

Reduktion des Dimethyl-Trimethylenglykols (Propan - 1, 3 - diol - 2, 2 - dimethyl) mittels rauchender Jodwasserstoffsäure

von

Dr. Paul Meyersberg.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1904.)

Rauchende Jodwasserstoffsäure wird bekanntlich schon seit langer Zeit als außerordentlich kräftiges Reduktionsmittel verwendet. Nachdem bereits bei einzelnen Versuchen ihre reduzierende Wirkung auf mehrwertige Alkohole (siehe unten) erprobt worden war, erschien 1864 als erste größere systematische Untersuchung hierüber eine Abhandlung von Luynes und Salet,¹ die höhere Alkohole (Glyzerin, Erythrit u. dgl.) durchwegs zu Kohlenwasserstoffen reduzierten. 1870 veröffentlichte Berthelot² eine große Arbeit über die reduzierende Wirkung der rauchenden Jodwasserstoffsäure, worin er feststellte, daß alle organischen Substanzen durch einen großen Überschuß an dieser Säure und unter Druck zu den betreffenden Kohlenwasserstoffen reduziert werden können. Ferner konstatierte er, daß man durch Modifizieren der äußeren Bedingungen zu allen Zwischenprodukten bei dieser Reduktion gelangen muß.

Speziell die Einwirkung der Säure auf Glykole war schon vorher in mehreren Fällen untersucht worden, und zwar mit

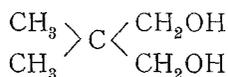
¹ Bull. soc. chim. de Paris, 1864, I., 166.

² Ann. chim. phys., [4], XX, 392; C. Bl., 1871, 525.

Äthylenglykol von M. Simpson (1859),¹ der hiebei, wie er vermutete, das Jodhydrin $JCH_2 \cdot CH_2OH$ erhielt; ferner ließ A. Wurtz (1861)² rauchende JH auf Propylen- und Butylenglykol einwirken. Wurtz, der hiebei mit einem großen Überschuß mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzte, erhielt in beiden Fällen ohne Zwischenprodukt C_3H_7J respektive C_4H_9J , von welchen er leicht zu den entsprechenden Alkoholen gelangte. Daß in keinem Fall ein Dijodid auftrat, ist nach den Untersuchungen von E. Erlenmeyer (1866)³ über die Einwirkung von JH auf Glyzerin nicht zu verwundern, da auch daraus bekanntlich immer nur ein Monojodid erhalten wird. Erlenmeyer stellte hiebei allerdings als möglich auf, daß aus den bereits früher bearbeiteten Glykolen sich intermediär das Dijodid bildet, das aber sofort weiter zersetzt wird.

Einwirkung auf das Dimethyltrimethylglykol.

Einer Anregung des Herrn Hofrates Lieben folgend, versuchte ich, das von Just⁴ am hiesigen Laboratorium und auch von Apel und Tollens⁵ 1896 dargestellte Pentaglykol



womöglich zu dem entsprechenden Amyljodid zu reduzieren, um auf diese Weise zu dem betreffenden Alkohol, dem Tertiärbutylcarbinol, zu gelangen. Auf das genannte Glykol hatten bereits Apel und Tollens⁵ Jodwasserstoffsäure einwirken lassen. Sie erhitzen das Glykol mit überschüssiger Säure (sp. G. 1·656) unter Hinzufügen von rotem Phosphor 2 Stunden auf dem Glyzerinbade und erhielten so ein Öl, dessen Analyse zwar auf das Pentaglykolmonoiodhydrin stimmt, über welches jedoch alle weiteren Angaben fehlen. Ferner reagierten sie mit rauchender Jodwasserstoffsäure (sp. G. 1·96) und rotem

¹ Chemic. Gaz., 1859, 334; C. Bl., 1860, 22.

² Ann. chim. phys., [3], 1861, 63, 123; C. Bl., 1862, 798.

³ Ann. Chem. Pharm., 139 (2), 211; C. Bl., 1866, 870.

⁴ Monatshefte für Chemie, 1896.

⁵ Liebig's Annalen, 1896, 289, 43.

Phosphor im Einschmelzrohr bei 150°, wodurch ein Produkt resultierte, das nicht näher untersucht wurde und keinen konstanten Siedepunkt zeigte.

Experimenteller Teil.

Bei der Darstellung des Glykols hielt ich mich genau an die Angaben von Just,¹ nach denen auch schon Fischer und Winter² gearbeitet hatten. Das Glykol wurde zwar immer schön erhalten, die Ausbeuten waren jedoch im Vergleich zu dem nicht leicht rein zu beschaffenden Isobutyraldehyd als Ausgangsmaterial recht schlecht: 20 bis 40 % des verwendeten Isobutyraldehydes, manchmal noch schlechter. Ich entschloß mich daher auf Anraten des Herrn Dr. A. Franke, das Glykol nach einem von diesem bereits erprobten Verfahren darzustellen, durch welches die Hälfte des Isobutyraldehydes erspart wird und die Ausbeute sich auf zirka 60 % des Aldehydes erhöhte.³

Bei der Reduktion des Glykols ging ich zunächst sehr vorsichtig zu Werke, um ja nicht zu weit zu reduzieren und etwa den Kohlenwasserstoff zu erhalten. Ich erhitzte daher mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (sp. G. 2·00) zuerst auf dem Wasserbade unter den verschiedensten Bedingungen, ohne jedoch ein einheitliches Jodierungsprodukt isolieren zu können. Infolgedessen ließ ich die Einwirkung im Einschmelzrohr unter Erhitzen bis 100° erfolgen. Nachdem ich nun auf Grund mehrerer Versuche konstatiert hatte, daß ein nicht sehr großer Überschuß an JH keinesfalls zu dem Amyljodid führt, sondern in geringer Ausbeute nur Jodhydrin liefert, wurde nunmehr

¹ Monatshefte für Chemie, 1896.

² Monatshefte für Chemie, 1900.

³ Während bei dem bisherigen Verfahren 2 Moleküle Isobutyraldehyd auf 1 Formaldehyd (1 Teil Isobutyraldehyd, 0·521 Teile Formalin, 3·244 Teile 12prozentige alkoholische Kalilauge) verwendet wurden, wobei stets 1 Molekül Isobutyraldehyd als isobuttersaures Kalium verloren gehen mußte, wendet Dr. Franke das umgekehrte Gewichtsverhältnis an: 1 Isobutyraldehyd auf 2 Formaldehyd [1 Teil Isobutyraldehyd, 2·08 Formalin, 6·483 alkoholischer KOH (12prozentig)]. Dadurch tritt die Säureoxydation beim Formaldehyd ein. Dr. Franke will auf diese Weise sogar einmal über 100 % vom verwendeten Isobutyraldehyd an Glykol erhalten haben.

mit einem sehr großen Überschuß an JH gearbeitet. Ich erhitze hiebei mit 10 Molekülen rauchender Jodwasserstoffsäure auf ein Molekül Glykol im Einschmelzrohr 24 Stunden auf 100°. In dem tief dunkelgefärbten Gemisch ließ sich bei greller Durchleuchtung oben eine deutliche Schicht erkennen, die im Scheidrohr abgetrennt wurde. Die Ausbeute an diesem tief dunkelbraunen Öl war sehr gut. Es wurde mit KOH-haltigem, dann mit reinem Wasser wiederholt gewaschen, wobei es ganz lichtgelb und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium klar durchsichtig braun wurde; es färbte sich jedoch beim Stehen auch im Dunkeln sehr schnell dunkelrot. Es wurde im Vakuum destilliert, wobei zwei Hauptfraktionen aufgefangen und untersucht wurden: I. 32 *mm*, 48° bis 50° gelbbraun, schwacher Terpenteruch, durchsichtig, stark verfärbend; II. 22 *mm*, 101° bis 103° dunkelrot, klar durchsichtig. Rückstand und Nachlauf waren nur sehr gering, fast bloß ausgeschiedenes Jod. Die beiden Fraktionen waren ungefähr in gleicher Menge vorhanden. Die Analysen ergaben für I. 63·55 % J; 63·44 % J; da sich für das Amyljodid 64·08 % J berechnet, so ist dieses Produkt als noch nicht ganz reines Monojodid zu betrachten. Für II. ergab sich:

0·2135 *g* gaben (Carius) 0·2357 *g* AgJ.

0·1538 *g* gaben 0·1586 *g* CO₂ und 0·0724 *g* H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₁₀ JOH
J	59·22	59·29
C	28·13	28·04
H	5·23	5·19

Dies ist somit reines

Amylenjodhydrin,

vermutlich von etwas ausgeschiedenem Jod dunkelrot gefärbtes, klares, schweres Öl, ziemlich leicht beweglich, von schwachem, terpentinartigem Geruch, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Dampftension: 114° . . . 35 *mm* 104° . . . 25 *mm*
 110° . . . 30 *mm* 103° . . . 22 *mm*.

Durch bloße Destillation konnte es nicht gelb erhalten werden, wie es von Apel und Tollens angeblich dargestellt worden war (siehe oben).

Nachdem so die Bedingungen für die Reduktion ermittelt waren und auch das auftretende Zwischenprodukt, das Penta-glykoljodhydrin, rein isoliert worden war, wurde nur mehr darauf hingearbeitet, möglichst viel von dem Monojodid zu erhalten. Es wurden größere Mengen Glykol der Reduktion unterzogen, auf welche ich stets 9 bis 10 Moleküle JH einer frischen oder höchstens dreimal zur Reduktion verwendeten rauchenden Säure (sp. G. 2·00) einwirken ließ, auf 1 g Glykol somit zirka 16 g Jodwasserstoffsäure (zu 75% JH gerechnet). Das Gemisch wurde in Bombenrohre eingeschmolzen und auf 100 bis 110° erhitzt. Solange sich nicht oben eine deutliche Schicht abgesetzt hatte oder diese Schicht nach weiterem Erhitzen noch eine Zunahme zeigte, wurde mit dem Erwärmen fortgesetzt. Dies dauerte durchschnittlich 30 Stunden. Dann wurde geöffnet, wobei sich nie ein nennenswerter Druck zeigte; die Schichten wurden bei greller Durchleuchtung abgetrennt. Das oben schwimmende, meist ganz undurchsichtige Öl wurde mit KOH und Wasser bis zur Entfärbung gewaschen, im Scheidetrichter abgelassen, mit geschmolzenem CaCl₂ getrocknet und hierauf im Vakuum destilliert. Nachdem festgestellt worden war, daß nur die bei verschiedenen Versuchen zwischen 40 und 52° bei 15 bis 35 mm Druck übergehenden Anteile das Jodid enthalten, wurde am Wasserbad bis zu diesen Temperaturen abdestilliert, solange die übergehenden Tropfen lichtgelb waren. Sodann wurde unterbrochen und die Rückstände abermals wie früher mit überschüssiger Säure eingeschmolzen und 20 bis 30 Stunden bis 110° erhitzt. Das wurde so lange fortgesetzt, als überhaupt beim Destillieren bei den genannten Temperaturen noch etwas überging. Nach dieser Behandlung trat auch kaum mehr eine nennenswerte Menge an Jodhydrin auf; über 100° trat stets Zersetzung ein. Der endlich verbleibende Rückstand war dickflüssig, schwarz von ausgeschiedenem Jod, roch unangenehm teerartig; er betrug immer noch ein Drittel des gesamten abgeschiedenen Öls.

Es wurde beobachtet, daß ein Hinausgehen über 120° und länger als 40stündiges Erhitzen im Rohr, offenbar infolge von Zersetzung des Jodides, die Ausbeute verschlechterte, ferner daß 4 bis 5 mal verwendete Jodwasserstoffsäure keine Reduktionswirkung mehr besitzt. Die abgeschiedene Ölschicht muß sich immer oben befinden und klar abgesetzt sein. Die auf diese Weise erzielte Ausbeute an Monojodid betrug bestenfalls 40% von der angewendeten Glykolmenge, also zirka 20% der aus dieser berechneten Menge.

Das Amyljodid (Tertiärbutylcarbinjodid).

Das bis 52° im Vakuum übergehende Öl, das stets unter Lichtabschluß aufgefangen wurde, war frisch destilliert in größerer Menge fast farblos, wurde aber rasch gelb, beim Stehen dunkelbraun, blieb jedoch stets klar durchsichtig. Die Analyse des konstant siedenden Öles ergab:

0·2547 g gaben (Carius) 0·3011 g AgJ.

0·1864 g gaben 0·2089 g CO₂ und 0·09395 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₅₇ H ₁₁ J
J	63·88	64·08
C	30·56	30·31
H	5·65	5·61

Es ist also zweifellos das gesuchte Amyljodid: Lichtgelbes, sich beim Stehen braun färbendes Öl, leicht beweglich, von angenehmem, schwachem Geruch, mit Wasserdämpfen, anscheinend nicht ohne teilweise Verseifung, flüchtig.

Spezifisches Gewicht: $D_{130} = 1·5317$; $D_{260} = 1·463$.

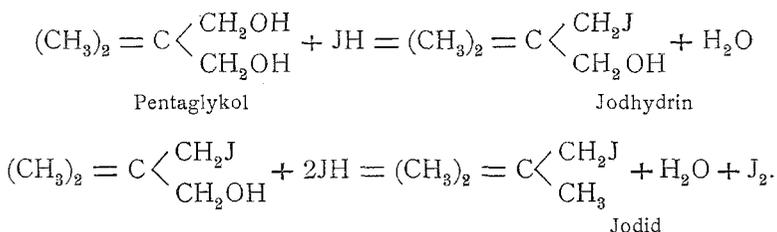
Dampfension: 52°...35 mm 50°...30 mm,
51°...32 mm 42 bis 44°...20 mm.

Dieses Jodid war bereits von L. Tissier (1893)¹ aus Tertiärbutylcarbinol dargestellt worden. Die Angaben sind jedoch nicht sehr genau. Er stellt nur fest, daß es beim Erhitzen

¹ Ann. chim. phys., Ser. 6, 29 (1893), 363.

auf 127 bis 129° unter Zersetzen destilliert. Es wird ferner eine bestimmt unzutreffende Dichte: $D_{0^{\circ}} = 1.0502$ angegeben, eine Zahl, die offenbar auf einen Druckfehler zurückzuführen ist, denn für das Bromid wird $D_{0^{\circ}} = 1.2253$ angegeben und die Dichten der isomeren Jodide liegen zwischen $D_{22^{\circ}} = 1.4387$ und $D_{0^{\circ}} = 1.5425$.

Der beschriebene Verlauf der Reduktion kann durch folgende Reaktionen veranschaulicht werden:



Verseifung des Monojodides.

A. Verseifung mit Wasser.

Um aus dem Jodid den entsprechenden Alkohol zu erhalten, wurde zunächst eine Verseifung mit einem großen Überschuß an Wasser versucht; hiebei war geplant, falls die Verseifung auf diese Weise nicht gelingen sollte, irgend ein kräftigeres alkalisches Verseifungsmittel hinzuzufügen. Es wurde zunächst mit etwa der zehnfachen Menge Wasser am Rückflußkühler gekocht, wobei das unten befindliche braune Öl sich lichtgelb färbte. Nach 6 Stunden war die Flüssigkeit stark sauer und wurde mit Pottasche neutralisiert. Die Menge des Öles hatte abgenommen, der Geruch war nun kräftiger, mehr terpeninartig. Nach 2 Tagen wurde überschüssige Pottasche hineingegeben und die Wassermenge verdoppelt, da das Öl nicht mehr abgenommen hatte und noch eine beträchtliche Menge vorhanden war. Hierauf wurde solange weiter gekocht, bis nur mehr ganz wenig Öl übrig war; im ganzen wurde 5 Tage lang gekocht, wobei ein auffallender Geruch eines etwa oben aus dem Kühler entweichenden Gases nicht bemerkt wurde. Nun wurde einfach abdestilliert. Der mit den ersten Anteilen des Wassers übergehende letzte Rest des Jodides

wurde abgehoben und die Destillation solange fortgesetzt, bis das Destillat fast geruchlos erschien. Durch wiederholtes Fraktionieren des ersten Destillates wurde dieses konzentriert, nachdem vorher stets mit Pottasche gesättigt worden war. In der ersten konzentrierten Fraktion schied sich endlich durch Aussalzen eine dünne, gelbliche Flüssigkeitsschicht oben ab, im ganzen etwa 3 cm^3 mit einem entfernt an Fuselöl erinnernden Geruch. Dies wurde abgehoben, mit entwässertem Na_2SO_4 getrocknet und zweimal destilliert, wobei zwei Fraktionen aufgefangen wurden: I. 92 bis 105° zirka 1 cm^3 ; II. 105 bis 114° zirka 1.5 cm^3 . Der Geruch des wasserhellen Destillates war zwar fuselartig, aber nicht der des Amylalkoholes. Im Kolben war eine geringe Menge einer gelben Flüssigkeit zurückgeblieben. Die Analyse von II. ergab:

0.1596 g gaben 0.3892 g CO_2 und $0.1890\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Teilen: .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$
H	13.16	13.75
C	66.50	68.09

Es dürfte somit eine geringe Menge eines Amylalkohols entstanden sein, die aber augenscheinlich etwas wasserhältig, infolge der sehr geringen Ausbeute jedoch nicht weiter zu reinigen war.

Der Rest der wässerigen Lösung, der ganz klar war und nur mehr schwachen Geruch zeigte, wurde mit Äther ausgezogen; der Äther hatte jedoch nichts aufgenommen.

Da somit bei dieser Verseifung aus zirka 27 g Jodid nur eine geringe Menge Alkohol entstanden, sonst aber nichts aufzufinden war, muß geschlossen werden, daß ein erheblicher Teil in Gasform aus dem Rückflußkühler entwichen war. Dieses Gas kann nur ein niedrig siedender Kohlenwasserstoff, in diesem Fall ein Amylen (*n*-Amylen, Siedepunkt 37°) gewesen sein.

Das Auftreten eines solchen Amylens hatte bereits Tissier (a. a. O.) beobachtet bei der Destillation des Jodides und

Chlorides und bei der Verseifung des Bromides des Tertiärbutylcarbinols mit alkoholischem Kali. Er schreibt ihm die Formel: $(\text{CH}_3)_2 = \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ zu, was eine Umlagerung voraussetzt. Vielleicht hat sich auch hier dieses Amylen gebildet. Leider konnte aus Mangel an Material nach diesem nicht weiter geforscht werden.

B. Darstellung des Carbinols aus dem Acetat.

Nachdem also die Verseifung mit Wasser nicht das gewünschte Resultat ergeben hatte, wurde nun versucht, zuerst aus dem Jodid das Acetat darzustellen, um dann die Verseifung mit diesem durchzuführen.

Zunächst wurde mit einer geringen Menge ein Versuch gemacht, indem das Jodid über trockenes Silberacetat gegossen und mehrere Stunden erhitzt wurde. Schon beim Hineingießen war unter Erwärmung Entfärbung eingetreten und beim Abdestillieren ging mit etwas Essigsäure eine farblose Flüssigkeit in ziemlicher Menge über. Das so erhaltene Produkt wurde mit Pottaschelösung gewaschen, wobei sich auf dem Wasser eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit absetzte von jenem angenehm birnartigen Geruch, wie er von Tissier (a. a. O.) für das Acetat des Tertiärbutylcarbinols beschrieben wird. Nach zirka zweimonatlichem Stehen mit Wasser war der angenehme Geruch zum Teil einem fuselartigen gewichen und das Wasser zeigte saure Reaktion. Da sich außerdem die Acetatmenge bedeutend verringert hatte, so war also offenbar teilweise Verseifung des Esters erfolgt.

Nunmehr wurde mit 7 g Jodid (leider stand mir nicht mehr zur Verfügung) die Acetatbildung folgendermaßen vorgenommen. Das Jodid wurde in etwa der doppelten Menge Eisessig gelöst und diese Lösung über trockenes Silberacetat gegossen, hierauf mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Auch hier war gleich anfangs beim Hineingießen Entfärbung eingetreten, die jedoch nach einiger Zeit einer nicht mehr verschwindenden schwachen Gelbfärbung wich. Hierauf wurde filtriert, der Rückstand mit Eisessig gewaschen und dann mit Pottasche das Filtrat vorsichtig neutralisiert; es schied sich

oben eine fast farblose, dünne Schicht von angenehm birnartigem Geruch ab. Sie wurde abgehoben, in verdünnte Kalilauge gegossen und 5 Stunden unter dem Rückflußkühler gekocht. Der Kühler wurde oben mit einem mit Wasser gefüllten Kolben verbunden, um eventuell flüchtige Produkte aufzufangen; solche traten jedoch nicht auf.

Nachdem sich alles gelöst hatte, wurde unterbrochen und abdestilliert, da ein fuselartiger an Stelle des Acetatgeruches getreten war. Als das überdestillierende Wasser fast ganz geruchlos war, wurde unterbrochen und das Destillat mit Pottasche ausgesalzen. Es setzte sich nun oben eine schwach gelb gefärbte, leicht bewegliche Schicht ab. Diese wurde abgehoben und getrocknet. Es war zirka 0.5 g von deutlich fuselartigem Geruch. Dies wurde destilliert, wobei die zwischen 110° und 120° übergelenden farblosen Anteile (Siedepunkt des Tertiärbutylcarbinols nach Tissier 113° bis 114°) aufgefangen wurden. Die Verbrennung dieses Destillates ergab:

0.1473 g gaben 0.1768 g H₂O und 0.3644 g CO₂.

In 100 Teilen:

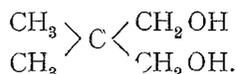
	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₁₂ O
C	67.51	68.09
H	13.45	13.76

Es lag also tatsächlich ein Amylalkohol vor, der aber infolge der sehr geringen Menge nicht ganz rein, offenbar wieder noch etwas feucht war, weshalb er auch nicht wie das reine Tertiärbutylcarbinol kristallisieren konnte. Daß dieser Alkohol aber dennoch vorlag, ist wohl aus dem innerhalb weiter Grenzen bestimmten Siedepunkt zu schließen.

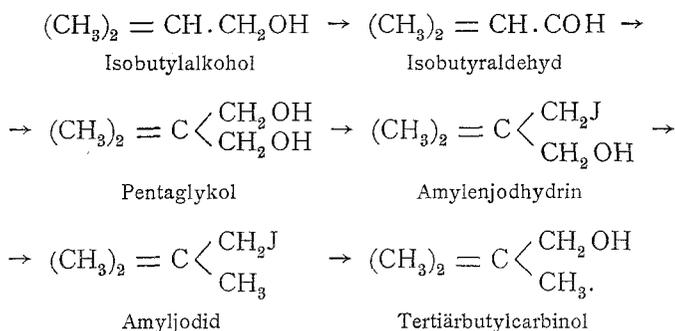
Schlußbetrachtung.

Nach den angeführten Versuchen ist es wohl nicht zweifelhaft, daß man es hier mit Derivaten des Tetramethylmethans zu tun hatte, ein neuerlicher Beweis für die Konstitution des Ausgangsmaterials, des Pentaglykols, wie es von Apel und

Tollens genannt wurde. Diesem kommt somit tatsächlich die bereits von Just¹ bewiesene Formel zu:



An dieser Stelle sei noch zusammenfassend auf den bei den beschriebenen Versuchen eingeschlagenen Weg hingewiesen, der ein Aufsteigen in der Reihe der Alkohole bedeutet. Das eigentliche Ausgangsmaterial war Isobutylalkohol; der Weg war somit folgender:



Dieses Aufsteigen muß überall dort in analoger Weise durchführbar sein, wo eine Glykolbildung durch Kondensation mit Formaldehyd möglich ist.

Zum Schlusse sei mir noch gestattet, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Hofrat Prof. Dr. A. Lieben und Herrn Dr. C. Pomeranz für ihr förderndes Interesse sowie Herrn Dr. A. Franke für sein liebenswürdiges Entgegenkommen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

¹ Monatshefte für Chemie, 1896.