

Zwei neue dreiwertige Alkohole

Von

Moritz Kohn und Viktor Neustädter

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1918)

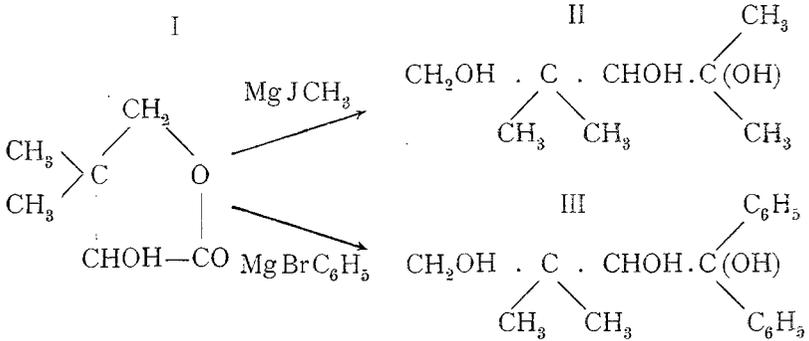
Vor längerer Zeit ist von dem einen von uns¹ durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf das Lakton der 2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diol-1-Säure das 2, 4, 5-Trimethylhexan-2, 4, 5-Triol erhalten worden.

Wir haben uns seither bemüht, andere, dem genannten Triol analog konstituierte dreiwertige Alkohole, welche die Hydroxyle in den Stellungen 1, 3, 4 enthalten, zu synthetisieren, um uns das Material für die Erforschung des Verhaltens dieser interessanten, bisher noch kaum studierten Körperklasse zu beschaffen. Wir mußten hierbei zunächst die Darstellung leicht zugänglicher Laktone von α , γ -Dioxyssäuren ins Auge fassen, welche bei der Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen diese 1, 3, 4-Triole liefern sollten. Einen geeigneten Weg zur Darstellung solcher Oxyllaktone konnte die Addition von Blausäure an Aldole und die Verseifung der entstandenen Oxynitrile bieten. Wir berichten im folgenden über Versuche mit dem Lakton der 3, 3-Dimethylbutan-2, 4-diol-1-Säure (I), welches durch Verseifung des Formisobutyraldolcyanhydrins² darstellbar ist.

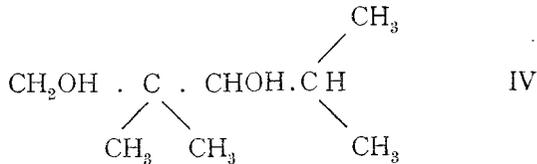
¹ M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1913, 1729 u. f.

² Glaser, Monatshefte für Chemie, 1904, 46 u. f.

Dieses Oxylakton liefert bei der Einwirkung von Magnesiummethyljodid das 2, 2, 4-Trimethylpentan-1, 3, 4-Triol (II), bei der Einwirkung von Magnesiumphenylbromid das 2, 2-Dimethyl-4, 4-Diphenylbutan-1, 3, 4-Triol (III):



Das 2, 2, 4-Trimethylpentan-1, 3, 4-Triol, welches zugleich ein primärer, sekundärer und tertiärer Alkohol ist, steht in naher Beziehung zu dem durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf den Isobutyraldehyd sich bildenden, genau untersuchten Oktoglykol, dessen Struktur als 2, 2, 4-Trimethylpentan-1, 3-Diol (IV)

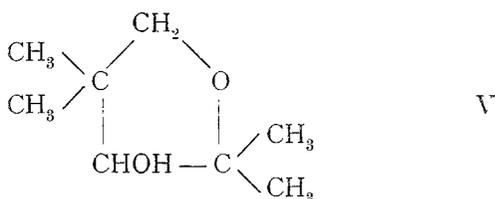


erkannt wurde.¹ Das Triol leitet sich von dem Diol durch Ersatz des Wasserstoffes des CH-Restes der Isopropylgruppe durch OH her.

Von mäßig verdünnter Schwefelsäure wird das Triol leicht angegriffen; es wird Wasser abgespalten und man erhält als einziges Reaktionsprodukt den Körper $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$. Da diese Substanz nicht Brom addiert, kann sie kein ungesättigtes Diol sein. Sie kann aber auch kein Keton sein, da sie nicht mit Hydroxylamin reagiert. Sie destilliert unzersetzt bei gewöhnlichem Druck und zeigt den charakteristischen Kampfer-

¹ Franke, Monatshefte für Chemie, 1896, 85 u. f.

geruch der 1,4-Oxyde. Wir müssen ihr daher die Struktur eines sekundären Alkohols der Tetrahydrofuranreihe (V)



zuschreiben. Da analog konstituierte Anhydrierungsprodukte auch aus dem 2,4,5-Trimethylhexan-2,4,5-Triol¹ sowie aus dem 5,5-Diphenyl-2,4-Dimethylpentan-2,4,5-Triol² erhalten wurden, glauben wir nunmehr voraussagen zu können, daß ganz allgemein die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf 1,2,4-Triole zu Alkoholen der Tetrahydrofuranreihe führen dürfte, indem Wasserabspaltung zwischen den Hydroxylen 1 und 4 erfolgt, während sie zwischen den Hydroxylen 1 und 2 sowie zwischen den Hydroxylen 2 und 4 unterbleibt.

Darstellung des Laktons der 3,3-Dimethylbutan-2,4-diol-1-Säure (I).

Glaser³ hat die Einwirkung der Blausäure auf das Formisobutyraldol in ätherischer Lösung vorgenommen. Wir haben den Weg über die Bisulfitverbindung⁴ des Aldols gewählt.

80 g Formisobutyraldol (1 Mol) werden mit 1 Mol Natriumbisulfitlösung⁵ übergossen und das Gemisch bis zur vollständigen Verflüssigung des Aldols vorsichtig erhitzt. Bei tüchtigem Schütteln geht das Aldol völlig in Lösung. Nach dem Abkühlen stellt der Kolbeninhalt eine schwach getrübe, dicke Flüssigkeit dar. Man läßt hierzu eine Lösung von 51 g

¹ Bouveault und Loquin, Ann. Chim. et Phys. [8], 21, 425 u. f.

² M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1913, 1735. — M. Kohn und A. Ostersetzer, Monatshefte für Chemie, 1916, 41 u. f.

³ Monatshefte für Chemie, 1904, 47.

⁴ M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1909, 402

⁵ Der Gehalt der Bisulfitlösung muß jodometrisch ermittelt werden.

Cyankalium (1 Mol) in möglichst wenig Wasser unter guter Kühlung einfließen. Das Oxynitril scheidet sich als obenauf schwimmendes Öl ab, welches sofort abgehoben wird. Die wässrige Lösung wird zweimal mit dem gleichen Volum Äther ausgeschüttelt.

Man trägt das Oxynitril in überschüssige rauchende Salzsäure unter Kühlung ein und fügt hierauf die vereinigten ätherischen Auszüge hinzu. Das Gemisch wird über Nacht stehen gelassen, wobei Chlorammon in reichlicher Menge ausfällt. Man erhitzt schließlich 2 Stunden auf dem Wasserbade, wobei die Verseifung vervollständigt und der Äther verjagt wird. Die braune Lösung wird sodann abgekühlt und mit konzentrierter Pottaschelösung übersättigt. Man schüttelt 15- bis 20-mal mit Äther aus, trocknet die vereinigten ätherischen Auszüge mit Pottasche und unterwirft den nach dem Verjagen des Äthers erhaltenen Rückstand der Destillation im Vakuum. Unter einem Druck von 12 *mm* geht nach einem sehr geringen Vorlauf unter starkem Wallen des Kolbeninhaltes ein farbloses Destillat von 118 bis 120° über, welches bereits im Ansatzrohre des Destillierkolbens erstarrt. Unter einem Drucke von 10 *mm* wurde der Siedepunkt 112 bis 114°, unter einem Druck von 14 *mm* der Siedepunkt 124° beobachtet. Bei gewöhnlichem Druck destilliert das Oxylakton ziemlich unzersetzt von 237 bis 241° (unkorr.).

Wir erhielten aus 80 *g* verarbeiteten Formisobutyraldols 50 *g* und aus 93 *g* verarbeiteten Formisobutyraldols 65 *g* des Oxylaktons.

2, 2, 4-Trimethylpentan-1, 3, 4-Triol (II).

In eine frisch bereitete ätherische Lösung von etwas mehr als 3 Molen Magnesiummethyljodids wurde 1 Mol Oxylakton gleichfalls in ätherischer Lösung in kleinen Anteilen einfließen gelassen. Jeder Tropfen reagiert unter Aufzischen. Nach beendeter Umsetzung hat sich eine grauweiße Masse ausgeschieden. Man gießt das Reaktionsgemisch auf Eis und bewirkt durch Zusatz der erforderlichen Menge verdünnter Essigsäure die vollständige Lösung der Magnesiumverbindungen. Die ätherische Schicht wird von der essigsäuren wässrigen

Lösung getrennt. Nach dem Verjagen des Äthers bleibt ein Rückstand, welcher bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck eine Fraktion von 350 bis 360° liefert, die vorläufig nicht untersucht wurde. Die essigsäure wässrige Lösung wird mit Pottasche übersättigt und mit Äther erschöpfend extrahiert (hierzu sind 20 bis 30 Ausschüttelungen erforderlich). Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand geht unter einem Druck von 12 *mm* fast vollständig von 152 bis 155° über. Unter gewöhnlichem Druck siedet das Triol von 256 bis 262° (unkorr.) ziemlich unzersetzt.

Für die Analysen wurde ein bei wiederholter Destillation unter einem Druck von 11 *mm* bei 151 bis 152° als dicke, farblose Flüssigkeit übergegangenes Präparat verwendet.

I. 0·3476 *g* Substanz gaben 0·7548 *g* CO₂ und 0·3474 *g* H₂O.

II. 0·3409 *g* Substanz gaben 0·7384 *g* CO₂ und 0·3390 *g* H₂O.

Gef. C I 59·22, II 59·07; H I 11·18, II 11·12 %.

Ber. für C₈H₁₈O₃ C 59·19, H 11·20 %.

Das im Vakuum destillierte reine Triol beginnt nach mehreren Tagen zu krystallisieren. Man sieht zunächst nur vereinzelte, schneeflockenartige Krystalle; schließlich erstarrt alles zu einer aus warzenartigen Krystalldrusen zusammengesetzten kompakten Masse, die unscharf von 68 bis 70° schmilzt.

Anhydrid des 2, 2, 4-Trimethylpentan-1, 3, 4-Triols (V).

Erhitzt man das Oktotriol mit 33-prozentiger Schwefelsäure unter Rückfluß, so scheidet sich bald unter Dunkel-färbung des Kolbeninhaltes ein Öl aus, welches mit Wasserdampf abdestillierbar ist. Die Destillate werden mit Pottasche gesättigt, das Öl mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers geht bei gewöhnlichem Druck von 187 bis 192° eine farblose, nicht gerade besonders leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem Kampfergeruch über.

0·1323 *g* Substanz gaben 0·3224 *g* CO₂ und 0·1294 *g* H₂O.

Gef. C 66·46, H 10·94 %.

Ber. für C₈H₁₆O₂ C 66·59, H 11·20 %.

In größeren Wassermengen ist das Anhydrid löslich und wird durch Zusatz von Pottasche ausgesalzen.

2, 2-Dimethyl-4, 4-Diphenylbutan-1, 3, 4-Triol (III).

Die Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids auf das Oxylakton wurde in der gleichen Weise durchgeführt wie die Einwirkung des Magnesiummethyljodids. Nach der Zersetzung der Magnesiumverbindungen unter Anwendung von Essigsäure wurde die ätherische Lösung von der wässerigen getrennt. Man schüttelt die ätherische Lösung mit gepulverter Pottasche, um die hier vorhandene Essigsäure zu binden, filtriert und erhält nach dem Verjagen des Äthers im siedenden Wasserbade das rohe Triol als geschmolzenen Rückstand, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Eine kleinere Menge des Triols wird noch gewonnen, wenn man die wässrige essigsäure Lösung mit Pottasche übersättigt, sodann mit Äther extrahiert und den Äther abdestilliert.

Für die Analysen wurde die Substanz zweimal aus siedendem Benzol umkrystallisiert, abgesaugt, mit Ligroin gewaschen und im Vakuum getrocknet.

I. 0·1687 g Substanz gaben 0·4660 g CO₂ und 0·1140 g H₂O.

II. 0·1588 g Substanz gaben 0·4383 g CO₂ und 0·1099 g H₂O.

Gef. C I 75·33, II 75·27; H I 7·55, II 7·56⁰/₁₀.

Ber. für C₁₈H₂₂O₃ C 75·64, H 7·70⁰/₁₀.

Die Substanz schmilzt bei 130 bis 133°.

Sie ist in kochendem Benzol ziemlich löslich; wesentlich geringer ist die Löslichkeit in siedendem Ligroin. Auch wässriger Alkohol löst in der Hitze. Beim Abkühlen der warmen Lösungen erhält man das Triol in Form eines blendend weißen Pulvers, das bei mikroskopischer Betrachtung spießige Krystalle erkennen läßt.