

# Über das Glykol aus Isovaleraldehyd und Isobutyraldehyd

von

stud. phil. **Viktor Jeločnik.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juni 1903.)

V. Löwy und Fr. Winterstein<sup>1</sup> haben im Jahre 1901 die von Lilienfeld und Tauss studierte, aber nicht weit genug geführte Einwirkung von Schwefelsäure auf das von Fossek dargestellte Glykol aus Isovaleraldehyd und Isobutyraldehyd fortgesetzt und gefunden, daß bei der Reaktion vier Körper entstehen und zwar ein ungesättigter Kohlenwasserstoff ( $C_9H_{16}$ ) mit dem Siedepunkte  $112^\circ$ , ein Oxyd ( $C_9H_{18}O$ ) mit dem Siedepunkte  $140^\circ$  bei gewöhnlichem Druck, ein zweites Oxyd ( $C_{18}H_{36}O_2$ ) mit dem Siedepunkte  $140^\circ$  bei 18 mm Druck und endlich ein bei gewöhnlichem Druck bei  $175^\circ$  siedender Körper.

Während die drei erstgenannten Körper in Bezug auf ihre Konstitution erforscht wurden, blieb die Natur des vierten infolge des Widerspruches zwischen Analyse und den Molekulargewichtsbestimmungen unentschieden.

Prof. Lieben forderte mich auf, die Versuche, welche Löwy und Winterstein durchgeführt hatten, zu wiederholen und den fraglichen Körper einer nochmaligen Untersuchung zu unterziehen, zugleich aber auch die Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen sowie von Wasser allein auf das Glykol zu untersuchen.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1901, S. 398 ff.

Das Glykol selbst stellte ich mir genau nach den Angaben Fossek's dar, indem ich hiezu Isovaleraldehyd aus käuflichem Amylalkohol und Isobutyraldehyd aus Isobutylalkohol verwendete. Letzterer wurde durch Polymerisation gereinigt. Das Glykol unterwarf ich einer sorgfältigen Reinigung durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol und identifizierte es durch eine Elementaranalyse und Bestimmung des Schmelzpunktes.

Da Löwy und Winterstein hauptsächlich mit Schwefelsäure von 30% gearbeitet hatten, untersuchte ich vorerst die Einwirkung von Schwefelsäure zu 5%. Im zugeschmolzenen Rohre durch 5 Stunden auf 140° erhitzt, wirkte die Schwefelsäure überhaupt nicht ein, ebenso verlief ein Versuch, aus Glykol und angesäuertem Wasser durch Kochen am Rückflußkühler Reaktionsprodukte zu erhalten, resultatlos, da ich das Glykol in beiden Fällen quantitativ wieder erhielt.

Schwefelsäure von 8% wirkte bei einer Temperatur von 150° durch 6 Stunden auch nicht merklich ein; das wiedergewonnene Glykol wies jedoch in diesem Fall einen wenn auch schwachen terpeninölartigen Geruch auf, wohl infolge der Bildung einer geringen Menge des Oxyds, welches diesen Geruch in ausgeprägtem Maße besitzt.

Durch Steigerung der Temperatur bis 270° trat unter dem Einflusse von achtprozentiger Schwefelsäure gänzliche Verkohlung ein.

Mit der dreifachen Menge Schwefelsäure von 8% durch 7 Stunden auf 215 bis 220° erhitzt, lieferte das Glykol Reaktionsprodukte, bei deren näheren Untersuchung ich die Angaben von Löwy und Winterstein in Bezug auf die drei erst-erwähnten Körper vollauf bestätigt fand, dagegen konnte ich keinen bei 175° siedenden Körper aus den verschiedenen Fraktionen isolieren.

### Die Einwirkung von Wasser

auf das Glykol aus Isovaleraldehyd und Isobutyraldehyd ergab folgende Resultate:

Ein Versuch mit 10 g Glykol, im zugeschmolzenen Rohre durch 5 Stunden auf 160° erhitzt, ergab, daß keine Reaktion eingetreten war. Durch mehrfache Modifikation der Temperaturen

im Bombenofen gelangte ich schließlich zu folgendem zufriedenstellenden Resultate:

In einem schwer schmelzbaren Rohr aus Jenaer Glas wurden 10·5 g des, durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol gereinigten Glykols mit 40 g destilliertem Wasser eingeschmolzen und durch 8 Stunden einer Temperatur von 235 bis 240° ausgesetzt. Die Röhre, in welcher beim Öffnen kein Druck vorhanden war, wies zwei Flüssigkeitsschichten auf, eine obere von rötlichgelber Farbe und öltartiger Konsistenz und eine untere, wässrige, welche farblos war. Die Inhalte mehrerer Röhren wurden vereinigt und nach der Trennung im Scheidetrichter die obere Schichte mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und hierauf der Destillation unterworfen. Da bis 246° keine Anzeichen einer stattfindenden Zersetzung wahrnehmbar waren, destillierte ich die Gesamtmenge des Produktes unter gewöhnlichem Druck ab. Im Destillationsgefäße verblieb eine ganz unbedeutende Quantität einer rot gefärbten, nahezu geruchlosen Substanz. Durch mehrmaliges sorgfältiges Fraktionieren unter Anwendung verschiedener Dephlegmatoren gelang es mir zwar, aus dem Destillationsprodukte den Kohlenwasserstoff ( $C_9H_{16}$ ) sowie die beiden Oxyde zu isolieren und die Körper durch Analysen sowie Beobachten der physikalischen Konstanten und Eigenschaften mit den von Löwy und Winterstein gefundenen und beschriebenen zu identifizieren, dagegen war eine Fraktion, welche den Körper mit dem Siedepunkte 175° enthalten könnte, nicht zu erhalten, da die Temperatur nach 146° rasch stieg, ohne daß etwas übergang.

Sämtliche Körper versuchte ich durch Anwendung von Kältemischungen zur Krystallisation zu bringen, jedoch ohne Erfolg; wohl aber schied sich aus dem bei 139 bis 140° siedenden Oxyde etwas krystallinisches, bei der Reaktion unangegriffen gebliebenes Glykol ab, welches durch Bestimmung des Schmelzpunktes als solches erkannt wurde. Bemerkenswert ist der Umstand, daß bei der Einwirkung von Wasser allein die Menge des undestillierbaren Rückstandes verschwindend klein war im Vergleiche zu der beim Behandeln des Glykols mit Schwefelsäure entstandenen.

Es hat demnach Wasser allein auf das Glykol aus Isovaleraldehyd und Isobutyraldehyd bei einer Temperatur von 235 bis 240° ganz gleich gewirkt wie Schwefelsäure von 8% bei 215 bis 220°.

Da die untere wässrige Schichte der Röhren eine wenn auch sehr schwache saure Reaktion zeigte, wurde das Wasser abdestilliert und der geringe, schwach gelb gefärbte Rückstand nach dem Aufnehmen in Äther und Verdunsten desselben destilliert. Bei 229 bis 230° ging die Substanz konstant, teilweise schon im Kühlrohr erstarrend, über und wurde als unverändert gebliebenes Glykol identifiziert. Das abdestillierte Wasser wurde, um etwa darin enthaltene Produkte nicht zu übersehen, zum Teil im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet, zum Teil mit Äther ausgeschüttelt, ohne daß darin gelöste feste oder flüssige Körper vorgefunden werden konnten.

Um beim nieder siedenden Oxyde die Natur der Sauerstoffbindung kennen zu lernen (da derselbe einen, wenn auch schwachen Niederschlag mit einer konzentrierten Natriumbisulfidlösung gab), führte ich einen Versuch mit 2 g des Oxydes und der berechneten Menge chlorwasserstoffsäuren Hydroxylamins in alkoholischer Lösung unter Hinzufügen von Natriumbicarbonat aus. Das negative Resultat überzeugte mich jedoch, daß dem Körper keine ketonartige Struktur zukomme; eine aldehydartige schien ebenso ausgeschlossen, da sämtliche Aldehydreaktionen versagten.

---

Da ich, wie im vorstehenden gezeigt, mit Schwefelsäure von 5 bis 8% sowie mit Wasser allein keinen bei 175° siedenden Körper erhalten konnte, arbeitete ich nun genau nach dem von Löwy und Winterstein geübten Verfahren.

Zu diesem Behufe erhitzte ich je 10 g Glykol mit 20 g Schwefelsäure von 30% im zugeschmolzenen Rohre durch 8 Stunden auf 140 bis 150°.

Nach der Entfernung der den Kohlenwasserstoff und die beiden Oxyde (welche Körper sämtlich durch vorgenommene Elementaranalysen als solche bestätigt wurden) enthaltenden Fraktionen wurde der Anteil, welcher den Körper mit dem Siedepunkte 175° enthalten sollte, wiederholt aufs sorgfältigste

destilliert. Die zwischen 170 bis 178° übergehende Flüssigkeit war leicht flüssig, von angenehmem terpeninölartigen Geruch und pfefferminzartigem Geschmack, mit fichtenharzartigem Nachgeschmack und geringem gelblichen Farbenstich. Beim Abkühlen auf  $-11^{\circ}$  schieden sich einige farblose Krystallnadeln von Glykol aus der Flüssigkeit ab.

Die Substanz zeigte trotz mehrmaligen Destillierens keinen konstanten Siedepunkt, sondern ging unter gewöhnlichem Druck stets zwischen 170 bis 178° über. Ich versuchte nun, die Isolierung des angeblich bei 175° siedenden Körpers durch Destillation im Vakuum durchzuführen. Unter 16 *mm* Druck ging bei 67 bis 68° eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von intensivem kampferartigen Geruch über. Nach 70° stieg die Temperatur rasch, ohne daß erhebliche Mengen eines Destillates übergingen, bis bei 136 bis 137° ein dickflüssiges, einen schwachen, an gebrannten Zucker erinnernden Geruch besitzendes Liquidum übergang, welches zur weiteren Untersuchung gesondert aufgefangen wurde.

Eine dazwischen liegende, bei 75 bis 83° übergehende Fraktion zeigte trotz viermaligem Destillieren keinen konstanten Siedepunkt, sondern destillierte, soviel aus der geringen Menge zu ersehen war, hauptsächlich unter 18 *mm* Druck zwischen 70 bis 75° über. Dieser Anteil wurde mit der bei 67 bis 68° gewonnenen Fraktion vereinigt und zeigte, bei gewöhnlichem Druck destilliert, den Siedepunkt 139 bis 140°.

I. Die Untersuchung der bei 67 bis 68° unter 16 *mm* Druck siedenden Substanz ergab folgende Resultate:

0·143 g der Substanz gaben: Kohlensäure 0·3998 g, Wasser 0·1606 g.

Demnach in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{18}O$
C . . . . .	76·25	76·06
H . . . . .	12·59	12·68

Mehrere Versuche, den Körper bei gewöhnlichem Drucke zu destillieren, ergaben stets den konstanten Siedepunkt zu 139·5°.

Zieht man die oben mitgeteilten Analysenresultate als auch die physikalischen Konstanten und sonstigen Eigenschaften dieses Körpers, insbesondere den Siedepunkt desselben in Betracht, so ist die Annahme gerechtfertigt, daß die Substanz mit dem von Löwy und Winterstein gefundenen »niederer Oxyde«  $C_9H_{18}O$  identisch ist.

II. Untersuchung des Körpers mit dem Siedepunkte 136 bis 137° unter 16 *mm* Druck. Die vorgenommene Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

0·1015 g der Substanz gaben: Kohlensäure 0·2840 g, Wasser 0·11525 g.

Demnach in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$
C .....	76·31	76·06
H .....	12·73	12·68

Unter gewöhnlichem Druck destilliert, siedete der Körper bei 244°, ein andermal bei 246°, jedoch zeigte ein stechender Geruch des Destillationsproduktes eine bereits stattfindende Zersetzung an. Mit den oben erwähnten Eigenschaften dieses Körpers und den Werten der Elementaranalyse stimmen die Daten des von Löwy und Winterstein gefundenen »höheren Oxydes« ( $C_{18}H_{36}O_2$ ) vollkommen überein. Diesem Umstande zufolge ist auch dieser als das Oxyd  $C_{18}H_{36}O_2$  anzusehen.

Aus den vorstehenden Resultaten glaube ich nun den Schluß ziehen zu dürfen, daß der von den genannten Autoren gefundene Körper mit dem Siedepunkte 175° ein Gemenge des »höheren« und »niederer« Oxydes darstellt, daher als kein einheitlicher Körper betrachtet werden kann.

Es hat demnach Wasser allein wie auch Schwefelsäure von 8 bis 30% bei geeigneten Temperaturen völlig gleiche Produkte ergeben und zwar:

1. einen ungesättigten Kohlenwasserstoff ( $C_9H_{16}$ ) durch Austritt von zwei Molekülen Wasser aus einem Molekül Glykol;
2. ein Oxyd ( $C_9H_{18}O$ ) durch Abspaltung von einem Molekül Wasser aus einem Molekül Glykol und endlich

3. ein Doppeloxyd ( $C_{18}H_{36}O_2$ ) durch Austritt von zwei Molekülen Wasser aus zwei Molekülen Glykol.

Da das Glykol nach der Vorschrift Fossek's aus Isovaleraldehyd dargestellt wurde, welcher seinerseits wieder aus Gärungsamylalkohol erhalten wird, demnach eine optisch aktive Komponente enthalten konnte, war es von Interesse, zu untersuchen, ob das Glykol optische Aktivität zeige. Zu diesem Zwecke wurde eine alkoholische Lösung des Glykols von 20% Gehalt im Laurent'schen Halbschattenapparat untersucht.

Die Lösung erwies sich als vollkommen inaktiv. Es hat sich somit nur die optisch inaktive Komponente des Isovaleraldehydes (wenn anders eine solche von optischer Aktivität darin überhaupt vorhanden war) an der Bildung des Glykols beteiligt.

---

Zum Schlusse erfülle ich eine angenehme Pflicht, indem ich an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Prof. Dr. Adolf Lieben für das wohlwollende Interesse und die zahlreichen Ratschläge, mit welchen er meine Arbeit jederzeit tatkräftig förderte, meinen innigstgefühlten Dank ausspreche.

Auch bin ich Herrn Dr. Cäsar Pömeranz für die ersprießliche Mithilfe, welche er mir durch Rat und Tat angedeihen ließ, zu wärmstem Danke verpflichtet.

---