

# Über eine neue Darstellung von 1,5-Dioxy-*n*-pentan (Pentamethylenglykol) und 1,5-Dijod-*n*-pentan

Von

Adolf Müller und Erich Rölz

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1928)

Zur Darstellung von 1,5-Dichlor-, bzw. 1,5-Dibrom-*n*-pentan, Hlg.  $(\text{CH}_2)_5$ .Hlg, destilliert man nach v. Braun<sup>1</sup> *N*-Benzoylpiperidin mit Phosphorpentachlorid, bzw. -bromid. Aus dem Destillat, welches Phosphoroxihalogenid, Benzonitril und Dihalogenpentan enthält, kann letzteres leicht isoliert werden. 1,5-Dijod-*n*-pentan wird durch Erhitzen von 1,5-Diphenoxy-*n*-pentan,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure im Rohr erhalten<sup>2</sup>, 1,5-Dioxy-*n*-pentan (Pentamethylenglykol),  $\text{HO} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{OH}$ , gewinnt man am besten aus dem 1,5-Dibrom-*n*-pentan über das Diacetat<sup>3</sup>.

Eine andere Möglichkeit, zu den oben genannten Derivaten des Pentans zu gelangen, schien in der Reduktion des Glutarsäurediäthylesters zum Pentandiol-1,5 vorzuliegen. Denn in letzter Zeit ist es gelungen, die Darstellung von diprimären Glykolen durch Reduktion der Methyl-, bzw. Äthylester der Bernstein-,<sup>4</sup> Adipin-<sup>5</sup> und Pimelinsäure<sup>6</sup> mit Natrium und Alkohol nach Bouveault und Blanc<sup>6</sup> bedeutend zu verbessern. Daher war es sehr wahrscheinlich, daß man auf analoge Weise auch 1,5-Dioxy-*n*-pentan gewinnen könnte. Über die Bildung des letzteren mittels dieser Reaktion ist bisher nichts bekannt geworden.

Tatsächlich läßt sich, wie im experimentellen Teil gezeigt wird, Pentamethylenglykol durch Reduktion des Glutarsäurediäthylesters mit Natrium und absolutem Äthylalkohol in einer Ausbeute von ca. 46% der Theorie erhalten. Aus dem Glykol kann man in guter Ausbeute 1,5-Dibrom- und 1,5-Dijod-*n*-pentan

<sup>1</sup> v. Braun, Ber. 37, 2919 (1904); v. Braun und Steindorff, Ber. 38, 2338 (1905).

<sup>2</sup> v. Braun und Steindorff, Ber. 38, 960 (1905).

<sup>3</sup> Hamonet, Compt. rend. Acad. Sciences 139, 59 (1904); Bull. Soc. Chim. de France (3) 33, 531 (1905); Franke und Lieben, Monatsh. f. Ch. 43, 228 (1922).

<sup>4</sup> Monatsh. f. Ch. 49, 28 (1928).

<sup>5</sup> Monatsh. f. Ch. 48, 523 (1927).

<sup>6</sup> Monatsh. f. Ch. 48, 735 (1927).

darstellen. Da Glutarsäure leicht und billig in größerer Menge bereitet werden kann, dürfte das hier ausgearbeitete Verfahren neben der v. Braunschen Halogenphosphor-Methode zur Darstellung von 1,5-Dioxy- und 1,5-Dijod-*n*-pentan gut geeignet sein.

Ein Versuch zur Reduktion des Malonsäure-diäthylesters mit Natrium und Alkohol zwecks Darstellung des Trimethylenglykols ergab, daß dieselbe nicht mit Erfolg ausgeführt werden kann.

Durch die vorliegende Arbeit ist die Untersuchung über die Reduktion der Ester der mittleren Glieder der normalen Dicarbonsäuren mit Natrium und Alkohol zum Abschluß gebracht. Es erwies sich, daß entgegen der bisherigen Annahme<sup>7</sup>, wonach jene Reduktion erst bei den höheren Gliedern der Dicarbonsäuren gute Ausbeuten geben soll, bei Einhaltung geeigneter Versuchsbedingungen (Anwendung von möglichst weitgehend entwässertem<sup>8</sup> Äthylalkohol zur Reduktion, Verwendung eines großen Überschusses von Natrium und Alkohol gegenüber dem Ester<sup>9</sup>, Abtrennung des gebildeten Glykols durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf) die Ausbeuten an den entsprechenden Glykolen 46 bis 60% der Theorie betragen. Da die in Frage stehenden Dicarbonsäuren, bzw. deren Ester alle billig beschafft werden können, sind durch das hier beschriebene Verfahren die diprimären Glykole und Dihalogenide von der Butan- bis zur Heptanreihe<sup>10</sup> leicht zugänglich geworden.

### Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von Erich Rölz.)

#### Glutarsäure-diäthylester.

Glutarsäure wird am besten durch Oxydation von Cyclopentanon dargestellt. Das letztere gewinnt man leicht nach D. R. P. 256.622<sup>11</sup>. In einen Fraktionierkolben mit kugel-

<sup>7</sup> Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie, I. Bd., 2. Teil, S. 305 (1913); Dionneau, Ann. de Chimie (9) 3, 236 (1915); Houben-Weyl, Die Methoden der organ. Chemie, II. Bd., S. 248 (1922). Vgl. dagegen: Franke und Lieben, Monatsh. f. Ch. 35, 1433 (1914); Böseken, Rec. trav. chim. Pays-Bas 34, 100 (1915).

<sup>8</sup> Auf die Notwendigkeit, möglichst wasserfreien Amylalkohol bei solchen Reduktionen zu verwenden, haben Franke und Liebermann, Monatsh. f. Ch. 43, 590 (1922), hingewiesen. Für Äthylalkohol hat Chuit, Helv. Chim. Acta 9, 270, 272 (1926), die gleiche Beobachtung gemacht.

<sup>9</sup> Chuit, l. c. 265 (1926); Franke und Liebermann l. c.

<sup>10</sup> Nur die betreffenden Derivate des Pentans waren, wie oben erwähnt, auch bisher leicht zugänglich.

<sup>11</sup> Friedländer 1912-14. S. 49; C. 1913, I, 865.

förmig erweitertem Hals<sup>12</sup> bringt man 500 g Adipinsäure<sup>13</sup> und 20 g kristallisiertes Baryumhydroxyd. Man erhitzt im Luftbad auf 290—295°, bis nichts mehr übergeht (was im ganzen ca. 9 Stunden in Anspruch nimmt), trennt das so gewonnene Cyclopentanon vom Wasser und oxydiert nach Wislicenus und Hentschel<sup>14</sup> mit Salpetersäure. Nach Eindampfen der salpetersauren Lösung auf dem Wasserbade wird der Rückstand einmal aus Benzol umkristallisiert und auf diese Weise die Glutarsäure von daneben gebildeter Bernsteinsäure getrennt. Die so gewonnene Glutarsäure zeigt den Schmelzpunkt 90—91° (statt 97·5°) und ist für die weitere Verarbeitung genügend rein. Aus 500 g Adipinsäure (aus 620 g Cyclohexanol) werden so ca. 260 g Glutarsäure erhalten<sup>15</sup>.

Glutarsäurediäthylester wurde durch vierstündiges Kochen von Glutarsäure mit dem sechsfachen Gewicht absoluten Äthylalkohols, dem 10% seines Gewichtes konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt wurden, in einer Ausbeute von 88% der Theorie dargestellt.  $Kp_9$  108—110°,  $Kp_{20}$  127—129°.

### 1,5-Dioxy-*n*-pentan.

(Mitbearbeitet von Alexander Gerö.)

Die Reduktion des Glutarsäurediäthylesters mit Natrium und absolutem Äthylalkohol und die Isolierung des gebildeten 1,5-Dioxy-*n*-pentans wird in ganz gleicher Weise ausgeführt, wie sie für die Darstellung des 1,4-Dioxy-*n*-butans angegeben wurde<sup>16</sup>. Man verwendet ebenso wie dort auf 60 g Ester 90 g Natrium und 900 g absoluten Äthylalkohol. Das Pentamethylenglykol siedet bei zirka 134° (12 mm). Die Ausbeute beträgt zirka 46% der Theorie.

Das bis jetzt nicht beschriebene Bisphenylurethan des 1,5-Dioxy-*n*-pentans,



welches in ätherischer Lösung dargestellt und aus Alkohol und Chloroform umkristallisiert wurde, schmilzt bei 174—175° (korr.). Es zeigt die Eigentümlichkeit, daß es nach Erstarren und sofortigem neuerlichen Schmelzen nicht wieder bei dieser Temperatur, sondern bei 142—143° (korr.) schmilzt. Letzterer Schmelzpunkt ändert sich auch nach öfters wiederholtem Erstarren und

<sup>12</sup> Leicht herzustellen durch Anschmelzen eines Jenaer Rundkolbens von 150 cm<sup>3</sup> Inhalt mit dem durchlochtem Boden an den Rand eines kurzhalssigen 1-l-Rundkolbens und Ansetzen eines weiten Rohres kurz oberhalb der kleineren Kugel. Bei Anwendung eines gewöhnlichen Fraktionierkolbens tritt alsbald Verstopfung des Ableitungsrohres durch mit überdestillierende Adipinsäure ein.

<sup>13</sup> Dargestellt durch Oxydation von Cyclohexanol mit Salpetersäure nach Bouveault und Loquin, Bull. Soc. Chim. de France (4) 3, 437; C. 1908, I, 1835.

<sup>14</sup> Liebigs Ann. 275, 315 (1893).

<sup>15</sup> Ingold, Journ. Chem. Soc. London 119, 316 (1921), erhält aus 1 kg Cyclohexanol 300—350 g Glutarsäure (Schmelzpunkt 95°).

<sup>16</sup> Monatsh. f. Ch. 49, 28 (1928).

Schmelzen nicht. Läßt man aber nach dem Erstarren einige Stunden stehen, so zeigt sich wieder der höhere Schmelzpunkt<sup>17</sup>.

0·1607 g Substanz gaben 0·3942 g CO<sub>2</sub>, 0·0965 g H<sub>2</sub>O

0·2294 g „ „ 16·70 cm<sup>3</sup> N (20°, 738 mm).

Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>: C 66·63, H 6·48, N 8·19%.

Gef.: C 66·90, H 6·72, N 8·08%.

### 1, 5-Dibrom-*n*-pentan

wird dargestellt durch Einleiten von Bromwasserstoff (aus 60 cm<sup>3</sup> Tetralin und 23 cm<sup>3</sup> Brom, entsprechend der doppelten theoretischen Menge Bromwasserstoff) in 20·8 g Pentandiol-1,5 bei 80—90° innerhalb zirka 3½ Stunden. Das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wird mit Wasser und Äther aufgenommen, mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Verjagen des Äthers siedet die Hauptmenge bei 95—98° (13 mm). Ausbeute 28·6 g = 62·2% der Theorie.

Um die Identität des Bromids sicherzustellen, wurde ein Teil desselben durch Kochen mit Phenolnatrium in das bereits bekannte 1,5-Diphenoxy-*n*-pentan<sup>18</sup> übergeführt und letzteres aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 45·5—46° (korr.). Der Mischschmelzpunkt mit einem aus Piperidin nach v. Braun<sup>18</sup> dargestellten Vergleichspräparat von gleichem Schmelzpunkt zeigte keine Depression.

0·1320 g Substanz gaben: 0·3872 g CO<sub>2</sub>, 0·0911 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>: C 79·64, H 7·87%.

Gef.: C 80·00, H 7·72%.

### 1, 5-Dijod-*n*-pentan

wird analog dem 1,6-Dijod-*n*-hexan<sup>19</sup> dargestellt.

In 16 g 1,5-Dioxy-*n*-pentan bringt man 4·7 g roten Phosphor und trägt 46·9 g Jod nach und nach unter Kühlung mit Wasser und Schütteln ein. Man läßt erst etwa 3 Stunden stehen, erwärmt dann mehrere Stunden auf siedendem Wasserbad am Rückflußkühler, bis die Jodwasserstoffentwicklung nachläßt und destilliert danach im Vakuum. Bei 10 mm geht eine bräunliche Flüssigkeit bei zirka 131° über. Letztere wird mit Äther und Wasser aufgenommen, mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge des 1,5-Dijod-*n*-pentans geht fast farblos bei 128—130° (10 mm) über. Ausbeute 38 g = 76·3% der Theorie.

<sup>17</sup> Ganz ähnlich verhält sich das Bisphenylurethan des Tetramethylenglykols, Monatsh. f. Ch. 49, 29 (1928).

<sup>18</sup> v. Braun, Ber. 38, 950 (1905), gibt für den Schmelzpunkt des 1,5-Diphenoxy-*n*-pentans 48—49° an.

<sup>19</sup> Müller und Rölz, Ber. 61, 571 (1928).