

Über die durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Aldehyde entstehenden zweiwerthigen Alkohole

von

Ad. Lieben,

w. M. k. Akad.

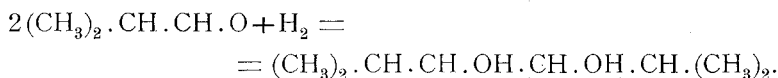
(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Jänner 1896.)

In den Jahren 1881—1884 hat Fossek in einer Reihe sorgfältig durchgeführter Arbeiten¹ gezeigt, dass Isobutyraldehyd unter dem Einflusse von Natriumacetatlösung ein Condensationsproduct $C_8H_{14}O$ (vergleichbar den von Lieben und Zeisel durch die gleiche Reaction aus anderen Aldehyden erhaltenen Condensationsproducten) und zugleich ein höher siedendes als dimoleculares Isobutyraldehyd bezeichnetes Product, dass es ferner unter dem Einflusse von alkoholischem Kali neben Isobuttersäure einen krystallinischen zweiwerthigen Alkohol $C_8H_{18}O_2$ liefert, dessen Bildung umsomehr Interesse bietet, als es Fossek gelungen ist, durch die gleiche Reaction aus Gemengen von Isobutyraldehyd mit anderen Aldehyden eine Reihe von zweiwerthigen Alkoholen darzustellen, die er später gemeinsam mit Swoboda² näher beschrieben hat. Die Wirkung des alkoholischen Kalis läuft auf eine Oxydation, wodurch 1 Mol. Isobutyraldehyd zu Isobuttersäure oxydirt wird, und eine gleichzeitig erfolgende Reduction hinaus, vermöge deren unter Aufnahme von H_2 aus 2 Mol. Isobutyraldehyd das neue Glycol hervorgeht. Unter Hinweis auf die

¹ Monatsh. f. Chemie, 1881, S. 614; 1882, S. 622; 1883, S. 660 u. 663; 1884, S. 119.

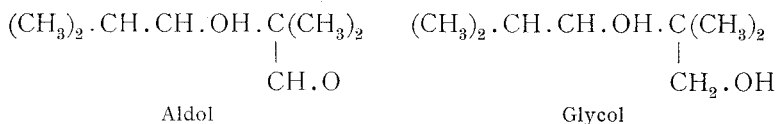
² Dasselbst 1890, S. 383.

Analogie mit Hydrobenzoin und mit Pinakon fasste Fossek die Bildungsweise und Constitution des neuen Glycols in folgender Weise auf:

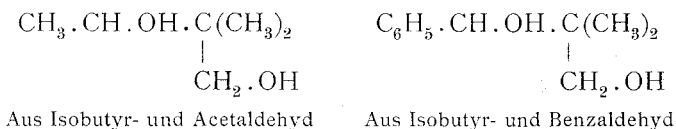


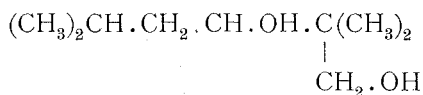
Sämmtliche von Fossek aufgefundenen Thatsachen stehen mit dieser Auffassung in befriedigender Übereinstimmung.

Gleichwohl muss es auffällig erscheinen, dass das alkoholische Kali nicht auch eine condensirende Wirkung geübt hat. Im Sinne einer von Lieben und Zeisel erkannten Gesetzmässigkeit vollzieht sich die Condensation zwischen zwei Aldehydmoleculen stets in der Weise, dass das O des einen Molecöls mit H_2 derjenigen Methylengruppe, die unmittelbar an die Aldehydkette CHO des anderen Aldehydmolecöls gebunden ist, als Wasser austritt, und dass die beiden Reste zur Bildung eines ungesättigten Aldehyds zusammentreten. Im vorliegenden Falle, beim Isobutyraldehyd, gibt es nun allerdings keine an CHO gebundene Methylengruppe; dagegen aber liegt der Gedanke nahe, dass an eben dieser Stelle eine Aldolverkettung platzgreift, und dass die neben der oxydirenden einhergehende reducirende Wirkung sich gerade an diesem vorübergehend gebildeten Aldol vollziehen könnte. Die folgenden Formeln geben dieser Auffassung Ausdruck:



Die von Fossek und Swoboda durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Gemenge von Isobutyraldehyd mit Acetaldehyd, Valeraldehyd oder Benzaldehyd erhaltenen Glycole wären in diesem Sinne wahrscheinlich durch folgende Formeln auszudrücken:





Aus Isobutyryl- und Isovaleraldehyd

Die vorstehend aufgestellten Formeln für die in der besprochenen Reaction entstehenden zweiwerthigen Alkohole sind von den Fossek'schen Formeln völlig verschieden, stehen aber ebenso wie diese mit den von ihm mitgetheilten Beobachtungen über das Verhalten dieser Körper gegen Acetylchlorid, oxydirende Agentien etc. in bester Übereinstimmung. Dabei haben sie vor Fossek's Formeln voraus, dass sie für das alkoholische Kali nicht nur eine oxydirende und reducirende, sondern auch eine condensirende Wirkung annehmen, was von vornherein höchst wahrscheinlich ist, und dass sie den Hergang bei der Condensation in der Weise voraussetzen, wie man ihn im Sinne der von Lieben und Zeisel aufgestellten Regel für den wahrscheinlichsten halten darf.

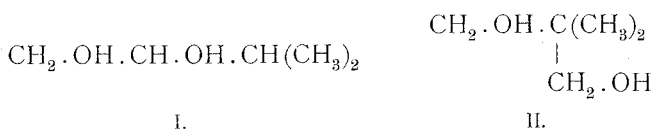
Zu einer sicheren Entscheidung der Frage nach der Constitution der von Fossek entdeckten zweiwerthigen Alkohole waren, da das bisher vorliegende Beobachtungsmaterial dazu nicht ausreichte, neue Versuche nothwendig, ausserdem aber musste auch die Constitution jener Körper erforscht werden, die nach Fossek durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Glycole unter Wasseraustritt entstehen und von ihm, seiner Auffassung entsprechend, als Pinakoline bezeichnet wurden. Es mussten ferner das durch Wirkung von Natriumacetatlösung entstehende Condensationsproduct $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ und das zugleich entstehende sogenannte dimoleculare Isobutyraldehyd näher untersucht, und es musste durch neue Versuche ermittelt werden, ob alle Aldehyde unter dem Einflusse von alkoholischem Kali zweiwerthige Alkohole liefern, ob es sich also hier um eine allgemeine Reaction handelt, oder ob diese Reaction nur beim Isobutyraldehyd zutrifft und daher an die eigenthümliche Constitution dieses Körpers (eventuell ähnlich constituirter Aldehyde) geknüpft ist.

Die letztere Frage ist durch Versuche mit negativem Ergebnisse, die über die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Propionaldehyd von Herrn Strassmann, auf Isovaleraldehyd von

Herrn Kohn im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind, bereits so ziemlich entschieden worden, und zwar in dem Sinne, dass die Bildung der Glycole keine allgemeine ist, sondern nur beim Isobutyraldehyd, respective Gemengen von Isobutyraldehyd mit anderen Aldehyden erfolgt. Die Ursache dürfte darin liegen, dass alle diejenigen Aldehyde, die eine Methylene-Gruppe gebunden an CH.O enthalten, sich nach der Liebenzeisel'schen Regel unter Bildung eines ungesättigten Aldehydes condensiren, während gerade nur beim Isobutyraldehyd (oder ähnlich constituirten Aldehyden, worüber noch Versuche gemacht werden sollen) die unmittelbare Bildung eines ungesättigten Aldehydes nicht möglich ist, daher zunächst nur ein Aldol entstehen kann, aus dem dann durch Reduction der zweiwerthige Alkohol hervorgeht.

Im Sinne der Fossek'schen Auffassung dürfte es schwerer sein, für das besondere Verhalten des Isobutyraldehydes eine Erklärung zu geben, denn wenn man dem alkoholischen Kali keine condensirende, sondern (neben der oxydiren- den) nur eine reducirende Wirkung beilegt, so ist nicht einzusehen, warum nicht aus allen Aldehyden, unter Aufnahme von 2 H per 2 Mol. Aldehyd, Glycole hervorgehen sollten.

Über die Constitution der durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd oder auf Gemenge von je 2 Mol. Isobutyraldehyd mit 1 Mol. eines anderen Aldehyds entstehenden Glycole, sowie der durch Einwirkung von Schwefelsäure daraus hervorgehenden sogenannten Pinakoline habe ich die Herren Just, Franke und Reik im hiesigen Laboratorium veranlasst, Versuche anzustellen. Die Arbeiten der beiden erstgenannten sind hier angeschlossen. Just hat die Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Isobutyraldehyd und Formaldehyd untersucht und, wie zu erwarten war, einen zweiwerthigen Alkohol $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$ neben Isobuttersäure erhalten. Nach der Fossek'schen Auffassung müsste diesem Alkohol von den folgenden zwei möglichen Formeln:

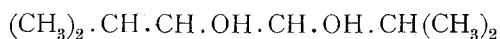


die durch I ausgedrückte Constitution zukommen, während nach der im Vorstehenden entwickelten und für wahrscheinlicher gehaltenen Auffassung, wonach das H der im Isobutyraldehyd an die Aldehydkette gebundenen CH-Gruppe an das O des Formaldehyds herantreten und zunächst zur Bildung eines Aldols Anlass geben würde, das dann in ein Glycol übergeht, Formel II der richtige Ausdruck für seine Constitution wäre.

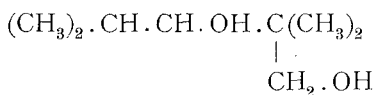
Just hat durch Oxydation seines Glycols Dimethylmalonsäure erhalten. Daraus folgt, dass die Constitution des Glycols durch Formel II richtig ausgedrückt wird, während Formel I mit Just's Resultat unvereinbar ist.

Durch diesen Befund wird aber die Frage nach der Constitution der vom Isobutyraldehyd derivirenden Glycole noch nicht allgemein, oder wenigstens nicht mit Sicherheit, gelöst; denn der Formaldehyd weicht überhaupt in seinem Verhalten nicht unwesentlich von anderen Aldehyden ab. Dies gilt insbesondere, wie wir durch Tollens' und seiner Schüler schöne Versuche wissen, auch von der Condensation des Formaldehyds mit anderen Aldehyden.

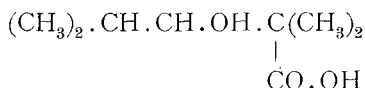
Umso schätzbarer sind daher die in der nachfolgenden Abhandlung dargelegten Versuche Franke's, welche die Frage nach der Constitution der in Rede stehenden Glycole, wie ich glaube, definitiv, und zwar in dem Sinne der oben entwickelten Vorstellungen und in voller Übereinstimmung mit Just's Versuchen entscheiden. Franke hat das durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd entstehende Glycol (Fossek's Diisopropylglycol) zum Gegenstande seiner Versuche gemacht. Durch Oxydation desselben hat er eine Oxyssäure $C_8H_{16}O_3$ und zugleich Diisopropylketon erhalten und hat gefunden, dass die Oxyssäure selbst bei weiterer Oxydation Diisopropylketon liefert. Dadurch wird die Fossek'sche Vorstellung von der Constitution des von ihm zuerst erhaltenen Glycols ausgeschlossen und dagegen die oben dafür in Vorschlag gebrachte bewiesen. Ein Blick auf die folgenden Formeln zeigt deutlich, in welcher klarer und einfacher Beziehung die Oxyssäure und das Diisopropylketon zum Glycol stehen, sobald man für das letztere die neue Formel annimmt:



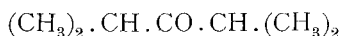
Fossek's Glycolformel



Neue Glycolformel



Durch Oxydation aus dem Glycol entstehende Oxysäure



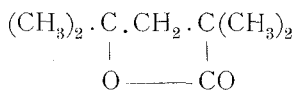
Diisopropylketon

Bei Oxydation der Oxysäure wird die $\text{CH} \cdot \text{OH}$ -Gruppe in CO übergeführt; die so entstehende Ketonsäure ist ähnlich wie Acetessigsäure constituirt und spaltet sich daher alsbald in Diisopropylketon und Kohlensäure.

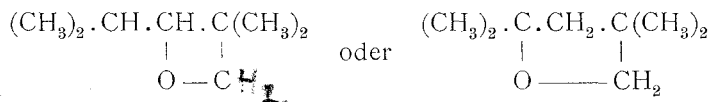
Nachdem auf diese Weise festgestellt ist, dass die durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd oder Gemenge desselben mit anderen Aldehyden erhaltenen Glycole eine von den Pinakonen ganz verschiedene Constitution haben, so ist es selbstverständlich, dass auch die von Fossek gebrauchte Bezeichnung »Pinakoline« für die aus den Glycolen unter dem Einflusse von Schwefelsäure unter Wasserabspaltung entstehenden Körper entfallen muss. Diese Körper sind, wie aus Franke's Untersuchung hervorgeht, weder Ketone, noch Aldehyde, sondern dem Äthylenoxyd einigermaßen vergleichbare Oxyde. Wenn man nur die Formeln der Glycole ins Auge fasst, möchte es fast unzweifelhaft erscheinen, dass die sogenannten α -Pinakoline Fossek's (diejenigen, welche ebenso viele Kohlenstoffatome im Molecül enthalten als die Glycole, aus denen sie hervorgehen, während die sogenannten β -Pinakoline ein doppelt so grosses Moleculargewicht haben) alkylsubstituirte Trimethylenoxyde seien. Dieser Schluss wird jedoch stark erschüttert, wenn man in Erwägung zieht, dass über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Glycole, deren Hydroxyle relativ zu einander in 1,3-Stellung stehen, nichts bekannt ist,

dass aber bei den Glycolen mit 1, 2-Stellung der Hydroxyle die Einwirkung von Schwefelsäure und überhaupt von wasserentziehenden Agentien nicht zur Bildung von Oxyden führt (obgleich diese existenzfähig und aus den Chlorhydrinen darstellbar sind), sondern Anlass zu Umlagerungen gibt, in Folge deren Aldehyde oder Ketone aus der Reaction hervorgehen. Es erscheint daher wohl möglich, dass auch bei den 1, 3-Glycolen, um die es sich hier handelt, durch die Einwirkung der Schwefelsäure Umlagerungen vor oder zugleich mit der Wasserabspaltung hervorgerufen werden. Ich betrachte sonach die Frage nach der Constitution der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die obigen Glycole entstehenden Oxyde als noch nicht ganz spruchreif und noch weiterer Versuche bedürftig, mit denen wir beschäftigt sind.

Thatsächlich hat Franke durch Oxydation des Oxydes, das er aus dem vom Isobutyraldehyd derivirenden Glycol (Trimethyl 2, 2, 4-Pentan-1, 3-diol) durch Schwefelsäure erhalten hat, ein Lacton erhalten, dem mit grosser Wahrscheinlichkeit die Formel



zukommt. Je nachdem man eine einfache, glatte Beziehung zum Glycol, aus dem es durch Wasserabspaltung entsteht, oder zum Lacton, das durch Oxydation aus ihm hervorgeht, für wahrscheinlicher hält, wird man dem Oxyd eine der folgenden zwei Formeln beilegen dürfen:



Über die Constitution der Oxyde und ihrer Polymeren (Fossek's β -Pinakoline) sind noch weitere Versuche im Gang und soll auch das Verhalten der 1, 3-Glycole gegen Schwefelsäure in Untersuchung gezogen werden. Desgleichen sind Versuche über die Einwirkung von wässrigem Kali, von Pottasche und von Natriumacetatlösung auf Isobutyraldehyd schon ziemlich vorgeschritten.

Ich würde die Veröffentlichung der hier vorgelegten Arbeiten noch hinausgeschoben haben, wenn ich nicht eben jetzt auf eine Arbeit von Urbain aufmerksam geworden wäre, die kürzlich im Bull. de la soc. chim. 13, p. 1048 erschienen ist. Herr Urbain geht von ähnlichen theoretischen Vorstellungen aus, wie sie hier entwickelt sind, doch steht ihm ein viel weniger ausgedehntes experimentelles Material zur Verfügung, so dass er, wie ich glaube, in einigen Punkten irregeleitet worden ist. Wir beabsichtigen übrigens, zur besseren Vergleichung, seine Versuche, die mit alkoholischem Natron (statt Kali) angestellt worden sind, im hiesigen Laboratorium zu wiederholen, und hoffen bald über sämtliche im Vorstehenden erwähnten Producte genaueren Aufschluss geben zu können.