

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das aus Isovaleraldehyd erhaltene Glykol

von

Max Morgenstern.

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

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

Rosinger¹ hat gezeigt, daß eines der aus Isovaleraldehyd durch Kondensation mit Kali oder Pottasche erhaltenen Produkte den Isovaleriansäureester des dem Isovaleraldol entsprechenden Glykols $C_{10}H_{22}O_2$ darstellt. Über Aufforderung des Herrn Hofrates Lieben untersuchte ich die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf dieses Glykol.

Das Glykol stellte ich aus dem erwähnten Ester dar, der selbst durch Kondensation des Isovaleraldehyds mit trockener Pottasche gewonnen wurde. Der Aldehyd war aus käuflichem Amylalkohol durch Oxydation bereitet worden.

Nach wiederholter Destillation im Vakuum erhielt ich schließlich das Glykol als einen festen krystallisierten Körper. Da der Substanz aber noch ein Öl anhaftete, versuchte ich, sie durch Umkrystallisieren zu reinigen. Als Lösungsmittel verwendete ich Wasser mit 20prozentigem Alkohol, worin sich das Glykol, aber nicht das Öl löste. Aus dieser Lösung krystallisierte das Glykol beim Abdunsten im Vakuum in sehr feinen, verzweigten Nadeln und Nadelbüscheln, die nach dem Trocknen Seidenglanz zeigten. Der Schmelzpunkt des Glykols liegt bei $48^{\circ} C$. Durch eine Elementaranalyse überzeugte ich mich, daß ich tatsächlich das Glykol $C_{10}H_{22}O_2$ in Händen hatte.

¹ Monatshefte für Chemie (1901) S. 545.

Eine 20prozentige alkoholische Lösung des Glykols zeigte kein optisches Drehungsvermögen.

Die Versuche der Behandlung des Glykols mit Schwefelsäure führte ich folgendermaßen aus: 10 g des Glykols erhitzte ich zuerst mit 20 g 12prozentiger Schwefelsäure 10 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 150 bis 160°. Das Glykol hatte sich vollständig in eine ölige Flüssigkeit verwandelt; diese wurde von der wässrigen Schichte abgehoben, mit einer Sodalösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das trockene Öl unterwarf ich einer fraktionierten Destillation unter gewöhnlichem Druck. Von 108 bis 200° ging kontinuierlich eine fast farblose Flüssigkeit, ungefähr ein Viertel des gesamten Öls, von terpentinartigem starken Geruch über.

Den Rückstand destillierte ich im Vakuum und erhielt nach wiederholtem Fraktionieren eine unter 16 mm Druck konstant bei 169° siedende, dickliche Flüssigkeit von schwach gelber Farbe und oxydartigem Geruch.

Da die Fraktion 108 bis 200° aus zwei oder drei Körpern zu bestehen schien und ich nur 2 g davon erhalten hatte, mußte ich behufs Isolierung der Körper durch günstigere Bedingungen eine größere Menge davon darstellen. Es war zu erwarten, daß eine mehr konzentrierte Schwefelsäure mehr nieder siedende Produkte liefern werde. Ich wiederholte daher den Versuch mit 20- bis 23prozentiger Schwefelsäure und, nachdem ich 60 g Glykol mit der doppelten Menge Schwefelsäure verarbeitet hatte, erhielt ich im ganzen 15 g der Fraktion 108 bis 200° und 35 g der Fraktion 169° unter 16 mm.

Die Fraktion 108 bis 200° teilte ich nun in Fraktionen von 10 zu 10° und nahm wiederholt ein systematisches Fraktionieren unter Anwendung eines Aufsatzes vor. Ich erhielt folgende Fraktionen: 108 bis 112°, 112 bis 120°, 120 bis 128°, 128 bis 135°, 135 bis 145°, 145 bis 155° und 155 bis 165°. Um zu sehen, wie weit eine Trennung der Körper schon erfolgt war, untersuchte ich die Fraktionen auf ihre elementare quantitative Zusammensetzung und fand, daß die Zusammensetzung der Fraktion von 135 bis 145° am besten der des zu erwartenden Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{18}$ entsprach, während die letzte Fraktion fast genau die empirische Formel $C_{10}H_{20}O$ ergab.

Nachdem ich so ungefähr die Siedepunkte der zwei Körper ermittelt hatte, konnte ich durch mehrmaliges Fraktionieren in engen Grenzen zu zwei Flüssigkeiten gelangen, welche die Siedepunkte 138 und 171° zeigten. Es lagen mir also vier Reaktionsprodukte vor. 0·50 g der Fraktion 108 bis 112°, 2 g einer Flüssigkeit mit dem konstanten Siedepunkte 138° und 3·5 g mit dem Siedepunkte 171°, endlich in verhältnismäßig großer Menge die unter 16 mm Druck bei 169° siedende Flüssigkeit. Im folgenden nahm ich die Untersuchung der Reaktionsprodukte auf und suchte nach Möglichkeit ihre Konstitution zu ermitteln.

Untersuchung der Fraktion 108 bis 112°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0·1318 g Substanz gaben 0·3743 g Kohlensäure und 0·1529 g Wasser.
 II. 0·1562 g Substanz gaben 0·4427 g Kohlensäure und 0·1821 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{10}H_{20}O$
C	77·37	77·29	76·92
H	12·88	12·92	12·82

Die Analyse entspricht ziemlich genau der Formel $C_{10}H_{20}O$. Der Mehrgehalt an Kohlenstoff erklärt sich aus einer ganz geringen Beimengung eines kohlenstoffreicheren Körpers, etwa eines Kohlenwasserstoffes. Da ich von dieser Fraktion nur 0·50 g erhielt, mußte ich auf eine weitere Reinigung verzichten. Aus Analogie mit den anderen entstehenden Verbindungen kann man auch auf die Molekulargröße $C_{10}H_{20}O$ gleich 156 schließen. Der Körper ist aus dem Glykol $C_{10}H_{22}O_2$ durch Abspaltung von einem Molekül Wasser entstanden und ist die Atomgruppierung eines Oxyds, Ketons oder Aldehyds möglich. Ein starker Silberspiegel, den eine Spur der Flüssigkeit mit ammoniakalischer Silberoxydlösung gab, sprach für ein Aldehyd,

doch war ein Oxyd nicht ausgeschlossen. Bei der sehr geringen Menge dieser Substanz war eine nähere Untersuchung, die zu einer sicheren Entscheidung über ihre Konstitution hätte führen können, nicht möglich. Zwar versuchte ich, ein Oxim daraus darzustellen, doch erhielt ich so wenig Produkt, daß ich nur qualitativ einen Stickstoffgehalt darin nachweisen konnte. Daß die Fraktion 108 bis 112° ein Aldehyd $C_{10}H_{20}O$ ist, kann ich daher zwar vermuten, aber nicht als sicher betrachten.

Untersuchung der Substanz mit dem Siedepunkte 138°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0·1427 g Substanz gaben 0·4543 g Kohlensäure und 0·1664 g Wasser.
 II. 0·1283 g Substanz gaben 0·4083 g Kohlensäure und 0·1493 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{10}H_{18}$
C	86·82	86·78	86·95
H	12·95	12·93	13·05

Das Produkt ist also aus einem Molekül Glykol durch Austritt von zwei Molekülen Wasser entstanden, womit auch die nach V. Meyer bestimmte Dampfdichte, die sich aus folgenden Daten ergibt, im Einklang steht:

Substanzmenge 0·06615 g
 Volumen der verdrängten Luft 11·7 cm^3
 Barometerstand 745·5 mm
 Temperatur 19·5°
 Heizflüssigkeit: Anilin.

Gefundenes Molekulargewicht 132, berechnet aus $C_{10}H_{18}$ 138. Nach der Formel war die Konstitution eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes zu erwarten. Ich führte daher eine quantitative Bromaddition mit einer Lösung des Körpers in Schwefelkohlenstoff aus. Dabei wurden von 0·5191 g der Substanz

0·6307 g Brom verbraucht statt 0·6018 g, die für zwei Bromatome auf ein Molekül der Substanz sich berechnen. Eine Oxydation hätte näheren Aufschluß über die Konstitution geben können, doch standen mir dazu nicht die genügenden Mengen des Körpers zur Verfügung.

Der Körper war wasserhell, leicht beweglich und zeigte einen intensiven terpenartigen Geruch und brennenden Geschmack; er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Untersuchung der bei 171° siedenden Substanz.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0·1356 g Substanz gaben 0·3834 g Kohlensäure und 0·1547 g Wasser.
 II. 0·2226 g Substanz gaben 0·6283 g Kohlensäure und 0·2541 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{10}H_{20}O$
C	77·11	76·98	76·92
H	12·67	12·68	12·82

Die Dampfdichte ermittelte ich hier auch nach dem V. Meyer'schen Verfahren und ergab die Bestimmung folgende Werte:

Substanzmenge	0·0738 g
Volumen	12 cm^3
Barometerstand	752 mm
Temperatur	16°.

Molekulargewicht gefunden zu 149, berechnet für $C_{10}H_{20}O$ 156. Als Heizflüssigkeit wurde Nitrobenzol verwendet. Die Substanz war eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit mit starkem terpenähnlichen Geruch. Der Körper war aus dem Glykol durch Austritt von einem Molekül Wasser entstanden und wäre isomer mit dem gegen 110° siedenden Produkte.

Eine Aldehydkonstitution lag nicht vor, da eine Probe mit ammoniakalischer Silberoxydlösung keinen Silberspiegel gab. Zur Entscheidung, ob hier ein Keton oder Oxyd vorliegt, ließ ich zunächst auf die Substanz Zinkäthyl einwirken.

1·5 g der Substanz wurden mit ungefähr 1 g Zinkäthyl, das sich in Glaskügelchen befand, und mit einem Glasstabe in ein Rohr, das früher mit Kohlensäure gefüllt wurde, eingeschmolzen und hierauf die Kügelchen im Rohr zerschlagen. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden im geschlossenen Rohr auf 120° erhitzt. Nach Öffnen des Rohres wurde das sich bei Zusatz von Wasser entwickelnde Äthan aufgefangen. Die entwickelte Gasmenge von 330 cm^3 entsprach 0·44 g Äthan, daher ungefähr 0·9 g Zinkäthyl. Aus diesem Umstande sowie aus der fast quantitativen Rückgewinnung der Substanz geht hervor, daß keine Reaktion eingetreten war. Dieser Versuch spricht also gegen die Ketonformel.

Ich versuchte trotzdem noch eine Oximierung. 2 g des Körpers wurden mit der doppelten der berechneten Menge alkoholischer Hydroxylaminlösung versetzt und 12 Stunden am Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich bei Zusatz von Wasser ein Öl ab mit wenig geändertem Geruche. Es wurde in Äther aufgenommen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers destillierte unter gewöhnlichem Druck bei 171° der ursprüngliche unveränderte Körper über. Im Rückstande blieb eine dunkelbraune Flüssigkeit, die sich auch im Vakuum nicht destillieren ließ; eine qualitative Probe auf Stickstoff ergab ein negatives Resultat. Es hatte sich in Übereinstimmung mit dem vorigen Versuche kein Oxim gebildet. Man kann demnach wohl annehmen, daß dem Körper die Konstitution eines Oxydes zukommt.

Untersuchung der Substanz mit dem Siedepunkte 169° unter 16 mm Druck.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·1798 g Substanz gaben 0·5062 g Kohlensäure und
0·2047 g Wasser.

- II. 0·1347 g Substanz gaben 0·3795 g Kohlensäure und 0·1548 g Wasser.
 III. 0·1863 g Substanz gaben 0·5248 g Kohlensäure und 0·2125 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{10}H_{20}O$
C	76·78	76·75	76·82	76·92
H	12·64	12·74	12·67	12·82

Wegen des hohen Siedepunktes des Körpers — er siedet unter gewöhnlichem Druck bei 267° unter geringer Zersetzung — bestimmte ich hier das Molekulargewicht nach der kryoskopischen Methode mit dem Apparate von Beckmann. Als Lösungsmittel verwendete ich Benzol.

Substanzmenge	Lösungsmittel	Erniedrigung des Gefrierpunktes	Molekulargewicht
I. 0·0248 g	10·82 g	0·04°	292
II. 0·0528 g	10·82 g	0·08°	311
III. 0·0814 g	10·82 g	0·13°	299

Die gefundenen Werte stimmen mit dem für $C_{20}H_{40}O_2$ berechneten 312 hinlänglich überein.

Die Substanz, eine gelbliche, dickliche Flüssigkeit von oxydartigem, nicht starkem Geruch, ist entstanden, indem zwei Moleküle Glykol unter Wasseraustritt aneinandergeschlossen wurden. Für diese Substanz ist die Annahme eines Oxydcharakters naheliegend, und unternahm ich daher zur Feststellung der Konstitution einen Versuch mit Zinkäthyl. Ich führte diesen Versuch auf gleiche Weise wie den oben dargelegten aus und verwendete gegen 4 g Zinkäthyl für 4 g der Substanz. Nach 10stündigem Erhitzen auf 120° war keine Reaktion eingetreten. Auch hier konnte ich durch Zersetzen des Zinkäthyls mit Wasser eine Menge Äthan auffangen, welche annähernd der verwendeten Menge Zinkäthyl entsprach; ebenso gewann ich das Ausgangsprodukt fast quantitativ wieder.

Verhalten des Oxydes gegen Bromwasserstoff.

10 g des Oxydes wurden in Einschmelzröhren mit 15 g bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure durch 10 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Herausnehmen der Röhren bildete das Öl eine auf der wässrigen Bromwasserstoffsäure schwimmende Schichte, die beim Zusetzen von Wasser zu Boden sank. Da das braune Öl, das nur wenig schwerer war als Wasser, sich von diesem nicht trennen ließ, nahm ich es in Äther auf, wusch die ätherische Lösung mit Soda und Wasser und trocknete sie über entwässertem Natriumsulfat. Nach Abdunsten des Äthers destillierte ich den schmutzig grünen Rückstand im Vakuum, doch konnte ich keinen einheitlichen Siedepunkt erhalten, vielmehr gingen von 82 bis 190° Fraktionen über, von denen die niederen zum Teil das Oxyd $C_{10}H_{20}O$ vom Siedepunkte 171° enthielten, während die höher siedenden Anteile Bromderivate zu sein schienen. Es hinterblieb ein harziger Rückstand, der sich auch beim Kochen mit viel Wasser nicht veränderte.

Das erwartete Dibromid des Glykols konnte ich also auf diese Weise nicht erhalten; um aber zu erkennen, in welchem Sinne die Reaktion vor sich gegangen war, vereinigte ich die sämtlichen Fraktionen und kochte sie mit überschüssigem Wasser unter Zusatz von etwas Kaliumcarbonat. Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Extrakt mit Natriumsulfat getrocknet; der vom Äther befreite Rückstand wurde einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Neben geringen Mengen nieder siedenden Oxydes $C_{10}H_{20}O$ erhielt ich unter 16 mm Druck bei 146 bis 150° eine dicke Flüssigkeit, welche beim längeren Stehen im Vakuum erstarrte und sich mit dem Glykol $C_{10}H_{22}O_2$ identisch erwies.

Durch diese Versuche ist der Beweis erbracht, daß der hochmolekulare Körper ein Doppeloxyd darstellt, was nicht nur der Versuch mit Zinkäthyl ergibt, sondern auch aus der Tatsache folgt, daß mit Wasser auf dem Umwege über das Bromid Glykol zurückgebildet wird. Damit steht auch in Übereinstimmung, daß dieses Oxyd mit verdünnter Schwefelsäure im Einschmelzrohre unter den gleichen Bedingungen wie das

Glykol selbst erhitzt, hauptsächlich die früher besprochenen Substanzen mit den Siedepunkten 138 und 171° liefert.

Sieht man von dem nur in sehr geringer Menge erhaltenen, bei 108 bis 112° siedenden Körper ab, so ergibt sich aus vorstehender Untersuchung, daß durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf das verwendete Glykol $C_{10}H_{22}O_2$ wesentlich drei Körper entstanden sind. Die in reichlichster Menge entstandene, bei 267° siedende Substanz $C_{20}H_{40}O_2$ ist das, wie Lieben¹ schon hervorgehoben hat, für die 1, 3-Glykole charakteristische Doppeloxyd, das aus zwei Molekülen Glykol unter Austritt von zwei Molekülen Wasser hervorgeht. Außerdem sind ein bei 138° siedender Kohlenwasserstoff und eine bei 171° siedende Substanz $C_{10}H_{20}O$, die die Eigenschaften eines Oxydes zeigt, erhalten worden.

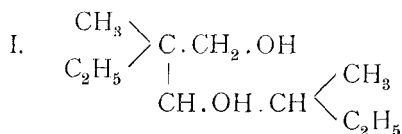
Die Konstitutionsbestimmung dieser Körper bietet insofern einige Schwierigkeit, als der Amylalkohol und der daraus dargestellte, als Ausgangspunkt für die Gewinnung des Glykols dienende Aldehyd sicher keine reinen Körper sind. Da der Amylalkohol, wie eine im hiesigen Laboratorium ausgeführte, noch nicht veröffentlichte Untersuchung von Kailan neuerdings bestätigt, zum größten Teile aus Isopropyläthol und nur zum kleineren Teile aus optisch aktivem Methyläthyläthol besteht, so könnte man erwarten, daß die hier beschriebenen Körper sich vom Isopropylacetaldehyd ableiten, und könnte eine weitere Bestätigung dieser Ansicht in der Beobachtung finden, daß das aus obigem Aldehyd (via Ester) zunächst dargestellte Glykol $C_{10}H_{22}O_2$ sich optisch inaktiv erwiesen hat. Gegen diese Auffassung sprechen aber folgende schwer wiegende Argumente:

1. Müßte ein aus Isopropylacetaldehyd hervorgehendes Glykol $(CH_3)_2:CH.CH_2CH.OH.CH.CH:(CH_3)_2.CH_2.OH$, insofern es zwischen den zwei Alkoholketten eine CH-Gruppe enthält nach Lieben² bei der Behandlung mit verdünnter

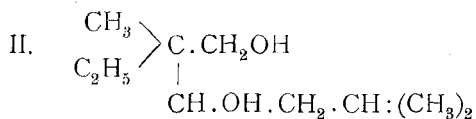
¹ Monatshefte für Chemie 23, S. 68.

² Monatshefte für Chemie 23, S. 70.

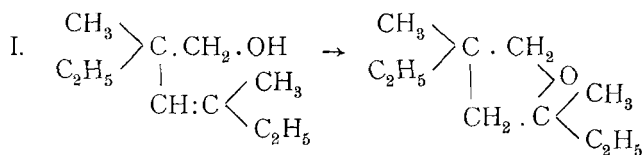
Schwefelsäure ein Aldehyd oder Keton geben, während tatsächlich ein Aldehyd entweder gar nicht oder nur in Spuren (vielleicht aus einer Verunreinigung) erhalten worden ist. Hingegen weist im Sinne von Lieben's Abhandlung die Entstehung eines Oxydes $C_{10}H_{20}O$ darauf hin, daß das zwischen den zwei Alkoholketten liegende C nicht an H, sondern nur an Alkyle gebunden ist. Daraus folgt also, daß das mit Schwefelsäure behandelte Glykol nicht vom Isopropylacetaldehyd, sondern vom Methyläthylacetaldehyd sich ableitet und ihm, je nachdem es durch Kondensation aus zwei Molekülen des letzteren oder aus einem Molekül des ersteren und einem Molekül des letzteren entstanden ist, eine der folgenden Konstitutionsformeln zukommt:



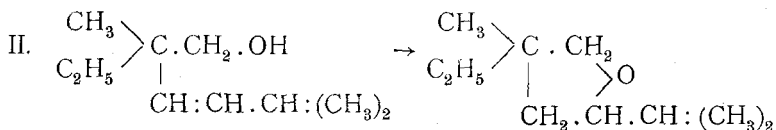
oder



Bei Behandlung mit Schwefelsäure würde aus Glykol



aus Glykol



somit in jedem Falle ein Oxyd $C_{10}H_{20}O$ hervorgehen.

2. Hat Cihlar im hiesigen Laboratorium in einer demnächst zu veröfentlichenden Abhandlung nachgewiesen, daß der für die Darstellung des Glykols als Ausgangspunkt

dienende Ester sich durch Kondensation von reinem Isopropylacetaldehyd überhaupt gar nicht bildet.

Daraus kann man wohl schließen, daß das verwendete Glykol entweder die durch I oder II ausgedrückte Konstitution besitzt. Der Mangel an optischem Drehungsvermögen kann als Gegenbeweis den angeführten Argumenten gegenüber nicht allzu schwer ins Gewicht fallen, da es wohl möglich erscheint, daß das Drehungsvermögen durch die Operationen, die zur Gewinnung des Glykols führten, verloren gegangen sein kann.

Zum Schlusse dieser Mitteilung fühle ich mich angenehm verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Prof. Lieben, für die stete Förderung meiner Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Dr. C. Pomeranz danke ich herzlichst für die Unterstützungen und Ratschläge, die er mir bei meiner Arbeit zuteil werden ließ.
