noch bemerkt, daß das 1,5-Oxidohexan, das wir aus 1,5-Hexandiol erhalten haben, identisch ist mit dem Oxyd, das von Franke und Lieben<sup>1</sup> aus dem 1,6-Hexandiol gewonnen wurde, was nicht nur daraus hervorgeht, daß sie denselben Siedepunkt und dasselbe spezifische Gewicht haben, sondern, daß sie bei der Oxydation dieselben Oxydationsprodukte liefern, und zwar das Oxyd aus 1,6-Hexandiol, sowie das Oxyd aus 1,5-Hexandiol, hauptsächlich Bernsteinsäure und Essigsäure.

Ist in einem Oxyd ein tertiär gebundener Kohlenstoff vorhanden, so geht die Oxydation nur bis zum Laktone, welches gegen weitere Oxydation sehr widerstandsfähig ist.

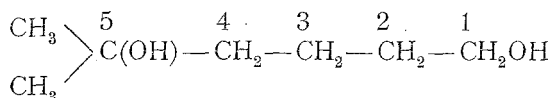
So gibt das 1,5-Oxido-5-Methylhexan



bei der Oxydation hauptsächlich das Laktone



und nur sehr wenig Aceton und Bernsteinsäure. Das Entstehen des Laktone aber zeigt gleichzeitig, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das 5-Methylhexan-1,5-Diol



dessen Konstitution durch die Synthese<sup>2</sup> gegeben ist, keine Ringverengerung eingetreten ist. Außerdem wurde die Bildung des Laktone schon von Kovacevic<sup>3</sup> bei der Oxydation dieses Diols beobachtet. Er dampfte nämlich die Oxydationsprodukte des Glykols, nach Abdestillieren des Acetone, bis zur Trockene ein, wobei er einen charakteristischen Geruch wahrnahm, den er dem Laktone zuschrieb.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 35, 931.

<sup>2</sup> Acetobutylalkohol + Methylmagnesiumjodid.

<sup>3</sup> Kovacevic, Monatshefte für Chemie, 28, 1014.

Nun hat sich tatsächlich gezeigt, daß, wenn eine konzentrierte Salzlösung des Laktons erhitzt wird, aus dieser das Lakton frei wird, welches mit den Wasserdämpfen flüchtig ist. Infolgedessen wurde es auch von Kovacevic bei der Untersuchung der Oxydationsprodukte des Glykols nicht aufgefunden.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß wir in der Oxydation der Oxyde nicht nur ein Mittel besitzen, um zu unterscheiden, ob zwei Oxyde isomer (z. B.  $C_5H_{10}O$ ) oder identisch sind ( $C_6H_{12}O$ ), sondern sie gibt uns auch die Möglichkeit, in vielen Fällen die Konstitution der Oxyde wie beim 1,5-Oxidopentan, 1,4-Oxidopentan, zu erkennen und aus dieser wieder können wir schließen, ob bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Glykole eine Ringverengerung stattgefunden hat oder nicht.

## Experimenteller Teil.

Von Susi Glaubach.

### Darstellung und Oxydation des 1,5-Pentandiol.

Als Ausgangsmaterial für das Pentandiol verwendete ich Pentamethylenbromid, das nach dem Verfahren von J. v. Braun<sup>1</sup> aus N-Benzoylpiperidin — letzteres aus Piperidin<sup>2</sup> und Benzoylchlorid — und Phosphorpentabromid hergestellt wurde.

#### I. Versuch.

24 g Pentamethylenbromid wurden in 250 g Wasser suspendiert und mit 10 g Kaliumcarbonat am Rückflußkühler gekocht. Nach sechsständigem Erhitzen hatten sich, wie eine Bromsilberbestimmung ergab, 19·35 g Silberbromid gebildet, statt 39·2 g. Da die Flüssigkeit nach viertägigem Erhitzen sauer reagierte, wurden noch 5 g Kaliumcarbonat hinzugegeben und weiter erhitzt. Hierauf wurde das gebildete Oxyd, dessen charakteristischen Geruch man schon nach etwa halbstündigem Erhitzen wahrnehmen konnte, abdestilliert, der Rückstand mit Pottasche gesättigt und im Schacherlapparat erschöpfend ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers ging bei gewöhnlichem Druck destilliert eine schwach gelbliche, eigenartig riechende, dickliche Flüssigkeit zwischen 236 bis 239° über. Ausbeute  $3\frac{1}{2}$  g.

Im Vakuum (11 mm) destilliert:

Sp. 129 bis 130°

Reines Glykol. . . . . 2·2645 g

0·2088 g Substanz gaben 0·4407 g  $CO_2$  und 0·2184 g  $H_2O$ .

Gef. 57·56 % C, 11·67 % H; ber. für  $C_5H_{12}O_2$  57·63 % C, 11·62 % H.

<sup>1</sup> B., 38, 2338; 1. 1905, 2. 493.

<sup>2</sup> Ladenburg, A., 247, 50.

## II. Versuch.

Ich versuchte nun das Pentamethylenbromid mit einem Überschuß von Kaliumcarbonat zu verseifen. 45 g Pentamethylenbromid in 700  $cm^3$  Wasser suspendiert, wurden mit 56 g Kaliumcarbonat (der doppelten Menge als theoretisch erforderlich wäre) 7 Tage, bis eben das ganze Pentamethylenbromid verseift war, am Rückflußkühler erhitzt; das Oxyd wurde wie beim ersten Versuch abdestilliert, der Rückstand nach Übersättigen mit Pottasche im Schacherlapparat ausgeäthert und mit geschmolzener Pottasche getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers ging das Glykol im Vakuum (14 mm) destilliert, zwischen 133 bis 134° über.

Ausbeute 3 g.

Nach der Ausbeute zu schließen, scheint demnach ein Überschuß von Kaliumcarbonat die Bildung des Oxyds zu begünstigen.

## III. Versuch.

Glatt geht die Darstellung des Glykols über das Diacetylprodukt.

20 g Pentamethylenbromid und 40 g Silberacetat wurden mit Eisessig zu einem dicken Brei angerührt und 9 Stunden am Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde das Silbersalz abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Eine Analyse ergab 30·56 g Silberbromid statt 32·67 g.

Der überschüssige Eisessig im Filtrate des Silbersalzes wurde abdestilliert und der Ester im Vakuum (28 mm) destilliert.

Sp. 136 bis 138°.

Bei gewöhnlichem Druck destillierte er unter Zersetzung bei 241°.

Reiner Ester . . . . 9·862 g.

9·862 g Ester, 75  $cm^3$  2-norm. Kalilauge (F. 1·054) und Alkohol wurden etwa 10 Stunden gelinde am Wasserbade erhitzt und die überschüssige KOH mit 27·1  $cm^3$  doppelt normaler Salzsäure zurücktitriert. Es verbrauchten demnach 9·862 g Ester zu ihrer Verseifung 52·3  $cm^3$  KOH statt 52·42  $cm^3$ . Nun wurde die ganze Flüssigkeit mit Pottasche übersättigt, die Alkoholschicht abgehoben, diese nochmals mit Pottasche geschüttelt und mit geschmolzener Pottasche getrocknet. Nach Abdestillieren des Alkohols ging, im Vakuum destilliert, das Glykol zwischen 145 bis 147° bei 17 mm Druck über. Ausbeute 5 g. (Theoretische Ausbeute 5·45 g).

Unter gewöhnlichem Druck destilliert, ging es konstant bei 239° über.

Bevor ich Schwefelsäure auf das Glykol einwirken ließ, oxydierte ich dieses, um festzustellen, ob bei der Verseifung des Pentamethylenbromids das 1,5- oder 1,4-Diol entstanden war.

Das 1,5-Diol muß dann bei der Oxydation Glutarsäure geben.

2·2645 g Glykol wurden in eine Zweiliterflasche gespült und 917  $cm^3$  einprozentiger Kaliumpermanganatlösung (die auf 4 Sauerstoffatome berechnete Menge) unter häufigem Schütteln hinzugesetzt. Nach zweiwöchigem Stehen wurde die ganze Flüssigkeitsmenge in eine große Schale umgeleert und am Wasserbade eingeeengt. Nachdem die Hauptmenge des Braunsteins abgesaugt war, wurde wieder eingeeengt, nochmals vom Braunstein filtriert und längere Zeit mit Äther extrahiert, um etwa vorhandene Neutralprodukte zu entfernen. Die so erhaltene Lösung, die an Äther nichts abgegeben hatte, wurde angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein Öl zurück, das von Krystallen durchsetzt war. Diese wurden vorsichtig abgesaugt und getrocknet (0·9294 g, I). Schmelzpunkt 90 bis 93°.

Eine kleine Menge aus  $HNO_3$  umkrystallisiert, zeigte einen noch niedrigeren Schmelzpunkt.

0·7783 g Säure mit  $\frac{1}{5}$ -norm. Kalilauge (F. 1·052) neutralisiert verbrauchten 52·43  $cm^3$ , woraus sich das Äquivalentgewicht 70·69 ergibt; für Glutarsäure berechnet 66·03.

Das Öl, das von den Krystallen abgesaugt worden war, wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen; das Destillat mit 5  $cm^3$   $\frac{1}{5}$ -norm. KOH (F. 1·052) neutralisiert, eingedampft und mit konzentrierter Silbernitratlösung das Silbersalz gefällt; beim Kochen trat Schwärzung ein. Trotz starken Einengens, schied sich aus dem Filtrate beim Erkalten nichts aus.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers und Trocknen im Vakuum blieb eine Säure (1·0106 g) zurück vom Schmelzpunkte 90 bis 95°.

Diese und die ersten Krystalle (I), die gewonnen wurden, scheinen Glutarsäure zu sein, die durch geringe Mengen von bei der Oxydation entstandenen Oxysäuren verunreinigt sind.

Nun wurden die beiden Säuren vereinigt, ganz kurze Zeit mit freier Flamme erhitzt, in Äther aufgenommen und filtriert.

Nach dem Trocknen im Vakuum schmolz die Säure jetzt scharf bei 97·5°.

Bei der Oxydation des Glykols war also nur Glutarsäure und Spuren von Ameisensäure entstanden.

Nachdem ich mich auf diese Weise überzeugt hatte, daß das Diol wirklich die 1,5-Stellung hat, ging ich daran, das Oxyd darzustellen.

### Darstellung und Oxydation des 1,5-Oxidopentan.

3 g Glykol wurden nach Hochstetter<sup>1</sup> mit der dreifachen Menge 60% Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre 2 Stunden

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 23, 1073.

auf  $110^\circ$  erhitzt. Das Oxyd wurde hierauf aus einem Glycerinbade bei  $124^\circ$  abdestilliert, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und destilliert. Sp. 80 bis  $82^\circ$ .

Reines Oxyd. . . . . 1.7852 g.

0.6588 g Oxyd wurden mit der berechneten Menge ( $46 \text{ cm}^3$ ) einprozentiger Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Nach mehrwöchigem Stehen bei Zimmertemperatur war noch eine schwache Färbung vorhanden; jedoch genügten ein paar Tropfen verdünnten  $\text{H}_2\text{O}_2$  um die Lösung zu entfärben. Nun wurde wie früher vom Braunstein abgesaugt, eingeengt, angesäuert, ausgeäthert und nach Abdunsten des Äthers der Rückstand einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Zur Neutralisation des Destillats genügten  $4.3 \text{ cm}^3$   $\frac{1}{5}$ -norm. KOH. Die Untersuchung des Silbersalzes zeigte, daß wieder nur Ameisensäure entstanden war.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde am Wasserbade stark eingeengt und ganz kurze Zeit über freier Flamme erhitzt. Aus Äther umkrystallisiert, zeigte die Säure den Schmelzpunkt  $97.5^\circ$

0.3534 g Substanz verbrauchten  $26.6 \text{ cm}^3$   $\frac{1}{5}$ -norm. KOH (1.052) zur Neutralisation.

Äquivalentgewicht gefunden  $66.45$ .

Für Glutarsäure berechnet  $66.03$ .

An dieser Stelle möchte ich noch bemerken, daß eine Angabe in der Literatur<sup>1</sup>, Glutarsäure verbrauche bei der Neutralisation mit KOH viel weniger als berechnet ist, nicht richtig ist. Dieser letzte Versuch und Versuche, die Herr Prof. Dr. A. Franke mit synthetisch dargestellter Glutarsäure ausführte, zeigten, daß Glutarsäure bei der Titration die richtigen Werte gibt.

### Darstellung und Oxydation des 1,4-Oxidopentan.

Acetopropylalkohol, der nach Lipp<sup>2</sup> dargestellt worden war, wurde nach Ehrental<sup>3</sup> reduziert und das so gewonnene 1,4-Pentandiol, dessen Konstitution durch die Synthese gegeben ist, mit 60 prozentiger Schwefelsäure 2 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf  $100^\circ$  erhitzt. Das Oxyd wurde aus einem Glycerinbade abdestilliert, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und destilliert.

4.7 g Oxyd in  $500 \text{ cm}^3$  Wasser suspendiert, wurden allmählich mit  $4 \text{ l } 1\%$  Kaliumpermanganatlösung versetzt. Anfangs konnte man eine rasche Abscheidung von Braunstein bemerken, die aber später langsamer wurde und erst nach mehrwöchigem Stehen war die

<sup>1</sup> Degener C., 1897, II. 936.

<sup>2</sup> B., 22, 1196; Kovacevic, Monatshefte für Chemie, 1907, 1007.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 24, 353.

Lösung entfärbt. Nach Entfernung des Braunsteins schied sich beim Einengen eine große Menge Salz ab.

Die Kalisalze wurden nun mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei eine heftige Kohlendioxydentwicklung zu bemerken war, und ausgeäthert. Nach langsamem Abdunsten des Äthers blieb eine gelbliche Flüssigkeit von ungemein stechendem Geruche zurück, aus der sich derbe, große Krystalle abgeschieden hatten. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen und auf einer Tonplatte getrocknet (1·3 g). Im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, konnte man während des Wägens beobachten, daß die Substanz ungemein hygroskopisch war, was für die Anwesenheit wasserfreier Oxalsäure sprach. Zur Entfernung von Oxalsäure wurden 1·0085 g Substanz mit 454  $cm^3$  gesättigten Kalkwassers, bis zur Neutralisation versetzt, wobei sehr viel Oxalat ausfiel, hierauf am Wasserbade erhitzt und filtriert. Das Filtrat wurde eingeengt, angesäuert und ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers blieben schöne tafelförmige Krystalle (0·37 g) zurück vom Schmelzpunkte 180 bis 183°. Aus Salpetersäure umkrystallisiert: Schmelzpunkt 182 bis 183° (Bernsteinsäure).

Die Flüssigkeit, die von den Krystallen abgesaugt worden war, wurde durch Wasserdampfdestillation in flüchtige und nicht flüchtige Säuren zerlegt.

### Untersuchung der flüchtigen Säuren.

Das Destillat wurde mit Kalilauge neutralisiert, wozu 105  $cm^3$   $\frac{1}{5}$ -norm. KOH (F. 1·0308) nötig waren, die Lösung der Kalisalze stark eingeengt und das Silbersalz mit konzentrierter Silbernitratlösung gefällt. Dasselbe wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und in kochendem Wasser gelöst. Aus dem heißen Filtrate schied sich beim Abkühlen ein Silbersalz ab, welches abgesaugt und zur Konstanz getrocknet wurde.

#### I. Fraktion.

0·1533 g Agsalz hinterlassen beim Glühen 0·0989 g Ag = 64·515 % Ag.

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

#### II. Fraktion.

0·1841 g Agsalz gaben 0·1185 g Ag = 64·37 % Ag.

Durch weiteres Einengen wurde eine dritte Fraktion gewonnen.

#### III. Fraktion.

0·1904 g Agsalz gaben 0·1229 g Ag = 64·55 % Ag.

Essigsaures Silber enthält 64·57 % Ag.

Von flüchtigen Säuren ist demnach neben wenig Ameisensäure nur Essigsäure entstanden.



## Untersuchung der nicht flüchtigen Säuren.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde ausgeäthert, getrocknet (1·42 g), mit Kalkwasser neutralisiert, das Calciumoxalat abfiltriert, das Filtrat eingeeengt, angesäuert und ausgeäthert. Nach Verdunsten des Äthers blieb ein Öl zurück, welches nach einigem Stehen Krystalle ausschied; diese wurden abgesaugt und getrocknet (0·1131 g); eine Schmelzpunktbesimmung zeigte den Schmelzpunkt 177 bis 180°. Aus Salpetersäure umkrystallisiert 183° (Bernsteinsäure).

Das Öl konnte wegen der geringen Menge nicht weiter untersucht werden. Jedenfalls schien es eine Säure zu sein, da es mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung versetzt, sich in dieser unter starker Kohlendioxydentwicklung löste.

## Darstellung und Oxydation des 1, 5-Oxidohexan.

Den Acetobutylalkohol, der nach Lipp<sup>1</sup> dargestellt worden war, versuchte ich wie den Acetopropylalkohol nach Ehrenthal<sup>2</sup> mit 4 % Natriumamalgam unter Durchleiten eines lebhaften Kohlendioxydstromes zu reduzieren. Die Reduktion ging sehr glatt. Ausbeute 79 %.

Das so gewonnene Diol wurde mit 30 % Schwefelsäure 1 1/2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, das gebildete Oxyd mit  $\text{H}_2\text{O}$  abdestilliert, mit Pottasche ausgesalzen und nach dem Trocknen mit  $\text{CaCl}_2$  destilliert.

4 g Oxyd wurden wie die anderen Oxyde mit einprozentiger Kaliumpermanganatlösung oxydiert, wobei auch anfangs nur eine langsame Abscheidung von Braunstein zu bemerken war. Die nach mehrwöchigem Stehen noch vorhandene schwache Färbung wurde mit sehr wenig Wasserstoffsperoxyd zerstört, die Lösung eingedampft, vom Braunstein abgesaugt, eingeeengt, nochmals filtriert und ausgeäthert. Nachdem an Äther nichts abgegeben worden war, wurde die Lösung angesäuert und ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers wurde der Rückstand einer Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das Destillat nicht mehr sauer reagiert.

## Behandlung der flüchtigen Säuren.

Das Destillat mit Kalilauge neutralisiert, verbrauchte zu seiner Neutralisation  $128 \text{ cm}^3$  1/5-norm. KOH. Aus den so erhaltenen Kalisalzen wurde das Silbersalz gewonnen und wie beim 1, 4-Oxyd behandelt.

---

<sup>1</sup> Lipp, B. 18, 3275, Annalen 289, 192; Kovacevic, Monatshefte für Chemie, 23, 1005.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 24, 353.

## I. Fraktion.

0·2595 g Substanz gaben 0·1630 g Ag (62·82  $\frac{0}{10}$ ).

0·3293 g Substanz gaben 0·2064 g Ag (62·75  $\frac{0}{10}$ ).

Der Rest dieser Fraktion in Wasser gelöst und eingekocht.

0·1502 g Substanz gaben 0·0935 g Ag (62·26  $\frac{0}{10}$ ).

## II. Fraktion.

0·2704 g Substanz gaben 0·1708 g Ag (63·13  $\frac{0}{10}$ ).

Der Rest wieder gelöst, eingedampft und abkühlen gelassen.

0·2564 g Substanz gaben 0·1623 g Ag (63·13  $\frac{0}{10}$ ).

## III. Fraktion.

0·2155 g Substanz gaben 0·1370 g Ag (63·57  $\frac{0}{10}$ ).

Propionsaures Silber enthält 59·6  $\frac{0}{10}$ .

Essigsäures Silber enthält 64·57  $\frac{0}{10}$ .

## Behandlung der nicht flüchtigen Säuren.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde zur Entfernung der Oxalsäure mit 1 l Kalkwasser neutralisiert, wobei nur sehr wenig Oxalat ausfiel. Aus dem Filtrate, das auf ein kleines Volumen eingengt worden war, schied sich das Kalksalz ab, das abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure versetzt, im Schacherlapparat etwa eine halbe Stunde ausgeäthert wurde. Die Säure, die nach Abdunsten des Äthers zurückblieb, schmolz bei 179°, nachdem sie schon bei 167° zu sintern begonnen hatte. In dieser Fraktion war also Glutarsäure nicht vorhanden. Nun wurde erschöpfend ausgeäthert. Die Krystalle die man erhielt, zeigten den Schmelzpunkt 180 bis 183°.

Das Filtrat des Kalksalzes wurde angesäuert, ausgeäthert, etwa die Hälfte des Äthers abgedunstet und der Äther von den ausgeschiedenen Krystallen abgossen. Die Krystalle begannen bereits bei 156° zu sintern und schmolzen zwischen 170 und 178°. Mit den bereits früher gewonnenen Krystallen vereinigt, aus konzentrierter Salpetersäure umkrystallisiert und bis zur Gewichtskonstanz (1·7758 g) im Vakuum getrocknet, zeigten sie den Schmelzpunkt der reinen Bernsteinsäure (184°).

Aus der zurückgebliebenen Ätherlösung krystallisierte die Säure erst nach vollständigem Abdunsten des Äthers aus. Sie war durch eine geringe Menge Öl verunreinigt und wurde von diesem durch Abpressen auf Ton befreit.

Schmelzpunkt zwischen 80 und 125°.

Mehrfaches Behandeln mit Äther verbesserte nicht den Schmelzpunkt. Nun wurde mit Bariumhydroxyd versetzt, da Bariumsuccinat unlöslich ist, glutarsaures Barium sich hingegen leicht löst. Das Filtrat wurde angesäuert, ausgeäthert und bis zur Gewichtskon-

konstanz getrocknet. Mit Kalilauge neutralisiert, verbrauchten 0·1094 g Substanz  $7\cdot15\text{ cm}^3$   $\frac{1}{5}$ -norm. KOH (F. 0·9275).

Äquivalentgewicht gefunden 69·7.

Berechnet auf Glutarsäure 66·03.

Ein kurzes Erhitzen über freier Flamme und darauf folgendes Umkrystallisieren aus Äther führte auch nicht zum Ziel. Der Schmelzpunkt war zwischen 82 und 93°, während reine Glutarsäure bei 97·5° schmilzt. Wegen der geringen Menge mußte eine weitere Untersuchung unterbleiben.

### Oxydation des 1,5-Oxido-5-Methylhexan.

4·2243 g Oxyd, das von Kovacevic<sup>1</sup> durch Einwirkung von Schwefelsäure auf 2-Dimethylpentan-2·5-Diol gewonnen worden war, wurde mit der auf 6 Sauerstoffatome berechneten  $1\frac{0}{6}$  Kaliumpermanganatlösung versetzt. Auch nach mehrwöchigem Stehen war die Lösung stark gefärbt. Wie sich später bei der Untersuchung der Oxydationsprodukte zeigte, war hauptsächlich Lakton entstanden und dies benötigte zur Oxydation nur 2 Sauerstoffatome. Der Überschuß des Kaliumpermanganats wurde durch Wasserstoff-superoxyd entfernt, der abgeschiedene Braunstein abgesaugt und das Filtrat einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Mit der ersten Portion ging Aceton über, das mittels der Jodoformreaktion nachgewiesen wurde.

Nun wurde eingeengt, nochmals vom Braunstein filtriert und angesäuert, wobei sich sofort ein eigenartiger Geruch bemerkbar machte. Nach erschöpfendem Ausäthern wurde die Ätherlösung, da Lakton vermutet wurde, mit verdünnter Sodalösung bis zur stark alkalischen Reaktion geschüttelt und so der Ätherlösung (I) die freien Säuren entzogen.

(I.) Nach Abdunsten des Äthers blieb eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit zurück von demselben charakteristischen Geruche, der sich beim Ansäuern bemerkbar gemacht hatte. Das Lakton wurde in einem Kolben unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit  $50\text{ cm}^3$  Kalkwasser versetzt und sorgfältigst verschlossen. Nach etwa 4 Stunden war die Färbung verschwunden und es wurden daher wieder  $50\text{ cm}^3$  hinzugefügt. Dies wurde so lange wiederholt, bis die Färbung auch nach längerem Stehen bestehen blieb, was nach Hinzufügen von  $250\text{ cm}^3$  Kalkwasser der Fall war. Der kleine Überschuß des Kalkwassers wurde mit verdünnter Oxalsäure entfernt und das Filtrat fast bis zur Trockene eingeengt, wobei der Laktongeruch wieder auftrat. Das Kalksalz wurde zuerst einige Tage im Vakuum und dann im Thermostaten (105°) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 28, 1013.

Eine Calciumbestimmung ergab:

0.3311 g Substanz gaben 0.0572 g CaO.

Gef. 12.57 % Ca; ber. auf Lakton 12.13 % Ca.

Beim Versetzen des Calciumsalzes mit konzentrierter Silbernitratlösung fiel kein Silbersalz. Erst nach einigem Stehen schied sich Silberoxyd ab.

Der Rest des Calciumsalzes wurde angesäuert, das Lakton so in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Bei gewöhnlichem Druck destilliert, ging es ohne Zersetzung zwischen 220 bis 225° über.

Das Lakton ist eine klare ölige Flüssigkeit, von ganz charakteristischem Geruche; beim Abkühlen in einer Kältemischung (Eis- und Kochsalz) wird es wohl dickflüssiger, jedoch nicht fest.

(II.) Die Sodalösung wurde angesäuert und ausgeäthert und nach Abdunsten des Äthers mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit  $18.6 \text{ cm}^3 \frac{1}{5}$ -norm KOH neutralisiert und eingedampft, wobei wieder der Geruch des Laktons auftrat.

Es wurde deshalb angesäuert und im Schacherlapparat ausgeäthert, die Ätherlösung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  geschüttelt und wieder ausgeäthert. Dabei konnte man bemerken, daß die anfänglich rote Färbung (Phenolphthalein war als Indikator dabei) allmählich verschwand, d. h. also, das Lakton wurde durch das Natriumcarbonat sehr langsam neutralisiert.

Die Sodalösung wurde fast bis zur Trockene eingeeengt und das Silbersalz mit konzentrierter Silbernitratlösung gefällt. Bei einigem Stehen färbte es sich dunkel; es wurde abgesaugt, in heißem Wasser gelöst und im Silberkolben eingeeengt. Aus dem Filtrat schied sich auch nach längerem Stehen nichts aus. Es wurde nochmals eingedampft, wobei ein Silberspiegel entstand und der Laktongeruch auftrat, filtriert und im Vakuum über Schwefelsäure eingeeengt, ohne daß ein Silbersalz gewonnen werden konnte. Das Lakton scheint reduzierend zu wirken.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde ausgeäthert, mit Kalkwasser neutralisiert, wobei nur sehr wenig Oxalat ausfiel und das Filtrat angesäuert und ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers blieb Lakton zurück, aus dem sich nach einiger Zeit Krystalle abschieden.

Diese wurden auf Ton abgepreßt und getrocknet. Sie schmolzen zwischen 177 und 180° (Bernsteinsäure).

---