

29. Ueber ein nicht flüchtiges Produkt der Oxydation des aus Allyldimethylcarbinol gewonnenen Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{20}$;

von

A. Albitzky und W. Nikolsky.

Von dem einen von uns ist in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. A. Saytzeff¹⁾ ein aus Allyldimethylcarbinol gewonnener Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ beschrieben worden. Durch Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs mittelst Chromsäuregemisch wurde unter verschiedenen anderen Produkten eine syrupartige, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure erhalten, deren Zusammensetzung auf Grund der Analysen von Salzen derselben durch zwei Formeln, $C_{10}H_{16}O_6$ und $C_{10}H_{14}O_6$, ausgedrückt wurde, ohne die Frage, welcher von diesen beiden Formeln der Vorzug zu geben sei, zu entscheiden. Diese Unbestimmtheit der Zusammensetzung der Säure war durch die Schwierigkeit der Reindarstellung der Salze bedingt, da die bisher dargestellten Salze des K, Na, NH_4 , Ba, Ca, Mg, Zn, Cu, Pb und Ag, gleichwie die später erhaltenen des Zn und Cd sich als in Wasser leicht löslich und sehr schwierig aus letzterem krystallisirend erwiesen.

Da der Zweck dieser Notiz darin besteht, die Frage, welche Zusammensetzung oben erwähnte Säure besitzt, nach Möglichkeit auf dem Wege der Analyse zu entscheiden, so theilen wir hier sowohl die früher von einem von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. A. Saytzeff, als auch die später von uns allein erhaltenen Resultate mit.

Die Säure wurde nach den oben erwähnten Angaben dargestellt und gereinigt. Von den Salzen erwiesen sich nur die des Ba und Ca zur Bestimmung der Zusammensetzung der Säure tauglich, da die der anderen Metalle entweder keine Bürgschaft für ihre Reinheit lieferten, oder aber keine bestimmte Zusammensetzung besaßen. Ausser

¹⁾ Dies. Journ. [2] 27, 380.

der Analyse der erwähnten Salze wurde auch die Analyse des Aethyläthers ausgeführt.

Die Salze des Ba und Ca wurden durch Sättigen der wässrigen Säurelösung mit den entsprechenden Carbonaten dargestellt. Nach starkem Concentriren der Salzlösung, anfangs im Wasserbade, darauf im Exsiccator, wurde am Boden der Schale eine wellenartig ausgebreitete Masse erhalten, welche nach und nach fest und zerbrechlich wurde. Unter dem Mikroskope erwiesen sich beide Salze schwach krystallinisch. Da wir auf diese Weise nicht die Möglichkeit besaßen, die Salze durch Krystallisation zu reinigen, so benutzten wir zur Entfernung der Beimischungen ihre Eigenschaft, sich in Alkohol und Aether nicht zu lösen, und zwar behandelten wir die trocknen Salze mit Aether und erwärmtem Alkohol, wobei wirklich eine kleine Menge harziger Produkte aus ihnen extrahirt wurde. Nach dieser Behandlung wurden die Salze aufs neue im Wasser gelöst, und im Exsiccator bis zur vollkommenen Entfernung des Wassers stehen gelassen. Vor der Analyse wurden die Salze bei 110° getrocknet.

Analysen des Baryumsalzes.

1. 0,4995 Grm. des Salzes, in einem Platinschiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,5450 Grm. CO_2 und 0,1710 Grm. H_2O und 0,2645 Grm. BaCO_3 . Nach dem Glühen des BaCO_3 mit Schwefelsäure bekamen wir 0,3150 Grm. BaSO_4 . Addirt man die berechnete Quantität der CO_2 aus dem BaCO_3 zu der, bei der Verbrennung erhaltenen Quantität der CO_2 , so erhält man 0,6040 Grm. CO_2 .

2. 0,5440 Grm. des Salzes gaben nach derselben Behandlung 0,5895 Grm. CO_2 , 0,1970 Grm. H_2O , 0,2910 Grm. BaCO_3 und 0,3420 Grm. BaSO_4 . Die ganze Quantität der CO_2 betrug 0,6545 Grm.

3. 0,3240 Grm. des Salzes gaben nach derselben Behandlung 0,3465 Grm. CO_2 , 0,1185 Grm. H_2O , 0,1735 Grm. BaCO_3 und 0,2050 Grm. BaSO_4 . Die ganze Menge der CO_2 betrug 0,3855 Grm.

4. 0,5795 Grm. des Salzes gaben nach dem Glühen mit H_2SO_4 0,8640 Grm. BaSO_4 .

5. 0,3955 Grm. des Salzes gaben nach dem Glühen mit H_2SO_4 0,2475 Grm. BaSO_4 .

6. 0,5210 Grm. des Salzes gaben nach dem Glühen mit H_2SO_4 0,3320 Grm. BaSO_4 .

In Procenten:			Gefunden:			
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	32,97	32,81	32,45	—	—	—
H	3,80	4,02	4,06	—	—	—
Ba	36,84 (37,08) ¹⁾	37,20 (36,96)	37,24 (37,20)	36,93	36,79	37,46
Berechnet für:						
	Als Mittelzahl	$C_{10}H_{16}BaO_6$		$C_{10}H_{14}BaO_6$	$C_{10}H_{12}BaO_6$	
C	32,74	32,52		32,69	32,87	
H	3,96	4,33		3,81	3,28	
Ba	37,07	37,12		37,32	37,53	
O	26,23	26,03		26,18	26,32	
	100	100		100	100	

Analysen des Calciumsalzes.

1. 0,3785 Grm. des Salzes, in einem Platinschiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,5575 Grm. CO_2 , 0,1855 Grm. H_2O und 0,1395 Grm. $CaCO_3$. Nach dem Glühen des $CaCO_3$ mit Schwefelsäure bekamen wir 0,1890 Grm. $CaSO_4$. Addirt man die berechnete Quantität der CO_2 aus dem $CaCO_3$ zu der, bei der Verbrennung erhaltenen Quantität der CO_2 , so erhält man in Summa 0,6190 Grm. CO_2 .

2. 0,2880 Grm. des Salzes gaben nach derselben Behandlung 0,4240 Grm. CO_2 , 0,1500 Grm. H_2O , 0,1070 Grm. $CaCO_3$ und 0,1460 Grm. $CaSO_4$. Die ganze Quantität der CO_2 betrug 0,4710 Grm.

3. 0,2425 Grm. des Salzes gaben nach derselben Behandlung 0,3570 Grm. CO_2 , 0,1280 Grm. H_2O , 0,0910 Grm. $CaCO_3$ und 0,1230 Grm. $CaSO_4$. Die ganze Quantität der CO_2 ist gleich 0,3970 Grm.

4. 0,5035 Grm. des Salzes gaben nach dem Glühen mit H_2SO_4 0,2520 Grm. $CaSO_4$.

5. 0,4325 Grm. des Salzes gaben nach dem Glühen mit H_2SO_4 0,2170 Grm. $CaSO_4$.

6. 0,4050 Grm. des Salzes gaben nach dem Glühen mit H_2SO_4

In Procenten:			Gefunden:			
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	44,60	44,60	44,64	—	—	—
H	5,44	5,78	5,85	—	—	—
Ca	14,74 (14,69) ²⁾	14,86 (14,91)	15,01 (14,91)	14,72	14,75	15,10

¹⁾ Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Gewichtsmenge des Baryums, welche aus dem $BaSO_4$ berechnet wurde. Die Analysen 1, 4, 5 wurden mit dem Salze einer Darstellung und 2, 3, 6, der anderen ausgeführt.

²⁾ Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die aus $CaSO_4$ berechnete Gewichtsmenge von Calcium. Die Analysen 1, 4, 5 wurden mit dem Salze einer Darstellung, 2, 3 und 6 mit dem einer anderen ausgeführt.

	Als Mittelzahl	Berechnet für:		
		$C_{10}H_{16}CaO_6$	$C_{10}H_{14}CaO_6$	$C_{10}H_{12}CaO_6$
C	44,61	44,12	44,44	44,77
H	5,69	5,88	5,19	4,47
Ca	14,83	14,70	14,81	14,92
O	34,87	35,30	35,56	35,84
	100	100	100	100

Der Aethyläther wurde durch Sättigen der alkoholischen Lösung des Baryumsalzes mit Chlorwasserstoff gewonnen. Nach dem Zugießen von Wasser setzten sich Tropfen eines Oeles zu Boden, welches mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Der auf solche Weise dargestellte Aether stellt eine dickliche, etwas braun gefärbte Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruche dar.

1. 0,2000 Grm. der Substanz gaben 0,4270 Grm. CO_2 und 0,1575 Grm. H_2O .

2. 0,2235 Grm. der Substanz gaben 0,4750 Grm. CO_2 und 0,1740 Grm. H_2O .

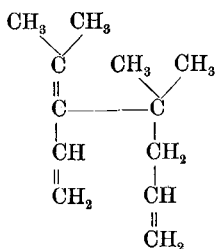
In Procenten:

	Gefunden:	
	1.	2.
C	58,22	57,96
H	8,75	8,65
O	—	—

Als Mittelz.	Berechnet für:		
	$C_{10}H_{16}(C_2H_5)_2O_6$	$C_{10}H_{14}(C_2H_5)_2O_6$	$C_{10}H_{12}(C_2H_5)_2O_6$
58,09	57,93	58,33	58,74
8,70	8,96	8,33	7,69
33,21	33,11	33,34	33,57

Berücksichtigt man die oben mitgetheilten Resultate der Analysen, so müsste man annehmen, dass die untersuchte Säure die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_6$ besitzt; wenn man jedoch sich auf die Bildungsweise der Säure stützt, so erscheint es uns mehr wahrscheinlich, dass ihr die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_6$ zukommt, und dass die nicht völlige Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen mit den für letztere Formel berechneten durch unvollständige Reinheit der untersuchten Verbindungen zu erklären ist.

Für die Richtigkeit dieser letzteren Voraussetzung spricht namentlich der Umstand, dass, wenn wir für den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ folgende Constitutionsformel annehmen:



die Bildungsweise der Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$ sehr leicht zu erklären ist; während dieses äusserst schwierig ist, wenn man zulässt, dass die Zusammensetzung der untersuchten Säure durch die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$ ausgedrückt wird. Die Entstehung der Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$ kann man auf folgende Weise erklären. Auf Kosten der zwei doppelten Bindungen der äussersten Kohlenstoffatome geht die Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung vor sich, während an der Stelle der dritten doppelten Bindung das Hinzutreten von Sauerstoff stattfindet, mit darauf folgender Hydratation der hierbei entstandenen Glycidsäure, gleichwie Ähnliches nach Versuchen des Hrn. Prof. A. Saytzeff bei der Oxydation der Oelsäure stattfindet. Der Mechanismus dieser Oxydation wird durch folgende zwei Gleichungen erklärt:

