

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

54. Erstes Oxyd des vierwerthigen Alkohols aus Diallyl;

von

Sergius Reformatzky.

Unter den vierwerthigen Alkoholen ist zur Zeit mit Bestimmtheit nur ein Repräsentant bekannt, nämlich Erythrit: $C_4H_6(OH)_4$.

Durch Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Diallyl schien es möglich, einen ähnlichen Körper wie Erythrit zu erhalten, gemäss folgenden Gleichungen:

1. $C_6H_{10} + 2HClO = C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$.
2. $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2 + 2KOH = 2KCl + 2H_2O + C_6H_{10}O_2$.
3. $C_6H_{10}O_2 + 2H_2O = C_6H_{10}(OH)_4$.

Da inzwischen die in ähnlicher Richtung ausgeführten Untersuchungen von S. Przybytek veröffentlicht¹⁾ sind, so erlaube ich mir, hier nur diejenigen aus meinen Versuchen anzuführen, welche zur Vervollständigung der citirten Untersuchungen dienen werden.

Durch Einwirkung einer wässrigen Unterchlorigsäurelösung auf Diallyl wird das Dichlorhydrin: $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$ erhalten, welches mittelst Aether ausgezogen wird. Bei der Einwirkung von trockenem Kali auf die ätherische oder Benzol-Lösung des Dichlorhydrins resultirt wirklich Diallylbioxyd; doch dasselbe rein zu erhalten, ist sehr schwierig, da es immer chlorhaltig bleibt; dessen ungeachtet müssen wir diese Substanz den Reactionen nach für das Bioxyd halten; es ist nämlich eine neutrale Flüssigkeit von brennendem Geschmack, verbindet sich energisch mit HCl, nimmt Wasser auf und fällt $Mg(OH)_2$ aus den Magnesiumsalzen.

Verhalten des Diallylbioxyds gegen Wasser. — Das Bioxyd löst sich beim Umschütteln mit 15 Thln. Wasser nur wenig auf; nach 24 Stunden ist die Auflösung bei weitem

¹⁾ Ber. 18, 1350.

nicht vollständig; nach dreitägigem Erwärmen auf 100° ging fast alles Bioxyd in die Lösung über. Aus dieser Lösung wurde durch Concentriren eine schwer bewegliche Flüssigkeit von bitterem Geschmack erhalten, die leicht in Wasser und Alkohol, und sehr wenig in Aether löslich war; unter gewöhnlichem Drucke geht sie nicht ohne Zersetzung über. Die Analysen dieses Produktes gaben folgende Resultate:

1. 0,1932 Grm. der Substanz gaben 0,3761 Grm. CO_2 und 0,1501 Grm. H_2O . (Przybytek.)

2. 0,1980 Grm. der Substanz gaben 0,3920 Grm. CO_2 und 0,1630 Grm. H_2O . (Reformatzky.)

Gefunden:		Berechnet für	
1.	2.	Erythrit $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})_4$:	Oxyd $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}(\text{OH})_2$:
C 53,09	53,99	48,00	54,54 %
H 8,61	9,14	9,33	9,09 „

Somit erscheint das erhaltene Produkt als das erste Oxyd (Anhydrid) des Hexylen-Erythrits. — Przybytek sagt, dass dieses Oxyd dennoch fähig ist, noch Wasser aufzunehmen und wenigstens theilweise in Erythrit überzugehen; er gewann nach 40 stündigem Erhitzen desselben mit 5 Thln. Wasser auf 100° ein Produkt, welches bei der Analyse folgende Resultate lieferte:

0,1702 Grm. der Substanz gaben 0,3171 Grm. CO_2 u. 0,1265 Grm. H_2O .

Gefunden:		Ber. f. $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})_4$:
C 50,70		48,00 %
H 8,40		9,33 „

Nach meinen Versuchen muss man annehmen, dass im gegenwärtigen Falle Przybytek die Substanz nicht völlig trocken analysirt hat. Ich habe das Oxyd mit viel Wasser 12 Tage lang auf 100° erhitzt und nach Verdampfen des Wassers auf dem Wasserbade den Rückstand im Exsiccator über H_2SO_4 5 Monate lang trocknen lassen. Bei der Analyse dieses Produktes wurden folgende Resultate erhalten:

0,1320 Grm. der Substanz gaben 0,2580 Grm. CO_2 u. 0,1145 Grm. H_2O .

Gefunden:		Ber. f. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}(\text{OH})_2$:
C 53,30		54,54 %
H 9,63		9,09 „

Somit hat auch in diesem Falle das Oxyd kein Wasser aufgenommen, sondern blieb unverändert. Das Unvermögen desselben, Wasser aufzunehmen, wird wahrscheinlich durch eine besondere Gruppierung der Atome in demselben bedingt. Zu

dieser Frage werde ich noch zurückkehren. Die Möglichkeit, Hexylen-Erythrit aus Diallyl zu erhalten, hat E. Wagner¹⁾ beim Oxydiren desselben mit Kaliumpermanganat bewiesen; er erhielt hierbei eine sehr geringe Quantität einer krystallinischen Substanz vom Schmelzp. 95,5°. Nach den Resultaten der Analyse desselben muss seine Zusammensetzung durch die Formel $C_6H_{10}(OH)_4$ ausgedrückt werden. Ausser dem krystallinischen Produkt wird noch eine feste, an der Luft stark zerfliessliche Masse, gleichfalls von der Zusammensetzung des Erythrits, erhalten.

Essigsäureäther des ersten Oxyds des Erythrits aus Diallyl. — 7 Grm. reines Oxyd wurden mit 24 Grm. Essigsäureanhydrid (statt der zur Bildung des Vierfachessigäthers von Erythrit nöthigen 21,5 Grm.) in einem Rohre 10 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach Entfernen des Ueberschusses von Essigsäure und Anhydrid durch Abdampfen auf dem Wasserbade und dem Verweilen des flüssigen Rückstandes im Exsiccator über H_2SO_4 und CaO (im Vacuum) wurde der Aether, behufs Bestimmung der Acetyle, verseift.

0,6195 Grm. Aether verlangten zur Verseifung 6,96 Ccm. alkoholischer Aetzkalilösung (deren Titer = 0,0452756 Grm.), die 0,315118 Grm. KOH enthalten; dieser Quantität KOH entsprechen 0,241965 Grm. „ CH_3CO “

Gefunden:		Ber. f. $C_6H_{10}O(CH_3COO)_2$:
CH_3CO	39,05	39,81 %.

Somit bildet sich unter den angegebenen Bedingungen der Zweifachessigäther des ersten Oxyds vom Erythrit. In der Meinung, dass das zehnstündige Erhitzen vielleicht für die Bildung des vierfachen Essigäthers nicht genügte, erhitzte ich den obigen Aether mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 53 Stunden lang auf 100°. Nach dem Reinigen des erhaltenen Produktes auf die oben beschriebene Weise verseifte ich dasselbe.

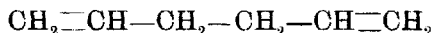
Hierbei verlangten 0,4410 Grm. Aether 5,02 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,0452826 Grm.), die 0,2273186 Grm. KOH enthalten; dieser Quantität KOH entsprechen 0,1745 Grm. „ CH_3CO “.

Gefunden:		Ber. f. $C_6H_{10}(CH_3COO)_2$:
CH_3CO	39,58	39,81 %.

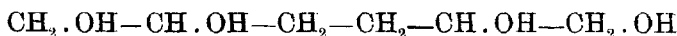
¹⁾ E. Wagner, Beiträge zur Oxydation der ungesättigten Kohlenstoffverbindungen. Warschau 1888, S. 81.

Der Aether ist demnach beim erneuten Behandeln mit Essigsäureanhydrid unverändert geblieben; dieser Umstand überzeugt mich noch mehr, dass das erste Oxyd des Erythrits aus Diallyl dem Aethylenoxyd nicht ganz analog ist.

Von der Constitution des Diallyls,

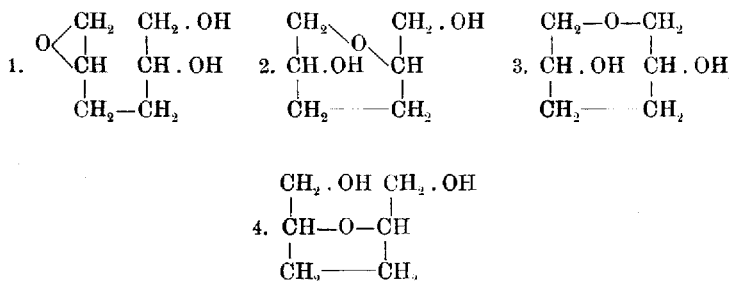


ausgehend, kann man dem aus diesem hervorgehenden Erythrit die einzig mögliche Formel:



zuschreiben.

Da nun das Oxyd $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}(\text{OH})_2$ aus dem Erythrit durch Verlust eines Moleküls Wasser entsteht, und der Verlust des letzteren in Folge der Gegenwart von 4 Hydroxylgruppen auf viererlei Art geschehen kann, so werden auch für das erste Oxyd vier Formeln möglich sein:

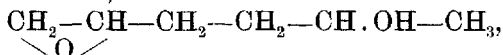


Diese Frage nach der Constitution des Oxyds kann schwerlich in endgültiger Form gelöst werden; versuchen wir trotzdem, wenigstens die wahrscheinlichste Formel zu ermitteln.

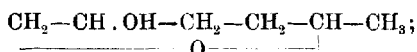
Die erste Constitutionsformel kann nicht zugelassen werden, da ein solches Oxyd auf Grund seiner vollständigen Analogie mit dem Propylenoxyd $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ verhältnissmässig leicht

Wasser aufnehmen müsste, während das in Rede stehende Oxyd, wie meine Versuche zeigten, sich mit Wasser nicht verbindet. In meiner Abhandlung unter dem Titel: „Die gesättigten mehrmerthigen Alkohole“ (in russischer Sprache),

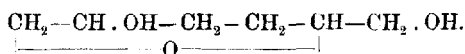
wies ich auf die zweite Formel, als die wahrscheinlichere für das Oxyd $C_6H_{10}O(OH)_2$ hin, wobei ich mich auf folgende Analogie stützte. J. Kablukoff¹⁾ sagt bei der Beschreibung des Glycerins aus Butallylmethylcarbinol, dass dessen Chlorhydrin mit KOH ein Oxyd bildet, welches sich mit Wasser nicht verbindet. Dieses Oxyd besitzt wahrscheinlich nicht die Constitutionsformel, welche ihr der Autor zuschreibt, d. h.



da bei dieser Constitution das Oxyd Wasser aufnehmen müsste; dagegen muss man demselben folgende Formel geben:

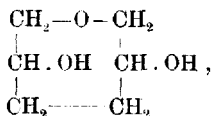


wenn dem so ist, so muss man dem aus Diallyl erhaltenen Oxyd, analog dem von J. Kablukoff beschriebenen, die zweite Formel zuschreiben, d. h.



Doch bei dieser Formel erscheint es uns unbegreiflich, weshalb zwei Hydroxyle, die sich in dem nämlichen Molekül befinden und ganz so wie die zwei anderen gelegen sind, Elemente des Wassers verlieren, während die anderen zwei unverändert bleiben. Dieser Umstand bestimmt mich, auch von dieser Formel abzusehen.

Von den zwei anderen gebe ich den Vorzug der dritten Formel, d. h.

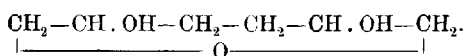


da eine solche dem ersten Oxyd des fünfwerthigen Alkohols aus Diallylcarbinol analog ist, und ausserdem diese Annahme vollständig im Einklang steht mit dem Grundsatz von Etlé, dass die Oxyde, in welchen der Sauerstoff die am meisten hydrogenisirten Atome bindet, auch am schwersten Wasser aufnehmen.

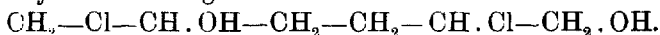
¹⁾ J. Kablukoff, Glycerine, Moskau 1887, S. 128.

Die Entstehung eines Oxydes von einer solchen Constitution kann auf zweierlei Weise erklärt werden.

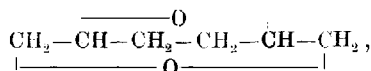
Das Diallylbioxyd, welches durch Einwirkung von KOH auf Chlorhydrin in Benzollösung erhalten wird, verwandelt sich, da es dem Aethylenoxyd völlig analog ist, durch Aufnahme von Wasser in den entsprechenden Erythrit; dieser letztere verliert durch Einfluss unbekannter, wahrscheinlich in den Gewinnungsumständen liegender Ursachen die Elemente eines Mol. Wasser auf Kosten der zwei primären Alkoholgruppen und giebt somit ein Oxyd von folgender Constitution:



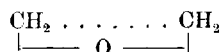
Nach einer anderen Erklärung muss die Verbindungsweise der HClO mit dem Diallyl auf zweierlei Art möglich sein, derart, dass das eine doppelt gebundene Kohlenstoffpaar HClO so addirt, dass das Cl zu der Gruppe CH₂ tritt, während es im anderen Paar zur Gruppe CH tritt, d. h. das resultirende Chlorhydrin wird folgende Constitution haben:



Durch Einwirkung von KOH giebt ein solches Chlorhydrin das Bioxyd:



welches nur ein Mol. Wasser aufzunehmen fähig ist unter Bildung zweier secundärer Alkoholgruppen; hierbei bleibt die Gruppierung



als eine dauerhafte unverändert.

Somit muss das erste Oxyd des Erythrits aus Diallyl den nämlichen laktonartigen Oxyden, wie auch das Oxyd des fünfwerthigen Alkohols aus Diallylcarbinol zugezählt werden.

Zum Schlusse dieser Arbeit erwähne ich noch zwei von Przybytek beschriebene Erythrite; das eine ist von ihm aus Diisobutylen erhalten, das andere aus Diisokrotyl.

Aus dem einen wie aus dem anderen wurden zuerst Chlorhydrine bereitet, welche bei der Einwirkung von trockenem KOH entsprechende Bioxyde lieferten.

284 Reformatzky: Erstes Oxyd des vierwerth. Alkohols etc.

Beim siebentägigen Erwärmen des Oxyds aus Diisobutylen mit 3—4 Volumen Wasser gingen nur $\frac{2}{3}$ desselben in die Lösung über, welche nach dem Verdampfen eine sehr dicke Flüssigkeit von bitterem Geschmack gab, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether dagegen nicht löslich.

1. 0,3072 Grm. der Subst. gaben 0,6149 Grm. CO_2 u. 0,2682 Grm. H_2O .
2. 0,2442 Grm. der Subst. gaben 0,4876 Grm. CO_2 u. 0,2124 Grm. H_2O .

Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	
			$\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{OH})_4$:
C	54,63	54,50	53,93
H	9,72	9,70	10,11
			$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}(\text{OH})_2$:
			60,00 %
			10,00 „

Die berechneten Zahlen stimmen mit den gefundenen nicht völlig überein; die Erklärung von Przybytek, dass der Mangel im Procentgehalte des Wasserstoffs durch Beimischung von Anhydridsubstanzen bedingt wird, ist unrichtig, denn das Bioxyd $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ selbst enthält 9,85% H, also mehr als bei der Analyse des Erythrits erhalten worden ist.

Wahrscheinlich war das analysirte Produkt nicht frei von mineralischen Bestandtheilen; wenn aber dem so ist, so ist es noch eine Frage, ob von Przybytek der Erythrit oder das erste Oxyd erhalten worden ist. Natürlich würde diese Frage durch Bereitung des Essigäthers leicht beantwortet sein, doch hat S. Przybytek diesen Versuch nicht angestellt.

Was das Bioxyd des Diisokrotyls betrifft, so verbindet sich dieses schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser, und aus der concentrirten Lösung scheidet sich eine krystallinische Masse in Form grosser Prismen ab. Diese sind geruchlos und besitzen einen süsslichbittern Geschmack; beim Aufbewahren an der Luft verwittern sie und verwandeln sich in ein Pulver, welches bei 152° — 154° schmilzt. Letzteres erscheint nach den Resultaten der Analyse als das erste Anhydrid des Erythrits: $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$. S. Przybytek nimmt an, dass die unverwitterten Krystalle selbst der Erythrit sind.

Vielleicht ist die Annahme auch richtig, möglich aber ist es auch, dass nicht Hydratwasser, sondern Krystallisationswasser fortgeht.