

Über Versuche zur Herstellung von 2,2,4-Trimethylpentanol-1 aus Isobutyraldehyd

VON HANS BALTZ, LOTHAR SCHRÖDER, SIEGFRIED POREDDA UND
HANS WERNER ZIMNY

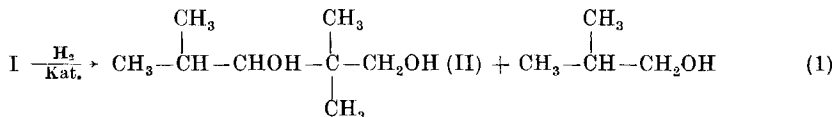
Dr.-Ing. Karl Smeykal zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Ausgehend von dem aus Isobutyraldehyd leicht darstellbaren 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und dem 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3-monoisobutyrat-1 werden mehrere Wege zur Synthese des 2,2,4-Trimethylpentanol-1 geprüft. Dabei erweisen sich die säurekatalysierte Dehydratisierung des 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3-monoisobutyrat-1 zum 2,2,4-Trimethylpenten-3-yl-1-isobutyrat und dessen katalytische Hydrierung zum 2,2,4-Trimethylpentanol-1 als brauchbare Synthese.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in der Prüfung einiger Möglichkeiten zur Herstellung von 2,2,4-Trimethylpentanol-1 (VIII) aus Isobutyraldehyd. Die im Laufe der Arbeit angeführten Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Das nach E. SPÄTH und Mitarb.¹⁾ über Isobutyraldoxon (I) in guten Ausbeuten zugängliche Isobutyraldol läßt sich nicht ohne weiteres zum 2,2,4-Trimethylpenten-3-al dehydratisieren²⁾, dessen Hydrierung das gewünschte verzweigte Octanol liefern müßte. Wir wählten deshalb als Ausgangsprodukte das aus I durch hydrogenolytische Spaltung darstellbare 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 (II)³⁾



¹⁾ E. SPÄTH, R. LORENZ u. E. FREUND, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 1196 (1943).

²⁾ HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Bd. 7/1, Stuttgart 1954, S. 78.

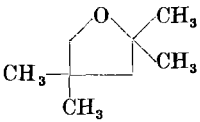
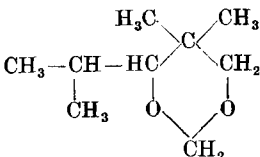
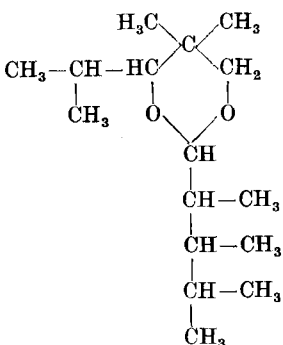
³⁾ British Industrial Solvents Ltd. (Erf. L. E. COOPER, R. N. LACEY), Amer. Pat. 2700685 vom 10. 1. 1951/25. 1. 1955. Eastman Kodak Co. (Erf. H. J. HAGEMEYER jr.), DAS 1124932 vom 20. 12. 1957/8. 3. 1962.

Tabelle 1

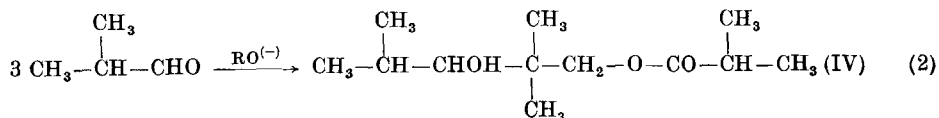
Bezeichnung der in vorliegender Arbeit auftretenden Verbindungen

$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{HC}-\text{CH}-\text{OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	<p>4-Hydroxy-5,5-dimethyl- 2,6-diisopropyl-1,3-dioxan (Isobutyraldoxan) (I)</p>
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CHOH}-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	<p>2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 (II)</p>
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CO} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array} $	<p>2,2,4-Trimethylpentandiol- 1,3-diisobutyrat (III)</p>
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CHOH}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	<p>2,2,4-Trimethylpentandiol- 1,3-monoisobutyrat-1 (IV)</p>
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	<p>2,2,4-Trimethylpenten-3-yl- 1-isobutyrat (V)</p>
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	<p>2,2,4-Trimethylpentyl-1-iso- butyrat (VI)</p>
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	<p>2,2,4-Trimethylpenten-3-ol-1 (VII)</p>
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	<p>2,2,4-Trimethylpentanol-1 (VIII)</p>

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	2,2,4,4-Tetramethyl-tetrahydrofuran	(IX)
$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CHO}$	2,3,4-Trimethylvaleraldehyd	(X)
$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}_2$	2,4-Dimethylpenten-1	(XI)
$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_3$	2,4-Dimethylpenten-2	(XII)
	5,5-Dimethyl-6-isopropyl-1,3-dioxan	(XIII)
	2-(1',2',3'-Trimethylbutyl)-5,5-dimethyl-6-isopropyl-1,3-dioxan	(XIV)

und das aus Isobutyraldehyd direkt in guter Ausbeute erhältliche 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3-monoisobutyrat-1 (IV⁴).



In diesen Verbindungen ist das Kohlenstoffgerüst von VIII bereits vorgebildet.

⁴) Eastman Kodak Co. (Erf. H. J. HAGEMeyer jr. u. H. N. WRIGHT jr.), Amer. Pat. 3091632 vom 6. 7. 1961/28. 5. 1963.

Tabelle 2

Ergebnisse der katalytischen Hydrierung von II bei 200 at

Werkskontakt Nr.	Zusammen- setzung des Kontaktes	Vers.- Temp. °C	Gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung der Reaktionsprodukte			
			Isobutanol %	II %	IV %	VIII %
6524	Ni/Al ₂ O ₃	180	15,9	79,4	4,7	—
6524		200	60,3	36,8	2,9	—
6524		220	78,6	20,0	0,6	—
6524 + 5782	Ni/Al ₂ O ₃ + γ-Al ₂ O ₃	180	2,9	85,7	11,4	—
6524 + 5782		200	11,3	80,6	8,1	—
6524 + 5782		220	58,7	40,0	1,3	—
1930 + 5782	Cu/Cr/Zn + γ-Al ₂ O ₃	180	1,6	91,7	6,7	—
1930 + 5782		200	3,3	95,0	1,7	—
1930 + 5782		220	78,4	21,6	—	—
6540	Ni/Cr	180	7,5	88,1	4,4	—
6540		220	27,8	66,0	6,2	—
3076	NiS/WS ₂	180	—	100,0*	—	—
3076		220	—	100,0*	—	—
3076		280	16,6	—	—	8,8**)

*) Ergebnisse nach Destillation.

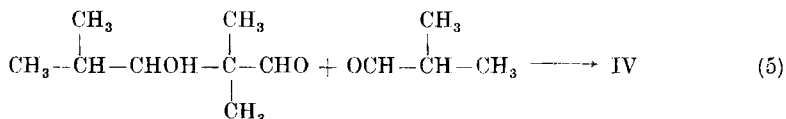
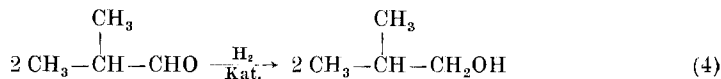
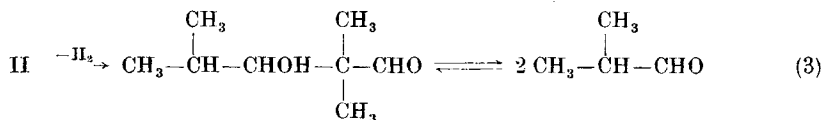
**) Außerdem 4,7% 2,4-Dimethylpentan, 4,7% (2-Methylhexan + 2,3-Dimethylpentan), 12,3% C₈-KW (6 Komp.), 6,2% IX, 3,5% Isobuttersäureisobutylester, 1,5% V sowie 41,7% nicht identifizierte Komp.

Versuche zur hydrogenolytischen Entfernung der sekundären OH-Gruppe in II führen in Gegenwart der verwendeten metallischen Katalysatoren nicht zu VIII (s. Tab. 2). Vielmehr bestätigen sich die Angaben von J. GIESEN⁵⁾ sowie von H. J. HAGEMEYER und Mitarb.⁶⁾, nach denen 1,3-Glykole unter Druck in Gegenwart bestimmter nichtsulfidischer Hydrierkatalysatoren zu einwertigen Alkoholen mit einer geringeren Kohlenstoffatomzahl umgesetzt werden können. Wahrscheinlich kommt es zunächst zu einer Dehydrierung der primären Alkoholgruppe, der sich dann eine Aldolspaltung

⁵⁾ Badische Anilin- & Sodafabrik (I. G. Farbenind. A.G. „In Auflösung“) (Erf. J. GIESEN), DBP. 857 800 vom 4. 3. 1944/1. 12. 1952.

⁶⁾ H. J. HAGEMEYER jr., G. V. HUDSON, S. H. JOHNSON, M. B. EDWARDS u. H. N. WRIGHT jr., Amer. chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints-Symposia 1, Nr. 2 (Chemicals from Petrol.) 63 (1956); Chem. Abstr. 52, 13617 (1958).

anschließt. Darauf deutet auch das Auftreten von IV im Reaktionsprodukt:



Lediglich bei Anwendung des Katalysators WK 3076 erhält man infolge der bekannten dehydratisierenden Wirkung von Wolfram oder Molybdän enthaltenden sulfidischen Hydrierkatalysatoren⁷⁾⁸⁾ geringe Ausbeuten an VIII.

Beim Versuch der hydrogenolytischen Entfernung der sekundären OH-Gruppe in IV sollte man mehr Erfolg erwarten, weil das Fehlen der freien primären OH-Gruppe die bei II mögliche Dehydrierung zum Isobutyraldol zumindest sehr erschwert. Es waren daher insbesondere 2,2,4-Trimethylpentyl-1-isobutyrat (VI) und VIII als Reaktionsprodukte zu erwarten.

Tabelle 3
Hydrogenolyse von IV bei 200 at

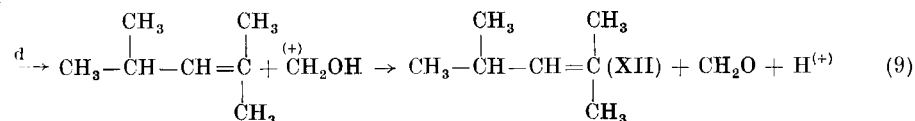
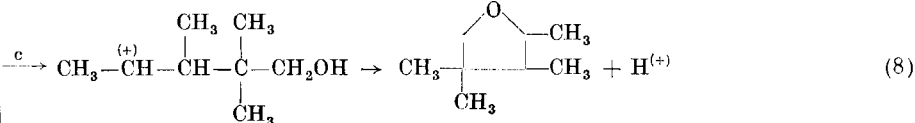
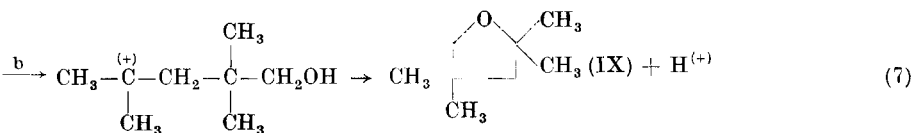
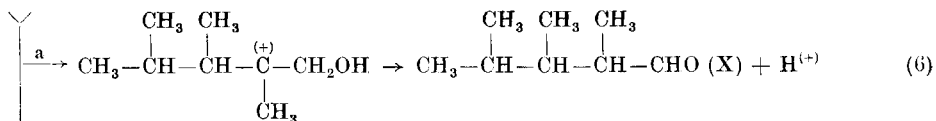
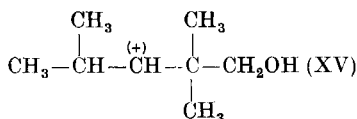
Werkskontakt Nr. Temperatur °C	6540 260	1930 260	3076 280	5624 250	Re ₂ S ₇ 260
Isobutanol	4%	89%	12%	40%	37 %
Isobuttersäure- isobutylester	17	—	8,5	46,5	10,5
VIII	2,5	—	9,5	1,5	7
IX	—	—	—	—	7
VI	8,5	—	25,5	1,0	17,5
V	10,5	—	3,5	—	1,5
III	7,0	—	—	—	0,5
IV	14,0	—	—	—	0,5
nicht identifiziert	36,5	11	40	11	18,5
(Anzahl der Komponenten)	(13)	(2)	(8)		(5)

⁷⁾ S. LANDA, O. WEISSER u. J. MOSTECKY, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **22**, 100 (1957); **24**, 1036 (1959).

⁸⁾ E. J. MISTRÍK u. M. POLIEVKA, Chem. Prům. **12/37**, 123 (1962).

Tatsächlich fallen diese Verbindungen aber in unbefriedigenden Ausbeuten an (s. Tab. 3). Die Anwendung solcher Katalysatoren, die erfahrungsgemäß Ester leicht hydrierend spalten, führt zu denselben Produkten, die man aus II erhält.

Die säurekatalysierte Eliminierung der sekundären OH-Gruppe aus II führt nicht zum 2,2,4-Trimethylpenten-3-ol-1 (VII). Vielmehr kommt es nach M. A. PERRY und Mitarb.⁹⁾ zu Umlagerungen des intermediär auftretenden Carbeniumions XV. Die dabei gebildeten verschiedenen isomeren Carbeniumionen stabilisieren sich durch 1,2-Hydridverschiebung (Weg a) oder Cyclisierung (Weg b und c), wobei jeweils ein Proton abgegeben wird:



Bei Nacharbeitung dieser säurekatalysierten Dehydratisierung unter veränderten Bedingungen erhielten wir außer den von M. A. PERRY und Mitarb.⁹⁾ genannten Verbindungen noch 2,4-Dimethylpenten-1 (XI), 2,4-Dimethylpenten-2 (XII) sowie 5,5-Dimethyl-6-isopropyl-1,3-dioxan (XIII). Offenbar kann das Carbeniumion XV nicht nur unter Umlagerung (Weg a, b und c) sondern auch unter Fragmentierung reagieren (Weg d), der gebildete Formaldehyd kondensiert mit dem Diol zum Dioxan XIII. Analog reagiert auch der größte Teil des nach a entstandenen 2,3,4-Trimethylvaleraldehyds (X) mit II, wobei 2-[1',2',3'-Trimethylbutyl]-5,5-dimethyl-6-isopropyl-

⁹⁾ M. A. PERRY, F. C. CANTER, R. E. DE BUSK u. A. G. ROBINSON, J. Amer. chem. Soc. 80, 3618 (1958).

1,3-dioxan (XIV) entsteht. Prinzipiell kann man sowohl Tetrahydrofurane¹⁰⁾ als auch 1,3-Dioxane¹¹⁾ hydrogenolytisch zu primären Alkoholen aufspalten. Das bei der sauren Dehydratisierung von II anfallende Substanzgemisch ist jedoch sehr komplex und daher die Wahrscheinlichkeit gering, einen für alle Verbindungen geeigneten Hydrierkatalysator zu finden. Aus diesem Grunde wurden entsprechende Versuche nicht durchgeführt.

Die säurekatalysierte Eliminierung der sekundären OH-Gruppe aus IV führt unter Verwendung von Toluol als Azeotropbildner in 65–70proz. Aus-

Tabelle 4
Katalytische Hydrierung von V bei 220 at

Werkskontakt Nr.	Temperatur °C	Isobutanol % d. Th.	VIII % d. Th.
1930	240	87,5	83
1930	260	92	74,6
6540	260	48,8	65,3
HD5*)	280	95	72

*) HD5: Cu/Zn-Katalysator des VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben.

Das aus diesem Alkohol hergestellte Bis-[2,2,4-trimethylpentyl]-phthalat zeigt bei der Prüfung seiner Weichmachereigenschaften an PVC-G mit Ausnahme seines Kälteverhaltens, welches etwas schlechter ist, ähnliche Eigenschaften wie DOP (Bis-(2-äthylhexyl)-phthalat). Auch mit Cellulosetriacetat (Cellit T 900), Cellulosenitrat (E 620), Polystyrol (BW) und nachchloriertem PVC ist der Ester in jedem Verhältnis mischbar. Allerdings werden bei Verwendung der beiden letztgenannten Polymeren nur außerordentlich weiche Filme geringer Festigkeit erhalten, wenn die Weichmacherkonzentration erheblich oberhalb 25% liegt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche

Herstellung von II

Eine kontinuierlich arbeitende Laborapparatur mit automatischer Temperaturregelung und automatischer Produktzu- und -abführung wird bei einer Reaktionstemperatur von 18–20° mit 2,5 h⁻¹ frischdestilliertem Isobutyraldehyd und 0,25 h⁻¹ 4proz. Natronlauge belastet. Das mit verdünnter Essigsäure neutralisierte und mit Wasser gewaschene Kondensationsprodukt wird im Vakuum (20–30 mm Hg) bei 40–60° vom nichtumgesetzten Isobutyraldehyd befreit. Das so erhaltene wasserklare dickflüssige Roh-Isobutyraldoxan (86% d. Th.) wird anschließend bei 110–120° und einem Druck von 240 at H₂ mit einer Volumengeschwindigkeit von 0,4 h⁻¹ über einen Ni–Cr-Kontakt (WK 6540) geleitet. Die fraktionierte Destillation des Hydriergemisches liefert 35 (Gew.-%) Isobutanol,

¹⁰⁾ R. C. ELDERFIELD, *Heterocyclic Compounds*, Vol. I, New York 1950, S. 161–166.

¹¹⁾ Badische Anilin- & Sodafabrik (I. G. Farbenind. A.G., InAuflösung¹²⁾), DBP 844891 vom 24. 7. 1952.

4 5,5-Dimethyl-2,6-diisopropyl-1,3-dioxan (Kp_{14} 86–88°; n_D^{20} 1,4336)¹²⁾, 59 II (Kp_{14} 113–115°; F. 49–51°; 88,5% d. Th.) und geringe Mengen Wasser. Wenig IV verbleibt als Destillationsrückstand.

Herstellung von IV

Eine kontinuierlich arbeitende Laborapparatur mit automatischer Temperaturregelung und automatischer Produktzu- und -abführung wird bei einer Reaktionstemperatur von 85° mit 1,6 h⁻¹ frischdestilliertem Isobutyraldehyd und 0,3 h⁻¹ Natriumisobutylat in Isobutanol (0,5 m). belastet. Vom Reaktionsgemisch werden nach dem Auswaschen des Katalysators Isobutanol und nicht umgesetzter Isobutyraldehyd (18,5 Gew.-%) abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Es werden, bezogen auf umgesetzten Isobutyraldehyd, 85% IV vom Kp_{15} 129–132° und n_D^{20} 1,4410 erhalten. Nebenprodukte sind Isobuttersäureisobutylester und III.

Säurekatalysierte Spaltung von II

731 g (5,0 Mol) II (F. 51–52°) werden mit 50 g trockenem Wofafit KPS-200 (H-Form) in einem 1,5 l-Sulfierkolben, der mit mechanischem Rührer, Destillieraufsatz und Thermometer versehen ist, auf 100–140° erhitzt, wobei ein Gemisch aus Wasser und tiefsiedenden Reaktionsprodukten abdestilliert. Nach 3 Stunden ist die Reaktion beendet. Das Destillat (316 g) wird nach dem Abtrennen des Reaktionswassers (73 g) mit dem vom Austauschharz abfiltrierten hellgelben öligen Kolbenrückstand (390 g) vereinigt, das erhaltene Gemisch über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert (625 g) und über eine 50 cm-Füllkörperkolonne fraktioniert. Die isolierten Produkte sind mit Ausnahme der Zwischenfraktionen in Tab. 5 angeführt.

Tabelle 5
Reaktionsprodukte der säurekatalysierten Spaltung von II

Verbindung	Menge g	Kp. °C	n_D^{20}	D ²⁰
XI + XII	32	81–83/760		
IX	167	121–122/760	1,4096	0,8169 ^{a)}
X	23	58–66/18	1,4257 ^{a)}	
XIII	38	71–72/18	1,4385	0,9314
II	59	F. 51,5–52		
XIV	211	146–148/18	1,4493	0,8973 ^{a)}
Rückstand	26			

X-2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₄H₂₀N₄O₄ (308,3) ber.: N 18,17; gef.: N 18,09; F. 90–91° aus Äthanol.

X-Semicarbazon, C₉H₁₉N₃O (185,3) ber.: N 22,68; gef.: N 22,80; F. 122–123,5° aus Cyclohexan.

XIII, C₉H₁₈O₂ (158,2) ber.: C 68,31; H 11,47; gef.: C 68,47; H 11,51; MG 157 (in Benzol).

XIV, C₁₆H₃₂O₂ (256,4) ber.: C 74,94; H 12,58; gef.: C 74,69; H 12,43; MG 251 (in Dioxan).

¹²⁾ C. S. Rondestvedt jr., J. org. Chemistry 26, 2247 (1961).

Säurekatalysierte Dehydratisierung von IV

Ein Gemisch aus 600 g (2,78 Mol) IV, 300 ml Toluol und 10 g p-Toluolsulfonsäure wird in einem mit Wasserabscheider versehenen Kolben unter Rückfluß erhitzt (Sumpftemperatur 145–150°). Im Verlaufe von 12 Stunden werden 45 g (90% d. Th.) Wasser abgetrennt. Durch fraktionierte Destillation des mit wäßriger Bicarbonatlösung gewaschenen Reaktionsgemisches werden 384 g (70% d. Th.) V erhalten, Kp.₁₂ 96–98°, n_D²⁰ 1,4364¹³).

Autoklavversuche

5–10 Gew.-% (bez. auf Einsatzprodukt) feinkörniger oder gepulverter Kontakt werden zunächst in einem 1,4-l-Drehautoklaven bei 220–300° und 150 at H₂ 6–12 Stunden reduziert. Nach dem Abkühlen des Autoklaven wird das umzusetzende Produkt (gegebenenfalls mit einem Lösungsmittel verdünnt) eingesaugt und die Reaktion unter einem H₂-Druck von 220 at bei der gewünschten Temperatur bis zur Beendigung der H₂-Aufnahme durchgeführt. Für den Re₂S₇-Kontakt entfällt die Aktivierung.

Analysenverfahren

Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte — falls nicht anders angegeben — gaschromatographisch mit H₂ als Trägergas und einer Wärmeleitzone als Detektor. Für die Trennung der O-haltigen Verbindungen wurde eine 2-m-Säule verwendet (1 m Sterchamol mit 8% Oxydwachs und 12% Silikonöl, 1 m Sterchamol mit 10% Sapal). Die Säulentemperatur betrug 160 bzw. 170°.

Zur Trennung der 2,4-Dimethylpentene wurde eine 12-m-Säule (Sterchamol mit 15% 7,8-Benzochinolin) bei 50° verwendet.

Den Herren H. SCHMIDT und W. PEHLE danken wir für die selbständige Ausführung der gaschromatographischen Analysen.

Herrn Dr. REICHERDT vom Institut für chemische Technologie der Plaste der DAW zu Berlin (Direktor: Prof. Dr. K. THINIUS) danken wir für die Ausprüfung des Weichmachers.

¹³) W. V. McCONNELL u. W. A. MOORE, J. org. Chemistry 28, 822 (1962).

Leuna, Krs. Merseburg, VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Zentrales Versuchslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Dezember 1964.