

Die Darstellung des Glykols aus Isobutyraldehyd und Kuminol und sein Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure

von

Friedrich Schubert.

Aus dem Laboratorium des Hofrates Lieben an der k. k. Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. April 1903.)

Von den zehn durch Kondensation von Isobutyraldehyd mit sich selbst oder mit anderen Aldehyden erhaltenen Glykolen¹ wurden im Laboratorium Lieben vier² der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure unterworfen. Es sind dies die Glykole aus Isobutyraldehyd und aus Gemengen von Isobutyraldehyd mit Form-, Isovaler- und Benzaldehyd. Drei von ihnen zeigen darin eine Übereinstimmung, daß sie Doppeloxyde liefern, und bei zweien sind Oxyde gefunden worden.

Im Gegensatze zu diesen Reaktionen erhielt Reik³ aus dem Glykol ex Benz- und Isobutyraldehyd einen ungesättigten Kohlenwasserstoff (um ein C ärmer als das Ausgangsprodukt) und einen Äther des Glykols mit Formaldehyd.⁴ Lieben erklärt diese Reaktion durch eine Abspaltung von Formaldehyd von einem Molekül Glykol und ätherartige Verbindung desselben mit einem zweiten Molekül Glykol.

Meine Aufgabe war es, diese vereinzelt Reaktion an einem analogen Körper zu versuchen. Ich stellte daher ein

¹ Lieben, Monatshefte für Chemie, 22, S. 312.

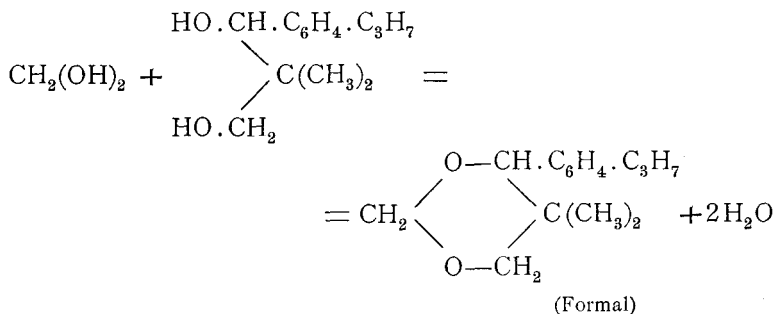
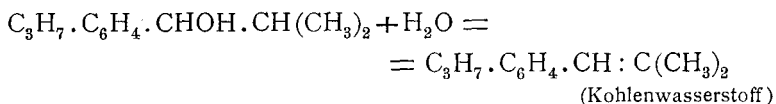
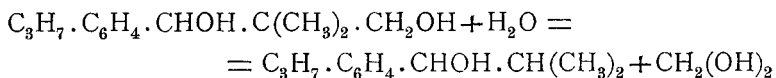
² Lieben, daselbst 23, S. 67.

³ Reik, daselbst 18, S. 611.

⁴ Solche Formaldehydäther nennen Schulz und Tollens Formales, Annalen 289, S. 21.

Glykol aus Isobutyraldehyd und Kuminol (*p*-Isopropylbenzaldehyd) dar, behandelte es unter den gleichen Bedingungen wie Reik mit verdünnter Schwefelsäure und bekam den analogen Kohlenwasserstoff und das analoge Formal.

Wenn ich die Erklärung, die Lieben zu dem Reik'schen Vorgange gab,¹ auf den vorliegenden Fall anwende, erhalte ich folgende Reaktionsgleichungen:



Experimenteller Teil.

Darstellung des Glykols.

Gemenge von zwei Molekülen Isobutyraldehyd mit einem Molekül eines anderen Aldehydes geben mit alkoholischem Kali Isobuttersäure und das dem entstehenden Mischaldol entsprechende Glykol.²

Indem Fossek und Swoboda mit 13·5prozentigem Kali,³ Reik mit siebenprozentigem Kali kondensierten,⁴ erhielten sie das Glykol aus Benz- und Isobutyraldehyd.

¹ Monatshefte für Chemie, 18, S. 611, 23, S. 73.

² Lieben, daselbst 22, S. 295.

³ Fossek und Swoboda, daselbst, 11, S. 383.

⁴ Reik, daselbst, 18, S. 587.

Meine Darstellung war der Reik'schen analog. In das Gemenge von Isobutyraldehyd¹ und Kuminol² wurde siebenprozentiges alkoholisches Kali eingetragen. Der Zusatz von Kali geschah tropfenweise unter guter Kühlung und Umrühren, um eine zu starke Erwärmung und ein Verdampfen des niedrig siedenden Isobutyraldehydes zu vermeiden. Über Nacht sich selbst überlassen, wurde das Gemisch zur vollständigen Umwandlung des mutmaßlich intermediären Aldols eine Stunde am Rückflußkühler im Wasserbad erhitzt. Nach Abdampfen des Alkohols und Extraktion mit Äther unterwarf ich das gewonnene Rohöl im Vakuum der fraktionierten Destillation. Nach einem Vorlaufe von unverbrauchtem Kuminol (Siedepunkt 107° bei 10 *mm*)³ destillierte einheitlich ein Körper von harzartiger Konsistenz. Bei starkem Rühren erstarrte er zu einer Krystallmasse von äußerst bitterem Geschmacke.

Der Körper, den ich als das erwartete Glykol erkannte, gab folgende Daten:

Siedepunkt	Schmelzpunkt
210° 22 <i>mm</i>	58°
192° 15·5 <i>mm</i>	
191·5° 14 <i>mm</i>	
190° 13 <i>mm</i>	
189·5° 12 <i>mm</i>	
181·5 8·5 <i>mm</i>	

Elementaranalyse.

0·2976 g Substanz gaben 0·2692 g H₂O und 0·8251 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₂₂ O ₂
C	75·62	75·66
H	9·95	10·00

¹ Isobutyraldehyd wurde durch Polymerisation gereinigt.

² Kuminol wurde von der Firma Kahlbaum bezogen und hatte den Siedepunkt 219° bei 745 *mm*.

³ Unverbrauchter Isobutyraldehyd war natürlich nicht zu konstatieren, da dieser früher mit dem Alkohol verdampfte.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn.

- 13.3 mg Substanz, im evakuierten, mit Äthylbenzoatdampf geheizten Raume vergast, ergaben eine Druckerhöhung von 64 mm Paraffinöl,
- 16.5 mg eine Erhöhung von 81 mm (Konstante = 1135).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_{14}H_{22}O_2$
239	233	222.2

Diacetat.

Zum Nachweise der beiden Hydroxylgruppen acetylierte ich das Glykol. Mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid im Bombenrohre durch vier Stunden erhitzt, ergab es nach dem Abdestillieren des Essigsäureanhydrides ein einheitlich siedendes Öl, das die Verbrennung als Diacetat erwies.

Siedepunkt: 182° bei 10.5 mm.

Elementaranalyse.

0.2299 g Substanz ergaben 0.1744 g H₂O und 0.5962 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{18}H_{26}O_4$
C	70.7	70.6
H	8.4	8.5

Strukturformel.

Die Konstitution des Glykols war schon an den analogen¹ (den Glykolen aus Isobutyraldehyd mit sich selbst,² mit Form- aldehyd³ und Benzaldehyd⁴ kondensiert) erwiesen. Das Vorhandensein der primären Gruppe CH₂OH beweist auch das

¹ Lieben, Monatshefte für Chemie, 17, S. 71.

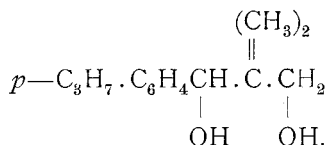
² Franke, 17, S. 93.

³ Just, 17, S. 83.

⁴ Reik, 18, S. 599.

Entstehen von $C_{13}H_{18}$ durch Abspaltung von $CH_2O + H_2O$ vom Glykole $C_{14}H_{22}O_2$ (siehe S. 2). Die Formel ist sonach:

Propan-1, 3-diol-(2-dimethyl-3-*p*-Isopropylphenyl)



Verhalten des Glykols gegen verdünnte Schwefelsäure.

Reik stellte bei seiner Hydrolyse des Propan-1,3-diol-(2-dimethyl-3-Phenyl) eine Reihe von Versuchen über die günstigste Form derselben an.¹ Er ließ verschieden konzentrierte Schwefelsäure in Bombenröhren und am Rückflußkühler einwirken, bis er schließlich die günstigste Reaktionsform in der Anwendung einer 14prozentigen Schwefelsäure unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdämpfen fand.

Dieser letzteren Art folgend, hydrolysierte ich mein Glykol. Da aber die kondensierten Wasserdämpfe große Wassermengen liefern, welche die Extraktion erschweren, griff ich wieder zu der einfacheren Reaktionsform am Rückflußkühler zurück.

Mit geringerer Konzentration arbeitend (Reik nahm bei seinem Versuche am Rückflußkühler 20prozentige Säure), bekam ich ohne besondere Verharzungen die gleiche Ausbeute wie bei der Reaktion mit Wasserdämpfen.

Diese Form des Versuches will ich kurz beschreiben.

Nachdem 13 g Glykol mit der 20fachen Menge Schwefelsäure von der Konzentration 1:6 (14prozentig) vier Stunden lang gekocht hatten, wurde zur ungefähren Trennung des mutmaßlichen Kohlenwasserstoffes und des Formals etwa ein Drittel dieses wässrigen Gemisches abdestilliert. Das Destillat wurde sodann mit Äther extrahiert und das nach dem Abdestillieren des Äthers gewonnene Rohöl im Vakuum fraktioniert. Die Fraktion zwischen 103 bis 125° bei 7 mm wurde aufgefangen, das höher siedende Produkt aber im Kolben belassen, um später mit dem Extrakte der zweiten wässrigen Partie,

¹ Monatshefte für Chemie, 18, S. 599.

die voraussichtlich größtenteils Formal enthielt, vereinigt zu werden.

Bei der Destillation dieses Teiles erhielt ich zwei Fraktionen:

1. 119 bis 140° 18 *mm*
2. 150 bis 160° 12 *mm*.

Die erste Fraktion, wahrscheinlich hauptsächlich $C_{13}H_{18}$, wurde mit dem früher (aus dem wässerigen Destillate) gewonnenen Produkte, welches bei 103 bis 125° siedete, vereinigt. Nach nochmaligem Fraktionieren bekam ich zwei reine Körper. Die Ausbeute, welche mit den früheren Versuchen vollkommen übereinstimmte, war folgende:

13 *g* Glykol ergaben:

1. Einen farblosen, dünnflüssigen, am Glase wenig adhären-
renden Körper mit Zitronengeruch, 6 *g* bei 105 bis 106°,
und 10 *mm*;
2. ein dickeres, gelbliches, fast geruchloses Öl, 2 *g* bei 153
bis 157° und 10 *mm*;
3. 2 *g* teerigen Rückstand.

Die Analysen erwiesen den niedriger siedenden Körper als einen Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{18}$ und den höher siedenden als einen Formaläther des Glykols $C_{14}H_{22}O_2$.

Der nach der ersten der früher angeführten Gleichungen¹ frei werdende Formaldehyd (respektive das Methylenglykol) kann entweder vollständig und gleich in statu nascendi auf ein zweites Glykolemolekül einwirken; dann erhielt man äquimolekulare Mengen beider Reaktionsprodukte, oder er wird nach dem Entstehen frei und tritt nur unvollständig in Reaktion. In letzterem Falle könnte mehr CH_2O abgespalten als angelagert werden und das äquimolekulare Ausbeuteverhältnis würde zu Gunsten des Kohlenwasserstoffes gestört.

Drei Versuche schienen für die Wahrscheinlichkeit dieser Überlegung zu sprechen, da ich immer mehr Kohlenwasserstoff und weniger Formal erhielt, als der äquimolekularen Menge entspricht.

¹ Siehe S. 2.

Die genauere Untersuchung der beiden erhaltenen Körper ergab Folgendes:

Der niedriger siedende Körper.

Die bei 105 bis 106° (10 *mm*), bei 235 bis 236° (745 *mm*) siedende, wasserhelle Flüssigkeit wurde der Elementaranalyse unterworfen.

0·1116 g Substanz verbrannten zu 0·3675 g CO₂ und 0·1166 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₃ H ₁₈
H.....	10·4	10·3
C.....	89·8	89·7

Die Molekulargewichtsbestimmung nach V. Meyer aus der Dampfdichte ergab folgende Zahlen:

0·0782 g Substanz erfüllten vergast ein Volum von 11·45 *cm*³. Die Temperatur, bei welcher die Ablesung geschah, betrug 21°, der Barometerstand 742 *mm* und 17·4 *mm* die entsprechende Tension des Wasserdampfes in der Messröhre.

Demnach das Molekulargewicht:

Gefunden	Berechnet für C ₁₃ H ₁₈
172·7	174

Bromaddition und Dibromid.

1·0607 g Substanz wurden zum Nachweise der doppelten Bindung mit Brom versetzt. Der Versuch geschah in der Art, daß aus einer gewogenen Brompipette zu der in Chloroform gelösten Substanz so lange Brom zugesetzt wurde, bis leichte Braunfärbung eintrat.

	Addiert wurden	Berechnet für C ₁₃ H ₁₈ Br ₂
Br.....	0·93 g	0·97 g

Das so erhaltene Reaktionsprodukt wurde im Vakuum über Kali stehen gelassen. Indem so das Chloroform verdampfte, die Feuchtigkeit und etwa unverbrauchtes Brom abgegeben wurde, erhielt ich, wie eine Gewichtsanalyse zeigte, das reine Dibromid.

Analyse:

0·2258 g Substanz gaben 0·2541 g Br.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{18}Br_2$
Br	47·85	47·90

Der ungesättigte Kohlenwasserstoff ist bereits von Perkin¹ aus Isobuttersäureanhydrid, Na-Isobutyrat und Kuminol erhalten worden. Derselbe fand für sein *p*-Isopropylisobutenylbenzol den Siedepunkt 234 bis 235° und bekam mit Bromwasser ein flüssiges Dibromid.

Der höher siedende Körper.

Die Formel des bei 154 bis 157° (sub 10 *mm*) siedenden Öls ergab sich aus der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung.

Elementaranalyse.

0·1762 g Substanz verbrannten zu 0·1482 g H₂O und 0·5032 g CO₂.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{22}O_2$
C	77·8	77·28
H	9·3	9·48

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn ergaben:

1. 26 mg Substanz, im evakuierten, mit Äthylbenzoadampf geheizten Raume vergast, eine Druckerhöhung von 124 *mm* Paraffinöl;
2. 22·4 mg eine Erhöhung von 108 *mm* (Konstante = 1135).

¹ Jahresberichte für Chemie, 1879, S. 615.

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

Gefunden		Berechnet für
I	II	$C_{15}H_{22}O_2$
237	235	234·22

Zum Nachweise, daß dieser Körper, analog dem bei der Reik'schen Reaktion erhaltenen, ein Formaldehydäther ist, stellte ich denselben aus dem Glykol und Formaldehyd synthetisch dar.

Synthetische Darstellung des Formals.

Tollens¹ erhielt die Methylenäther mehrwertiger Alkohole durch Erhitzen eines Gemisches gleicher Teile des betreffenden Alkohols, 40prozentigen Formaldehydes und reiner Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1·19.

Ihm folgend, mengte ich je 10 g des beschriebenen Glykols, Formaldehyd und Salzsäure und erwärmte 1½ Stunden auf dem Wasserbade mit Rückflußkühler. Das Reaktionsprodukt wurde ausgeäthert, mit Soda geschüttelt und sodann nach der Entfernung des Äthers im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei der ersten Destillation erhielt ich drei Fraktionen:

1. Von einem leicht gelb gefärbten, dicklichen Öle 2 g bei 40 bis 50° und 14 mm;
2. von einem fast farblosen, nicht adhärierenden Körper von der Konsistenz des Glyzerins 6 g bei 150 bis 160° und 10 mm;
3. von einem dicken, honigartigen Öle 2 g bei 200 bis 260° und 10 mm.

Bei nochmaligem Fraktionieren gingen zwischen 155 bis 159° und 10 mm 5 g eines farblosen Öls über, in dem ich nach den äußeren Eigenschaften das Formal vermutete, das mit dem durch die Behandlung des Glykols mit Schwefelsäure erhaltenen identisch ist.

Die Elementaranalyse bestätigte dies.

¹ Schulz und Tollens, Annalen 289, S. 21.

260 F. Schubert, Glykol aus Isobutyraldehyd und Kuminol.

0·2364 g Substanz ergaben 0·2019 g H₂O und 0·6722 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Für den früher mittelst Schwefelsäure erhaltenen Körper gefunden	Berechnet für C ₁₅ H ₂₂ O ₂
C	77·54	77·8	77·28
H	9·49	9·3	9·48

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Hofrat Lieben, für die gütige Anregung zu dieser Arbeit und das liebenswürdige Interesse während derselben meinen wärmsten Dank.

Besten Dank auch den Herren Doktoren Franke und Hochstetter für ihre freundliche Unterstützung.
