

Über ein dem Pinakon isomeres Glycol aus Aceton

von

Dr. Adolf Franke.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. October 1901.)

Aceton wird bekanntlich unter dem Einflusse von Alkalien zum großen Theile in Mesityloxyd umgewandelt, ein Vorgang, welcher der Condensation gesättigter Aldehyde zu ungesättigten mit der doppelten Kohlenstoffanzahl offenbar gleichgerichtet ist. Bei der letzteren Reaction wurde durch die Arbeiten Lieben's¹ und seiner Schüler experimentell nachgewiesen, dass immer der Bildung des ungesättigten Aldehydes eine Aldolcondensation vorangehe. Demnach war anzunehmen, dass auch Aceton durch Alkalien vorerst in ein Ketol umgewandelt werde, welches Ketol dann unter Wasserabspaltung in das ungesättigte Keton — Mesityloxyd — übergehe.

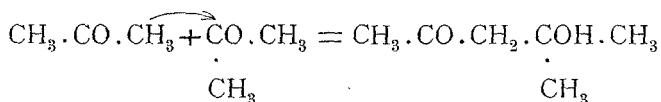
Experimentell bestätigt wurde diese Annahme erst durch die Versuche Koeliechen's,² da derselbe zeigen konnte, dass Aceton immer — ob im völlig reinen Zustande oder nicht³ —

¹ Monatshefte für Chemie, XXII, 193.

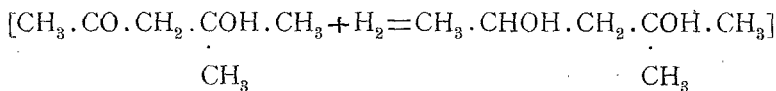
² Zeitschrift für physik. Chemie, XXXIII, 131.

³ Heintz hatte wohl gezeigt, dass unreines Aceton bei der Behandlung mit Natronlauge kleine Mengen von Diacetonalkohol liefere (A. 169; 117) und dass der letztere durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Mesityloxyd übergeführt werden könne (A. 178, 352). Es gelang ihm aber nicht, aus reinem Aceton den Diacetonalkohol zu erhalten, so dass es nach seinen Versuchen den Anschein hatte, dass derselbe (Polyaceton) schon dem unreinen Ausgangsproducte beigemengt war und nicht erst durch die Einwirkung der Natronlauge entstand.

durch Natronlauge in der Kälte zum Theile in das entsprechende Ketol, den schon von Heintz beschriebenen Diacetonalkohol, umgewandelt werde, dass also auch Aceton zunächst aldol-artige Condensation erleide:

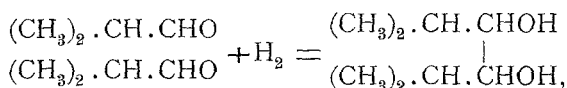


Nachdem dies festgestellt war, schien es nicht ausgeschlossen, dass Aceton auch bei der Überführung in Pinakon (durch Reduction mit Natrium in Pottaschelösung) zunächst — zum Theile wenigstens — durch die bei der Reaction entstehende Natronlauge in Diacetonalkohol umgewandelt werde, und dass erst an diesem die Reduction zu dem Glycol $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ (Pinakon) sich vollziehe:



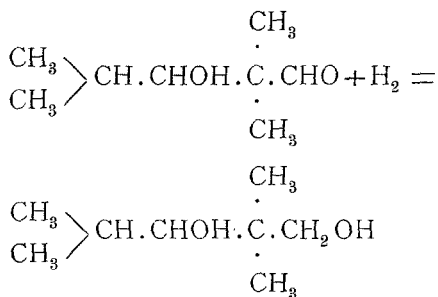
unter welcher Voraussetzung das Pinakon nicht wie bisher als 1,2-Glycol, sondern als 1,3-Glycol anzusprechen wäre.

Dieser Verlauf der Reduction gewann bei dem Vergleich mit dem Verhalten des Isobutyraldehydes (und andere Aldehyde) gegen alkalische Reductionsmittel an Wahrscheinlichkeit. Derselbe gibt beim Behandeln mit alkoholischem Kali neben Isobuttersäure einen zweiwertigen Alkohol (Octoglycol); und es hat sich gezeigt, dass hiebei zunächst Aldolcondensation¹ eintrete, dass also die Reduction nicht durch Verkettung zweier Aldehydmoleküle im Sinne der Gleichung (analog der Pinakonbildung aus Aceton):



sondern in folgender Weise verlaufe:

¹ Lieben, Monatshefte für Chemie, XVII, 72; Franke, Ebenda, 85.

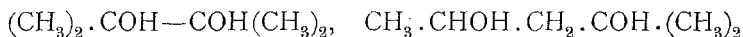


dass demnach dem hiebei entstehenden Glycol, welches übrigens in seinen Eigenschaften, sowie im chemischen Verhalten viel Ähnlichkeit mit dem Pinakon aus Aceton aufweist, die Constitution eines β -Glycols zukomme.

Da außerdem alle bisher beobachteten Umsetzungen des Pinakons¹ auch mit der oben angegebenen Constitution eines β -Glycols in Einklang zu bringen sind und da fernerhin bei mehreren β -Glycolen² der Pinakolinbildung ähnliche Umlagerungen beobachtet wurden, schien es mir geboten, für das Pinakon auch die Constitution eines β -Glycols in Betracht zu ziehen, und ich suchte daher zwischen den beiden möglichen Formeln

I.

II.



eine Entscheidung zu treffen.

Zu diesem Zwecke unterwarf ich den Diacetonalkohol in vollkommen neutraler Lösung³ der Reduction. Das hiebei gewonnene Glycol, dem zweifellos die oben für das Pinakon als möglich angegebene Constitution (II) eines β -Glycols zukommt, erwies sich — wie ich gleich jetzt erwähne — vom Pinakon deutlich verschieden, woraus hervorgeht, dass dem letzteren die bisher zugeschriebene Constitution eines α -Glycols

¹ Auch die für die Constitution des Pinakons als beweisend geltende Synthese aus Dimethylisopropylcarbinol (Pawlow, B. B. 11, 513; Ch. C. 1878, 338) schließt die angegebene Constitution eines β -Glycols nicht aus.

² Fischer und Winter, Monatshefte für Chemie, XXI, 301; Hackhofer, XXII, 105; Schmalzhofer, XXI, 682.

³ Durch verdünnte Lauge wird Diacetonalkohol in Aceton gespalten (Koeliechen, l. c.).

(I) zukomme, und dass bei der Entstehung des Pinakons aus Aceton trotz der anwesenden Natronlauge intermediäre Bildung von Diacetonalkohol nicht stattfindet.

Reduction des Diacetonalkohols.

(Darstellung des Glycols $C_6H_{14}O_2$.)

Der Diacetonalkohol wurde nach der Angabe von Koeliechen¹ dargestellt und nach einmaliger Destillation unter Atmosphärendruck,² wobei er bei einer Temperatur um 165° übergieng, zur Reduction verwendet.

30 g wurden in ungefähr einem halben Liter Wasser gelöst und mit einem großen Überschuss (aus 50 g Aluminiumblech) von Aluminiumamalgam³ nach und nach versetzt. Nach mehreren Tagen war das Aluminiumamalgam aufgebraucht und reichlich Aluminiumhydroxyd ausgeschieden. Da eine Trennung von demselben durch Filtration sich als unmöglich erwies, wurde die gesammte Flüssigkeitsmenge sammt dem Niederschlag im Schacherl-Apparate mit Äther extrahiert und der ätherische Auszug nach Verjagung des Äthers destilliert. Von 190 bis 194° (Druck 740 mm) gieng das neue Glycol als wasserhelle, nicht gerade leicht bewegliche Flüssigkeit über.

Bei der Analyse ergaben 0.2800 g Substanz 0.2969 g Wasser und 0.6232 g Kohlensäure, i. e. 0.03299 g H und 0.1699 g C oder in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{14}O_2$
H	11.78	11.87
C	60.70	61.02

¹ Zeitschrift für physikal. Chemie, XXXIII, 131; die Darstellung des Diacetonalkohols wird durch Anwendung von bei Zimmertemperatur völlig gesättigter Natronlauge wesentlich vereinfacht, da sich dann beim Abkühlen fast alles Natriumhydroxyd in fester Form ausscheidet und leicht von der Flüssigkeit getrennt werden kann.

² Hierbei zerfällt er zum Theil in Aceton, so dass ein constanter Siedepunkt nicht beobachtet werden konnte.

³ Dasselbe wurde durch Schütteln von Aluminiumblechstreifen mit Quecksilber und Kalilauge hergestellt und vom anhaftenden Alkali durch Waschen vollständig befreit.

Bei der Dampfdichtebestimmung nach der Methode Bleier-Kohn¹ ergaben:

- I. 0·0161 g Substanz, im Xyloldampf bei vermindertem Drucke (circa 30 mm) vergast, eine Druckerhöhung von 183·5 mm (Paraffinolmanometer).
- II. 0·0263 g gaben unter gleichen Umständen eine Erhöhung von 295 mm.

Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Cymol gleich 1340 mm):

Gefunden		Berechnet für
I	II	$C_6H_{14}O_3$
117·7	119·5	118

Dem Körper kommt demnach die erwartete Formel $C_6H_{14}O_2$ zu. Über seine Constitution kann kein Zweifel bestehen: Er ist seiner Entstehungsweise nach als Methyl-2-Pentandiol-2, 4 zu bezeichnen.

Das neue Glycol besitzt einen nicht unangenehmen, dem des Pinakons sehr ähnlichen Geruch, löst sich in Wasser, Alkohol und Äther und wird selbst beim Abkühlen auf -20° nicht fest. Das spezifische Gewicht — bezogen auf Wasser von derselben Temperatur — desselben beträgt 0·9231. (Bestimmt mittels Densimeter bei 22° C.)

Zum Nachweise der beiden Hydroxylgruppen wurde ein

Diacetat

hergestellt. 8 g Glycol wurden mit ungefähr der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrids eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Bei der darauffolgenden Destillation gieng zunächst das unveränderte Anhydrid und dann von 200 bis 210° das entstandene Diacetat über. Dasselbe wurde noch einmal unter gewöhnlichem Drucke destilliert (Hauptfraction 208 bis 210°) und dann unter vermindertem Drucke (12 mm), wobei fast alles bei einer Temperatur von 95° übergieng.

¹ Monatshefte für Chemie, XX, 619.

Bei der Dampfdichtebestimmung nach Bleier-Kohn ergaben:

- I. 0·0320 g eine Druckerhöhung von 245 *mm*.
- II. 0·0166 g eine Druckerhöhung von 129 *mm*.

Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Anilin 1490 *mm*):

Gefunden		Berechnet für
I	II	$C_6H_{12}O_2(C_2H_5O)_2$
194·6	192	202

Bei der Acetylbestimmung nach Wenzel erhielt ich etwas zu hohe Zahlen (gefunden: Acetyl 46·2⁰/₀ und 46·8⁰/₀; berechnet 42·6⁰/₀), die wohl so zu erklären sind, dass trotz der wiederholten Destillation noch immer kleine Mengen Essigsäureanhydrid dem Diacetat beigemischt waren.

Das Diacetat stellt eine wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von — namentlich in Verdünnung — angenehm esterartigem Geruche dar.

Die Nichtidentität des aus Diacetonalkohol erhaltenen Glycols, welche schon durch die deutlich verschiedenen physikalischen Eigenschaften sichergestellt ist, wird durch das Verhalten des neuen Glycols gegen Schwefelsäure bestätigt. Während Pinakon schon beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Pinakolin liefert, wird das isomere Glycol unter gleichen Bedingungen fast nicht angegriffen, es bleibt sogar beim mehrstündigen Erhitzen mit 30procentiger Schwefelsäure auf 120° im Rohre zum großen Theile unverändert.