

247. Jakob Meisenheimer: Zur Darstellung des Benzylalkohols aus Benzaldehyd mit Kali.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 16. April 1908.)

Während meiner Tätigkeit als Assistent in der Organischen Abteilung war es mir seit Jahren aufgefallen, daß die Praktikanten bei der Herstellung des Benzylalkohols nach Emil Fischers »Anleitung zur Darstellung organischer Präparate [1905]«, S. 34, nur sehr selten die verlangte, nahezu theoretische Ausbeute erhielten. Die Destillation des mit Bisulfitlösung geschüttelten, mit Natriumsulfat getrockneten Produkts verlief meist in folgender Weise: Nach dem Abdunsten des Äthers stieg das Thermometer rasch auf etwa 200°; bei dieser Temperatur gingen indessen nur wenige Gramm über. Dann begann das Thermometer schnell weiter zu steigen, es trat plötzlich Wasser in dem Destillationskolben auf, und unter heftigem Stoßen und Prasseln ging die Hauptmenge bis gegen 300° über; häufig blieb ein beträchtlicher Rückstand. Vielfache Versuche zur Aufklärung der Ursache dieses unerwünschten Reaktionsverlaufs blieben zunächst erfolglos; es wurde nur festgestellt, daß die Güte des angewandten Benzaldehyds und Ätzkalis von keiner ausschlaggebenden Bedeutung war.

Endlich wies folgender Versuch den richtigen Weg:

1. 100 g frisch destillierter Benzaldehyd wurden mit einer erkalteten Lösung von 90 g Kali in 60 ccm Wasser geschüttelt¹⁾, über Nacht stehen gelassen und der gebildete Benzylalkohol nach dem Verdünnen der Masse in Äther aufgenommen. Der Ätherextrakt wurde in 4 gleiche Portionen geteilt:

A lieferte bei sofortigem Destillieren 12 g Benzylalkohol vom Sdp. 195—205° (die Theorie erfordert 12.5 g);

B wurde zuerst mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und dann destilliert. Ausbeute: 12 g Benzylalkohol;

C wurde nach dem Schütteln mit käuflicher Bisulfitlösung destilliert. Bei 200° trat lebhafte Wasserabspaltung ein; es entstand eine zähe, dunkelbraune Masse, die zum größten Teil auch bei 320° noch nicht überging;

D wurde mit käuflicher Bisulfitlösung geschüttelt und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Zwischen 196° und 210° gingen 2—3 g über; dann begann die Wasserabscheidung, bei 305° war alles überdestilliert.

¹⁾ Es ist vorteilhaft, nicht länger als etwa 5 Minuten zu schütteln und dann im Laufe der nächsten Stunde noch ab und zu einmal umzuschütteln, um die Masse möglichst in Emulsion zu erhalten. Schüttelt man von vornherein zu lange, so beginnt die Emulsion infolge der eintretenden Reaktion schon wieder sich zu entmischen, und es bleibt dann stets ein Teil des Aldehyds unverändert.

Daraus geht klar hervor, daß das Mißlingen des Präparates nicht von den Darstellungsbedingungen, sondern von dem Aufarbeitungsverfahren abhängig ist: Das Schütteln mit Bisulfitlösung erweist sich als verderblich. In der Tat wird auch reiner Benzylalkohol nach dem Zusammenbringen mit Natriumbisulfit bei darauffolgender Destillation zersetzt:

2. 10 g reiner Benzylalkohol (Kahlbaum) wurden in ätherischer Lösung mit 8 g reinem Natriumbisulfit und 12 ccm Wasser 20 Minuten geschüttelt, über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Erhalten: 2 g vom Sdp. 192—210°, 5,5 g von 210—315° und 1,5 g Rückstand.

Der Versuch zeigt gleichzeitig, daß nicht etwa eine Verunreinigung der käuflichen Bisulfitlösung die Schuld trägt; die Zersetzung geht vielmehr auch nach der Behandlung mit reinstem Bisulfit vor sich. Indessen wird der Benzylalkohol nicht schon durch das Schütteln mit dem Bisulfit zerstört, sondern erst im Laufe der anschließenden Destillation infolge der hohen Temperatur; beim Destillieren im Vakuum bleibt die Zersetzung aus:

3. 100 g Benzaldehyd wie 1D behandelt, aber vor der Destillation in 2 Hälften geteilt: A bei gewöhnlichem Druck destilliert, gab 14 g Benzylalkohol, 6 g zwischen 220° und 320° Siedendes und 3 g Rückstand. B im Vakuum destilliert, gab 22 g reinen Benzylalkohol vom Sdp. 92° (10 mm Druck) und 1 g Rückstand.

Der Rückstand der Vakuumdestillation wirkt bei höherer Temperatur zersetzend auf Benzylalkohol:

4. Zu dem Rückstand von 3 B wurden 10 g Benzylalkohol zugegeben und destilliert: Nur 4 g gingen bei 190—220° über, weitere 4 g unter Wasserabspaltung bis 300°; 2 g blieben im Kolben zurück.

Die nunmehrige Untersuchung der Rückstände ergab, daß dieselben stets Schwefelsäure enthielten. Diese Beobachtung führte zu Versuchen über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzylalkohol. Es zeigte sich, daß diese Säure schon in sehr geringer Menge bei 200° Benzylalkohol in weitgehendem Maße zersetzt.

5. Als 10 g Benzylalkohol unter Zusatz von einem Tropfen 15-prozentiger Schwefelsäure bei gewöhnlichem Druck destilliert wurden, gingen nur noch 4 g bei 190—220° über, weitere 4 g bis 310°; 2 g blieben im Rückstand.

Die bei der Zersetzung des Benzylalkohols unter Wasserabspaltung entstehende, höher siedende Substanz kocht im Vakuum bei 160° (11 mm Druck) und bei 290—293° unter gewöhnlichem Druck (769 mm). Diesem Siedepunkt und der Elementaranalyse zufolge besteht sie aus Benzyläther. Das Verfahren eignet sich als Darstellungsmethode für Benzyläther:

6. 20 g Benzylalkohol werden mit 3 Tropfen 30-prozentiger Schwefelsäure 2 Stunden im Ölbad auf 210—220° erhitzt, nach dem Erkalten in

Äther aufgenommen; mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Ausbeute 13 g reiner Benzyläther. 3—4 g verwandeln sich in ein viel höher siedendes, zähes Öl. Bei einem anderen Versuch wurden zu 20 g Benzylalkohol nur 0.02 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Schwefelsäure (= 0.001 g H_2SO_4) zugesetzt; nach dreistündigem Erhitzen auf 200—215° waren 2 g Benzyläther entstanden.

Demnach besteht kein Zweifel, daß bei der Darstellung des Benzylalkohols nach dem oben angegebenen Verfahren die Gegenwart einer geringen Menge Schwefelsäure die Zersetzung des Präparates bewirkt. Beim Schütteln des rohen Benzylalkohols mit der Bisulfitlösung geht etwas schweflige Säure in den Äther und oxydiert sich hier¹⁾ allmählich zu Schwefelsäure. Man beobachtet daher um so weitergehende Zersetzung, je länger man die Ätherlösung nach dem Durchschütteln mit Bisulfit noch stehen läßt. So lieferte eine mit Bisulfit behandelte Probe, nach 4-stündigem Trocknen destilliert, etwa 50 % unveränderten Benzylalkohol, nach 40 Stunden nur noch 20 %. Wäscht man die schweflige Säure vor der Destillation gründlich mit Natronlauge aus dem Äther heraus, so tritt keine Spur von Zersetzung ein:

7. 25 g Benzaldehyd wurden auf Benzylalkohol verarbeitet, die ätherische Lösung zuerst mit 20 ccm käuflicher Bisulfitlösung, dann mit 20 ccm verdünnter Natronlauge geschüttelt und mit Natriumsulfat über Nacht getrocknet. Ausbeute 11.5 g Benzylalkohol vom Sdp. 201—204° ohne Vor- und Nachlauf.

Für die Darstellung des Benzylalkohols ergibt sich aus diesen Versuchen, daß man entweder, wie dies L. Gattermann in seiner »Praxis des organischen Chemikers« tut, die Behandlung mit Bisulfitlösung unterlassen oder, wenn man ein sicher von Benzaldehyd freies Produkt zu erlangen wünscht, nach dem Schütteln mit der Bisulfitlösung die schweflige Säure aus dem Äther mit Alkali auswaschen muß.

Die Mehrzahl der oben beschriebenen Versuche wurde von Hrn. J. Dodonow ausgeführt, welchem ich für seine geschickte Hilfe sehr zu Dank verpflichtet bin.

¹⁾ O. Dony und J. van Duuren, Chem. Zentralbl. 1907, II, 1092.