

Über das Glykol aus Methyläthylacetaldehyd und Benzaldehyd

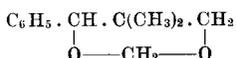
Von

Adolf Franke und Rosa Stern

Aus dem Analytischen Universitätslaboratorium, Wien

Auf Grund zahlreicher Arbeiten lassen sich gewisse Gesetzmäßigkeiten für die Glykole aufstellen¹, die sich namentlich auf das Verhalten dieser Verbindungen bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure beziehen. Die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure, die als wasserabspaltendes Agens wirkt, führt je nach der Konstitution des betreffenden Glykols zu verschiedenen Produkten. Aus den 1, 3-Diolen entstehen hiebei Aldehyde und Ketone² oder 1, 4-Oxyde³ oder auch Doppeloxyde, die sich aus zwei Molekülen Glykol durch Abspaltung von 2 H₂O bilden.

Einen anderen Reaktionsverlauf beobachtete Reik⁴, als er das aus Benzaldehyd und Isobutyraldehyd erhaltene Glykol der Formel C₆H₅.CHOH.C(CH₃)₂.CH₂OH der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure unterwarf. Er erhielt hiebei einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, der auch aus der Phenyloxypivalinsäure C₆H₅.CHOH.C(CH₃)₂.COOH durch Abspaltung von CO₂ und H₂O entsteht, und den Methylenäther des Glykols:



Diese Reaktion läßt sich so erklären, daß ein Molekül des Glykols Formaldehyd abspaltet und mit einem zweiten Molekül zu einer ätherartigen Verbindung, dem Formal, zusammentritt.

Die von Schubert⁵ untersuchte Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das aus Isobutyraldehyd und Kuminol erhaltene Glykol verlief ganz analog, der Ersatz von Benzaldehyd durch eines seiner Homologen änderte also den Reaktionsverlauf nicht.

Zweck der vorliegenden Untersuchung war es, festzustellen, wie sich die Reaktion gestaltet, wenn man an Stelle des Glykols aus Isobutyraldehyd mit Benzaldehyd das aus Methyläthylacetaldehyd mit Benzaldehyd der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure unterwirft.

¹ M. f. Ch. 23, 74; 35, 1431.

² M. f. Ch. 21, 301; 21, 671; 22, 95; 25, 1; 25, 273; 25, 332; 26, 663.

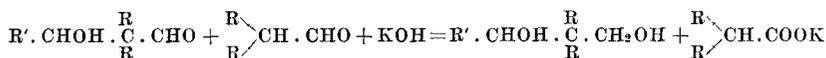
³ M. f. Ch. 4, 671; 17, 85; 22, 398; 24, 526; 24, 579.

⁴ M. f. Ch. 18, 598; A. 216, 115; M. f. Ch. 18, 611 (Fußnote).

⁵ M. f. Ch. 24, 251.

Darstellung des Propandiol-1, 3-Phenyl-1-Methyl-2-äthyl-2.

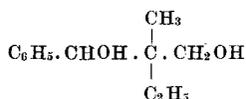
Bei der Darstellung des Glykols $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2OH$ wirkten zwei Moleküle Isobutyraldehyd auf ein Molekül Benzaldehyd ein. Da ein Molekül des im Überschuß vorhandenen Aldehyds lediglich dazu dient, das primär entstandene Aldol zu reduzieren nach der Gleichung



erschien es wünschenswert, den leichter zu beschaffenden Benzaldehyd im Überschuß zu verwenden und so eine bessere Ausbeute, bezogen auf den schwerer zu beschaffenden Aldehyd, im vorliegenden Falle Methyläthylacetaldehyd, zu erlangen.

Der zu den Versuchen verwendete Methyläthylacetaldehyd wurde nach den Angaben von Neustädter¹ dargestellt.

Zur Darstellung des Glykols



wurden ein Molekül Methyläthylacetaldehyd (8 g) und etwas mehr als 2 Moleküle Benzaldehyd (25 g) mit der auf letzteren bezogenen Menge alkoholischen Kalis (6 g) (ein geringer Überschuß ist belanglos) unter Kühlung des Kolbens kondensiert. Hierbei trat Ausscheidung von benzoesaurem Kali ein. Nach der Vertreibung des Alkohols auf dem Wasserbad wurde der Kolbeninhalt mit Wasser versetzt, im Scheidetrichter ausgeäthert, die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und nach Verdampfen des Äthers der Vakuumdestillation unterworfen.

Das Glykol ging bei 17 mm zwischen 188 und 190° (unkorr.) als dickes, sehr zähes Öl mit schwach grünlichem Stich über. Es erstarrte auch nach monatelangem Stehen im Eiskasten nicht kristallinisch, auch nicht in einer Kältemischung bei -19°.

Analyse:

0.1465 g Substanz gaben 0.3994 g CO ₂	0.1222 g H ₂ O, d. i.
gefunden: C = 74.35%	H = 9.33%
berechnet für C ₁₂ H ₁₈ O ₂	
C = 74.17%	H = 9.34%

Diacetat.

5 g Glykol wurden mit 25 g Essigsäureanhydrid durch 3½ Stunden am Rückflußkühler erhitzt und im Vakuum destilliert. Nach einem aus Essigsäureanhydrid bestehenden Vorlauf ging bei 20 mm und 189–191° eine dickliche, wenig gefärbte Flüssigkeit von schwachem Geruch über. Ausbeute 8 g.

¹ M. f. Ch. 27, 879.

A n a l y s e:

0·1471 g Substanz gaben 0·3699 g CO ₂	0·1030 g H ₂ O, d. i.
gefunden: C = 68·58%	H = 7·83%
berechnet für C ₁₆ H ₂₂ O ₄	
C = 69·02%	H = 7·92%

Acetylgehalt:

gefunden = 30·70%, 30·56% berechnet = 30·92%

B e n z a l d e s G l y k o l s.

In zwei Fällen der Darstellung des Glykols, in denen scheinbar im wesentlichen genau so verfahren worden war wie oben beschrieben, gelangten wir statt zum erwarteten Glykol zu einem der Hauptmenge nach bei 13 *mm* zwischen 214 und 215° übergelenden Körper, der in der Vorlage allmählich kristallinisch erstarrte und nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol bei 80–81° (unkorr.) schmolz.

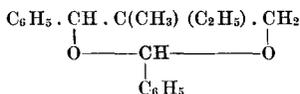
A n a l y s e:

0·1448 g Substanz gaben 0·4269 g CO ₂	0·1030 g H ₂ O, d. i.
0·1135 g Substanz gaben 0·3358 g CO ₂	0·0806 g H ₂ O
gefunden: C = 80·41%	H = 7·96%
C = 80·69%	H = 7·94%
berechnet für C ₁₉ H ₂₂ O ₂	
C = 80·80%	H = 7·86%

Mol.-Gew.-Bestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung:

Benzol	Substanz	Depression	Mol.-Gew. gefunden
17·170 g	0·0465 g	0·069°	230
17·170 g	0·0688 g	0·074°	276
17·170 g	0·0562 g	0·061°	274
Mol.-Gew. berechnet für C ₁₉ H ₂₂ O ₂			282

Es war also wahrscheinlich ein zweites Molekül des im Überschuß vorhandenen Benzaldehydes unter Wasseraustritt in Reaktion getreten. Am wahrscheinlichsten erschien der Eintritt von Ringschluß und die Bildung einer Verbindung von der Art der von Fischer¹ beschriebenen Benzale, entsprechend der Formel



Dafür sprach noch die auch sonst bei Verbindungen dieser Körperklasse beobachtete Beständigkeit der Substanz, die durch Kochen mit verdünnten Laugen nicht verändert wurde.

Um den Beweis dafür zu erbringen, daß ein Benzal vorliege, stellten wir dasselbe synthetisch her. In Anlehnung an die von Fischer gegebenen Vorschriften wurde 1 g Glykol mit Benzaldehyd im Überschuß und konzentrierter Salzsäure versetzt, wobei sich sofort ein kristallinischer, weißer Niederschlag ausschied, der sich durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure bis zur Sättigung noch vermehrte. Hierauf wurde mit Wasser ver-

¹ Ber. 27, 1530.

dünnt und abgesaugt. Der Niederschlag, aus Alkohol umkristallisiert, schmolz bei 80—81°, der Mischschmelzpunkt mit dem Körper, dessen Konstitution aufzuklären war, lag gleichfalls bei 80—81°. Es war also tatsächlich in zwei Fällen der Kondensation das Benzal entstanden.

Wieso die Reaktion trotz anscheinend gleicher Versuchsbedingungen in diesen beiden Fällen einen abweichenden Verlauf genommen hatte, konnte nicht festgestellt werden. Da die Bildung des Benzals in saurer Lösung ungemein leicht erfolgt, lag die Vermutung nahe, daß sie auch in neutraler Lösung bei Anwesenheit von Kaliumbenzoat als Kondensationsmittel stattfinden würde, also unter Bedingungen, wie sie bei der Darstellung des Glykols vielleicht bestanden. Ein in diesem Sinne ausgeführter Versuch der Einwirkung von Benzaldehyd auf das Glykol unter Zusatz einer Kalimenge, die nur zur teilweisen Überführung des Aldehyds in Benzylalkohol und benzoesaures Kali ausreichte, ergab aber unverändertes Glykol.

Das Benzal ist insofern von Interesse, als es zur Charakterisierung des Glykols, das sich weder durch sein Aussehen, noch durch seinen Siedepunkt nennenswert von ähnlichen Verbindungen unterscheidet, dienen kann.

Oxydation des Glykols.

Um die Konstitution des Glykols aufzuklären, wurde es der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen.

9 g Glykol wurden im Laufe eines Tages unter wiederholtem Umschütteln mit einer zirka 1%igen Lösung von 14.65 g Kaliumpermanganat versetzt und nach eingetretener Entfärbung der Flüssigkeit, ohne vom Braunstein zu trennen, mit Wasserdampf destilliert. Es ging ein auf Wasser schwimmendes Öl über, das durch Schütteln mit Äther extrahiert und nach dem Trocknen mit Chlorecalcium unter gewöhnlichem Druck destilliert wurde, wobei die Hauptmenge, zirka 3 g, zwischen 228 und 230° als farblose Flüssigkeit überging.

0.1256 g Substanz gaben 0.5757 g CO₂ und 0.0939 g H₂O

0.1175 g „ „ 0.3488 g CO₂ „ 0.0887 g H₂O

gefunden C = 81.58%, bzw. 81.10%

H = 8.36%, „ 8.46%

berechnet für C₁₁H₁₄O (Phenyl-sec. Butyl-keton)¹.

C = 81.43%

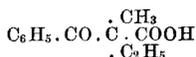
H = 8.70%

Aus dem Rückstand von der Wasserdampfdestillation konnte mit Sicherheit nur Benzoesäure gewonnen werden.

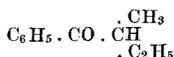
Die Oxydation verläuft demnach in folgender Weise:



Diese Oxysäure geht in die unbeständige Ketonsäure



über, die Kohlensäure abspaltet und das Keton



ergibt.

¹ C. r. 148, 73; C. 1909 (1) 648.

Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glykol.

18 g Glykol wurden in 400 g 14%iger Schwefelsäure suspendiert und unter Durchleiten von Wasserdämpfen destilliert, wobei das Volumen allmählich auf die Hälfte konzentriert wurde. Anfänglich ging ein auf Wasser schwimmendes Öl über, die späteren Anteile waren spezifisch schwerer. Das Destillat wurde ausgeäthert und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Vakuum fraktioniert, wobei zwei Fraktionen aufgefangen wurden, eine farblose, leicht bewegliche bei 22 mm und 98–105° und eine zähere, schwach gelb gefärbte bei 17 mm und 150–158°. Jede der Fraktionen für sich wurde abermals im Vakuum fraktioniert.

Fraktion 86° bei 13 mm; Verbrennung:

0.1422 g Substanz gaben 0.4660 g CO₂ und 0.1203 g H₂O
 gefunden C = 89.38% H = 9.46%
 berechnet für C₁₁H₁₄ C = 90.35% H = 9.65%

Nach weiterer Reinigung durch Destillation über Natrium bei Atmosphärendruck ergab die Verbrennung der bei 205–206° aufgefangenen Mittelfraktion die folgenden Zahlen:

0.1425 g Substanz gaben 0.4681 g CO₂ und 0.1190 g H₂O
 0.1494 g „ „ 0.4908 g CO₂ „ 0.1290 g H₂O
 gefunden C = 89.59% H = 9.34
 „ C = 89.59% H = 9.66
 berechnet für C₁₁H₁₄ C = 90.35% H = 9.65

Der dem berechneten nächste Wert ist also immer noch um 0.8% zu niedrig.

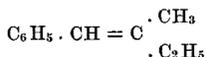
Bromaddition.

1.3955 g des Kohlenwasserstoffes in Chloroformlösung wurden unter Eiskühlung bis zur Braunfärbung mit Brom aus einer Bropipette versetzt, wozu annähernd die berechnete Menge, nämlich 1.52 g (anstatt der berechneten 1.53 g), verbraucht wurde. Das von Chloroform befreite Reaktionsprodukt ergab erst nach fünfmonatlichem Stehen in der Kälte eine Kristallisation. Nun wurde die Darstellung mit einer etwas größeren Menge des Kohlenwasserstoffes wiederholt und das ölige Produkt mit den von der ersten Darstellung herrührenden Kristallen geimpft, worauf es nach einer halben Stunde erstarrte. Beim Umkristallisieren aus Alkohol fällt das Bromid, solange es noch nicht rein ist, als Öl aus, das sich im Laufe einer halben Stunde in einen Kristallbrei verwandelt. Die Kristalle sind weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 57°.

Die Brombestimmung ergab:

0.1203 g Substanz 0.1480 g AgBr
 gefunden Br = 52.35%; berechnet für C₁₁H₁₄Br₂ = 52.26%.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, daß wir den Kohlenwasserstoff



in Händen hatten.

Das bei der Schwefelsäureeinwirkung erhaltene höhersiedende Produkt (nach mehrmaliger Fraktionierung K. P. 156.5–157° bei 13 mm), voraussichtlich das Formal, lieferte bei der Verbrennung zu hohe Werte für Kohlenstoff:

0.1457 g Substanz gaben 0.4099 g CO₂ und 0.1111 g H₂O
 gefunden C = 76.70% H = 8.53%
 berechnet für C₁₃H₁₈O₂ C = 75.68% H = 8.80%

Es war also durch wiederholte Vakuumdestillation nicht möglich, den Körper so weit zu reinigen, daß die Elementaranalyse innerhalb der Fehlergrenze richtige Werte ergeben hätte, was wohl darin seine Ursache hat, daß die Substanz hartnäckig Spuren des Kohlenwasserstoffes zurückhält. Nun wurde das bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glykol zu erwartende Formal auf synthetische

tischem Wege hergestellt, um durch Vergleich mit der vorhandenen Verbindung die Identität der beiden Körper festzustellen.

Hiezu wurden 4.3 g Glykol mit der gleichen Menge Salzsäure (sp. G. = 1.19) und 2.2 g Formaldehyd (40⁰/oig) versetzt, eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Ausäthern und Trocknen mit Chlorcalcium im Vakuum destilliert. Das Formal ging bei der zweiten Destillation bei 13 mm und 150° konstant als farblose Flüssigkeit über.

0.1151 g Substanz gaben 0.3195 g CO₂ und 0.0911 g H₂O
 gefunden C = 75.70% H = 8.85%
 berechnet für C₁₃H₁₈O₂ C = 75.68% H = 8.80%

Aussehen und Siedepunkt des synthetischen Formals sprechen mit einiger Wahrscheinlichkeit für die Identität mit dem bei der Schwefelsäureeinwirkung erhaltenen höhersiedendem Körper.

Die folgenden Formeln dürften ein Bild des Reaktionsverlaufes bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Propandiol-1, 3-Phenyl-3-Methyl-2-Äthyl-2 geben:

