

Über die
Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure
auf das aus Propionaldol durch Reduktion
entstehende Glykol

von

Julius Munk.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1905.)

Thalberg¹ hat gezeigt, daß durch Reduktion von Propionaldol mit Aluminiumamalgam das Glykol von der Formel $C_6H_{14}O_2$ entsteht. Auf Veranlassung des Herrn Hofrates Lieben unternahm ich die Untersuchung des Reaktionsverlaufes bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf diesen Körper.

Für die Darstellung des Propionaldehyds, das ich in ziemlich großen Mengen benötigte, wählte ich das von Lieben und Zeisl² angegebene Verfahren, die Oxydation des Propylalkohols mit Chromsäuremischung, wobei ich sehr gute Ausbeuten erzielte.

Um zum Aldol zu gelangen, brachte ich nach der Vorschrift von Thalberg gleiche Volumina Aldehyd und konzentrierte Pottaschelösung in ein gut verschließbares Pulverglas und ließ bei Zimmertemperatur stehen. Dabei blieb jedoch das Aldehyd auch nach längerem Stehen unverändert. Erst als

¹ Monatshefte für Chemie, XIX, p. 154.

² Ebenda, IV, p. 14.

ich gesättigte Pottaschelösung anwandte, erfolgte die Kondensation, und zwar am besten bei 6 bis 8°. Stieg aber die Temperatur höher, so ging die Reaktion weiter unter Bildung von Methyläthylakrolein, dessen Anwesenheit schon durch den charakteristischen Geruch konstatiert werden konnte.

Nach ungefähr zweitägigem Schütteln wurde die obere Schicht dick und der Aldehydgeruch war nahezu verschwunden. Nun wurde ausgeäthert, der ätherische Auszug zur Entfernung der Pottasche mit Wasser gewaschen und sodann über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers destillierte das Aldol im Vakuum unter einem Drucke von 14 *mm* bei 84° bei geringer Zersetzung als dicke farblose Flüssigkeit.

Bei der Kondensation erwies es sich als vorteilhaft, dieselbe Pottaschelösung mehrmals zu verwenden, weil dadurch einerseits Verluste vermieden werden, andererseits die Aldolbildung rascher vor sich geht. Auf diese Weise erlangte ich Ausbeuten von zirka 60%.

Meine Bemühungen, das Aldol als festen Körper zu erhalten, waren trotz Anwendung der verschiedensten Mittel erfolglos.

Die weitaus größte Schwierigkeit bei der Darstellung des Ausgangsmaterials verursachte mir die Reduktion des Aldols zum Glykol.

In die wässrig alkoholische Lösung des Aldols wurde ungefähr das Vierfache der berechneten Menge Aluminiumamalgam eingetragen und so lange stehen gelassen, bis die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte und das Aluminiumblech zerfressen war, wozu mindestens acht Tage erforderlich waren. Hierauf wurde koliert, das Aluminiumhydroxyd abgepreßt und wiederholt mit heißem Alkohol gewaschen. Die erhaltene Flüssigkeit, in der das Aluminiumhydroxyd sehr fein verteilt war, konnte ich auch nach wochenlangem Filtrieren nicht klar erhalten, bis es mir endlich mit Hilfe von Tierkohle gelang, die Tonerde aus der Flüssigkeit zu entfernen. Bei der Destillation im Vakuum ging zuerst Alkohol und Wasser über, sodann das Glykol als dicke farblose Flüssigkeit unter einem Drucke von 14 *mm* bei 100 bis 102°. Unter gewöhnlichem

Druck destilliert es in reinem Zustand ohne Zersetzung bei 214°.

Bevor ich die Einwirkung der Schwefelsäure vornahm, überzeugte ich mich durch eine Verbrennung, daß ich tatsächlich das Glykol $C_6H_{14}O_2$ in Händen hatte.

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Glykol.

Die Versuche der Behandlung des Glykols mit Schwefelsäure führte ich folgendermaßen aus: 3 g des Glykols wurden in einer Proberöhre mit derselben Menge 50prozentiger Schwefelsäure zusammengebracht und in der Kälte stehen gelassen. Nach einigen Stunden hatte sich ein schwarzbraunes Öl abgeschieden, das nach sorgfältigem Waschen und Trocknen bei der Destillation wenige Tropfen einer terpeninartig riechenden Flüssigkeit gab, auf deren Untersuchung ich wegen der geringen Ausbeute verzichten mußte. Der größere Teil des Glykols war verkohlt. Ich unternahm daher einen weiteren Versuch mit einer verdünnteren Säure.

10 g des Glykols wurden mit 20 g 20prozentiger Schwefelsäure in ein schwer schmelzbares Glasrohr eingeschlossen und durch 10 Stunden einer Temperatur von 100° ausgesetzt. Nach dem Erkalten zeigte die Reaktionsflüssigkeit zwei Schichten, von denen die untere, größere, schwach gelblich, die obere ein klares, braunes Öl war. Die Röhre zeigte beim Öffnen keinen Druck. Im Scheidetrichter wurden die beiden Schichten getrennt, das Öl mit Wasser gewaschen und sodann über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Das trockene Produkt unterwarf ich einer fraktionierten Destillation unter gewöhnlichem Drucke.

Von 60 bis 150° ging kontinuierlich eine farblose Flüssigkeit, ungefähr ein Viertel des gesamten Öls, von scharfem, terpeninartigem Geruch über. Nach 150° sank die Temperatur trotz weiteren Erhitzens. Die Destillation wurde daher im Vakuum fortgesetzt und ich erhielt unter einem Drucke von 13 mm eine Fraktion, die bei 102° konstant überging, schwach gelb gefärbt war und oxydartigen Geruch hatte.

Da die von 60 bis 150° übergegangene Flüssigkeit aus mehreren Körpern zu bestehen schien und ich davon nur 2 g

erhalten hatte, sah ich mich genötigt, noch weitere Mengen Glykol verarbeiten zu müssen. Es wurden im ganzen 70 g Glykol mit Schwefelsäure behandelt.

Unter Anwendung eines Dephlegmators wurde die von 60 bis 150° überdestillierte Flüssigkeit in viele kleinere Fraktionen geteilt. Nach oftmaligem, sorgfältigem Fraktionieren gelangte ich schließlich zu zwei Fraktionen, welche die Siedepunkte 69° und 114° zeigten. Während diese beiden Fraktionen nur in relativ geringer Menge erhalten wurden, war die unter 13 mm Druck und bei 102° siedende Substanz in weitaus größerer Menge entstanden.

Im folgenden nahm ich die Untersuchung der Reaktionsprodukte in Angriff und bemühte mich, ihre Konstitution zu ermitteln.

Untersuchung der Substanz vom Siedepunkt 69°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0·1437 g Substanz gaben 0·4614 g Kohlensäure und 0·1576 g Wasser.
 II. 0·1328 g Substanz gaben 0·4264 g Kohlensäure und 0·1461 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C_6H_{10}
C	87·57	87·58	87·69
H	12·19	12·23	12·31

Das Molekulargewicht wurde nach V. Meyer bestimmt und lieferte folgende Zahlen:

Substanzmenge	0·0623 g
Volum der verdrängten Luft	20·1 cm^3
Barometerstand	741 mm
Temperatur	19°
Heizflüssigkeit: Toluol.	

Aus diesen Daten wird das Molekulargewicht = 77 gefunden, das mit dem für C_6H_{10} berechneten von 82 annähernd übereinstimmt.

Dieser Körper, offenbar ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, ist aus einem Molekül Glykol durch Austritt zweier Molekeln Wasser entstanden.

Um den Grad der Sättigung zu bestimmen, führte ich eine quantitative Bromaddition mit einer Lösung des Körpers in Schwefelkohlenstoff aus. 0·6983 g Substanz wurden zu diesem Zwecke in 20 cm^3 gut getrockneten und frisch destillierten Schwefelkohlenstoffes gelöst und unter Eiskühlung aus einer Brompipette so viel Brom tropfenweise zugesetzt, bis die entstandene Braunfärbung nicht mehr verschwand. Dabei wurden 1·378 g Brom anstatt 1·357 verbraucht, die für zwei Bromatome auf eine Molekel der Substanz sich berechnen, woraus hervorgeht, daß der Körper bloß eine doppelte Bindung besitzt.

Eine Oxydation hätte näheren Aufschluß über die Konstitution geben können; doch hatte sich der Körper stets nur in so geringer Menge gebildet, daß ich nicht in der Lage war, diesen Versuch auszuführen.

Der Kohlenwasserstoff war farblos, sehr leicht beweglich und äußerst flüchtig, der Geruch scharf, terpentinartig. In Wasser ist er fast unlöslich, leicht löst er sich dagegen in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff.

Untersuchung der bei 114° siedenden Substanz.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0·1356 g Substanz gaben 0·3572 g Kohlensäure und 0·1461 g Wasser.
 II. 0·1453 g Substanz gaben 0·3828 g Kohlensäure und 0·1564 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_{12}O$
C	71·88	71·86	71·92
H	11·97	11·96	12·10

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes wurde auch hier das V. Meyer'sche Dampfdichte-Bestimmungsverfahren angewendet, wobei folgende Daten erhalten wurden:

Substanzmenge	0·0725 g
Volumen	18·6 cm ³
Barometerstand.....	750 mm
Temperatur	22°

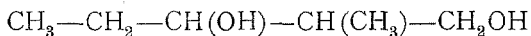
Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht der Substanz mit 97, ein Wert, der mit dem für C₆H₁₂O = 100 berechneten recht gut übereinstimmt.

Als Heizflüssigkeit kam Xylol in Anwendung.

Die Substanz war eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ähnlichem, jedoch nicht so starkem Geruch wie der Kohlenwasserstoff. Sie ist offenbar aus dem Glykol durch Austritt eines Moleküls Wasser entstanden.

Vergegenwärtigt man sich die Konstitutionsformel des Glykols und zieht sodann in Erwägung, in welcher Weise die Abspaltung des Wassers erfolgen könnte, so findet man leicht, daß die Entstehung dreier isomerer Körper, nämlich eines Oxyds, Aldehyds und Ketons, denkbar wäre, denen insgesamt die empirische Formel C₆H₁₂O zuzusprechen wäre.

Auf Grund der im hiesigen Laboratorium angestellten Untersuchungen über das Verhalten von verdünnter Schwefelsäure gegen 1,3-Glykole hat Lieben¹ gefunden, daß solche 1,3-Diole, bei denen das zwischen den beiden an Hydroxyle gebundenen C liegende C an Wasserstoff gebunden ist, indem sie wahrscheinlich vorübergehend in 1,2-Diole übergehen, Aldehyd oder Keton liefern, solche aber, bei denen dieses C nur an Kohlenstoff gebunden ist, ein ringförmiges Oxyd geben. Da letzteres bei vorliegendem Glykol



jedoch nicht der Fall ist, so scheint es, daß man die Bildung eines Oxyds schon von vornherein als ausgeschlossen betrachten kann, ein Umstand, der im folgenden seine Bestätigung finden soll.

Einige Tropfen der Substanz gaben mit ammoniakalischer Silberlösung nach längerer Zeit einen Silberspiegel, woraus ich auf die Anwesenheit von Aldehyd schloß.

¹ Monatshefte für Chemie, XXIII, p. 60.

Da ein entstandenes Aldehyd nur ein Methylpropylacetaldehyd, ein etwa vorhandenes Keton nur ein Äthylisopropylketon hätte sein können und ich in der Literatur fand, daß sowohl ein derartiges Aldehyd als auch ein solches Keton, ersteres mit dem Siedepunkt 116° , letzteres mit dem von 114° bekannt war, vermutete ich, daß ich es in der vorliegenden Substanz mit dem Gemenge beider Körper zu tun hätte.

Da eine Trennung dieser Körper wegen der geringen Differenz ihrer Siedepunkte durch fraktionierte Destillation unmöglich ist, so sah ich mich genötigt, einen anderen Weg einzuschlagen.

Darstellung des Oxims.

5 g der Substanz wurden mit der $1\frac{1}{2}$ fachen der berechneten Menge alkoholisch-wässriger Hydroxylaminlösung versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wurde so bereitet, daß das Chlorhydrat zunächst in wenig Wasser gelöst wurde; hierauf wurde behufs Neutralisation die berechnete Menge wasserfreier Soda in kleinen Partien hinzugefügt, Alkohol zugesetzt, vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltriert und das Filtrat mit der zu oximierenden Substanz vereinigt. Da nach dem Stehenlassen sich der Geruch nicht verändert hatte, erhitzte ich im Wasserbade durch 12 Stunden unter Rückflußkühlung. Nach dem Erkalten zeigte das Gemisch den charakteristischen Oximgeruch. Die Hauptmenge des Alkohols wurde nun abdestilliert und hierauf etwas Wasser zugesetzt. Es schied sich ein gelbliches Öl ab, das in Äther aufgenommen und über entwässertem Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach dem Verjagen des Äthers blieb eine gelbliche Flüssigkeit zurück, die ich der Destillation unter vermindertem Drucke unterwarf. Bei einem Drucke von 11 mm ging ohne nennenswerten Vorlauf bei 74° eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über, die sich nach der Elementaranalyse als das erwartete Oxim erwies.

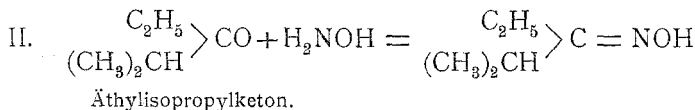
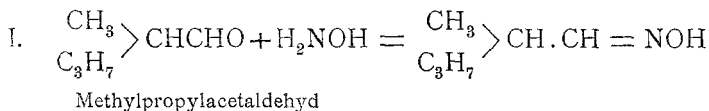
- I. 0·1577 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·3609 g Kohlensäure und 0·1601 g Wasser.

II. 0·1623 g Substanz gaben, nach Dumas verbrannt, $17\cdot4\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff bei 746 mm und 17° C .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$
	I.	II.	
C	62·42	—	62·52
H	11·28	—	11·40
N	—	12·21	12·19

Die Oximbildung ist somit nach folgenden Gleichungen verlaufen.



Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Oxim.

Das erhaltene Oxim, ungefähr 3 g, wurde in ein Kölbchen mit dem vierfachen Volumen Essigsäureanhydrid zusammengebracht und eine halbe Stunde unter Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Produkt in das mehrfache Volumen Wasser gegossen, worauf sich ein gelbbraunes Öl abschied. Nun wurde die Essigsäure mit Soda neutralisiert, mit Äther ausgeschüttelt und der ätherische Auszug getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei einem Drucke von 14 mm ging nach einem geringen Vorlauf die Hauptmenge bei 94 bis 96° über. Sie war eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm esterartigem Geruch. Die Elementaranalyse lehrte, daß dieser Körper das Acetylderivat des Oxims war.

I. 0·1471 g Substanz lieferten bei der Verbrennung $0\cdot3292\text{ g}$ CO_2 und $0\cdot1252\text{ g}$ H_2O .

II. 0·1364 g Substanz gaben, nach Dumas verbrannt, 11 cm^3 feuchten Stickstoff bei 743 mm und 19° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_{12}NO(CH_3CO)$
C.....	61·03	—	61·14
H.....	9·46	—	9·55
N.....	—	9·05	8·92

Die Untersuchung des Vorlaufs ließ bloß auf Verunreinigungen schließen.

Die Analyse erhärtet, daß das vorliegende Produkt ein Acetylderivat ist, wie es nur aus einem Ketoxim entstehen kann, während ein Aldoxim unter dem Einfluß von Essigsäureanhydrid unter Wasserabspaltung ein Nitril liefern müßte. Daraus kann mit Sicherheit angenommen werden, daß die bei 114° siedende Substanz ein Keton, und zwar das Äthylisopropylketon ist, dessen Siedepunkt auch damit übereinstimmt. Da jedoch die Substanz $C_6H_{12}O$ auch Aldehydreaktion gab, so ist es mehr denn wahrscheinlich, daß neben Keton auch Aldehyd entstanden war, jedoch nicht in solcher Menge, daß es durch Überführung in ein Derivat hätte fixiert werden können.

Bei der Destillation des Acetylderivates unter gewöhnlichem Drucke erhielt ich den Siedepunkt von 196°.

Untersuchung der Substanz mit dem Siedepunkt 102° unter 13 mm Druck.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

- I. 0·1524 g Substanz lieferten 0·4012 g Kohlensäure und 0·1643 g Wasser.
- II. 0·1348 g Substanz lieferten 0·3549 g Kohlensäure und 0·1458 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{12}O$
	I.	II.	
C.....	74·79	71·81	71·92
H.....	11·98	12·02	12·10

Das Molekulargewicht wurde wegen des hohen Siedepunktes nach der kryoskopischen Methode von Beckmann bestimmt. Als Lösungsmittel wurde Benzol verwendet ($K = 52 \cdot 5$).

Substanz	Lösungsmittel	Depression	Molekulargewicht	
I.....	0·0201 g	16·77 g	0·03	209
II.....	0·0626 g	16·77 g	0·10	196
III.....	0·0938 g	16·77 g	0·14	209

Die gefundenen Werte stimmen mit dem für $C_{12}H_{24}O_2$ berechneten 200 hinlänglich überein.

Die Substanz, eine leicht bewegliche Flüssigkeit von schwach oxydartigem Geruch, hat einen Stich ins Gelbe und siedet unter gewöhnlichem Drucke ohne die geringste Zersetzung bei 214° . Der Körper hat somit denselben Siedepunkt wie das Glykol, unterscheidet sich jedoch davon schon äußerlich durch Geruch und Dünflüssigkeit. Während sich ferner das Glykol in Wasser leicht löst, ist dieser Körper darin unlöslich. Er ist aus dem Glykol dadurch entstanden, daß zwei Molekeln unter Austritt zweier Moleküle Wasser aneinander geschlossen wurden.

Da für diese Substanz die Annahme eines Oxydcharakters naheliegend war, unternahm ich zur Feststellung der Konstitution einen Versuch mit Zinkäthyl.

1·5 g der Substanz wurden mit ungefähr 1 g Zinkäthyl, das sich in einem Glaskügelchen befand, nebst einem Glasstab in ein Bombenrohr, das vorher mit Kohlensäure gefüllt wurde, eingeschmolzen und hierauf das Kügelchen im Rohre zerschlagen. Da in der Kälte keine Einwirkung zu bemerken war, wurde das Reaktionsgemisch durch 10 Stunden im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet und durch tropfenweises Zusetzen

von Wasser das Zinkäthyl zersetzt. Die hiebei aufgefangene Äthanmenge entsprach der des angewandten Zinkäthyls. Sowohl aus diesem Umstande als auch aus der fast quantitativen Rückgewinnung der Substanz geht hervor, daß keine Reaktion eingetreten war. Durch diesen Versuch wird der Beweis erbracht, daß der hochmolekulare Körper ein Doppeloxyd ist.

Verhalten des Doppeloxyds gegen Wasser.

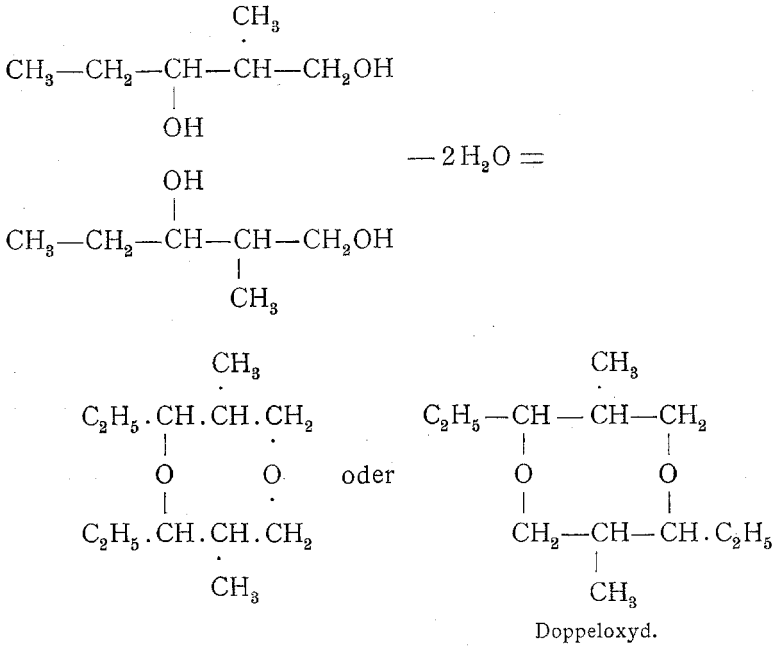
3 g Doppeloxyd wurden mit der zehnfachen Menge Wasser in ein schwer schmelzbares Glasrohr eingeschlossen und durch 10 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten bemerkte ich schon, daß sich die Substanz bis auf das Eintreten einer etwas dunkleren Färbung nicht verändert hatte. Das Öl wurde von der wässrigen Schicht abgehoben, über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und sodann destilliert. Bei 214° ging das Doppeloxyd nahezu quantitativ über.

Der Versuch, diesen Körper durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure zu zerlegen, blieb erfolglos.

Aus vorstehender Untersuchung geht hervor, daß bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Glykol $C_6H_{14}O_2$ im wesentlichen folgende drei Körper entstehen: Der Kohlenwasserstoff C_6H_{10} mit dem Siedepunkt 69°, das Keton $C_6H_{12}O$, das bei 114° siedet (wahrscheinlich auch etwas Aldehyd) und das bei 214° siedende Doppeloxyd $C_{12}H_{24}O_2$.

Vergleicht man die hier gefundenen Resultate mit denen, die bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf andere 1,3-Glykole erhalten wurden, so ergibt sich, daß auch hier die von Lieben aufgestellten Regeln in Anwendung gebracht werden können.

Wie die anderen 1,3-Diole liefert auch dieses durch Abspaltung zweier Moleküle Wasser aus zwei Molekülen Glykol ein Doppeloxyd, dessen Bildung nur bei diesen Glykolen statt hat und daher für deren Erkennung ein wertvolles Kriterium bildet.



Zum Schlusse dieser Mitteilung will ich die angenehme Pflicht erfüllen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Prof. Dr. A. Lieben, für die stete Förderung meiner Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Prof. Dr. C. Pomeranz danke ich herzlichst für die Unterstützungen und Ratschläge, die er mir jederzeit zu teil werden ließ.