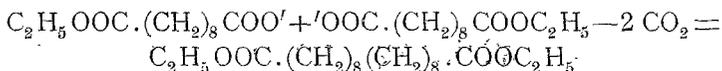
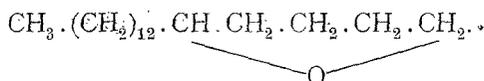


Zu 2. Das höchste zugängliche diprimäre ω - ω' -Glykol schien das Octodecandiol zu sein. Durch Elektrolyse einer Lösung von Kaliumäthylsebacinat wurde zunächst der Hexadecandicarbonsäure-ester hergestellt:



und dieser durch Reduktion in das Glykol (1,18-Octodecandiol) übergeführt. Letzteres gab bei der Behandlung mit Schwefelsäure ein Oxyd, dessen Struktur als 1,5-Oxidooktodekan



auf analogem Wege wie bei den früher untersuchten Glykolen, wenn auch nicht mit derselben Sicherheit, nachgewiesen wurde.

Experimenteller Teil.

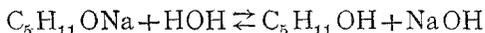
I. Darstellung des ringförmigen 1,5-Oxyds $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ und Oxydation desselben.

20 g Azelainsäure, deren Reinheit durch den Schmelzpunkt ($107 \cdot 5^\circ$) und durch Titration festgestellt war, wurde durch Erhitzen in äthylalkoholischer Lösung im HCl-Strom in den Ester übergeführt, und letzterer durch Vakuumdestillation gereinigt (K.P. [15 mm]: 175°). Ausbeute: 20 g = 80% der Theorie.

Der Azelainsäurediäthylester wurde nach Bouveault-Blanc¹ mit Na (40 g) in siedendem Amylalkohol (450 g) zum Glykol $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}_2\text{HO}$ reduziert und das Glykol wieder durch Vakuumdestillation gereinigt (K.P./14 mm/: 169°). Ausbeute 7 g = ung. 50% der Theorie. Das krystallinisch erstarrte Glykol zeigte ohne weitere Reinigung den richtigen Schmelzpunkt bei 46° .²

Bei der Reduktion ist es wichtig, daß der Amylalkohol wirklich wasserfrei ist, da sonst Bildung von Alkali erfolgt, welches den Ester verseift.

Als praktische Trockenmethode für Amylalkohol ist Destillation über Natrium empfohlen worden,³ nachdem die Hauptmenge des Wassers mittels Pottasche entfernt worden ist. Diese Methode wurde jedoch als in einigen Fällen nicht zuverlässig befunden, da infolge des Gleichgewichtes



¹ Bouveault-Blanc, C. r. 136, 1676; 137, 60; Bl. 31, 672 etc.

² Scheuble-Löbl M. 25, 1085.

³ Franke-Hankam M. 31, 180. Fußnote.

noch Wasser zurückbleibt, welches nur durch öftere Wiederholung des Prozesses praktisch vollkommen entfernbar ist.¹ Sie liefert nur dann wasserfreien Amylalkohol, wenn bei langsamer Destillation ein genügend großer Vorlauf (bis 126°) abgesondert wird.²

Auf Grund einer Reihe von Versuchen hat sich ergeben, daß aus dem Aussehen der Reaktion auf ihren richtigen Verlauf geschlossen werden kann. Ist nämlich Wasser zugegen, so tritt eine Trübung, beziehungsweise ein Niederschlag beim Einwerfen der ersten Natriumstückchen auf, bestehend aus dem im Amylalkohol unlöslichen Na-Salz der Säure, während bei vollkommener Trockenheit die Lösung während der ganzen Operation klar bleibt.

Da also erwiesenermaßen das Schwergewicht bei der von Franke-Hankam gegebenen Vorschrift nicht auf die Entfernung des Wassers mittels Natrium zu legen ist, wurde versucht, letzteres ganz wegzulassen. Es zeigte sich, daß man auf einfacherem und kürzerem Wege nach Entfernung der Hauptmenge Wassers mittels Pottasche durch bloße, natürlich äußerst sorgfältige Fraktionierung, wobei erst von 128° aufgefangen wird, zu einem absolut wasserfreien Amylalkohol gelangen kann.

Die Darstellung des Oxyds aus dem Enneamethylglykol erfolgte nach der von Franke-Lieben gegebenen Vorschrift.³ 6·5 g Glykol wurden in 75 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die orangerote Lösung nach mehrstündigem Stehen mit 70 g Eis versetzt, wobei infolge der Erwärmung der den 1,5-Oxyden charakteristische Geruch sich deutlich bemerkbar machte. Durch Einleiten von Wasserdampf in langsamen Tempo und gleichzeitiges Erhitzen des Kolbens, wodurch sich die Lösung konzentrierte, konnte bei einer bestimmten Konzentration ein reichliches Übergehen von Öltröpfchen konstatiert werden. Das Oxyd wurde dem Destillate durch Extraktion mit Äther im Schacherlapparate entzogen. Die ätherische Lösung wurde über Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand über Natrium destilliert. Aus der Hauptfraktion, die zwischen 170 bis 185° übergang, konnte durch zweimalige Fraktionierung das bis jetzt unbekannt Oxyd rein vom K.P. 175 bis 177° (unkorrigiert) gewonnen werden. Ausbeute zirka 3 g.

Bei der Verbrennung gaben:

1. 0·0990 g Substanz 0·2752 g CO₂ und 0·1078 g H₂O.

Gef.: C 75·83%, H 12·18%.

Ber. für C₉H₁₈O: C 76·06%, H 12·67%.

¹ Lieben A. 158, 151.

² Franke-Hankam l. c.

³ M. 35, 1433.

Molekulargewichtsbestimmungen nach Bleier-Kohn ergaben Werte, die mit obiger Formel übereinstimmen.

1. Bei 12 mm (Heizflüssigkeit Anilin) verdampft, gaben:
0.0260 g Substanz eine Druckerhöhung von 196 mm Paraffinöl.
 2. 0.0294 g » » » » 217 mm »
- Konstante für Anilin: 1050, bestimmt mit Benzoesäureäthylester.

Daraus ergibt sich das M. G.:

1. Gef.: 139.3 Ber. für $C_9H_{13}O$: 142.
2. » 142.2

Die Oxydation des Oxyds mit 10/0 iger Permanganatlösung wurde ähnlich wie die von Franke-Lieben¹ beschriebenen ausgeführt.

1.3 g Oxyd wurden mit einem kleinen Überschuß über die berechnete Menge Permanganat (1 Mol Oxyd: 60) versetzt, eine Woche bei Zimmertemperatur unter häufigem Schütteln stehen gelassen, dann mehrere Stunden auf 40° erwärmt. Nach Entfärben der Lösung mit H_2O_2 wurde eingedampft, vom Braunstein abgesaugt und die Lösung längere Zeit mit Äther extrahiert, wobei eine geringe Menge unveränderten Oxyds — dem Geruche nach zu beurteilen — entfernt wurde. Nach dem Ansäuern der Lösung wurden die Säuren extrahiert und das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückgebliebene Öl von Fettsäuregeruch einer Wasserdampfdestillation unterworfen.

Die nicht flüchtigen Säuren verbrauchten bei der Titration mit 0.1 norm. NaOH 73 cm^3 . Die Lösung der Natriumsalze wurde auf ein kleines Volum eingengt, angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtriert, mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion versetzt, vom geringen Niederschlag (Ca-Oxalat) filtriert, eingengt und nach Ansäuern neuerlich ausgeäthert. Die nach dem Abdunsten des Äthers zurückgebliebenen, noch gelblich gefärbten Krystalle ließen sich durch Waschen mit Äther fast rein weiß gewinnen und zeigten nach dem Trocknen den F.-P. 162°, nach dem Umkrystallisieren aus konzentrierter Salpetersäure den F.-P. der Bernsteinsäure (183 bis 184°). Bei der Titration mit 0.1 norm. NaOH (F. 0.98) wurden für 0.0557 g Substanz 9.7 cm^3 verbraucht. Daraus ergibt sich:

M.-G. gef.: 117, ber. für $C_4H_6O_4$: 118.

Die flüchtigen Säuren verbrauchten 54.5 cm^3 0.1 norm. NaOH. Die Lösung wurde eingengt und zwecks Trennung der Fettsäuren von einander partiell durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, mit Wasserdampf ausgetrieben und das Destillat in Fraktionen gesondert aufgefangen.

¹ L. c.

Da zu erwarten war, daß Valeriansäure in der Hauptmenge vorhanden sei, wurden zuerst Dreiviertel der gesamten Säuremenge in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf abdestilliert. Das Destillat wurde in zwei Fraktionen aufgefangen. Nach Neutralisation des letzten Viertels Alkali mit Schwefelsäure wurde die Destillation fortgesetzt und so eine dritte Fraktion gewonnen.

Die in den einzelnen Fraktionen enthaltenen Säuren wurden durch Kochen mit Ag_2O im Silberkolben in ihre Silbersalze überführt und durch Analyse der letzteren identifiziert.

Aus Destillat I (zirka 20 cm^3) ließ sich eine geringe Menge Silbersalz gewinnen; von diesem gaben 0.0105 g durch Glühen 0.0053 Ag . Daraus ergibt sich:

Gef.: 50.5% Ag. Ber. für $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Ag}$: 51.67% Ag.

Durch Einengen des Filtrats vom Silbersalz im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockene wurde eine weitere Menge Ag-Salz gewonnen:

0.0793 g Ag-Salz gaben $0.0424 \text{ g} = 53, 4\%$ Ag.

Aus Destillat II (zirka 200 cm^3) wurde reines valeriansaures Silber erhalten:

0.1755 g Ag-Salz gaben 0.0911 g Ag. Gef.: 51.91% Ag.

Aus Fraktion III konnte kein reines Silbersalz isoliert werden. Nach dem Geruche zu schließen, war Essigsäure vorhanden. Die erhaltene Analysenzahl würde dafür sprechen, daß zum größten Teil Silberacetat vorlag, verunreinigt durch etwas valeriansaures Silber:

0.1016 g Ag-Salz gaben 0.0621 g Ag.

Gef.: 61.12% Ag. Ber. für $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag}$: 64.67% Ag.

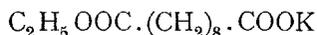
» » $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Ag}$: 59.67% Ag.

Bei der Oxydation des 1,5-Oxidnonans wurden als Spaltungsstücke *n*-Valeriansäure und Bernsteinsäure, ferner in geringen Mengen Oxalsäure (und Essigsäure) nachgewiesen.

II. Darstellung des ringförmigen 1,5-Oxyds $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$ und Oxydation desselben.

A. Die Elektrosynthese der *n*-Hexadecandicarbonsäure durch Elektrolyse von Kaliumäthylsebacinat.¹

Bei der Darstellung des Esterkaliumsalzes



ist es zweckmäßig, die Angaben von Brown und Walker² dahin abzuändern, daß man nach dem Fällen mit absolut alkoholischem Kali am Wasserbad im Kohlensäurestrom fast zur Trockene eindampft, dann zur vollkommenen Entfernung des Alkohols nach Auflösen im Wasser wieder eindampft und diese Operation (eventuell zweimal) wiederholt. Eine Vereinfachung dieser Darstel-

¹ Brown-Walker A. 261, 107; 274, 41.

² A. 261, 125.

lungsmethode durch Absaugen und Trocknen des gefällten Salzes ist zu verwerfen, da geringe Mengen hartnäckig festgehaltenen Alkohols bei der nachfolgenden Elektrolyse die Leitfähigkeit der Lösung stark herabsetzten. Beim Aufnehmen mit Wasser scheidet sich ungefähr ein Viertel der verwendeten Menge Sebacinsäureester unverändert ab. Wenn die Lösung zur richtigen Konzentration eingedampft ist, werden die beiden Schichten getrennt, die wässrige ausgeäthert und der gelöste Äther durch Erwärmen entfernt.

Die Elektrolyse.

Nach einem orientierenden Vorversuch, der ganz nach der von Brown und Walker gegebenen Vorschrift ausgeführt wurde und die Angaben der Autoren vollkommen bestätigte, wurden Versuche unternommen, um das Verfahren für die Darstellung einer größeren Menge des hochmolekularen Esters auf einmal brauchbar zu gestalten, jedoch ohne wesentlichen Erfolg.

In einem Platintiegel, der als Kathode diente (Durchmesser 4 cm, Höhe 6.5 cm), wurde die Lösung des Esterkaliumsalzes (1.5 Teile Salz, 1 Teil Wasser) der Elektrolyse unterworfen. Als Anode diente 1 mm starker Platindraht.

Zu Beginn der Elektrolyse konnten höchstens Ströme von 3 Ampère verwendet werden, wenn die Spannung nicht über 15 Volt steigen sollte, was eine für die Synthese ungünstige Temperaturerhöhung zur Folge hätte. Als obere Temperaturgrenze ist 40° anzusehen,¹ welche Temperatur bei intensiver Kühlung leicht einzuhalten ist. Die Flüssigkeit bedeckt sich nach kurzer Zeit mit einem feinen Schaum, der seine Entstehung dem Durchdringen der Gasblasen durch die an der Oberfläche entstehende Ölschicht verdankt. Nach einer halben Stunde wird der Schaum grobblasiger infolge des in größerer Menge, zum Teil in fester Form vorhandenen Esters sowie des in der konzentrierten Lösung sich ansammelnden Carbonats, beziehungsweise Bicarbonats. Nach zirka 1 bis 1½ Stunden ist das Maximum der Schaumbildung erreicht, von da ab fällt der Schaum leichter in sich zusammen, die Leitfähigkeit nimmt so rasch zu, daß man mit 5 Ampère arbeiten kann. Wenn die Elektrolyse ihrem Ende entgegenzieht, wächst der Widerstand der Elektrolyten neuerlich und die dadurch bedingte Temperaturerhöhung (50 bis 55°) bewirkt wieder das Verschwinden des Schaumes, das Brown und Walker für das Ende der Elektrolyse ansehen. In diesem Momente ist noch in der Lösung eine geringe Menge Esterkaliumsalz vorhanden, dessen Anwesenheit durch neuerliche Elektrolyse der von einigen Elektrolysen gesammelten, ausgeätherten sowie von Kaliumcarbonat filtrierten Lösungen, durch Bildung einer geringen Menge Hexadecandicarbonsäureester, bewiesen

¹ Brown-Walker A. 274, 63.

wurde. Es ist zweckmäßig, die Elektrolyse noch nicht zu unterbrechen, sondern mit entsprechend verminderter Stromstärke (bis 3 Ampère) fortzusetzen. Die Dauer einer Elektrolyse beträgt $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{4}$ Stunden.

Die Reaktionsmasse wird ausgeäthert und die im Äther gelösten Neutralprodukte im Vakuum destilliert. Es konnten bei zirka 12 mm Hg-Druck 3 Siedepunkte festgestellt werden. Einer in der Nähe von 120° , der zweite 160 bis 170° (ca. 164°), der dritte bei 240° . Letzterer ist der Siedepunkt des gesuchten Esters, der bei der Destillation im Ansatzrohr des Fraktionierkölbchens erstarrt. Die Ausbeuten schwankten zwischen 18 bis 25% der Theorie. Aus 300 g Esterkaliumsalz¹ wurden 45 g des synthetischen Esters gewonnen, der jedoch infolge einer Zersetzung des Kolbenrückstandes während der Destillation bei der hohen Temperatur verunreinigt wurde und noch gelblich gefärbt war. Äthoxylbestimmungen nach Zeisel lieferten Werte, die bei 14 bis 18% C_2H_5O lagen [ber. für $C_{18}H_{32}O_2(OC_2H_5)_2$ $24\cdot32\%$]. Der aus Alkohol umkrystallisierte Ester vom F.-P. 43° lieferte richtige Werte.

1. 0·0434 g Ester gaben 0·0542 g AgJ; gef.: 23·96% C_2H_5O .
 2. 0·0565 g » » 0·0707 g » » 24·01% »

Die Nebenprodukte bei der Elektrolyse.

Das im Vakuum zwischen 90 bis 180° siedende Gemisch von Neutralprodukten wurde durch Destillation unter gewöhnlichem Druck in drei Fraktionen zerlegt: I. 200 bis 240° , II. 240 bis 260° , III. 260 bis 310° . Durch dreimalige, fortgesetzte Fraktionierung konnten aus I und III konstant siedende Flüssigkeiten isoliert werden, nicht dagegen aus II: 1. 210 bis 226° (zirka 10 cm^3); 2. 226 bis 228° (zirka 7 cm^3), 3. 250 bis 260° (zirka 4 cm^3), 4. 309° (zirka 40 cm^3).

4 war dem Geruche und Siedepunkte nach Sebacinsäureester und wurde in Anbetracht der verlässlichen Untersuchungen von Brown und Walker nicht weiter identifiziert.

1, 2 und 3 wurden gesondert mit wässrigem Alkali verseift, angesäuert und ausgeäthert. Aus 1 und 2 wurde ein Öl gewonnen; aus 3 ein von Krystallen durchsetztes Öl.

Das aus Fraktion 1 erhaltene Öl ging bei gewöhnlichem Druck zwischen 240 bis 260° über, nochmalige Fraktionierung ergab als Siedepunkt 248 bis 249° (unkorrigiert); 3 g einer wasserklaren, fast geruchlosen Flüssigkeit.

Das Öl aus Fraktion 2 ging von 247 bis 255° über ($1\cdot5\text{ g}$); war also mit dem aus der ersten Fraktion gewonnenen identisch

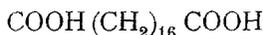
1. Dieses wurde aus 350 g Sebacinsäureester dargestellt (80% der theoretischen Ausbeute).

40 g des rohen Esters wurden nach Bouveault-Blanc reduziert und das gebildete Glykol durch Vakuumdestillation (238° bei 13 mm) als rein weiße, krystallinische, bei 83° schmelzende Masse erhalten. Ausbeute 8 g.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt des Glykols auf 92°. Die Verbrennungsergebnisse der nicht umkrystallisierten Substanz (I) und der umkrystallisierten (II) unterschieden sich nicht wesentlich:

I.	0·1680 g	gaben	0·4622 g	CO ₂	und	0·2033 g	H ₂ O.	
II.	(Mikro-V.)	6·14 mg	gaben	17·05 mg	CO ₂	und	7·56 mg	H ₂ O.
I.	Gef.:	C.	75·06%	II.	75·76%	Ber. für	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ :	75·52%
I.	>	H.	13·54%	II.	13·78%	>		13·29%

Die für das Glykol zunehmende Formel wurde durch Oxydation desselben zur entsprechenden Dicarbonsäure



bewiesen.

0·5 g Glykol wurden mit der berechneten Menge Permanganat unter Zusatz von etwas Alkali versetzt, wobei sich die Lösung infolge Bildung von Manganat grün färbte. Die Oxydation wurde durch häufiges Schütteln und nach mehreren Tagen durch Erwärmen beschleunigt, bis die Lösung entfärbt war. Der Braunstein wurde nun abfiltriert, das Filtrat eingeeengt, angesäuert, ausgeäthert und so eine allerdings nicht sehr reichliche Menge (0·073 g) von Krystallen gewonnen. Durch Auskochen des Braunsteins mit Alkohol konnten weiters 0·190 g Krystalle erhalten werden, die in Alkali gelöst, ausgeäthert wurden, wodurch eine unbedeutende Menge unveränderten Glykols entfernt wurde (F.-P. nach Trocknen 74 bis 76°). Dann wurden nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die darin enthaltenen Säuren ausgeäthert, die nach dem Trocknen den F.-P. 100° zeigten. Die aus der Lösung direkt ausgefällten und die dem Braunstein mit Alkohol entzogenen Säuren wurden nun vereinigt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und zeigten sofort den F.-P. 118°, übereinstimmend mit dem für die erwartete Säure in der Literatur angegebenen.¹

0·0485 g verbrauchten 2·95 cm³ 0·1 norm. NaOH ($F=1\cdot0000$)
M.-G. gef.: 328; ber. für C₁₈H₃₄O₄: 314.

C. Darstellung und Oxydation des Oxyds aus Octodecandiol.

5 g Glykol wurden unter Eiskühlung in 70 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wozu 2¹/₂ Stunden notwendig waren, weitere

¹ Brown-Walker A. 261, 126.

3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann die orangefarbene Lösung mit soviel Eis verdünnt, daß eine 50prozentige Säure resultierte. Bei der Erwärmung, die infolgedessen eintrat, wurde der charakteristische Oxydgeruch neben dem nach SO_2 wahrgenommen. Durch überhitzten Wasserdampf wurde nun das schwerflüchtige Oxyd übergetrieben; es erstarrte schon im Kühler zu weißen, nadelförmigen Krystallen. Nach 12 Stunden hatte die Menge übergehenden Oxyds bereits so abgenommen, daß die Destillation unterbrochen werden konnte. Das Destillat (zirka 3 l) wurde nun von der Hauptmenge Oxyds durch Filtration getrennt, das Filter im Soxhlet, das Filtrat im Schacherlapparat ausgeäthert. Man erhielt so 0·8 g einer halbfesten, gelblich gefärbten Masse.

Da die Menge des so dargestellten Oxyds zu gering war, um es durch Reinigung in analysenreinem Zustand zu erhalten, mußte auf weitere Identifizierung verzichtet werden.

Die Oxydation des Oxyds wurde mit einem geringen Überschuß über die berechnete Menge Permanganat (2 g als 0·2% ige Lösung) ausgeführt. Nach zweiwöchigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde die allmählich Braunstein abscheidende Lösung mehrere Stunden auf 40° erwärmt. Erst beim Eindampfen entfärbte sich die Lösung vollkommen. Der Braunstein wurde durch Filtration abgetrennt, die Lösung angesäuert und die ausgeschiedenen Säuren ausgeäthert. Sie erstarrten nach dem Abdunsten des Äthers zu einer halbfesten Masse. Die leichtflüchtigen Säuren wurden darauf durch Wasserdampfdestillation entfernt; dabei ging sehr langsam eine im Kühler erstarrende Säure mit, was mit den Eigenschaften der zu erwartenden Myristinsäure im Einklang steht. Die Wasserdampfdestillation wurde jedoch unterbrochen, da eine Trennung des Säuregemisches auf diese Weise aussichtslos erschien. Die übergegangenen Säuren verbrauchten 21·5 cm^3 0·1 norm. NaOH.

Es würde versucht, die Trennung durch Filtration zu bewerkstelligen, da eventuell vorhandene Bernsteinsäure in dem Flüssigkeitsvolumen (zirka 30 cm^3 Wasser) zur Gänze gelöst hätte sein müssen. In dem Filtrat konnte jedoch nur eine Spur Oxalsäure festgestellt werden, deren Nachweis mit Kalkwasser leicht zu erbringen war.

Die in Wasser unlösliche Säure wurde in Alkohol gelöst und mit 0·1 norm. NaOH titriert (verbraucht zirka 7 cm^3). Die Seifenlösung wurde zur Vertreibung des Alkohols fast zur Trockene eingedampft, mit Wasser aufgenommen, angesäuert und ausgeäthert; die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückgebliebene, gelblich gefärbte Masse (0·1551 g) wurde neuerlich mit 0·1 norm. NaOH (F. 0·9820) titriert. Aus dem Verbrauch von 7·6 cm^3 ergibt sich:

Durch nochmaliges Ausfällen der Säure, Ausäthern derselben und Abpressen auf einem Tonteller wurde sie in reinerem Zustand erhalten:

0·0635 g verbrauchten 2·92 cm^3 0·1 norm. NaOH (F. 0·9873).

M.-G. gef. 220.

Aus der Lösung des Natriumsalzes wurde durch Umsetzen mit Silbernitrat das in kugeligen Aggregaten sich ausscheidende Silbersalz gewonnen.

0·0603 g davon gaben 0·0199 g Ag.

Gef.: 33·0% Ag; ber. für $C_{14}H_{27}O_2Ag$: 32·24% Ag.
