

# Über Einwirkung verdünnter Säuren auf Glycole

von

**Adolf Lieben.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. December 1901.)

Über Einwirkung wasserentziehender Agentien oder erhöhter Temperatur auf Glycole liegen nicht wenige Angaben vor, deren allgemeines Resultat in Beilstein's Handbuch<sup>1</sup> dahin zusammengefasst ist, dass unter dem Einfluss der genannten Agentien die Glycole in Aldehyde oder Ketone übergeführt werden. Bei näherer Betrachtung des Thatachen-materialies sieht man alsbald, dass die vorliegenden Angaben sich überhaupt fast nur auf solche Glycole beziehen, deren Hydroxyle an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind und die ich im folgenden als 1,2-Glycole oder 1,2-Diole bezeichnen will. Für diese Gruppe von Glycolen ist Beilstein's Angabe ganz richtig, und möchte ich nur hinzufügen, dass dieselbe Reaction auch durch Erhitzen mit verdünnten Säuren hervorgerufen wird. Einer weiteren Verallgemeinerung ist jedoch diese Regel nicht fähig; sie wird unrichtig, wenn man sie auf andere als 1,2-Glycole anwenden will. Vielmehr ist es nothwendig, die Einwirkung verdünnter Säuren auf 1,3-, 1,4-, 1,5-Glycole etc. besonders zu betrachten, da sich herausgestellt hat, dass gerade die relative Stellung der beiden Hydroxylgruppen für das Resultat der Einwirkung in erster Linie maßgebend ist.

Die Einwirkung des Wassers auf Alkylendichloride oder -dibromide ist je nach der Menge des Wassers und je nach der

---

<sup>1</sup> 3. Aufl., I, 259.

Temperatur verschieden. Bei Anwendung eines beträchtlichen Wasserüberschusses (damit die entstehende Haloidsäure möglichst verdünnt werde) und einer Temperatur, die nicht höher ist als nothwendig, damit Einwirkung erfolgt, erhält man als Hauptproduct Glycol;<sup>1</sup> bei weniger Wasser und hoher Temperatur werden dieselben Producte erhalten, die aus den entsprechenden Glycolen entstehen und die sich in kleinerer Menge als Begleiter des Glycols auch schon bei niedrigerer Temperatur zu bilden pflegen. Aus Alkylen- 1,2-dichloriden oder -dibromiden erhält man daher wie aus den entsprechenden Glycolen, die wohl auch als Zwischenproducte entstehen, Aldehyde oder Ketone.

### 1, 2-Diole.

Äthandiol  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  wird durch Chlorzink bei  $250^\circ$  in Wasser, Aldehyd und Crotonaldehyd (letzterer entsteht offenbar durch secundäre Wirkung) übergeführt, gibt, mit Wasser allein auf  $200$  bis  $210^\circ$  erhitzt, Acetaldehyd.<sup>2</sup> Ebenso gibt Äthylendibromid, mit Wasser auf  $150$  bis  $170^\circ$  erhitzt, Acetaldehyd.<sup>3</sup>

Propan-1,2-diol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  gibt beim Erhitzen mit Wasser auf  $180$  bis  $190^\circ$  Propionaldehyd und Aceton.<sup>4</sup> Propionaldehyd soll auch durch Chlorzink, durch Erhitzen mit angesäuertem Wasser auf  $215$  bis  $220^\circ$  oder durch Einwirkung 50procentiger Schwefelsäure sich bilden.<sup>5</sup>

Desgleichen gibt Propan-1,2-dichlor oder -dibrom mit Wasser, mit oder ohne Zusatz von Bleioxyd oder Silberoxyd, hoch erhitzt Propionaldehyd oder Aceton oder beides.<sup>6</sup>

Propan-1,2-diol (2-Methyl)  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  gibt beim Erhitzen mit Wasser auf  $180$  bis  $200^\circ$  Isobutyraldehyd,<sup>7</sup>

<sup>1</sup> Niederist, Sitzungsber. der kais. Akad. der Wiss., II. Abth., 74, S. 273 (1876); 78, S. 541 (1878); 86, S. 1132 (1882).

<sup>2</sup> Nevoie, s. Beilstein, I, 260.

<sup>3</sup> Carius, Liebig's Ann., 131, S. 173.

<sup>4</sup> Flavitzky, s. Beilstein, I, 261.

<sup>5</sup> Flavitzky, Linnemann, s. Beilstein, I, 261.

<sup>6</sup> Eltekow, Linnemann, Niederist, Beilstein und Wiegand, s. Beilstein, I, S. 149 und 171.

<sup>7</sup> Nevoie, s. Beilstein, I, 262.

der auch aus dem entsprechenden Dibromid durch Erhitzen mit Wasser auf  $150^{\circ}$ , mit oder ohne Zusatz von Bleioxyd, sich bildet.<sup>1</sup>

Butan-2,3-dibrom  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$  gibt, mit Wasser und Bleioxyd auf  $140$  bis  $150^{\circ}$  erhitzt, Methyläthylketon.<sup>2</sup>

Butan-3,4-diol (2-Methyl)  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  gibt mit Chlorzink oder Phosphorpentoxyd Isovaleraldehyd und Methylisopropylketon.<sup>3</sup>

Butan-3,4-dibrom(2-Methyl)  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , sowie das analoge Dichlorid geben beim Kochen mit Wasser neben dem entsprechenden Glycol Methylisopropylketon (wie ich vermüthe auch Isovaleraldehyd), ferner durch Abspaltung von  $2\text{HBr}$  oder  $2\text{HCl}$  Isopropylacetylen.<sup>4</sup>

Butan-2,3-diol (2-Methyl)  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$  gibt mit Phosphorpentoxyd oder beim Erhitzen auf  $220^{\circ}$  Methylisopropylketon.<sup>5</sup>

Butan-2,3-dibrom (2-Methyl)  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$  gibt beim Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd auf  $150^{\circ}$  Methylisopropylketon.<sup>6</sup>

Dasselbe Dibromid, sowie das analoge Dichlorid geben auch beim bloßen Kochen mit Wasser Methylisopropylketon.<sup>4</sup>

Butan-1,2-dibrom (2-Methyl)  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  gibt beim Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd Methyläthylacetaldehyd.<sup>7</sup>

Pentan-2,3-dibrom  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , sowie das analoge Dichlorid geben beim Kochen mit Wasser neben dem entsprechenden Glycol Methylpropylketon oder Diäthylketon, wahrscheinlich beide Ketone zugleich.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Liinemann, Eltekow, Beilstein, I, 174.

<sup>2</sup> Eltekow, Beilstein, I, 174.

<sup>3</sup> Flavitzky, Beilstein, I, 263.

<sup>4</sup> Froebe und Hochstetter, aus einer noch nicht veröffentlichten Arbeit.

<sup>5</sup> Eltekow, Beilstein, I, 264.

<sup>6</sup> Eltekow, Beilstein, I, 177.

<sup>7</sup> Ipatjew, Beilstein, Ergb., 46.

Butan-2,3-diol (2,3-dimethyl), d. i. Pinakon  $(\text{CH}_3)_2$ .  
 $\text{COH}.\text{COH}(\text{CH}_3)_2$  gibt beim Kochen mit verdünnter Schwefel-  
 säure Pinakolin  $(\text{CH}_3)_3 : \text{C}.\text{CO}.\text{CH}_3$ . Das dem Pinakon ent-  
 sprechende Dibromid gibt beim Erhitzen mit Wasser und  
 Bleioxyd auf 140 bis 150° gleichfalls Pinakolin.<sup>1</sup>

Pentan-1,2-dibrom (2-Methyl)  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{C}(\text{CH}_3)\text{Br}.$   
 $\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_3$  gibt, mit Wasser und Bleioxyd auf 140° erhitzt,  
 Methylpropylacetaldehyd.<sup>2</sup>

Pentan-2,3-dibrom (2-Methyl)  $(\text{CH}_3)_2.\text{CBr}.\text{CHBr}.\text{C}_2\text{H}_5$   
 gibt, mit Wasser und Bleioxyd auf 140° erhitzt, Äthylisopropyl-  
 keton.<sup>3</sup>

Hexan-3,4-diol (3,4-dimethyl)  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}.$   
 $\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}.\text{C}_2\text{H}_5$  gibt, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht,  
 das Pinakolin  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CO}.\text{C}_2\text{H}_5$ .<sup>4</sup>

Octan-4,5-diol (4,5-dimethyl)  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.$   
 $\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}.\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_3$  gibt, mit verdünnter  
 Schwefelsäure gekocht, das Pinakolin  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ .<sup>5</sup>

Octan-4,5-diol (3,4,5,6-tetramethyl)  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{CH}(\text{CH}_3).$   
 $\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}.\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{C}_2\text{H}_5$  gibt beim Kochen mit  
 verdünnter Schwefelsäure das Pinakolin  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$ .<sup>6</sup>

Aus vorstehendem ergibt sich, dass die 1,2-Diole durch  
 Einwirkung von Chlorzink, Phosphorpentoxyd, verdünnten  
 Säuren oder auch von Wasser allein bei hoher Temperatur  
 ausnahmslos in Aldehyde oder Ketone oder in beide zugleich  
 übergeführt werden. Der Hergang vollzieht sich so, als ob  
 ein an C neben Hydroxyl gebundenes H mit einem an das  
 Nachbar-C gebundenen OH platzwechseln würde, wodurch  
 zwei OH an demselben C zusammentreffen und Wasser bilden,  
 während eine CO-Gruppe entsteht. Gerade die Wasserbildung  
 dürfte für den Eintritt der Reaction von maßgebender Bedeutung  
 sein, z. B.:

<sup>1</sup> Eltekow, Beilstein, I, 178.

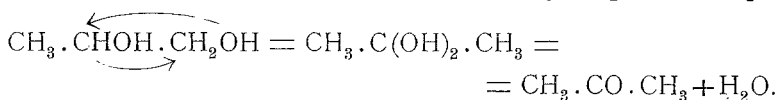
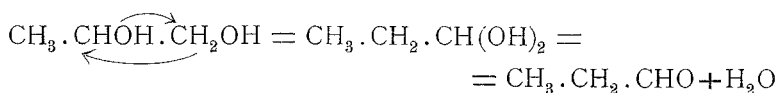
<sup>2</sup> Ipatjew, Beilstein, Ergb., 47.

<sup>3</sup> Ipatjew, Beilstein, Ergb., 46.

<sup>4</sup> Lawrinowitsch, Beilstein, I, 266; Herschmann, Beilstein, Ergän-  
 zungsband 92.

<sup>5</sup> Friedel, Beilstein, I, 266.

<sup>6</sup> Wislicenus, Beilstein, I, 266.



Wollte man die auf den ersten Blick vielleicht einfacher erscheinende Annahme machen, dass die Wasserbildung und -Abspaltung zwischen einem Hydroxyl und dem H, das dem anderen Hydroxyl angehört, statthat, so wäre nicht die Bildung von Aldehyd oder Keton, sondern die von einem Oxyd zu erwarten, und zwar umso sicherer, als diese den 1,2-Diolen entsprechenden Oxyde nicht nur existenzfähige, sondern sehr stabile Verbindungen sind, die bekanntlich aus den Glycolchlorhydrinen erhalten werden. Dass in keinem einzigen Falle durch Wirkung verdünnter Säuren oder von Wasser bei hoher Temperatur auf 1,2-Diole ein Oxyd entsteht, spricht für die oben ausgesprochene Auffassung der Reaction.

Diejenigen 1,2-Diole, in welchen die an die Hydroxyle gebundenen C gar nicht an Wasserstoff, sondern nur an Kohlenstoff geknüpft sind (Pinakone), bilden keine Ausnahme von der Regel. Sie bilden unter dem Einflusse verdünnter Säuren keine Oxyde, sondern Ketone (gewöhnlich Pinakoline genannt) gerade wie andere 1,2-Diole, nur mit dem einzigen, allerdings nicht unwesentlichen Unterschied, dass ein neben Hydroxyl an C gebundenes Alkyl<sup>1</sup> (in Ermangelung eines Wasserstoffatoms) mit dem an das Nachbar-C gebundenen OH Platz wechselt.

Ähnlich wie die 1,2-Diole beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren Aldehyde oder Ketone liefern, stellt sich dieselbe Reaction auch bei den ihnen entsprechenden Dichloriden oder Dibromiden ein, besonders wenn dieselben mit Wasser auf höhere Temperatur erhitzt werden.

Es ist oben erwähnt worden, dass beim Kochen des Butan-3,4-dichlor (2-Methyl), d. i. Isopropyläthylendichlorid,

---

<sup>1</sup> Ob jedes Alkyl die für einen solchen Austausch erforderliche Beweglichkeit besitzt, müssen Versuche entscheiden, deren Ausführung im Gange ist.

mit Wasser neben dem entsprechenden Glycol und Methylisopropylketon auch Isopropylacetylen entsteht. Es scheint mir keineswegs ausgeschlossen, dass derlei Kohlenwasserstoffe auch aus Glycolen durch eine weitergehende Reaction unter Abspaltung von  $2\text{H}_2\text{O}$  sich bilden können.

### 1, 4- und 1, 5-Diole.

Derartige Glycole kennen wir bisher überhaupt nur wenige.

Pentan-1, 4-diol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  gibt beim Erhitzen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure oder mit 60procentiger Schwefelsäure auf  $100^\circ$  das Anhydrid  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ .<sup>1</sup>

Pentan-1, 5-diol  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  gibt, mit 60procentiger Schwefelsäure auf  $100^\circ$  erhitzt, das Anhydrid  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ .<sup>2</sup>

Hexan-1, 5-diol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  gibt beim Erwärmen mit 60procentiger Schwefelsäure das Hexylenoxyd  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ .<sup>3</sup>

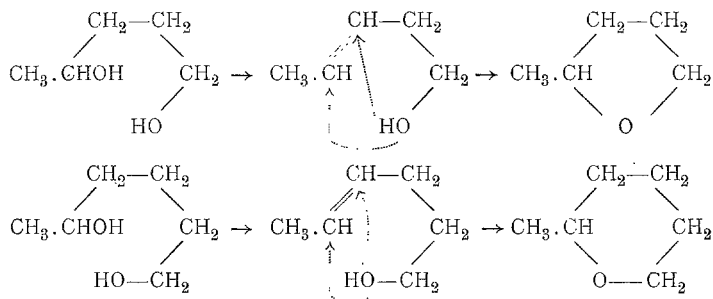
Da, wie ersichtlich, nur wenige derartige Glycole bekannt und in ihrem Verhalten gegen verdünnte Säuren geprüft, auch die dabei entstehenden Producte nur wenig untersucht sind, habe ich die Herren Froebe und Hochstetter in meinem Laboratorium veranlasst, das schon angeführte Pentan-1, 4-diol und das Hexan-1, 5-diol, sowie die daraus hervorgehenden Anhydride etwas genauer zu untersuchen. Es ergab sich in Übereinstimmung mit den schon vorliegenden Angaben, dass die Anhydride  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  und  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  den Charakter von Oxyden, und zwar von 1, 4-, respective 1, 5-Oxyden haben, dass sie aus den genannten Glycolen durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, andererseits auch aus den den Glycolen entsprechenden Dichloriden und Dibromiden durch Kochen mit Wasser (neben den Glycolen) hervorgehen, und dass sie endlich durch concentrirte Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure wieder in die selbigen Dichloride oder Dibromide übergeführt werden, während sie der Behandlung mit Wasser widerstehen.

<sup>1</sup> Perkin, Freer, ferner Lipp, s. Beilstein, I, S. 263 und 309.

<sup>2</sup> Demjanow, Beilstein, I, 309.

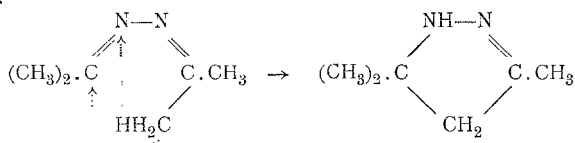
<sup>3</sup> Lipp, Beilstein, I, 309.

Wenn auch das vorliegende experimentelle Material nur klein ist, ist es in diesem Falle vielleicht erlaubt zu generalisieren und auszusprechen, dass, sowie die 1,2-Diole Aldehyde oder Ketone geben, die 1,4- und 1,5-Diole beim Erhitzen mit verdünnten Säuren unter Ringschließung 1,4- und 1,5-Oxyde liefern. Der Hergang bei der Reaction kann entweder der sein, dass ein Hydroxyl mit dem Wasserstoff des anderen Hydroxyles sich als Wasser abspaltet und der Sauerstoff des anderen Hydroxyles die Ringschließung herstellt, oder, was mir wahrscheinlicher dünkt, dass hier wie in so vielen anderen Fällen die Wirkung der verdünnten Säure dahin geht, ein Hydroxyl mit einem an das Nachbar-C gebundenen H als Wasser abzuspalten, wodurch ephemere ein ungesättigter Alkohol entsteht, und dass an die Stelle der doppelten Bindung sich das andere Hydroxyl mit seinem H und mit einer Valenz seines O anlagert, so dass ein gesättigtes ringförmiges Oxyd daraus hervorgeht, z. B.:



Die Bildung der 1,4- und 1,5-Oxyde aus den Glycolen erfolgt zwar minder leicht, ist aber ganz analog der Bildung der Lactone aus den 1,4- und 1,5-Oxysäuren, und kann der Hergang bei Bildung der Lactone ebenso gedeutet werden.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Auch die Bildung der Pyrazoline aus den isomeren Ketazinen durch Wirkung verdünnter Säuren lässt sich als ein der Bildung der obigen Oxyde aus den präsumierten isomeren ungesättigten Alkoholen analoger Vorgang auffassen:



### 1, 3-Diole.

Viel complicierter und mannigfaltiger als bei den 1, 2-, den 1, 4- oder 1, 5-Diolen verläuft die hier in Betracht gezogene Reaction bei den 1, 3-Diolen. Von solchen Glycolen waren bis zu den in den letzten Jahren in meinem Laboratorium ausgeführten Arbeiten nur sehr wenige bekannt, und auch von diesen war das Verhalten beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Wasser nicht untersucht. Die folgenden Angaben beziehen sich auf die neu entdeckten 1, 3-Diole, soweit ihr Verhalten beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure bisher untersucht worden ist:

I. Glycol aus Isobutyryl- und Formaldehyd  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$  liefert<sup>1</sup> beim Erhitzen mit 20procentiger Schwefelsäure auf  $200^\circ$  ein bei  $93^\circ$  siedendes Gemenge von Isovaleraldehyd und Methylisopropylketon, und ferner ein bei  $180^\circ$  siedendes Doppeloxyd  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ .

II. Glycol aus Acetyl- und Propionaldehyd  $\text{CH}_3\text{CHOH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  liefert,<sup>2</sup> mit fünfprocentiger Schwefelsäure auf  $130$  bis  $140^\circ$  erhitzt, ein Product, das wahrscheinlich Methyläthylacetaldehyd ist, und ferner ein bei  $180$  bis  $185^\circ$  siedendes Doppeloxyd  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ .

III. Glycol aus Isobutyraldehyd, respective -Aldol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  liefert<sup>3</sup> ein bei  $120$  bis  $122^\circ$  siedendes einfaches Oxyd  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$  und ein bei  $260$  bis  $262^\circ$  siedendes Doppeloxyd  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ .

IV. Glycol aus Isobutyryl- und Isovaleraldehyd. Ihm kommt wahrscheinlich die Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  zu, doch ist es möglich, dass mit diesem Glycol zugleich das isomere  $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  entsteht und dem obigen beigemischt ist. Dieses vielleicht nicht ganz einheitliche Glycol liefert<sup>4</sup> einen bei  $112^\circ$  siedenden Kohlenwasserstoff  $\text{C}_9\text{H}_{16}$ , ein bei  $140^\circ$  siedendes Oxyd  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ ,

<sup>1</sup> Fischer und Winter, Monatshefte für Chemie, 21, S. 301.

<sup>2</sup> Schmalzhofer, daselbst, 21, S. 671.

<sup>3</sup> Fosseck, Monatshefte für Chemie, 4, S. 671; Franke, daselbst, 17, S. 85.

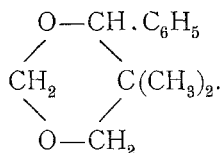
<sup>4</sup> Löwy und Winterstein, daselbst, 22, S. 398.



ein bei 175° siedendes Product, das wahrscheinlich ein isomeres Oxyd  $C_9H_{18}O$  darstellt, und endlich ein bei 240° siedendes Doppeloxyd  $C_{18}H_{36}O_2$ .

V. Glycol aus Benzaldehyd und Propionaldehyd  $C_6H_5 \cdot CHO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2OH$  liefert,<sup>1</sup> neben durch Spaltung entstehendem Benzaldehyd, Methylhydrozimmtaldehyd  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$ .

VI. Glycol aus Benzaldehyd und Isobutyraldehyd  $C_6H_5 \cdot CHO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2OH$  liefert<sup>2</sup> einen bei 182 bis 183° siedenden Kohlenwasserstoff  $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3)_2$  und ein bei 135° sub 15 *mm* siedendes krystallinisches Formal des obigen Glycols

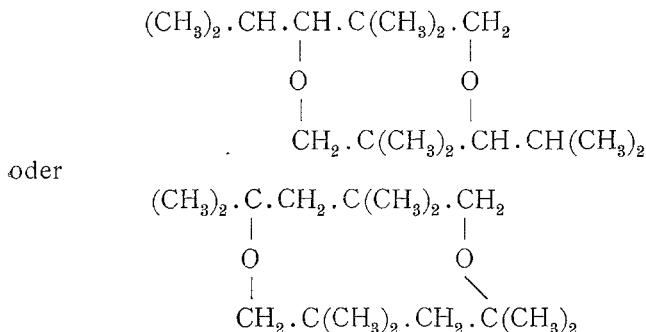


Die vorstehend mitgetheilten Resultate machen auf den ersten Blick den Eindruck so großer Verschiedenartigkeit, dass sie sich jeder Regel und jedem theoretischen Deutungsversuch zu entziehen scheinen. Immerhin kann eine Thatsache von theoretischem Interesse hier gleich hervorgehoben werden. Während man bisher gewohnt war, die Bildung eines Alkyloxydes aus zwei Molecülen Alkohol unter Austritt von Wasser als charakteristisch für die einwertigen Alkohole und andererseits die Bildung eines Alkylenoxydes aus nur einem Molecüle zweiwertigen Alkohols als für die letzteren charakteristisch zu betrachten, erweisen die 1,3-Diole sich als fähig, unter dem Einflusse verdünnter Schwefelsäure Doppeloxyde zu liefern, die aus zwei Molecülen Glycol unter Abspaltung von zwei Molecülen Wasser hervorgehen. Von den Alkyloxyden, denen sie als neutrale, schwer angreifbare Körper sich anschließen, unterscheiden sich die Doppeloxyde, insofern sie ringförmige Gebilde sind. Ihre Constitution ist wohl im einzelnen noch nicht genau festgestellt, aber ihre Oxydnatur steht

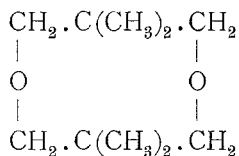
<sup>1</sup> Hackhofer, daselbst, 22, S. 95.

<sup>2</sup> Reik, daselbst, 18, S. 598.

außer Zweifel. So dürfte z. B. dem Doppeloxyd, das aus dem dem Isobutyraldol entsprechenden Pentan-1,3-diol (2, 2, 4-trimethyl) hervorgeht, eine der zwei folgenden Formeln zukommen:



Dem Doppeloxyd  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$  aus dem Glycol  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_2\text{OH})_2$ , das aus Isobutyryl- und Formaldehyd hervorgeht, kommt wohl ohne Zweifel die Formel



zu, da es bei Oxydation Dimethylmalonsäure und andererseits durch successive Behandlung mit Bromwasserstoff, dann Wasser das ursprüngliche Glycol liefert.

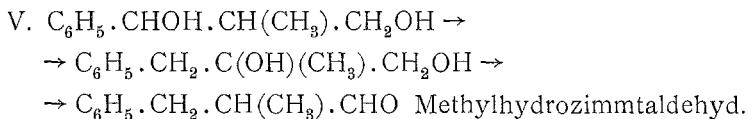
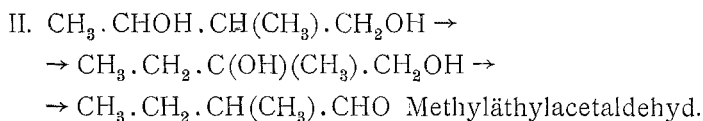
Solche Doppeloxyde werden aus allen 1,3-Diolen erhalten, mit Ausnahme der aromatischen, für welche ihre Bildung noch nicht nachgewiesen ist.

Neben den Doppeloxyden entstehen aber stets auch Verbindungen, denen im Vergleich zu jenen das halbe Moleculargewicht zukommt. Für deren Entstehung und Constitution wage ich nur mit einiger Reserve den folgenden Versuch einer Interpretation, über dessen Richtigkeit weitere Versuche entscheiden sollen.

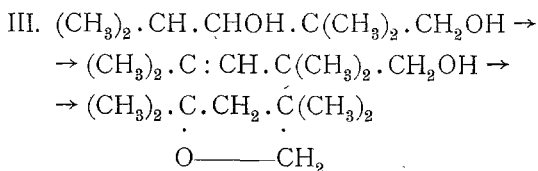
Man muss, wie mir scheint, vor allem zwischen solchen 1,3-Diolen, bei welchen das zwischen den beiden an Hydroxyle gebundenen C liegende C an Wasserstoff und solchen, bei

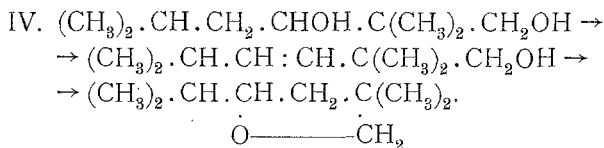
denen es nur an Kohlenstoff gebunden ist, unterscheiden. Bei den ersteren macht sich die im Vergleich zu den Alkylen viel größere Beweglichkeit des Wasserstoffatoms in der Weise geltend, dass dasselbe unter dem Einflusse der Säure und der erhöhten Temperatur mit dem benachbarten Hydroxyl seinen Platz austauscht (man kann sich diesen Hergang auch so vorstellen, dass sich erst H mit OH als Wasser abspaltet und sich dann im umgekehrten Sinne wieder anlagert), wodurch vorübergehend ein 1,2-Diol entsteht, welches im Sinne der für 1,2-Diole aufgestellten Regel zur Bildung eines Aldehydes oder Ketons Anlass gibt.

Unter den angeführten 1,3-Diolen befinden sich zwei (nämlich die mit II und V bezeichneten), bei welchen das zwischenliegende C an H gebunden ist. Für diese kann man sich den Verlauf der Reaction in der folgenden Weise denken:



Bei den übrigen vier 1,3-Diolen ist ein solcher Reaktionsverlauf nicht möglich, weil das zwischenliegende C nicht an H, sondern an  $(\text{CH}_3)_2$  gebunden ist. Bei zweien derselben, nämlich den mit III und IV bezeichneten Glycolen, ist aber die Möglichkeit einer Abspaltung von OH aus Stelle 3 mit H aus Stelle 4 gegeben. Dadurch würde vorübergehend ein ungesättigter Alkohol entstehen, der alsbald durch Anlagerung von OH aus Stelle 1 an die Doppelbindung 3,4 in ein gesättigtes ringförmiges Oxyd übergehen würde:

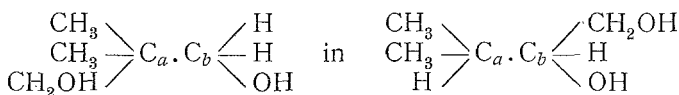




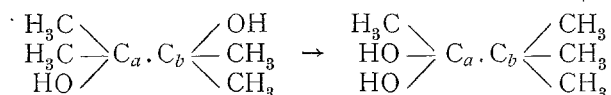
Bei derartig constituierten 1,3-Diolen entsteht also kein Aldehyd, noch Keton, sondern, abgesehen von dem Doppeloxyd, ein 1,4-Oxyd, womit alle beobachteten Eigenschaften übereinstimmen. Solche Oxyde liefern weder Oxim, noch Hydrazon und werden von Zinkäthyl nicht angegriffen. Das mit IV bezeichnete Glycol hat den Herren Löwy und Winterstein außer dem bei 140° siedenden Derivat C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O, das ich für das vorstehend theoretisch abgeleitete 1,4-Oxyd halte, und außer dem aus zwei Molecülen Glycol hervorgehenden, bei 240° siedenden Doppeloxyd C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> noch einen bei 112° siedenden Kohlenwasserstoff C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>, der offenbar durch eine weitergehende Wirkung der Schwefelsäure unter Abspaltung von 2H<sub>2</sub>O aus einem Molecüle Glycol entsteht, und endlich ein bei 175° siedendes Product gegeben, das nicht rein erhalten wurde und vielleicht ein isomeres C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O darstellt.

Betrachten wir nun die Reaction, die an dem mit I bezeichneten, aus Isobutyr- und Formaldehyd aufgebauten Glycol platzgreift. Hier sind die in den vorstehend betrachteten Fällen dargebotenen Möglichkeiten einer Wechselwirkung von Hydroxyl mit einem an ein Nachbar-C gebundenen H ausgeschlossen.

Außer dem aus zwei Molecülen Glycol entstehenden Doppeloxyd C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> sind factisch noch Isovaleraldehyd und Methylisopropylketon aus der Reaction hervorgegangen. Das gleichzeitige Auftreten dieser beiden isomeren Körper C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O, die erfahrungsgemäß aus dem 1,2-Diol (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · CH · CHOH · CH<sub>2</sub>OH durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zugleich sich bilden, legt den Schluss nahe, dass sie auch im vorliegenden Falle aus diesem 1,2-Diol hervorgegangen sind, und dass dieses als Zwischenproduct aus dem ursprünglichen 1,3-Diol sich gebildet hat. Der Übergang von

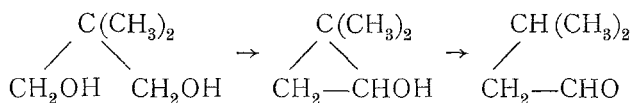


ist nun freilich kein einfacher. Man müsste annehmen, dass die an  $C_a$  gebundene Gruppe ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) gegen ein an  $C_b$  gebundenes H, oder was zum selben Ergebnis führen würde, dass zwei an  $C_a$  gebundene  $\text{CH}_3$ -Gruppen, die eine gegen H, die andere gegen OH, die an  $C_b$  gebunden sind, ausgetauscht werden, einigermaßen ähnlich wie bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf Pinakone

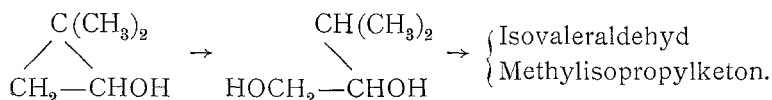


ein an  $C_a$  gebundenes  $\text{CH}_3$  gegen ein an  $C_b$  gebundenes OH ausgetauscht wird. Eine derartige Erklärung ist allerdings sehr hypothetisch und regt den Gedanken an, experimentell zu ermitteln, in welchen Fällen derartige Austausche von kohlenstoffhaltigen Resten gegen H oder OH möglich sind und ob z. B. -nur die  $\text{CH}_3$ -Gruppe, oder ob auch andere schwerere Gruppen, wie  $\text{CH}_2\text{OH}$  oder  $\text{C}_3\text{H}_7$ , etc., ausgetauscht werden können. Ich beabsichtige, diesen Gegenstand experimentell weiter zu verfolgen.

Einstweilen möchte ich für die Entstehung von Isovaleraldehyd und Methylisopropylketon aus dem obigen Glycol noch eine andere Erklärungsart anführen, die aber freilich nicht minder hypothetisch ist wie die vorstehende. Man könnte sich nämlich vorstellen, dass unter dem Einflusse der Säure unter Abspaltung von Wasser aus dem Glycol ein Dreiering entsteht, der alsbald unter Anlagerung von Wasser wieder gesprengt wird:

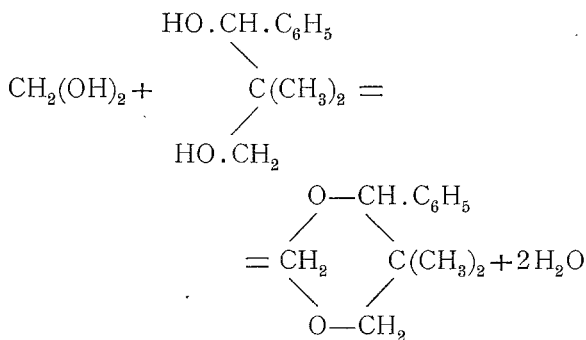
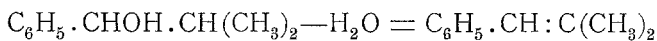
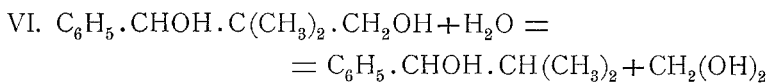


oder



Wenn wir schließlich das mit VI bezeichnete, aus Benz- und Isobutyryl-Aldehyd dargestellte 1,3-Diol und die Reaction,

die es durch verdünnte Schwefelsäure erleidet, ins Auge fassen, so gilt auch hier wie beim Glycol I, dass die Möglichkeit einer Wechselwirkung von Hydroxyl mit einem an ein Nachbar-C gebundenen H ausgeschlossen ist. Ein Reactionsverlauf wie bei den früher betrachteten Glycolen II, V und III, IV ist daher nicht möglich; aber die Reaction verläuft auch ganz anders als für Glycol I. Der wesentliche Unterschied liegt darin, dass in diesem bisher vereinzeltten Falle die primäre Alkoholgruppe des Glycols zu einer Abspaltung von Formaldehyd Anlass gibt, welches alsbald mit einem Molecül noch unveränderten Glycols durch Sauerstoffbindung zu einem Formal zusammentritt; der Rest, der von dem Glycol nach Abspaltung des Formaldehydes übrig bleibt, liefert unter Wasseraustritt einen Kohlenwasserstoff. Die folgenden Gleichungen geben ein Bild der Reactionen, die sich unter dem Einfluss der verdünnten Schwefelsäure theils durch Anlagerung, theils durch Abspaltung von Wasser, theils durch Ätherificierung vollziehen:



Fasst man die im vorstehenden dargelegten Versuchsergebnisse und die daran geknüpften Betrachtungen zusammen, so ergibt sich, dass die Reaction, welche beim Erhitzen von Glycolen mit verdünnten Säuren oder mit Zinkchlorid oder auch nur mit Wasser bei höherer Temperatur platzgreift,

lediglich von der Constitution der Glycole und insbesondere von der relativen Stellung der beiden Hydroxyle abhängt. Soweit das bisher vorliegende Thatsachenmaterial ein Urtheil erlaubt, lassen sich folgende Regeln aufstellen:

1. Die 1, 2-Diole werden in Aldehyde oder Ketone oder in beide nebeneinander übergeführt. Der Vorgang spielt sich so ab, als ob ein Hydroxyl mit einem H, das an das mit dem anderen Hydroxyl verbundene Nachbar-C geknüpft ist, platzwechseln würde, wodurch unter Wasserabspaltung die CO-Gruppe eines Aldehydes oder Ketons entsteht. Von dieser Regel machen auch die Pinakone keine Ausnahme, nur dass in diesem Falle, da die Kohlenstoffatome, an welche die Hydroxyle gebunden sind, nicht an Wasserstoff, sondern nur noch an Kohlenstoff geknüpft sind, nicht Wasserstoff, sondern ein Alkyl gegen Hydroxyl ausgetaucht wird, wodurch ein Keton (Pinakolin) entsteht.

Die den 1, 2-Diolen entsprechenden Dichloride oder Dibromide liefern beim Erhitzen mit Wasser theils Glycole, theils dieselben Producte (Aldehyde, Ketone), welche die Glycole beim Erhitzen mit Säuren liefern.

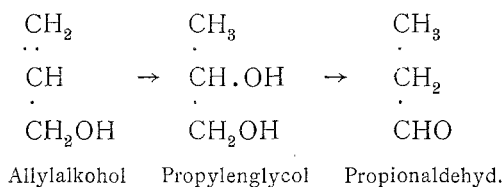
2. Die 1, 4- und die 1, 5-Diole werden in ringförmige 1, 4- und 1, 5-Oxyde übergeführt. Das Gleiche gilt von den entsprechenden Dichloriden und Dibromiden.

3. Die 1, 3-Diole liefern, je nach ihrer Constitution, entweder gleich den 1, 2-Diolen Aldehyde und Ketone, oder gleich den 1, 4-Diolen 1, 4-Oxyde; außerdem liefern sie Doppeloxyde, die aus zwei Moleculen Glycol unter Abspaltung von  $2\text{H}_2\text{O}$  hervorgehen und im Vergleich mit den Aldehyden oder einfachen Oxyden das doppelte Moleculargewicht aufweisen. Die Bildung solcher Doppeloxyde ist bisher nur bei den 1, 3-Diolen beobachtet worden, und wenn ein fortgesetztes Studium bestätigen sollte, dass andere Glycolgruppen dieselben niemals liefern, so könnte das Auftreten der Doppeloxyde beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure als wertvolles Kriterium zur Erkennung und zur Charakteristik der 1, 3-Diole benützt werden.

Aldehyde oder Ketone entstehen dann, wenn das in Stelle (2) befindliche C (von der einen Alkolgruppe als 1 an gerechnet)

mit mindestens einem Wasserstoffatom verbunden ist. Ist dies nicht der Fall und ist aber das an Stelle 4 befindliche C an Wasserstoff gebunden, wodurch eine Abspaltung von H aus 4 mit OH aus 3 möglich ist, so entsteht ein 1,4-Oxyd. Ist auch dies nicht der Fall, so treten Umlagerungen ein, wie sie bei den 1,3-Diolen I und VI beobachtet worden sind, für welche sich derzeit bestimmte Regeln noch nicht aufstellen lassen.

Die vorstehenden Studien, deren Fortsetzung und Ausdehnung auf (1,6)-, (1,7)-Diöle etc., ferner auf noch höherwertige Alkohole und überhaupt auf Verbindungen, die mehrere Hydroxyle enthalten, ich beabsichtige, sind, wie mir scheint, geeignet, den Schlüssel zum Verständnis mancher auffälliger Reactionen an die Hand zu geben. So gibt z. B. Salonina<sup>1</sup> an, dass Allylalkohol mit verdünnten Säuren erhitzt in Methyläthylacrolein und Propylenglycol übergeführt wird. Diese Reaction ist ähnlich wie die vorbeschriebenen Reactionen etwa durch folgende Gleichungen zu erklären:



Aus dem Propionaldehyd entsteht dann Methyläthylacrolein. Ich halte es mit Rücksicht auf die oben für 1,2-Diöle aufgestellte Regel für wahrscheinlich, dass bei dieser Reaction auch Aceton entsteht, das Salonina leicht übersehen haben kann.

Auch die Bildung von Milchsäure durch Einwirkung von Kali, von Lävulinsäure durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Zucker, endlich die Bildung der Gährungsproducte dürfte wenigstens theilweise auf Reactionen von der Art, wie sie hier für einfachere Fälle beschrieben sind, zurückzuführen sein.

<sup>1</sup> Bull. soc. chim., 45, p. 247 und 46, p. 816.