

465. F. W. Semmler: Darstellung von γ -, δ -, ϵ - u. s. w. Glykolen und deren Derivaten aus den zugehörigen γ -, δ -, ϵ - u. s. w. Lactonen.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Juli 1906; vorgetr. in der Sitzung vom Verfasser.)

Um Glykole darzustellen, ist man vielfach gezwungen, entweder von den entsprechenden Bromiden oder von ungesättigten Alkoholen auszugehen, indem man in letzterem Falle durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure ein zugehöriges Glykol darzustellen versucht. In einzelnen speciellen Fällen ist es auch möglich gewesen, Glykole nach anderen Methoden zu erhalten, so z. B. aus den Diaminen Chlorhydrinen u. s. w. Aber alle diese Methoden sind in den meisten Fällen sehr umständlich und kostspielig, indem einmal das Ausgangsmaterial schwierig zu beschaffen ist, alsdann aber auch die Ausbeuten zu wünschen übrig lassen. Gelegentlich von Synthesen auf dem Terpenegebiet lag mir daran, Glykole in grösserer Ausbeute zu gewinnen; es handelte sich in diesem Falle weniger um α - und β -Glykole, die man noch am besten nach den bisher bekannten Methoden darstellen kann, sondern um γ - und δ -Glykole. Aber alle bisherigen Darstellungsweisen liessen im Stich, und es war unmöglich, das Ausgangsmaterial auf diese Weise in grösserer Menge zu gewinnen.

Da γ - und δ -Lactone für die fraglichen Synthesen in jeder beliebigen Menge zur Verfügung standen, so versuchte ich, durch Reduction aus diesen die zugehörigen Glykole zu erhalten. Reductionen von Lactonen sind verschiedentlich ausgeführt worden; wenn wir von den Reductionen mit Jodwasserstoffsäure absehen, so sind von grosser Wichtigkeit geworden die Reductionen, welche mit Natriumamalgam, vielfach in schwach saurer Lösung, ausgeführt wurden. Es sei in dieser Hinsicht nur erinnert an die grundlegenden Versuche E. Fischer's, der in der Zuckergruppe aus Lactonen durch Reduction auf diesem Wege Aldehydalkohole (Aldosen) synthetisch darstellte. Es lag mir daran, die Reduction der Lactone noch weiter durchzuführen, sodass sie nicht nur Aldehydalkohole, sondern Glykole liefern. Ausserdem scheint die Reduction zu Aldehydalkoholen besonders auf mit Sauerstoff beladene Moleküle beschränkt zu bleiben. Um die Lactone in Glykole überzuführen, schien mir die Reduction mit Natrium und Alkohol Aussicht auf Erfolg zu bieten, obwohl der Eintritt einer Verseifung durch die entstehende alkalische Lösung zu befürchten war, eine Gefahr, die bisher von der Ausführung dieser Reaction abgehalten haben dürfte. Es ist bekannt, dass E. Fischer, sowie in neuerer Zeit Bouveault und Blanc Ester durch Reduction mittels Natrium und Alkohol in den zur Säure zugehörigen Alkohol überführten. Durch

meine Versuche hat sich nun herausgestellt, dass sich Lactone bisher ausnahmslos durch Reduction mit Natrium und Alkohol in die zugehörigen Glykole überführen lassen, dass es also gelingt, auf diesem Wege bisher z. Th. recht schwierig darzustellende Glykole und ihre Derivate auf einfache Weise in kurzer Zeit zu gewinnen.

Es wurden in den Kreis der Untersuchungen bisher γ -, δ - und ϵ -Lactone der aliphatischen, hydroaromatischen und Benzol-Reihe gezogen. Ueberall ist die primäre Bildung von Glykolen nachzuweisen; jedoch muss man im Auge behalten, dass die entstehenden Glykole durch die concentrirte alkalische Lösung verändert werden können, indem die $\text{CH}_2(\text{OH})$ Gruppe zur Carboxyl- bzw. Methyl-Gruppe umgewandelt wird; letzteres ist namentlich in der Benzolreihe der Fall, wenn die Carboxylgruppe direct an den Kern gebunden ist. Die Ausbeuten an den primär gebildeten Glykolen bei der Reduction der Lactone mit Natrium und Alkohol schwanken zwischen 20–60 pCt. Man verfährt zur Darstellung der Glykole folgendermaassen: 5 g Lacton werden in ca. 100 ccm absolutem Aethylalkohol aufgelöst, am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und schnell ca. 15 g metallisches Natrium in lang geschnittenen Stücken hinzugesetzt. Beim Beginn der Ausscheidung von Alkoholat setzt man neuen Aethylalkohol hinzu; die Reaction ist gewöhnlich in ca. $\frac{1}{2}$ Stunde beendet. Man fügt nach dem Verbrauch des Natriums etwas Wasser hinzu und treibt den Aethylalkohol mit Wasserdämpfen ab. Das entstandene Glykol wird aus der rückständigen wässrigen Lösung unter Aussalzen mit Ammoniumsulfat mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird der Rückstand im Vacuum destillirt. Auf diese Weise erhält man die Glykole in sehr reinem Zustande. An Stelle des Aethylalkohols dürften sich in einigen Fällen Methylalkohol oder aber besonders auch höher siedende Alkohole, wie der Amylalkohol, gut verwenden lassen. Auf die vielfach angestellten Versuche wird an anderer Stelle näher eingegangen werden; hier seien nur kurz einige wenige auf diese Weise bewirkte Reductionen mitgetheilt.

Pentan-1.4-diol, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

Dieser Alkohol wurde von Perkin und Freer¹⁾, Perkin und Colman²⁾, sowie von Lipp³⁾ dargestellt. L. constatirte: $\text{Sdp}_{.713} = 219-220^\circ$ und $d_0 = 1.0003$. Bei der Reduction des γ -Valerolactons mittels Natrium und Aethylalkohol wurde von mir dieses Glykol mit folgenden Eigenschaften erhalten: $\text{Sdp}_{.10} = 124-126^\circ$, $d_{25} = 0.9857$. Durch Behandlung des Glykols mit äthylalkoholischer Salzsäure im Einschmelzrohr bei 150° 3 Stunden hindurch wurde die Bildung des

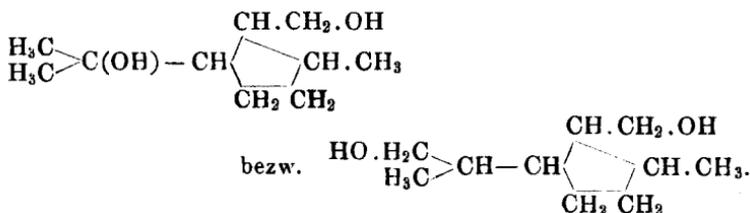
¹⁾ Soc. 51, 836. ²⁾ Soc. 53, 191. ³⁾ Diese Berichte 22, 2567 [1889]

γ -Pentylenoxyds, $C_5H_{10}O = CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$, beobachtet.

Für das Valerolacton wurden folgende physikalischen Eigenschaften festgestellt: $Sdp_{.10} = 85^\circ$, $d_{20} = 1.05474$, $n_D = 1.43617$. Bei dieser Reduction des Valerolactons zum Glykol entsteht ausser letzterem die zugehörige Oxyvaleriansäure, die abermals in das Valerolacton durch kurzes Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure übergeführt und alsdann von neuem der Reduction unterworfen werden kann, sodass es auf diese Weise gelingt, schliesslich nur Glykol zu erhalten.

Glykol aus der Pulegensäure: $C_{10}H_{20}O_2$.

Pulegensäure, $C_{10}H_{16}O_2$, wurde nach Wallach¹⁾ dargestellt. Letzterer Forscher gewann aus dieser Säure ein Lacton $C_{10}H_{16}O_2$; dieses isolirte ich in guter Ausbeute, als Pulegensäure in concentrirte Schwefelsäure gegossen und ca. 3 Minuten damit in Berührung gelassen wurde. Ich fand für das Lacton: $Sdp_{.10} = 121^\circ$, $d_{20} = 1.0182$, $n_D^{20} = 1.4606$. Bei dessen Reduction mittels Natrium und Aethylalkohol wurde das Glykol $C_{10}H_{20}O_2$ in einer Ausbeute von ca. 40 pCt. gewonnen: $Sdp_{.10} = 137-140^\circ$, $n_D^{20} = 1.4715$, $d_{20} = 0.9945$. Die Analyse ergab 69.03 pCt. Kohlenstoff und 11.7 pCt. Wasserstoff, während sich für $C_{10}H_{20}O_2$ 69.76 pCt. Kohlenstoff und 11.63 pCt. Wasserstoff berechnen. Mit alkoholischer Salzsäure bezw. mit concentrirter Schwefelsäure lässt sich das Glykol in ein Oxyd $C_{10}H_{18}O$ überführen. Das aus der Pulegensäure gebildete Glykol kann ein γ - oder δ -Glykol von folgender Constitution sein:



Glykol der α -Fencholensäurereihe: $C_{10}H_{20}O_2$.

α -Fencholensäure, $C_{10}H_{16}O_2$, welche nach Cockburn²⁾ aus dem Rohfencholennitril nach Entfernung des β -Fencholensäurenitrils durch Verseifen erhalten werden kann, liefert durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure einen isomeren Körper $C_{10}H_{16}O_2$, den Czerny³⁾ bereits in Händen gehabt hat, jedoch nicht seiner chemischen Natur nach aufzuklären vermochte. Ich fand nun im Gegen-

¹⁾ Ann. d. Chem. 289, 350; 300, 259; 327, 128.

²⁾ Soc. 75, 506 [1899].

³⁾ Diese Berichte 33, 2287 [1900].

satz zu den Beobachtungen des letzteren Forschers, dass der hierbei entstehende isomere Körper doch ein Lacton ist, obwohl er selbst beim Kochen mit concentrirterem Alkali nicht aufgespalten zu werden scheint. Schüttelt man dagegen diese Verbindung 2 Tage in verdünnter Lösung mit verdünntem Alkali in der Kälte, so erhält man eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$ vom Schmp. 105–107°, welche sich als einbasische Säure erwies, und welche rückwärts mit Säuren wiederum in die Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ vom Schmp. 77–78° umgewandelt werden konnte; letztere ist daher ein Lacton und wird von mir als α -Fencholensäurelacton bezeichnet, eine Verbindung, die auch von anderer Seite ebenso wie von Czerny als Oxyfenchon angesehen war.

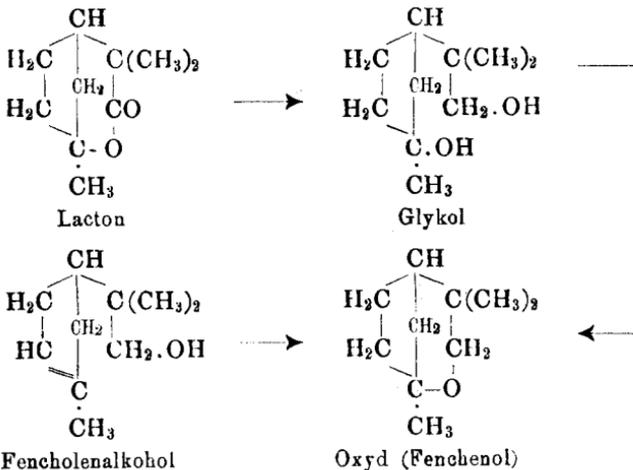
Bei der Reduction dieses Lactons mittels Natrium und Alkohol wurde das α -Fencholensäureglykol erhalten: Sdp.₁₁ = 158–161°, Schmp. 59–60°.

0.1125 g Subst.: 0.2880 g CO_2 , 0.1161 g H_2O .

$C_{10}H_{20}O_2$. Ber. C 69.80, H 11.60.

Gef. » 69.81, » 11.46.

Dieses Glykol lässt sich durch Behandlung mit kochender, verdünnter Schwefelsäure in ein Oxyd $C_{10}H_{18}O$ überführen: $d_{20} = 0.918$, $n_D = 1.46012$, Mol.-Ref. = 45.93, ber. für Oxyd $C_{10}H_{18}O = 45.45$. Dieses Oxyd dürfte identisch sein mit dem von Wallach¹⁾ aus dem »Fencholenalkohol« erhaltenen und als »Fenchenol« bezeichneten Oxyd. Die Ausbeute an Glykol beträgt ca. 60 pCt. Ich gebe nur zum besseren Verständniß der Reactionen, indem alle weiteren Mittheilungen hierüber, sowie auch über die β -Reihe an anderer Stelle erfolgen, folgende Formelbilder:



¹⁾ Ann. d. Chem. 284, 338; 300, 321.

Glykol der β -Fencholensäurereihe: $C_{10}H_{20}O_2$.

Es sei vorausgeschickt, dass die β - und α -Fencholensäurereihe durchaus nicht in demselben Verhältniss zu einander stehen wie die β - und α -Campholensäurereihe; während die β -Campholensäure durch chemische Umlagerung aus der α -Campholensäure entsteht, ist dies in der Fencholensäurereihe nicht der Fall, wie man zuerst annahm, sondern die β - und α -Fencholensäure sind chemisch durchaus verschieden, und ihre Nitrile entstehen neben einander bereits bei der Wasserabspaltung aus dem Fenchonoxim und sind nicht in einander überführbar.

Es gelang mir auch, aus der β -Fencholensäure durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure ein der α -Reihe isomeres Lacton $C_{10}H_{16}O_2$ darzustellen, das als β -Fencholensäurelacton zu bezeichnen ist:

Sdp._s = 116—118°, Schmp. 68—69°, d_{25} = 1.0343, n_D = 1.46757 (unterkühlt!).

0.1210 g Sbst.: 0.3173 g CO_2 , 0.1029 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.4, H 9.5.

Gef. » 71.5, » 9.4.

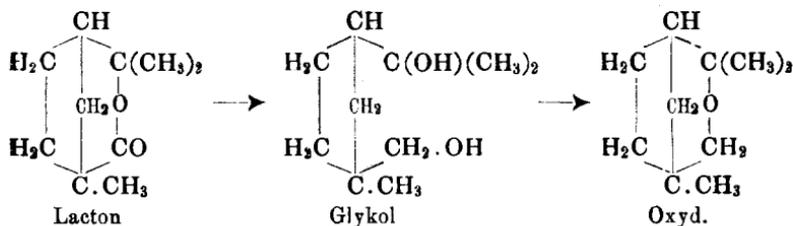
Dieses Lacton geht durch Reduction mittels Natrium und Alkohol in das β -Fencholensäureglykol über: Sdp._{s-2} = 142—143°, krystallisirt nur schwer.

0.1067 g Sbst.: 0.2720 g CO_2 , 0.1103 g H_2O .

$C_{10}H_{20}O_2$. Ber. C 69.80, H 11.60.

Gef. » 69.53, » 11.48.

Die Ausbeute an Glykol beträgt ca. 50 pCt.; dieses Glykol lässt sich ebenfalls in ein Oxyd überführen. Auch hier seien zum besseren Verständniss der Reactionen folgende Formelbilder angegeben:



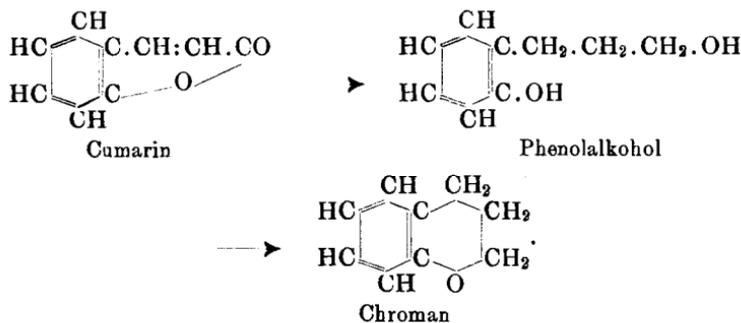
o-Oxy-dihydrozimtalkohol, $C_9H_{12}O_2$, und Chroman, $C_9H_{10}O$.

Die Bildung von Glykolen aus einem δ -Lacton wurde auch am Cumarin studirt und hierbei der in der Ueberschrift erwähnte, bisher unbekannte Phenolalkohol $C_9H_{12}O_2$ in einer Ausbeute von ca. 60 pCt.

erhalten. Gleichzeitig entsteht bei dieser Reduction die α -Oxydihydrozimmtsäure, die sich in ihr Anhydrid, das Melilotol (Dihydrocumarin) überführen lässt, das seinerseits von neuem reducirt ist.

Eigenschaften des Phenolalkohols $C_9H_{12}O_2$: Sdp._s = 177—178°, d_{20} = 1.1293, n_D = 1.55984, Mol.-Ref. = 43.52, während sich für den Phenolalkohol $C_9H_{12}O_2$ \bar{v}_3 = 43.28 berechnet. Dieser Phenolalkohol spaltet nur schwierig mit Schwefelsäure Wasser ab; schliesslich gelang es, das zugehörige Oxyd, das Chroman, in quantitativer Ausbeute darzustellen, indem der Phenolalkohol mit alkoholischer Salzsäure in der Bombe auf ca. 150° 3 Stunden lang erhitzt wurde. Ueber Kalium destillirt, zeigte dieses Chroman: Sdp._s = 93.5°, d_{20} = 1.0587, n_D = 1.54437, Mol.-Ref. = 39.98, während sich für das Oxyd $C_9H_{10}O$ \bar{v}_3 = 39.82 berechnet.

Der Phenolalkohol liefert mit Benzoylchlorid eine Benzoylverbindung vom Schmp. 99—100°. Wir haben folgende Uebergänge:



Das Chroman ist auf diese Weise mit der grössten Leichtigkeit in jeder Menge zu beschaffen, während seine Darstellung bisher nur auf grossen Umwegen gelang¹⁾.

Die Reduction der substituirten Cumarine zu Glykolen und die Darstellung der Derivate der Letzteren ist in Angriff genommen.

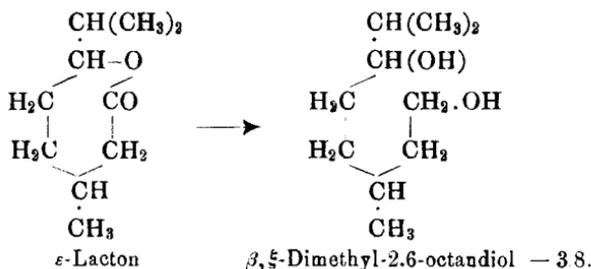
Reduction eines ϵ -Lactons.

Das ϵ -Lacton der 2.6-Dimethyl-octan-3-olsäure aus Menthen wurde nach v. Baeyer²⁾ mit Caro'schem Reagens erhalten. Ich beobachtete für dieses Lacton: Sdp.₁₅ = 137—140°, d_{22} = 0.9749, n_D^{22} = 1.45962. Bei der Reduction dieses Lactons wurde in einer

¹⁾ v. Braun und A. Steindorff, diese Berichte 38, 850 [1905].

²⁾ Diese Berichte 33, 858 [1900].

Ausbeute von ca. 20 pCt. ein Glykol $C_{10}H_{22}O_2$ gewonnen: Sdp.₁₀ = 147°. Wir haben folgenden Uebergang:



Bei der Reduction des Phtalids wurde die primäre Bildung des Phtalalkohols $C_6H_4(\text{CH}_2.\text{OH})_2$ beobachtet; jedoch ist letzterer alkoholischem Kali gegenüber nicht beständig, sondern wird von diesem oxydirt, indem gleichzeitig Reduction eintritt. —

Aus den mitgetheilten Versuchen ergiebt sich, dass wir in der Reduction der Lactone mittels Natrium und Alkohol ein bequemes Mittel haben, um die zugehörigen Glykole in guter Ausbeute darzustellen; aus letzteren lassen sich wiederum die zahlreichen Derivate in bequemer Weise gewinnen. Es ist die ätherartige Bindung des Sauerstoffatoms mit zwei Kohlenstoffatomen in einem Ringe, welche unter Addition von nascirendem Wasserstoff zunächst einen Alkoholaldehyd bildet, welcher seinerseits durch weiteren nascienden Wasserstoff in ein Glykol übergeführt wird. Die verhältnissmässig gute Ausbeute an Glykolen wird zweifellos hervorgerufen durch die Ringbindung. Die Versuche werden nach allen Richtungen hin fortgesetzt.

Berlin, Mitte Juli 1906.

466. Arthur Müller: Bemerkungen über das Hydrosol des Thoriumoxydhydrats.

(Eingegangen am 13. August 1906.)

Das colloïdale Hydrosol des Thoriumoxydhydrats wurde bisher auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt. Cleve¹⁾ erhielt es durch Anätzen von Thoriumoxyd, das durch Glühen von Thoriumoxalat erhalten wurde, mit Salzsäure. Nach diesem Vorgange zeigte das Oxyd äusserlich keinerlei Veränderung, liess sich jedoch mit Wasser leicht

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 21, 116 [1874].