

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

88. Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf das aus Allylmethyltertiärbutylcarbinol zu gewinnende Glycerin;

von

Alexander Petschnikoff.

Um der Frage näher zu treten, in welcher Weise die Wasserabscheidung aus Glycerinen erfolgt, welche durch Oxydation von ungesättigten einatomigen Alkoholen der Reihe $C_nH_{2n-1}OH$ mit einem Radical Allyl mittelst Kaliumpermanganat erhalten werden, unternahm ich unter Leitung des Herrn Professors A. Saytzeff die Untersuchung der Einwirkung, welche verdünnte Schwefelsäure auf das Glycerin, das aus Allylmethyltertiärbutylcarbinol dargestellt worden war, hervorruft.

Die Reaction des reinen Glycerins mittelst verdünnter Schwefelsäure.

In einem Versuche wurden 5 Grm. Glycerin, 250 Grm. Wasser und 5 Grm. 50 procent. Schwefelsäure genommen und dieses Gemisch unter Hinzugabe einer kleinen Quantität Talk auf dem Sandbade destillirt. Anfangs wurde, nachdem ein halbes Volumen der gesammten Flüssigkeitsmenge abdestillirt war, die Mischung mit Wasser bis zum ursprünglichen Volumen aufgefüllt und alsdann bis fast zur Trockne destillirt. Auf der Oberfläche des Destillates schwamm eine kleine Menge eines Oeles. Letzteres wurde von der wässrigen Flüssigkeit durch Filtration durch ein nasses Filter getrennt, und das Filtrat nach der Zugabe von Pottasche mehrmals mit Aether extrahirt. Nach dem Verjagen des Aethers durch Destillation hinterblieb eine kleine Menge einer flüssigen Substanz. Im vorliegenden Falle wurden ungefähr 1 Grm. des öligen und 3 Grm. des flüssigen durch Aether ausgeschüttelten Produktes erhalten.

Bei einem zweiten Versuche, in welchem zur Destillation 10 Grm. reinen Glycerins genommen waren und die Destillation

unter denselben, oben beschriebenen Bedingungen ausgeführt wurde, resultirten 2 Grm. des öligen und 6 Grm. des flüssigen, durch Aether aus der wässrigen Lösung des Destillates extrahirbaren Körpers.

Reaction des nicht völlig reinen Glycerins mit verdünnter Schwefelsäure.

Bei der Umkrystallisation des von mir zu den gegenwärtigen Versuchen dargestellten Glycerins aus ätherischer Lösung wurden 5 Grm. eines nicht vollkommen gereinigten Glycerins vom Schmelzpunkte 72° — 76° erhalten, welche ebenfalls der Destillation mit Schwefelsäure, wie vorher beschrieben, unterworfen wurden. Auch hier wurden ungefähr 1 Grm. eines Oeles und 3 Grm. eines durch Aether aus der wässrigen Lösung des Destillates isolirbaren Körpers erhalten.

Letzteres Produkt schied, zum Unterschiede von dem aus reinem Glycerin, bei der Aufbewahrung im Exsiccator auf dem Boden des Gefäßes eine kleine Quantität eines schön aus Aetherlösung krystallisirenden Körper ab.

Nachdem ich auf solche Weise bei der beschriebenen Reaction zwei Produkte aus reinem Glycerin und noch ein drittes aus einem nicht gehörig gereinigten Ausgangsproduct erhalten hatte, unternahm ich die nähere Untersuchung der Eigenschaften dieser Substanzen.

Flüssiges, in Wasser lösliches Produkt.

Das oben erwähnte, durch Aether aus dem wässrigen Destillate extrahirbare Reactionsproduct stellt eine dicke Flüssigkeit dar, welche fast vollständig ohne Zersetzung, ihrer grössten Menge nach, bei 214° — 215° siedete. Das Thermometer befand sich bis zu 120° im Dampf, die Aussen-temperatur betrug 65° und der Barometerstand war bei 0° 752,1 Mm.

Die reine Fraction besitzt einen schwach kampherähnlichen Geruch und ätzenden, kühlenden Geschmack. Dieselbe ist leicht in Alkohol und Aether, wenig schwerer aber in Wasser löslich.

Bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes des reinen Productes wurde folgendes Resultat erhalten:

Gewicht des Productes bei 0°	0,9780 Grm.
Gewicht des Productes bei 20°	0,9644 „
Gewicht des Wassers bei 0°	0,9942 „
Gewicht des Wassers bei 20°	0,9926 „
Spec. Gew. bei 0° auf Wasser bei 0° bezogen	0,9837.
Spec. Gew. bei 20° auf Wasser bei 0° bezogen	0,9699.
Spec. Gew. bei 20° auf Wasser bei 20° bezogen	0,9716.

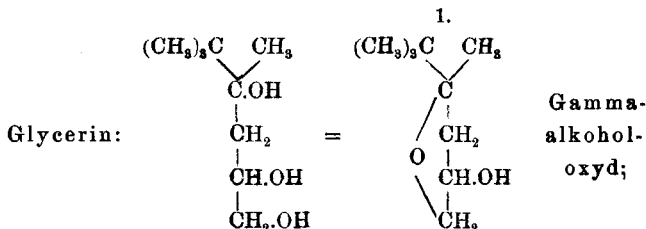
Bei der Elementaranalyse des Productes wurden folgende Werthe erhalten:

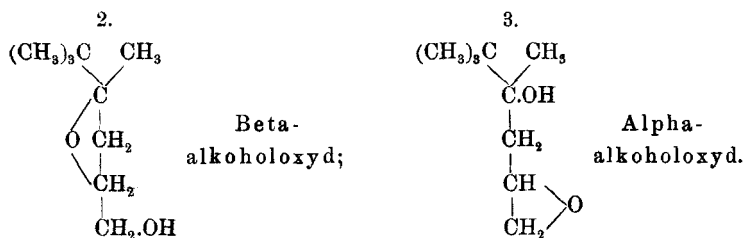
1. 0,1705 Grm. der Subst. gaben 0,4245 Grm. CO₂ und 0,1765 Grm. H₂O.
2. 0,2135 Grm. der Subst. gaben 0,5320 Grm. CO₂ und 0,2210 Grm. H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₁₈ O ₂ :	Gefunden:	
C	68,35	67,90	67,95 %
H	11,39	11,50	11,50 „

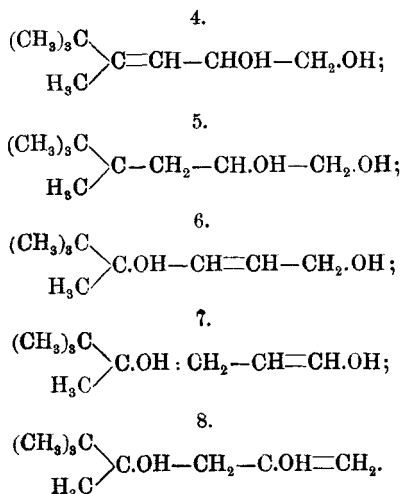
Auf Grund dieser Analysen folgt, dass das erhaltene Product ein Anhydrid des Glycerins, welches aus einem Molekül Glycerin unter Verlust von einem Molekül Wasser gebildet ist, vorstellt.

Die Abspaltung eines Moleküls Wasser aus einem Molekül der Dihydroxylverbindung des Allylmethyltertiärbutylcarbinols kann auf verschiedene Weise vor sich gehen, entweder kann das Wasser aus zwei Hydroxylgruppen entnommen werden oder es betheilt sich an dieser Reaction nur eine Hydroxylgruppe und ein Wasserstoffatom eines der benachbarten Kohlenwasserstoffradicale. Vorausgesetzt, dass sich das Molekül Wasser aus zwei Hydroxylgruppen ausscheidet, so ist aus vorliegendem Glycerin die Bildung folgender Alkoholoxyde denkbar:

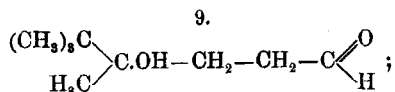


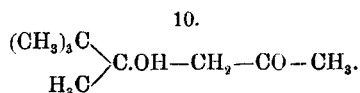


Wird aber eingeräumt, dass bei der Bildung des Moleküls Wasser nur eine Hydroxylgruppe und ein Wasserstoffatom der benachbarten kohlenwasserstoffhaltigen Gruppe betheiltigt waren, so ist die Bildung folgender ungesättigter zweiatomiger Alkohole von nachstehender chemischer Structur möglich:



Da nun aber Alkohole von der Formel 7 und 8 in Wirklichkeit nicht möglich sind, wegen des Vorhandenseins einer Hydroxylgruppe an einem mit dem benachbarten Kohlenstoff in doppelter Bindung befindlichen Kohlenstoff, so versteht es sich, dass Körper von einer solchen Structur das Bestreben zeigen müssen, sich in die entsprechenden Oxyaldehyde und Oxyketone von folgender Zusammensetzung umzulagern.





Um die Frage zu entscheiden, welche der erwähnten Structurformeln dem unter den vorliegenden Bedingungen erhaltenen flüssigen Reactionsproducte zukommt, war es vor allen Dingen erforderlich zu bestimmen: a) befindet sich in der Zusammensetzung des Productes eine doppelte Kohlenstoffbindung, b) welche Quantität von Hydroxylgruppen befindet sich in der Structur derselben?

In dieser Richtung wurden folgende Untersuchungen ausgeführt.

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften des Productes.

Die Bestimmung des molekularen Refractionsvermögens wurde meiner Bitte gemäss von Herrn A. Tscherbakoff ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, genanntem Herrn an dieser Stelle meinen grossen Dank auszusprechen.

Bei dieser Bestimmung wurden folgende Werthe erlangt.¹⁾

P	γ^0	$d \frac{t^0}{4^0}$	n_α	n_D	n_β	$A^2)$	P
158	20°	0,96998	1,4522	1,45447	1,45486	1,44291	0,40087

$\frac{n-1}{d}$	$P \frac{n_\alpha-1}{d}$	n_α	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$P \frac{A-1}{d}$	RA	Diff.
0,466202	73,66	74,4	0,74	0,45662	72,15	72,76	0,611

Den erhaltenen Resultaten nach ist die Anwesenheit einer doppelten Kohlenstoffbindung in der Zusammensetzung des er-

¹⁾ Gefunden folgende Grössen: Minimum der Ablenkung für den Strahl α des Wasserstoffes 33° 20' 53'', für den Strahl β des Wasserstoffes 33° 59' 23'', für den Strahl D 33° 32'. Der brechende Winkel des Prismas war 60° 16'.

²⁾ Berechnet aus den Grössen für die Strahlen α und β des Wasserstoffes.

haltenen Produktes ausgeschlossen. Für die gesättigte Natur dieses Körpers spricht auch der Umstand, dass dasselbe durch eine Lösung von Kaliumpermanganat und Brom nicht sofort entfärbt wird.

Der Acetylerster des Produktes.

Zur Darstellung dieses Esters wurden auf 3,3 Grm. des Produktes ungefähr 6 Grm. Essigsäureanhydrid genommen, und dieses Gemenge im Einschlussrohre 3×24 Stunden lang hindurch auf 100° erhitzt. Hierauf wurde der Rohrinhalt mit Wasser verdünnt und der gebildete Ester durch Aether extrahirt. Die Aetherlösung wurde nach dem Waschen mit einer verdünnten Kalihydratlösung vom Lösungsmittel durch Destillation befreit. Zur Analyse wurde der Essigsäurester anfangs im Dampftrockenschranke und dann im Vacuumexsiccator getrocknet.

Analysirt gab derselbe folgendes Resultat:

1. 0,2385 Grm. der Subst. gaben 0,5810 Grm. CO_2 u. 0,2180 Grm. H_2O .
2. 0,2990 Grm. der Subst. gaben 0,7275 Grm. CO_2 u. 0,2725 Grm. H_2O .
3. 0,3305 Grm. des Esters erforderten zur Verseifung 0,093438 Grm. KHO , welche 0,071746 Grm. Acetylgruppen entsprechen.
4. 0,3065 Grm. des Esters erforderten zur Verseifung 0,08646 Grm. KOH , was 0,06638 Grm. $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ entspricht.

Berechnet für				
	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}.\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}:$		$\text{C}_9\text{H}_{18}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_2:$	
C	66,00		64,46	%
H	10,00		9,09	„
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$	21,50		35,53	„.
Gefunden:				
	1.	2.	3.	4.
C	66,43	66,35	—	—
H	10,11	10,12	—	—
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$	—	—	21,70	21,65 %.

Die erhaltenen Resultate beweisen somit, dass in der Structur des vorliegenden Produktes nur eine Hydroxylgruppe vorhanden ist und im Verein mit den oben mitgetheilten Resultaten, die bei der Ermittlung des Refractionsvermögens resultirten, steht es ausser Zweifel, dass dem erhaltenen Produkte die Structur eines ungesättigten zweiatomigen Alkohols nicht

zukommen könnte, und somit verliert die Annahme, dass die Structur des Körpers durch die oben skizzirten Formeln 4,5 und 6 ausgedrückt werden könnte, jegliche Stütze.

Das Verhalten des Produktes zu einer alkalischen Lösung von Kupferoxydsalzen und einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat.

Mit den beiden Reagentien wurde ein negatives Resultat erhalten, d. h. es wurde keine Abscheidung von Kupferoxyden im ersten Falle und keine solche von metallischem Silber im zweiten Falle beobachtet.

Diesen Thatsachen nach kann gefolgert werden, dass vorliegender Verbindung weder die Eigenschaft eines Aldehydalkoholes noch eines Ketonalkoholes zukommt. Die Ketonnatur kann derselben ebenfalls nicht auf Grund der Analogie der Structur des angewandten Glycerins mit den Glycolen, welche die Hydroxylgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen besitzen, von denen sich eine Hydroxylgruppe in primärer Stellung befindet, zukommen. Wie bekannt geben solche Glycole bei der Dehydratation stets einen Aldehyd und kein Keton.

Diese Ueberlegungen sprechen dagegen, für das untersuchte Produkt die Structurformeln 9 und 10, die eine Oxyaldehyd- und Oxyketonnatur ausdrücken, zuzulassen.

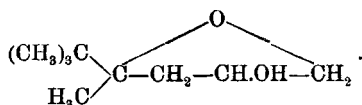
Die Beziehung des Produktes zu Wasser.

Um der Frage näher zu treten, ob die vorliegende Verbindung beim Erhitzen mit Wasser auf's Neue die Elemente des Wassers nicht aufnehmen und auf diese Weise wiederum in das ursprüngliche Glycerin übergehen werde, wurde ein Versuch, das Produkt mit einer kleinen Menge Wasser im Einschlussrohre auf 150° im Verlaufe von 9 Stunden zu erhitzen, ausgeführt. Nach dem Erhitzen wurde der Rohrinhalt mit Aether extrahirt, der Aether abgedampft, und der Rückstand fast ein halbes Jahr lang im Exsiccator aufbewahrt. Dieser Rückstand liess keine Neigung zur Krystallisation erkennen, was demnach die Unmöglichkeit, sich zu hydratisiren und zurück in Glycerin überzugehen, bewies. Ein vollkommen

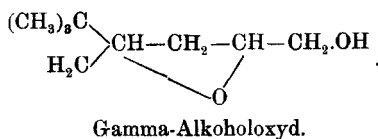
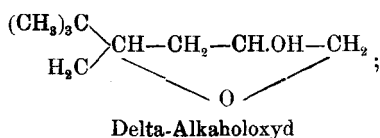
gleiches Resultat wurde auch beim Erhitzen des Produktes mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser erhalten.

Diese Versuche erlauben somit den Schluss, dass dem vorliegenden Körper die Structur von α - und β -Alkoholoxiden, wie solche durch die Formeln 2 und 3 veranschaulicht worden ist, nicht zukommen kann.

Die erhaltenen Thatsachen resumirend, kann der entgültige Schluss gezogen werden, dass dem untersuchten anhydrischen Körper die Structur eines Alkoholgammaoxydes von nebenstehender Structur zukommt:



Aber diese Ansicht wurde durch die Beziehungen des vorstehenden Produktes zu Chromsäuregemisch stark erschüttert, welche, wie unten ausführlicher dargethan werden wird, auch den Schluss erlauben, dass dem Anhydridkörper eine der folgenden Formeln zukommt:



Die Oxydation des Produktes mit Chromsäuregemisch.

Zur Reaktion wurden 3 Grm. des Produktes, 9 Grm. concentrirter Schwefelsäure und 5 Grm. Kaliumbichromat, welche in 100 Grm. Wasser gelöst waren, genommen. Die Substanz wurde in die Chromsäuremischung tropfenweise und unter Umschütteln gegossen. Die Flüssigkeit färbte sich zum Zeichen der beginnenden Oxydation an der Oberfläche grünlich und wurde nach einiger Zeit der ganzen Menge nach, durch gebildetes Chromoxydsalz, grün gefärbt. Nach Verlauf

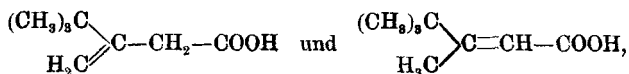
einer Stunde hatte die Färbung der Mischung ihren Höhepunkt erreicht. Am folgenden Tage wurde die Mischung auf dem Sandbade der Destillation unterworfen, doch musste die Destillation bald unterbrochen werden, da mit den Wasserdämpfen ein krystallinisches Produkt übergang, das im Kühlrohre eine compacte Masse bildete, die ein Verstopfen des Rohres zu bewirken drohte. Die im Kühler gesammelten Krystalle wurden mit Aether, in welchem sie sich nicht löslich erwiesen, ausgezogen und ausserdem wurden noch einige Krystalle aus dem Destillate durch Extrahiren mit dem gleichen Lösungsmittel gewonnen. Der im Kolben verbliebene nicht überdestillirte Teil des Gemisches wurde mit Wasser verdünnt und auf dem Sandbade der Destillation so lange unterworfen, bis die Flüssigkeit im Destillationskolben keine starken Stösse mehr gab. Im Verlaufe der Destillation war der Kühler mit nicht kaltem Wasser gefüllt. Aus dem gewonnenen Destillate wurde noch eine kleine Menge des krystallinischen Körpers gewonnen. Im Ganzen wurden bei diesem Versuche ungefähr 2 Grm. an letzterer Substanz erhalten. Dieses Oxydationsprodukt schied sich bei langsamer Verdunstung seiner Aetherlösung in Form von grossen, charakteristischen tafelförmigen Gebilden aus, welche oft Verwachsungen erkennen liessen; beim Lösungsprocesse dieser Krystalle treten besonders deutlich die Kanten von vier sich gegenseitig schneidenden Flächen einer stark nach den verticalen Axen zu abgestumpften Pyramide hervor. Herr A. Lawrsky, welcher liebenswürdigst die nähere Beschreibung der Krystalle lieferte, fand, dass sie dem quadratischen Systeme flacher Täfelchen angehören, wobei das Grundpinakoid vorherrscht. Ferner liefern dieselben die für alle einaxigen Krystalle charakteristische Interferenzfigur; gegen polarisirtes Licht sind sie inactiv.

Im reinen Zustande schmelzen die Krystalle bei 96° — 98° und erstarren bei 84° — 82° . Sie sind in Alkohol und Aether leicht, in Wasser aber schwerer löslich. Bei der Analyse der Krystalle wurde folgendes Resultat erhalten:

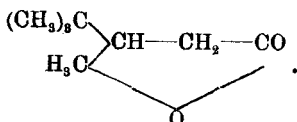
0,2590 Grm. der Krystalle gaben 0,6415 Grm. CO_2 u. 0,2330 Grm. H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$:	Gefunden:
C	67,60	67,55 %
H	9,85	9,99 „.

Diese analytischen Daten beweisen, dass das erhaltene krystallisirte Oxydationsprodukt entweder eine ungesättigte Säure ist, welcher eine der folgenden Formeln zukommt:



oder auch ein Lacton von nebenstehender Structur:



Den Umstand erwägend, dass die Krystalle, welche bei der Oxydation vorliegenden Alkoholoxydes erhalten werden, sich vollkommen mit dem oben erwähnten krystallisirten Körper, der bei der Destillation von nicht völlig gereinigtem Glycerin resultirte, identisch erwiesen und voraussetzend, dass diese letztere Substanz ihre Entstehung einer Beimengung von β -Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure zum Glycerin verdankt, wurde zur Entscheidung dieser Frage die Untersuchung desjenigen Produktes, welches aus genannter Säure durch Destillation mit Schwefelsäure erhalten wird, unternommen.

Destillation der β -Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure mit Schwefelsäure.

Die von mir durch Oxydation mit Kaliumpermanganat aus Allylmethyltertiärbutylcarbinol dargestellte und durch das Silbersalz gereinigte Oxysäure wurde mit Schwefelsäure unter derselben Bedingung, wie solche bei der Darstellung des Alkoholoxydes aus Glycerin eingehalten worden war, der Destillation unterworfen.

Das Destillat, welches eine schwach saure Reaktion erkennen liess, wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt und mit Aether extrahirt. Bei der langsamen Verdunstung des Aetherauszuges wurden gut ausgebildete Krystalle erhalten, welche der Bestimmung des Herrn A. Lawrsky gemäss dem quad-

ratischen System flacher Täfelchen, mit einem hervortretendem Grundpinakoid, angehören; ferner lassen dieselben die deutliche Interferenzfigur der einaxigen Krystalle erkennen; auf die Ebene des polarisirten Lichtes sind sie ohne Einwirkung. Die Krystalle schmelzen zwischen 96° — 98° und erstarren bei 82° — 80° . Sie waren in Alkohol und Aether leicht, in Wasser aber schwerer löslich. Die Analyse der Krystalle lieferte folgende Werthe:

1. 0,1705 Grm. der Krystalle gaben 0,4230 Grm. CO_2 u. 0,1540 Grm. H_2O .
2. 0,1900 Grm. der Krystalle gaben 0,4730 Grm. CO_2 u. 0,1720 Grm. H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$:	Gefunden:	
C	67,60	67,66	67,88 %
H	9,86	10,04	10,06 „

Alle Resultate lassen keinen Zweifel, dass das bei der Destillation der Oxysäure erhaltene Produkt vollkommen identisch mit den Krystallen ist, welche bei der Oxydation des Alkoholoxides mit Chromsäuremischung erhalten wurden.

Ferner wurde schon erwähnt, dass die krystallinische Substanz durch Aether, nach der Zugabe von Natriumcarbonat, extrahirt wurde. Dieser Umstand wies schon darauf hin, dass die Krystalle die Fähigkeit, durch kohlensaure Salze gesättigt zu werden, nicht besitzen, und folglich ihnen die Eigenschaft der Lactone zukommt. Daher wurde der Versuch unternommen, aus den Krystallen durch Sättigung mit Baryt- und Kalkhydrat die Baryt- und Kalksalze darzustellen.

Das Baryumsalz wurde durch Kochen einer wässrigen Lösung der Krystalle mit Barythydrat dargestellt. Beim Abdampfen der Salzlösung auf dem Wasserbade findet eine Zersetzung statt, indem sich kohlensaures Baryum ausscheidet. Deshalb ist es erforderlich, die Lösung der Baryumverbindung über Schwefelsäure unter einer Glasglocke der freiwilligen Verdunstung zu überlassen.

Gleichzeitig wurde ein Barytsalz aus denjenigen Krystallen erhalten, welche bei der Destillation des nicht völlig gesättigten Glycerins mit Schwefelsäure resultirten.

Letzteres wie ersteres Salz gaben nach dem Trocknen im Exiccator bei der Analyse folgendes Resultat:

1. 0,3160 Grm. des Salzes gaben 0,1735 Grm. BaSO_4 .
2. 0,2305 Grm. des Salzes gaben 0,1315 Grm. BaSO_4 .

Berechnet für $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3)_2\text{Ba}$:		Gefunden:	
		1.	2.
Ba	30,11	32,28	33,54 %.

In reinerer Qualität die Barytsalze zu erhalten misslang deshalb, weil sie sich nicht nur bei 100° , sondern auch in Exsiccator leicht unter Abspaltung des Lactons zersetzen.

In einem Falle wurden die Barytsalze z. B. bei 100° fünf Tage lang getrocknet. Eine in einem solchen Salze ausgeführte Baryumbestimmung gab mehr als 50% Baryum. In den Krystallformen genannter Baryumsalze ist kein Unterschied bemerkbar. Beide Salze stellen nach der Bestimmung des Herrn A. Lawrsky farblose, durchsichtige Nadeln vor, die zu strahlig-radialen Aggregaten geordnet sind. Im polarisirten Lichte zeigen sie eine directe Auslöschung und gehören demnach dem quadratischen, hexagonalen oder rhombischen System an. Das System der Krystalle zu bestimmen, war nicht möglich, da diese in gut ausgebildeten Formen nicht erhalten werden konnten. Demnach beweisen auch diese Resultate, dass der krystallinische Körper, welcher sich bei der Destillation des ungereinigten Glycerins mit Schwefelsäure bildet, seine Entstehung der ihm beigemengten β -Methyl-tertiärbutyläthylenmilchsäure verdankt.

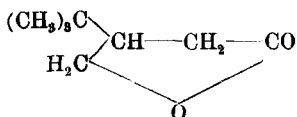
Das Kalksalz wurde durch Kochen einer wässrigen Lösung der Krystalle mit Kalkmilch gewonnen. Dieses Salz war amorph. Nach dem Trocknen im Exiccator gab es analysirt folgendes Resultat:

0,2820 Grm. des Salzes gaben 0,1150 Grm. CaSO_4 .			
Berechnet für $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3)_2\text{Ca}$:		Gefunden:	
Ca	11,17	11,99 %.	

Das Kaliumsalz zu analysiren, musste unterbleiben, da es sich, durch Sättigung der Krystalle mittelst Kalihydrat dargestellt, sehr zerfliesslich erwies.

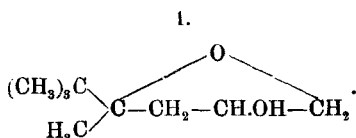
Auf Grund aller angeführten Untersuchungsergebnisse kann der Schluss gezogen werden, dass der, bei der Destilla-

tion der Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure mit Schwefelsäure, bei der Oxydation des Alkoholoxydes mit Chromsäuregemisch und endlich bei der Destillation des nicht völlig gereinigten Glycerins aus Allylmethyltertiärbutylcarbinol mit Schwefelsäure erhaltene krystallinische Körper ein γ -Lacton von folgender Structurformel vorstellt:

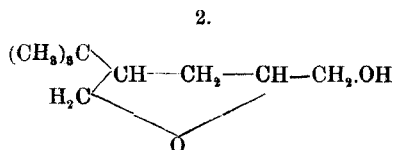


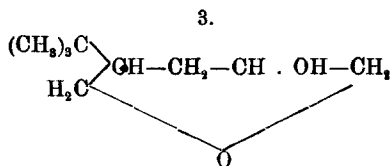
Nachdem somit die Constitutionsformel für das Oxydationsprodukt aus dem Alkoholoxyd festgestellt ist, möge die Frage von der chemischen Structur des Alkoholoxydes selbst näher in's Auge gefasst werden.

Es war bereits früher darauf hingewiesen worden, dass, falls die Bildung des Alkoholoxydes aus einem Glycerin, welches eine Hydroxylverbindung des Allylmethyltertiärbutylcarbinols vorstellt, durch Abspaltung von einem Molekül Wasser in Betracht gezogen wird, einige untersuchte physikalische Eigenschaften und chemische Umwandlungen des Alkoholoxydes es mehr wahrscheinlich machen, dem Alkoholoxyde folgende Structurformel zuzuertheilen:



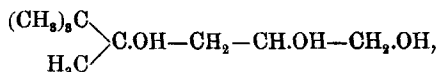
Der beschriebenen Beziehung des Alkoholoxydes zu Chromsäuregemisch gemäss sind für seine Constitution noch zwei folgende Formeln zulässig:



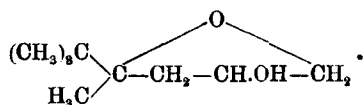


Den Structurformeln 1 und 2 nach erscheint es als Alkoholgammaoxyd, der Formel 3 gemäss als Alkoholdeltaoxyd. Bedenkt man aber, dass das vorliegende Alkoholoxyd nicht die Fähigkeit besitzt, sich zu hydratisiren und sich in das Glycerin zurückzuverwandeln, so gewinnt es sehr an Wahrscheinlichkeit, dass es ein Alkoholgammaoxyd von einer der oben erwähnten Structurformeln vorstellt. Welche von den zwei Formeln muss nun im gegebenen Falle die wahren Verhältnisse illustriren?

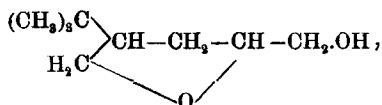
Wird nun die Structurformel des Glycerins, aus welchem das Alkoholoxyd gewonnen wurde, in's Auge gefasst und zwar:



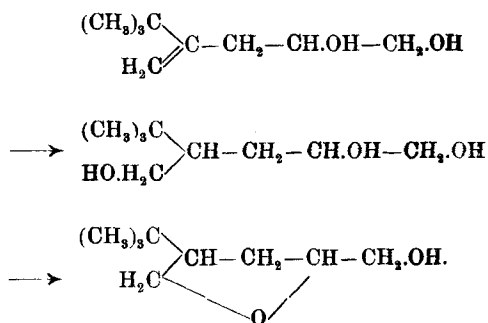
so erscheint es weniger gezwungen, für das Alkoholoxyd der Herkunft nach folgende Structurformel anzunehmen:



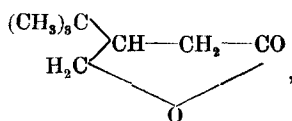
Angenommen, dem Alkoholoxyde käme die erste Structurformel zu:



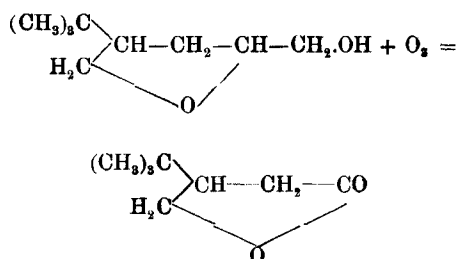
so müsste seine Bildung aus dem Glycerin von mitgetheilter Structur durch vorherige Bildung eines ungesättigten Glycols weitere Umlagerung dieses Glycols unter der hydratisirenden und dehydratisirenden Wirkung der Schwefelsäure erklärt werden. Die Reihenfolge dieser Umlagerungen erhellt aus folgender Zusammenstellung:



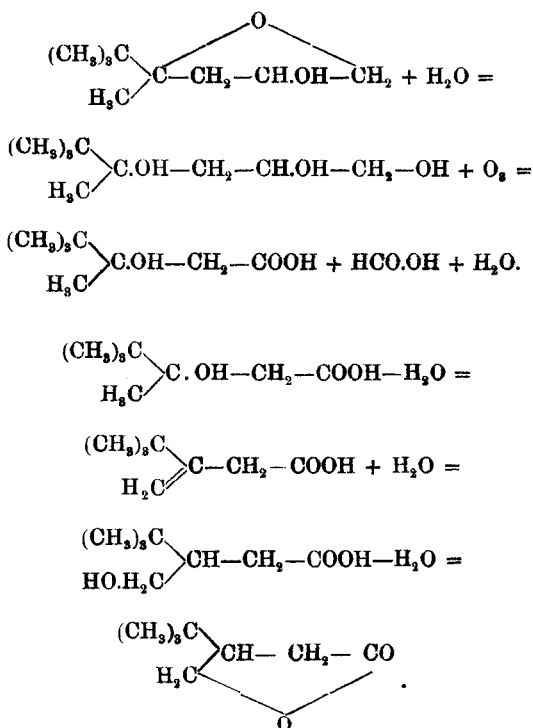
Wird aber die Bildung eines Lactons durch Oxydation aus dem Alkoholoxyde von der Constitution:



in Betracht gezogen, so erscheint es einfacher, die Constitution dieses Lactons mit der betrachteten 2. Formel für die Constitution dieses Alkoholoxydes in Einklang zu bringen, wie es aus der folgenden Gleichung für die Bildung des Lactons hervorgeht:



Die Bildung dieses Lactons aber aus dem Alkoholoxyde der ersten Formel müsste durch eine Reihe sehr complicirter Umwandlungen: Hydratation, Oxydation, Dehydratation, eine Hydratation und eine Dehydratation erklärt werden, wie solches aus der folgenden Reihe von Gleichungen ersichtlich ist:



Demgemäss ist aus allem Angeführten ersichtlich, dass für die Annahme, dem erhaltenen Alkoholoxyde die erste oder die zweite Constitutionsformel zuzuertheilen, gegenwärtig äusserst gewichtige factische und theoretische Gründe vorliegen, so dass bis jetzt keine endgültigen Vorzüge der einen wie der anderen Constitutionsformel formulirt werden können.

Oeliges, in Wasser unlösliches Produkt.

Früher wurde bereits darauf hingewiesen, dass diese in Wasser unlösliche, ölige Substanz ein Nebenprodukt der Reaction bei der Gewinnung der beschriebenen Alkoholoxyde vorstellt. Das Oel ist leichter als Wasser, ist gut in Alkohol und Aether löslich und besitzt einen schwachen harzigen Geruch.

Ausser der Gewinnung mit dem Alkoholprodukte zusammen, kann derselbe auch durch Erhitzen einer Lösung des Glycerins aus Allylmethyltertiärbutylcarbinol mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhalten werden. Nach einer halben Stunde erscheint auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Oelschicht von harzartigem Geruch. Die Ausbeute dieses öligen Produktes ist hier fast dieselbe wie bei der oben erwähnten Destillation des Glycerins mit Schwefelsäure.

Um die Natur dieses Oeles zu constatiren, wurde dasselbe zum Trocknen in trockenem Aether gelöst, diese Lösung durch ein trockenes Filter filtrirt und nach dem Abdestilliren des Aethers längere Zeit im Exsiccator getrocknet. Hierauf wurde das auf diese Weise getrocknete Produkt der Destillation bei gewöhnlichem Atmosphärendruck unterworfen.

Der Destillationsvorgang war von häufigen Siedeverzügen und plötzlichem Steigen und Fallen der Temperatur begleitet, was auf die Zersetzung des Produktes hinwies. Ungeachtet dieser ungünstigen Destillationsverhältnisse war es dennoch möglich, zwei Fractionen zu sammeln: a) von 200° — 210° und b) 210° — 220° , deren Eigenschaften durch die folgenden Verbrennungen zu erforschen versucht wurde:

1. 0,2150 Grm. der Subst. mit dem Siedepunkt 200° — 210° gaben 0,5500 Grm. CO_2 und 0,2180 Grm. H_2O .

2. 0,2060 Grm. der Subst. mit dem Siedepunkt 210° — 220° gaben 0,5255 Grm. CO_2 und 0,2080 Grm. H_2O .

Berechnet für			
	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$:	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4$:	$\{\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3 + \text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4\}$:
C	72,48	68,35	70,35 %
H	11,41	11,89	11,40 „

Gefunden:

	1.	2.
C	69,76	69,57 %
H	11,26	11,21 „

Die erhaltenen Resultate sind mit den Schlüssen in Einklang zu bringen, dass das analysirte Produkt ein Gemisch molekularer Mengen eines Aethers des Glycerins, welcher aus zwei Molekülen Glycerin unter Abspaltung von drei Molekülen

Wasser gebildet wurde, und eines Aethers, der aus zwei Molekülen des Glycerins unter Verlust von zwei Molekülen Wasser hervorging, vorstellt.

Der Essigsäureester des öligen Produktes.

Um die Ueberzeugung zu gewinnen, ob im erhaltenen Oele Hydroxylgruppen vorhanden sind, wurde 1 Grm. des Oeles mit 2 Grm. Essigsäureanhydrid im Einschlussrohre bei 100° im Verlaufe von 4 Tagen erhitzt. Das hier erhaltene Produkt wurde mit Wasser behandelt, mit Pottasche gesättigt und durch Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde der Rückstand anfangs im Exsiccator und alsdann bei 100° getrocknet.

Bei der Verbrennung wurde folgendes Resultat erhalten:

0,1685 Grm. der Substanz gaben 0,4280 Grm. CO₂ und 0,1590 Grm. H₂O.

Berechnet für		
$C_{18}H_{34}O_2(O.C_2H_3O)_2: \{C_{18}H_{34}O_2(O.C_2H_3O)_2 + C_{18}H_{32}O_2\}:$		
C	66,00	68,76 %
H	10,00	10,60 „
Gefunden:		
C	69,27 %	
H	10,48 „	

Auch dieses Resultat deutet auf ein Gemenge eines Esters des Glycerins, welches aus 2 Mol. Glycerin unter Abspaltung von 3 Mol. Wasser gebildet wird, mit einem Diacetylerster des Aethers, der aus 2 Mol. Glycerin unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser gebildet worden ist, hin.

Erhitzen des Oeles mit Wasser.

Wegen der anhydridischen Eigenschaft des Oeles konnte erwartet werden, dass es sich unter dem Einfluss von Wasser, falls nicht vollständig, so doch theilweise hydratisiren würde. Demgemäss wurde ein Versuch, das Oel im zugeschmolzenen Rohre zu erhitzen, ausgeführt, wozu 2 Grm. Oel mit einer

grossen Menge Wasser anfangs auf 100° und alsdann auf 170° 6 Stunden lang der Einwirkung überlassen wurden. Die abermalige Erhitzung auf 170° wurde deshalb ausgeführt, weil nach dem ersten Erhitzen auf 100° keine merkliche Veränderung des Produktes verzeichnet werden konnte. Nach dem Oeffnen des Rohres wurde das Oel mit Aether extrahirt, der ätherische Auszug durch ein trocknes Filter filtrirt und der Aether dann abdestillirt. Um sich zu überzeugen, ob im gegebenen Falle eine Hydratation erfolgt war, wurde der nach dem Verdampfen des Aethers erhaltene Rückstand mit Essigsäureanhydrid bei 100° im geschlossenen Rohre ungefähr 3×24 Stunden lang erhitzt. Das bei dieser Reaction abgeschiedene und wie vorher getrocknete Produkt gab bei der Verbrennung folgendes Resultat:

1. 0,1160 Grm. der Subst. gaben 0,2880 Grm. CO_2 und 0,1065 Grm. H_2O .
2. 0,1925 Grm. der Subst. gaben 0,4740 Grm. CO_2 und 0,1720 Grm. H_2O .

Berechnet für $(\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})_2)$:

C	66,00 %
H	10,00 „.

Gefunden:

	1.	2.
C	67,71	67,15 %
H	10,20	9,92 „.

Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, dass der grösste Theil des vollständigen Anhydrides des Glycerins unter dem Einflusse von Wasser hydratisirt worden war, und daher wurde hier ein Resultat erhalten, das dem Essigsäureester des Anhydrides, welches aus 2 Mol. des Glycerins unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser gebildet worden war, näher kommt, als es im vorhergehenden Falle geschah.

Oxydation des öligen Produktes.

In 60 Grm. Wasser wurden 3 Grm. Kaliumdichromat und 5 Grm. concentrirter Schwefelsäure gelöst. Nach dem

Erkalten der Lösung wurden zu diesem Oxydationsgemische unter Umschütteln 2 Grm. Produkt hinzugegossen. Nach 24 Stunden konnte die Oxydation bei Zimmertemperatur als beendet betrachtet werden. Die Mischung wurde bis fast zur Trockne destillirt und das Destillat mit Aether extrahirt. Der Rückstand nach dem Abdestilliren des Aethers gab eine Krystallisation, welche mit einem öligen Produkt gemischt war. Zur Trennung dieser Substanzen wurde der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei sich nur die Krystalle lösten. Die von dem Oele durch Filtration getrennte Lösung wurde auf's Neue mit Aether extrahirt. Die aus dem Aetherauszuge erhaltenen Krystalle stellten eine vollkommen einheitliche Substanz vor, sie schmolzen zwischen 95° — 96° und erstarrten bei 80° — 79° und erwiesen sich ihrer Krystallform nach vollkommen identisch mit dem vorherbeschriebenen Lacton, welches durch Oxydation des Alkoholoxides erhalten worden war.
