

Über „Ringverengung“ bei der Bildung von inneren Äthern (Oxyden) aus Glykolen

Von

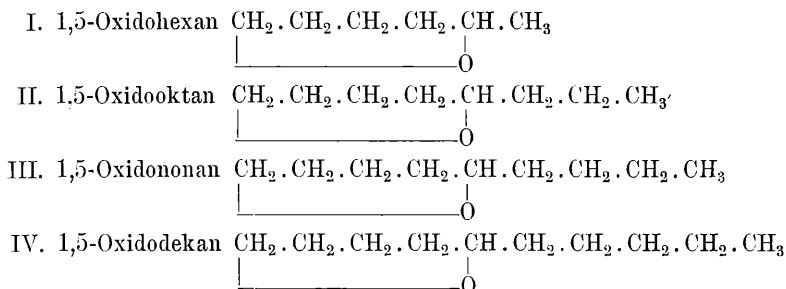
Adolf Franke

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

In einer Reihe von Fällen konnte gezeigt werden¹, daß di-primäre Glykole, welche die Hydroxylgruppen in der Stellung 1, 6- bis 1,10- enthalten, beim Kochen mit Schwefelsäure höherer Konzentration (über 50%ig) innere Äther (Oxyde) liefern, u. zw. 1, 5-Oxyde, gleichgültig, in welcher Stellung sich die Hydroxylgruppen im Glykol befinden.

Es waren untersucht worden: Das 1, 6-Hexandiol (I), das 1, 8-Oktandiol (II), das 1, 9-Nonandiol (III), das 1, 10-Dekandiol (IV). Den erhaltenen Äthern wurde die Konstitution eines



zugeschrieben, u. zw. auf Grund der folgenden Versuchsergebnisse:

1. Bei der Oxydation lieferte

- | | |
|------|--|
| I. | vorwiegend Bernsteinsäure und Essigsäure |
| II. | Buttersäure |
| III. | Valeriansäure |
| IV. | Kapronsäure, |

während Glutarsäure neben der entsprechenden Fettsäure nur in geringer Menge und nicht in allen Fällen mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

2. In einer gesonderten Arbeit² wurde der Nachweis geführt, daß aus diesem Oxydationsverlauf (reichliche Bildung von

¹ Franke und Lieben, Monatsh. Chem. 35, 1914, S. 1431, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 123, 1914, S. 1431. Franke und Liebermann, Monatsh. Chem. 53, 1922, S. 539, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 131, 1922, S. 589. Jegorow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 22, S. 339.

² Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 177, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 131, 1922, S. 177.

Bernsteinsäure) auf eine 1,5-Oxydstruktur (sechsgliedriger Ring) geschlossen werden darf.

Es wurden ein 1,5-Oxyd und ein 1,4-Oxyd von bekannter Struktur der Oxydation unterworfen. Das 1,5-Oxidohexan, aus 1,5-Hexandiol (welches aus dem Azetobutylalkohol $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ durch Reduktion erhalten wird), gab bei der Oxydation Bernsteinsäure neben wenig Glutarsäure, sehr wenig Oxalsäure und Essigsäure³.

Das 1,4-Oxidopentan (aus 1,4-Pentandiol, welches aus Azetopropylalkohol $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ erhalten wird), gab bei der Oxydation nur wenig Bernsteinsäure, aber viel Essigsäure und Oxalsäure.

Dort wurde auch gezeigt, daß Oxyde, bei welchen endständige Kohlenstoffatome durch Sauerstoff verbunden sind, zu den entsprechenden zweibasischen Säuren oxydiert werden. So wurde aus 1,5-Oxidopentan in guter Ausbeute Glutarsäure erhalten.

Wäre also bei der Oxydbildung aus den angeführten Glykolen keine „Ringverengerung“ eingetreten, so hätte bei der schonenden Oxydation (es wurde 1%ige Kaliumpermanganatlösung in der Kälte angewendet) Sebazinsäure bzw. Azelainsäure, Korksäure, Adipinsäure entstehen müssen.

Die bisher vorliegenden Beobachtungen berechtigen wohl den eingangs erwähnten Schluß, daß in den oben angeführten⁴ Fällen „Ringverengerung“ eingetreten sei unter Bildung von 1,5-Oxyden.

Es schien mir deshalb eine Äußerung über meine Beobachtungen und Schlüsse unverständlich, die ich nicht nur wegen ihres Inhaltes, sondern auch wegen der — man kann wohl sagen — ungehörigen Form zurückweisen muß.

In Band 19, Heft 4, der „Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie“ schreibt Walter H ü c k e l in einem zusammenfassenden Referat „Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie“ auf Seite 54 (bzw. 296): „Die Angaben von F r a n k e und L i e b e r m a n n, die aus ω , ω' -Diolen mit offener Kette, z. B. $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, mit Schwefelsäure 1,5-Oxyde erhalten haben wollen, sind experimentell so dürftig gestützt, daß sie einer Nachprüfung bedürfen.“

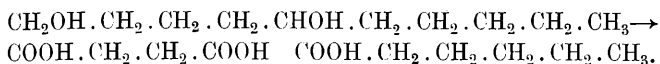
Ich habe es vorgezogen, statt einer Polemik auf Grund der schon vorliegenden Beobachtungen neue Beweise auf experimentellem Wege hinzuzufügen; darüber soll im folgenden berichtet werden.

Das aus dem 1,10-Dekandiol erhaltene Oxyd $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ wurde durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure in glatter Reaktion in ein Dibromid $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Br}_2$ übergeführt, welches vom 1,10-Dekandibrom wesentlich verschieden ist. Das neue Dibromid

³ Die Silberwerte des Silbersalzes wurden etwas niedriger gefunden, doch ist wohl nicht daran zu zweifeln, daß im wesentlichen Essigsäure vorlag.

⁴ Es war auch das ω , ω' -Oktodekandiol bezüglich der Oxydbildung untersucht worden. In diesem Falle aber waren die Ergebnisse — wie damals betont wurde — nicht so eindeutig.

wurde über das Diazetat in ein Glykol $C_{10}H_{22}O_2$ umgewandelt, welches wieder vom 1,10-Dekandiol in Eigenschaften und Verhalten völlig verschieden war. Die Struktur des neuen Glykols ergab sich einwandfrei als die eines 1,5-Dekandiols, da es bei der schonenden Oxydation vorwiegend Bernsteinsäure und Kapronsäure lieferte (neben wenig Glutarsäure und Valeriansäure).



Wie zu erwarten, reagierte das neue Glykol verhältnismäßig leicht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und lieferte ein Oxyd $C_{10}H_{20}O$, welches sich mit dem aus 1,10-Dekandiol direkt erhaltenen identisch erwies.

Die eben beschriebene Reaktionsfolge läßt wohl keine andere Deutung zu als die, daß dem aus dem 1,10-Dekandiol erhaltenen Oxyd die Struktur eines 1,5-Oxidodekan zukommt, und steht in völliger Übereinstimmung mit den Ergebnissen der früheren Arbeiten. Die Kritik, die Hückel an meinen Arbeiten geübt hat, ist demnach unberechtigt.

Es soll noch hinzugefügt werden, daß die Überführung der ω , ω' -Glykole in die 1,5-Oxyde recht glatt verläuft (mit 60–70% Ausbeute).

Auch die Oxydation des Oxyds aus 1,10-Dekandiol, welche seinerzeit von Jegorow ausgeführt worden war, wurde mit größeren Mengen wiederholt. Da es mir daran lag, möglichst sinnfällig und einwandfrei die entstandenen Fettsäuren zu identifizieren, wurden dieselben der Destillation unterworfen und die Kapronsäure auch durch den Siedepunkt identifiziert, außerdem durch das Silbersalz.

Die bisher gefundenen und in den früheren Arbeiten niedergelegten Beobachtungen wurden vollauf bestätigt: Es entsteht bei der Oxydation vorwiegend Kapronsäure und Bernsteinsäure, daneben Valeriansäure und Glutarsäure, deren Nachweis nicht mit derselben Exaktheit geführt werden konnte. Natürlich wurde auch etwas Oxalsäure gefunden und in kleinen Mengen eine Säure vom Äquivalentgewicht 185.6 bzw. 186.4 und dem Schmelzpunkt 70° (die dem Oxyd entsprechende Oxsäure bzw. Keton-säure).

Untersuchungen über das Verhalten von Diolen, welche die Hydroxylgruppen in noch größerer Entfernung enthalten (über 1,10- hinaus), sind im Gange.

Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von Hedwig Gomolka.)

Zur Herstellung des 1,10-Dekandiols⁵ wurde durch einen Tropftrichter in dünnem Strahl eine Lösung von 86 g Sebazin-

⁵ Bouveault und Blanc, Compt. rend. 137, 328; Bull. [3] 31, S. 1203. Müller und Sauerwald, Monatsh. Chem. 48, S. 21, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1929, S. 21.

säurediäthylester (frisch destilliert) in 900 *g* über Kalk getrockneten Alkohols (99·6%) auf 90 *g* Natrium (unzerkleinert) fließen lassen (3-Liter-Jenaer-Rundkolben, der mit genügend langem Rückflußkühler mit weitem Rohr versehen ist). Die sogleich einsetzende heftige Reaktion wurde nur gemäßigt, wenn sie allzu heftig wurde, u. zw. durch Auflegen eines nassen Tuches; sie wurde schließlich durch Einstellen des Kolbens in ein auf etwa 110° erhitztes Ölbad bis zur völligen Umsetzung des Natriums zu Ende geführt. Der Kolbeninhalt wurde nunmehr vorsichtig mit Wasser versetzt und (zur Entfernung des Alkohols) der Wasserdampfdestillation unterworfen, so lange, bis das Destillat anfang trüb überzugehen.

Das zunächst als Öl abgeschiedene Glykol schied sich beim Abkühlen unter Schütteln in Klumpen aus. Es wurde abgesaugt, zweimal mit Wasser umgeschmolzen und im Vakuum destilliert (Kolben mit tief angesetztem, weitem Rohr; keine Kühlung!).

Es destillierte fast die gesamte Menge bei 179° (11 *mm*) über und erstarrte in der Vorlage zu einem kompakten Kristallkuchen. Ausbeute 38·6 *g* (d. i. 66·5% der Theorie) an reinem Dekandiol-1,10. F. P. 71°.

Darstellung des Oxyds $C_{10}H_{20}O$.

Nach einer Reihe von Versuchen wurde folgendes Verfahren mit gutem Erfolge angewendet: 40 *g* Glykol wurden in einem 1-Liter-Rundkolben mit 400 *g* 50%iger Schwefelsäure versetzt und unter Erhitzen des Kolbens und Einleiten von überhitztem Wasserdampf (190—200°) nach und nach konzentriert, bis im Kühler Tröpfchen des gebildeten Oxyds sichtbar wurden. Nun wird die Konzentration möglichst beibehalten (jedenfalls nicht überschritten, weil sonst Verkohlungen eintreten), d. h. das Erhitzen des Reaktionskolbens unterbrochen, solange Öl übergeht, und erst wieder von neuem erhitzt, wenn keine Öltropfen mehr im Kühler erscheinen. Das im Destillat gesammelte Oxyd (von markantem, in Verdünnung durchaus nicht unangenehmem Geruch) wurde in Äther aufgenommen und nach Abdestillieren desselben im Vakuum über metallischem Natrium destilliert. Nach einem geringen Vorlauf (2 *g*) ging die Hauptmenge von 80—85° (14 *mm*) über als wasserklare Flüssigkeit (22 *g*); im Kolben blieb wenig Hochsiedendes zurück.

A. Elementaranalyse:

0·2096 *g* Substanz gaben 0·6030 *g* CO_2 und 0·2349 *g* H_2O .

Ber. für $C_{10}H_{20}O$: C 76·84, H 12·91 %

Gef.: C 78·4, H 12·53 %.

Die zu hohen Werte des Kohlenstoffes legten die Vermutung nahe, daß das Oxyd mit Kohlenwasserstoff verunreinigt sei, dessen Entstehung bei der Einwirkung der hochprozentigen Schwefelsäure (rund 70%ig) nicht auffallend wäre. Durch wiederholte Destillation im Vakuum und zuletzt unter gewöhnlichem

Druck wurde nochmals ein Vorlauf bis 198° abgetrennt (der Brom addierte) und nur die Hauptfraktion 198—202° zur Analyse verwendet.

B. Elementaranalyse:

- I. 0.2671 g Substanz gaben 0.7571 g CO₂ und 0.3047 g H₂O.
Gef.: C 77.3, H 12.76%.
- II. 0.2818 g Substanz gaben 0.7998 g CO₂ und 0.3307 g H₂O.
Gef.: C 77.4, H 13.13%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleyer-Kohn:

0.0229 g Substanz gaben, in Xyloldampf (Konstante = 978) bei 11 mm vergast, eine Druckerhöhung von 144 mm (Paraffinöl).

Gef.: $M = 155.5$.

Ber. für C₁₀H₂₀O $M = 156.16$.

Oxydation des Oxyds.

Um mit möglichster Sicherheit die bei der Oxydation entstehenden Produkte feststellen zu können, wurde eine größere Menge (10.35 g) reinsten Oxyds (Kp. = 84°, 14 mm) in eine Flasche mit eingeschlifftem Stopfen gespült und mit einer Lösung von 41 g Kaliumpermanganat in ca. 3 l Wasser versetzt (= 6 Atomen Sauerstoff). Dann wurde das Gemisch längere Zeit (4 Tage) unter zeitweiligem Umschütteln bei ungefähr 40° stehen gelassen. Nach dieser Zeit war das Permanganat noch nicht vollständig entfärbt und der charakteristische Oxydgeruch noch wahrnehmbar. Nun wurde in einer Porzellanschale auf etwa 2 l eingedampft, wobei völlige Entfärbung eintrat, und vom Braunstein abfiltriert. Das auf ca. ½ l eingeeengte Filtrat, das deutlich alkalisch reagierte, wurde nun mit fiberschüssiger Schwefelsäure versetzt. Die Lösung trübte sich infolge von Abscheidung ölgiger Substanzen, die beim Durchleiten von Wasserdampf zuerst überdestillierten und den den höheren Fettsäuren eigenen Geruch zeigten. Die Wasserdampfdestillation wurde fortgesetzt, bis keine saure Reaktion mehr nachzuweisen war.

A. Destillat:

Die so erhaltenen flüchtigen Säuren verbrauchten 43 cm³ n/1-Lauge; nach der Neutralisation wurde noch Lauge im Überschuß zugegeben (7 cm³) und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Schwefelsäure versetzt und im Apparat von Schacherl extrahiert. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand (5 g) wurde fraktioniert:

1. Fraktion bis 165°	einige Tropfen	
2.	165—200°	(hauptsächlich 190—200°) 1.979 g
3.	200—215°	(205—208°) 1.3051 g
4.	215—300°	1.0683 g
		4.35 g

Fraktion 2: Nach dem Siedepunkt ein Gemenge von Valeriansäure (Kp. = 185°) und Kapronsäure (Kp. = 205°) wurde zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes mit $\frac{1}{10}$ n. Lauge titriert, hiebei verbrauchten 1.979 g Substanz 178.9 cm³ $\frac{1}{10}$ n. Lauge, das entspricht einem Äquivalentgewicht von 110.6 (berechnet für Kapronsäure 116, für Valeriansäure 102).

Fraktion 3: (1.3031 g) in derselben Weise behandelt, verbrauchten 102.44 cm³ $\frac{1}{10}$ n. Lauge, somit Äquivalentgewicht 127.4. Auch der Siede-

punkt dieser Fraktion weist darauf hin, daß der Kapronsäure noch Säuren mit höherem Äquivalentgewicht beigemischt sein müssen.

Fraktion 4: Beim Titrieren mit $\frac{1}{10}$ n. Lauge (Phenolphthalein) trat zunächst Rotfärbung ein, die aber nach einiger Zeit wieder verschwand (Lakton?). Es wurden $100\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ n. Lauge zugefügt, verschlossen über Nacht stehen gelassen, erhitzt und hernach zurücktitriert; verbraucht $30.4\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ n. Säure; demnach 69.6 cm^3 an Lauge. Daraus Äquivalentgewicht berechnet 153.5.

Die Lösungen der Natriumsalze von den Fraktionen 2 und 3 wurden vereinigt, eingedampft, angesäuert und ausgeäthert. Nach Abdampfen des Äthers wurde ein Teil im Silberkolben mit reinem Silberoxyd (aufgeschlämmt in Wasser) am Rückflußkühler gekocht, hernach im offenen Kolben eingeeengt und siedend heiß filtriert. Aus dem klaren Filtrat schied sich reichlich weißes Silbersalz aus, das im Sintertiegel abgesaugt und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Von den erhaltenen 0.3288 g wurden zwei Silberbestimmungen gemacht. Das Salz wurde im Porzellantiegel vorsichtig geglüht, wobei glänzend weißes, metallisches Silber zurückblieb.

Silberbestimmung:

0.1584 g Substanz gaben 0.0766 g Ag, d. i. 48.36% Ag

0.10765 g Substanz gaben 0.05205 g Ag, d. i. 48.35% Ag.

Ber. für kapronsäures Silber 48.38% Ag.

Es besteht demnach wohl kein Zweifel (Siedepunkt, Äquivalentgewicht durch Titration, Silbersalz), daß vorwiegend Kapronsäure, vielleicht auch etwas Valeriansäure bei der Oxydation entsteht. Daß sich auch höhere Säuren gebildet haben, vermutlich Oxysäuren bzw. Laktone, zeigt die Siedetemperatur von Fraktion 4 und deren Verhalten bei der Titration.

B. Destillationsrückstand:

Die zurückbleibende Flüssigkeit (ca. 1 l) wurde im Apparat von Schacherl erschöpfend extrahiert, der Äther verdampft und der halb feste gelbliche Rückstand titriert; verbraucht 70 cm^3 $n/1$ Lauge. Die Lösung der Natriumsalze wurde angesäuert und wie oben extrahiert. Der aus der Ätherlösung abgeschiedene Anteil (weiß, kristallinisch) wurde filtriert und gewogen (1.078 g). Der aus dem ätherischen Filtrat gewonnene Rückstand betrug nach sorgfältigem Trocknen 3.78 g ; demnach beträgt die Summe der nicht flüchtigen Säuren 4.858 g und das durchschnittliche Äquivalentgewicht 69.4 .

Die vereinigten Fraktionen wurden in wenig Wasser gelöst und mit Äther durchgeschüttelt zur etwaigen, wenn auch nur teilweisen Trennung von Bernstein- und Oxalsäure einerseits und ätherlöslicheren Säuren anderseits.

a) Die so erhaltene, wässrige Lösung wurde nun mit Kalkwasser neutralisiert und vom ausgeschiedenen oxalsäuren Kalk abfiltriert. Das Oxalat verbrauchte bei der Titration mit Kaliumpermanganat 158 cm^3 $n/10$ Lösung, das entspricht 0.71 g Oxalsäure⁶. Die Lösung der Kalziumsalze wurde nun eingedampft, angesäuert und im Schacherlapparat ausgeäthert, wobei sich wieder Kristalle abschieden. Diese zeigten nach Umkristallisieren aus konzentrierter Salpetersäure den Schmelzpunkt 183°

⁶ Bei einem zweiten Versuch, der von 4.7 g Oxyd ausging und unter schonenderen Bedingungen (ohne Erwärmung unter fortwährendem Schütteln) durchgeführt wurde, wurde weniger Oxalsäure (0.153 g) gefunden.

(Bernsteinsäure!). 0.205 *g* verbrauchten bei der Titration 34.06 *cm*³ *n*/10 Lauge, daraus folgt Äquivalentgewicht 60.19, berechnet für Bernsteinsäure 59.

Die ätherische Mutterlauge wurde auf etwa 10 *cm*³ eingedampft, wobei sich wieder Kristalle abschieden (0.63 *g*), die sich als Bernsteinsäure erwiesen. Der Rest der ätherischen Lösung (der eventuell Glutarsäure enthalten mußte) hinterließ beim Eindampfen 0.707 *g* Säure. Nach Lösen in wenig Wasser wurde von geringen Mengen bräunlicher Flocken abfiltriert und mit Barytwasser neutralisiert. Hierbei blieb die Flüssigkeit fast vollständig klar, auch beim Eindampfen auf ca. 100 *cm*³ trat keine Fällung auf, woraus geschlossen werden kann, daß hier kein oder nur sehr wenig Succinat vorliegt. Erst beim Einengen auf 20 *cm*³ schied sich wenig Niederschlag aus. Das Filtrat davon wurde angesäuert und extrahiert (Schacherlapparat). Nach dem Wegdampfen des Äthers verblieb ein Sirup, der nach längerem Trocknen im Vakuumexsikkator, kristallinisch erstarrte; auf einem Tonteller abgepreßt, wurde er rein weiß. Bei der Schmelzpunktsbestimmung trat bei 77° Sintern ein, bei 97° war die Substanz vollständig flüssig, es liegt also wahrscheinlich nicht ganz reine Glutarsäure vor (*Fp.* = 97.5°). Die Bestimmung des Äquivalentgewichtes ergab etwas zu hohe Werte; 0.1342 *g* verbrauchten 18.08 *cm*³ *n*/10 Lauge, dies ergibt ein Äquivalentgewicht von 74.2, berechnet für C₅H₅O₄: 66.

b) Der in die Ätherlösung gegangene Anteil der nicht flüchtigen Säuren betrug 1.908 *g*; nach dem Versetzen mit ca. 50 *cm*³ Wasser wurde er zum Kochen erhitzt, wobei sich ein Teil löste (Bernstein- bzw. Glutarsäure), ein Teil als Öltropfen ungelöst blieb; aus dem Filtrat schieden sich leichte, fettglänzende Nadeln in sehr geringer Menge ab. Auf offenbar dieselbe Substanz stieß ich bei einer zweiten Oxydation (siehe vorige Fußnote), u. zw. wurden 0.0331 *g* davon erhalten, die nach Umkristallisieren aus kochendem Wasser als lockerer, rein weißer Niederschlag beim Abkühlen ausfielen und einen Schmelzpunkt von 70° zeigten.

Die bei der Oxydation entstehenden nicht flüchtigen Säuren bestehen demnach aus Bernsteinsäure und wenig Oxalsäure; auch das Vorhandensein von Glutarsäure wurde wahrscheinlich gemacht. Außerdem sind geringe Mengen höherer Säuren (Ketosäure bzw. Oxsäure) vorhanden.

Überführung des Oxyds in das Dibromid.

10 *g* Oxyd (*Kp.* = 84° bei 14 *mm*) wurden mit 100 *g* rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (das entspricht einem zirka achtfachen Überschuß der theoretisch nötigen Menge) im Bombenrohr durch 14 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt. Der Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen, die beiden Schichten getrennt und die untere gewogen (18.5 *g*); sie wurde zur Entfernung von etwa noch anhaftendem Bromwasserstoff mit Soda-lösung gewaschen. Die obere Schichte (wässrige Bromwasser-säure und etwas Bromid) wurde mit Soda neutralisiert und der Rest der organischen Substanz durch Ausschütteln mit Äther gewonnen und mit der Hauptmenge vereinigt. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde im Vakuum destilliert. Nach Abtrennen einiger Tropfen Vorlauf ging die Hauptmenge zwischen 154 und 156° (13 *mm*) über, ca. 17 *g*. Bei einer nochmaligen Destillation wurde dann eine völlig einheitlich siedende Fraktion *Kp*₁₃ = 155° (*Kp*₁₁ = 152°) aufgefangen (14 *g*), über 70% der

Theorie. Unter Atmosphärendruck läßt sich das Bromid nicht unzersetzt destillieren. Die leicht gelbliche Flüssigkeit (frisch destilliert wasserklar) zeigt schwach süßlichen Geruch und erstarrt auch bei langdauernder Kühlung (einige Tage auf -20°) nicht. Das 1,10-Dibromdekan dagegen kristallisiert sehr leicht und schmilzt bei 27° ⁷.

Halogenbestimmung nach Liebig:

- I. 0·1330 g Substanz gaben 0·1648 g AgBr, d. i. 52·73% Br.
 II. 0·3202 g „ 0·4017 g AgBr, d. i. 53·39% Br.
 Ber. für $C_{10}H_{20}Br_2$: 53·28% Br.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

- I. 0·2686 g Substanz, in 25 cm³ (22·07 g) Benzol gelöst, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·21°.
 II. 0·3202 g Substanz, in 25 cm³ (22·07 g) Benzol gelöst, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·248°.
 Ber. für $C_{10}H_{20}Br_2$: $M = 300$.
 Gef.: $M = 295·6$ bzw. 298.

Überführung des Dibromids in das isomere Glykol über das Diazetat.

32 g der vorhin beschriebenen Substanz wurden mit überschüssigem Silberazetat (60 g, berechnet 35·5 g) und rund 50 cm³ Eisessig zu einem Brei verrieben und unter Rückflußkühlung 6 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten (Temperatur des Ölbad 120°). Nach Abkühlen wurde der Kolbeninhalt mit Äther auf die Nutsche gespült und der Niederschlag (Silberbromid und Silberazetat) mit genügend Äther nachgewaschen. Das Filtrat wurde von Äther und Eisessig befreit und im Vakuum destilliert. Nach Abtrennen einer relativ großen Menge Vorlauf ohne konstanten Siedepunkt ging bei 153° (9 mm), 161—162° (14 mm) das Azetat über (10·2 g). Aus dem Vorlauf konnte auch bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck keine einheitlich siedende Fraktion gewonnen werden. Die Substanz ging fast gleichmäßig von 220—270° über und addierte Brom. Das Azetat selbst siedet bei Atmosphärendruck bei 285—287° unter leichten Zersetzungserscheinungen.

Die Ausbeute ist gering; sie beträgt nur 37% der theoretisch möglichen Menge (27·54 g). Bei einem zweiten Versuch wurden aus 44 g Dibromid 16 g Azetat erhalten (42% der Theorie).

Zwecks Verseifung des Diazetats wurden 10·1907 g desselben mit 200 cm³ ungefähr $\frac{1}{2}$ n. alkoholischer Kalilauge (= 93·6 cm³ n/1 Lauge) drei Stunden am Rückflußkühler gekocht; zum Zurücktitrieren wurden 17·25 cm³ n/1 Säure verbraucht; der Verbrauch an Lauge beträgt somit 76·35 cm³ n/1:

Azetyl gef.: 32·22%.

Ber. für $C_{10}H_{20}O_2 (COCH_3)_2$ 33·33%.

⁷ Franke und Hankam, Monatsh. Chem. 33, 1912, S. 99, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 121, 1912, S. 99.

Nach Abdestillieren des Alkohols (zuletzt im Ölbad) wurde das Glykol mit Äther im Apparat von Schacherl extrahiert. Nach dem Trocknen wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Nach geringem Vorlauf ($130\text{--}155^\circ$) destillierte bei 162° (130 mm) [bzw. 157° (9 mm)] ein farbloses dickflüssiges Öl, etwa von der Konsistenz des Glyzerins, das auch bei langem Stehen in der Kälte (-20°) nicht fest wurde, über, u. zw. 4.8 g (d. i. 70% der theoretisch möglichen Menge). Das Dekandiol-1, 10 hingegen schmilzt bei 71° und siedet bei 179° (11 mm).

Bei einer Wiederholung des Versuches wurden 16 g des Diazetats mit 300 cm^3 alkoholischer Lauge (entsprechend 141.8 cm^3 $n/1$ Lauge) verseift und mit 19.6 cm^3 $n/1$ Säure zurücktitriert; Verbrauch 122 cm^3 $n/1$ Lauge:

Acetyl gef.: 32.84% .

Die hiebei erhaltenen 8 g Glykol betragen 75% der theoretischen Ausbeute.

Elementaranalyse:

0.2255 g Substanz gaben 0.5691 g CO_2 und 0.2587 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$: C 68.88 und H 12.73% .

Gef.: C 68.83 und H 12.84% .

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleyer-Kohn:

0.0411 g Substanz gaben in Naphthalindampf (Konstante für Naphthalin 1144) eine Druckerhöhung von 274 mm Paraffinöl.

Daraus gef.: $M = 175.2$.

0.0206 g Substanz gaben unter denselben Bedingungen eine Druckerhöhung von 141 mm Paraffinöl.

Daraus gef.: $M = 167.1$.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$: $M = 174.18$.

Die Oxydation des Glykols wurde analog der des Oxyds durchgeführt. 3.4 g Substanz wurden mit 1250 cm^3 1% iger Kaliumpermanganatlösung (entspricht 6 Atomen Sauerstoff) versetzt und 3 Tage bei Zimmertemperatur unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Die Entfärbung trat hier viel rascher ein, was vielleicht mit der wenn auch geringen Wasserlöslichkeit des Glykols zusammenhängt. Ohne vorhergehende Erwärmung wurde dann vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert, das schwach alkalische Filtrat eingeeengt und mit Schwefelsäure angesäuert. Die Lösung trübte sich infolge der ausfallenden Fettsäuren, die dann mit Wasserdampf übergetrieben wurden. Das zuerst übergehende Destillat reagierte stark sauer; die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis die saure Reaktion verschwunden war.

A. Flüchtige Säuren:

Zu ihrer Titration wurden 13.4 cm^3 $n/1$ Lauge verbraucht; nach dem Ansäuern wurde im Schacherlapparat erschöpfend extrahiert. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibenden Säuren wurden fraktioniert.

- | | |
|-------------------------------------|----------------|
| 1. Fraktion bis 180° | einige Tropfen |
| 2. Fraktion $180\text{--}208^\circ$ | Hauptmenge |
| 3. Fraktion $208\text{--}270^\circ$ | geringe Menge. |

Von Fraktion 2 wurde durch Kochen mit Silberoxyd im Silberkolben das Silbersalz hergestellt. Der sich aus dem erkalteten Filtrat ausscheidende weiße Niederschlag wurde durch einen Sinteriegel filtriert und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; dann im Tiegel vorsichtig verglüht und der Rückstand (metallisches Silber) gewogen.

Silberbestimmung:

0.3038 g Substanz gaben 0.1466 g Ag.

Gef.: Ag 48.26 %.

Ber. für kapronsäures Silber: Ag 48.38 %.

B. Nichtflüchtige Säuren:

Nach Abdestillieren der flüchtigen Säuren und Erkalten des Kolbeninhaltes schieden sich weiße, fettglänzende Nadeln ab. Diese wurden abgesaugt, im Vakuum getrocknet und gewogen (0.1735 g), sodann mit $\frac{1}{10}$ n. Lauge titriert; es wurden 9.35 cm³ verbraucht (Äquivalentgewicht 185.6). Beim Ansäuern fiel die Säure wieder aus. Nach abermaligem Absaugen wurde der Niederschlag in heißem Wasser gelöst und die etwas trübe Flüssigkeit heiß durchs Filter gegossen. Die Säure schied sich in schneeweißen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt nach sorgfältigem Trocknen im Vakuumexsikkator 70° betrug. Zur erneuten Bestimmung des Äquivalentgewichtes wurden 0.0932 g mit $\frac{1}{10}$ n. Lauge titriert; 5.0 cm³ wurden verbraucht, der Umschlag war scharf. Äquivalentgewicht gefunden 186.4.

Ber. für die Oxsäure C₁₀H₂₀O₃: 188.2

Ber. für die Ketosäure C₁₀H₁₈O₃: 186.2.

Es liegt offenbar dieselbe Substanz vor, wie sie in kleiner Menge auch bei der Oxydation des Oxyds C₁₀H₂₀O erhalten wurde (siehe oben!).

Das Filtrat wurde eingengt und erschöpfend ausgeäthert und so 1.557 g (nach anhaltendem Trocknen!) fixer Säure gewonnen. Die Lösung wurde mit Kalkwasser neutralisiert und das gefällte Kalziumoxalat mit $\frac{1}{10}$ n. Permanganatlösung titriert. Der Verbrauch von 58 cm³ entspricht 0.26 g Oxalsäure. Die Lösung der Kalziumsalze wurde eingedampft und im Apparat von Schacherl zur Entfernung allenfalls vorhandener Neutralprodukte extrahiert (es ging nichts in den Äther). Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wurde erneut ausgeäthert. Es schieden sich aus der Ätherlösung Kristalle aus, die zusammen mit dem Abdampfrückstand aus konzentrierter Salpetersäure umkristallisiert wurden. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator blieben 0.303 g Substanz zurück, deren unscharfer Schmelzpunkt zwischen 160 und 180° lag. 0.2948 g wurden nun titriert und verbrauchten 47.75 cm³ $\frac{1}{10}$ n. Lauge; daraus errechnet sich ein Äquivalentgewicht von 61.74 (Bernsteinsäure 59). Nach dem Ansäuern wurde erneut extrahiert. Die aus der Ätherlösung sich abscheidende kristallisierte Säure wurde getrocknet und ihr Schmelzpunkt bestimmt: 183°.

Oxyddarstellung aus dem isomeren Glykol.

8 g der Substanz wurden mit einem Gemisch von 150 g Wasser und 100 g Schwefelsäure (also etwa 40%ig) in einen 1-l-Rundkolben gespült und analog der bei der ersten Oxyddarstellung angegebenen Versuchsanordnung der Einwirkung von Schwefelsäure und Wasserdampf (110°) unterzogen. Es destillierten so wie bei den ersten Versuchen, aber schon bei geringerer

Konzentration der Schwefelsäure, Öltröpfchen über und das Destillat nahm bald den charakteristischen Geruch des Oxyds an. Nach dem Ausäthern und Trocknen wurde die Substanz, die nach Aussehen und Geruch ganz dem aus Dekandiol-1,10 dargestellten Oxyd gleich, destilliert. Siedepunkt 198—200°. Die Ausbeute betrug 4·9 g reines Oxyd (68·3% der Theorie).

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleyer-Kohn:

- I. 0·0244 g Substanz gaben in Xyloldampf (Konstante für Xylol = 978) eine Druckerhöhung von 146 mm Paraffinöl.
- II. 0·0231 g Substanz gaben unter denselben Bedingungen eine Druckerhöhung von 143 mm Paraffinöl.

Gef.: $M = 163\cdot4$ bzw. $M = 158$.

Ber. für $C_{10}H_{20}O$: $M = 156\cdot16$.

Elementaranalyse:

- I. 0·2627 g Substanz gaben 0·7364 g CO_2 und 0·3014 g H_2O .
- II. 0·2353 g „ „ 0·6619 g CO_2 und 0·2702 g H_2O .

Ber. für $C_{10}H_{20}O$: C 76·84, H 12·91 %.

Gef.: C 76·47, 76·72; H 12·86, 12·85 %.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [138_2b_Supp](#)

Autor(en)/Author(s): Franke Adolf

Artikel/Article: [Über "Ringverengung" bei der Bildung von inneren Äthern \(Oxyden\) aus Glykolen. 577-587](#)