

Untersuchungen über Benzalbildung bei Glykolen

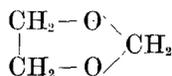
Von

Adolf Franke und Emmerich Gigerl

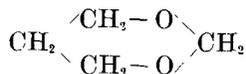
Aus dem Analytischen Universitäts-Laboratorium, Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Jänner 1928)

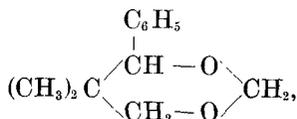
Wie die einwertigen Alkohole, so können auch die mehrwertigen mit Aldehyden Acetale bilden. Dabei entstehen heterocyclische Ringgebilde, wie



(aus Glykol und Formaldehyd¹) und Derivate homologer Aldehyde² oder



(aus Trimethylenglykol und Formaldehyd³) oder das Formal des Propandiols-1, 3-Phenyl-1-Dimethyl-2, 2



welches von Reik⁴ bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Propandiol-1, 3-Phenyl-1-Dimethyl-2, 2 erhalten wurde.

Bei vier- und höherwertigen Alkoholen können zwei oder drei Aldehydmoleküle mit einem Molekül Alkohol sich acetalisieren und Verbindungen bilden, wie Diformalerythrit (aus 2 Molekülen Formaldehyd und 1 Molekül Erythrit) oder Triformalmannit⁵. Steigende Wertigkeit des Alkohols fördert die Acetalbildung⁶.

¹ C. r. 118, 1277—1280; 120, 107—110.

² Ann. 120, 328; Bull. 1899, 275.

³ C. 1902, II. 928; Chem. Soc. 101, 1803.

⁴ M. f. Ch. 18, 598.

⁵ Ann. 289, 20—51.

⁶ C. r. 137, 745—747.

Bei den Aldehyden scheint die Acetalisierbarkeit vom Formaldehyd angefangen bis zu den Aldehyden mit längerer Kette zu steigen. Experimentell wurde das durch die steigende Bildungswärme von höheren Acetalen gegenüber den Formaldehydacetalen wahrscheinlich gemacht¹. Was die Alkohole anlangt, so verdrängen die mehrwertigen Alkohole einwertige zum größten Teil aus ihren Acetalen².

Das alles ist für die aliphatischen Aldehyde geltend. Zu ganz ähnlichen Resultaten, die nur in mancher Hinsicht etwas abwichen, gelangte Emil Fischer in seinen Untersuchungen über die Benzaldehydacetale (Benzale) ein- und mehrwertiger Alkohole³.

Das Benzaldehydacetal (den Benzaldehyddimethyl- und Diäthyläther) gewann er durch Kochen von Benzaldehyd mit der fünffachen Menge 1%iger methyl- oder äthylalkoholischer Salzsäure in 50%iger Ausbeute⁴. Trotzdem der Benzaldehyd nicht so leicht und glatt reagierte wie die aliphatischen Aldehyde — es war mehrstündiges Erhitzen bis zur Beendigung der Reaktion nötig — so war die Methode wegen ihrer Einfachheit gut zu brauchen.

Die Benzale der zwei- und dreiwertigen Alkohole erhielt Emil Fischer durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf ein Gemenge von Alkohol und Benzaldehyd bei 0°. Bei den höherwertigen, besonders sechswertigen Alkoholen war in Übereinstimmung mit den aliphatischen Acetalen sechswertiger Alkohole die Benzalbildung bereits so leicht zu erzielen, daß bloßes Schütteln des Benzaldehyd-Hexitgemisches mit konzentrierter Salzsäure bei Zimmertemperatur zur Benzaldarstellung ausreichte⁵.

Emil Fischers Untersuchungen zeigten, daß der Benzaldehyd im allgemeinen der Acetalbildung mit ein- und mehrwertigen Alkoholen fähig ist. Von besonderer Bedeutung für ihn war die große Leichtigkeit der Benzalbildung bei sechswertigen Alkoholen. Die Benzale dieser Alkoholgruppe sind sämtlich wohlkristallisierte, ziemlich hoch (um 200°) schmelzende Körper, die zur Charakterisierung und Identifizierung der einzelnen, isomeren Alkohole dienen können⁶.

Von den Benzalen der Glykole erwähnt Emil Fischer in seiner Arbeit nur das Benzaltrimethylenglykol, einen weißen, kristallisierten Körper vom F. P. 49—51°⁷. Das Benzal des Äthylen- und Propylenglykols konnte er nach seiner Methode

¹ A. ch. ph. (7) 23, 378, 482.

² C. 1901, I. 1146.

³ Ber. 27, 1524—1537.

⁴ Ber. 30, 3053.

⁵ Ber. 27, 1536.

⁶ Ber. 28, 1979.

⁷ Ber. 27, 1537.

nicht erhalten. Beide wurden später nach anderen Methoden dargestellt.

Hier möge auch auf die Bildung des Benzals des Propandiols-1, 3-Phenyl-1-Methyl-2, Äthyl-2 hingewiesen werden, welches auf ganz andere, bisher nicht völlig geklärte Art entsteht, worüber in der folgenden Abhandlung berichtet wird.

Die Eigenschaft des Benzaltrimethylenglykols, gut zu kristallisieren, ließ es als möglich erscheinen, daß auf diesem Wege vielleicht wohldefinierte und durch ihren Schmelzpunkt leicht unterscheidbare Glykolderivate gewinnbar wären, die zur Charakterisierung der äußerlich recht ähnlich aussehenden und oft nicht ganz konstant siedenden, dickflüssigen Glykole dienen könnten.

Gleichzeitig war es nicht ohne Interesse festzustellen, wie weit die Tendenz zur Bildung verschiedengliedriger heterocyclischer Ringe mit zwei Sauerstoffatomen im Heterocyclus unter gleichen Reaktionsbedingungen vorhanden ist¹⁾.

Wir unternahmen es daher, eine Reihe von Glykolen bezüglich ihres Verhaltens beim Behandeln mit Benzaldehyd zu untersuchen.

Die Behandlung war in allen Fällen die gleiche: Es wurde in Anlehnung an das Verfahren Emil Fischers unter Eiskühlung wasserfreies Salzsäuregas, das zwei Schwefelsäurewaschflaschen passiert hatte, in das Gemisch molekularer Mengen von Benzaldehyd und Glykol (mit geringem Überschuß des ersteren) eingeleitet, das von der Außenluft durch ein Trockenrohr abgeschlossen war. Dann wurde unter Kohlensäuredurchleiten (um Benzoessäurebildung zu verhindern) die übrige Salzsäure im Vakuum abgeraucht, mit Äther und Eisstücken im Scheidetrichter aufgenommen und mehrmals mit kaltem Wasser nachgewaschen. Hierauf wurde die ätherische Lösung mit möglichst wenig ausgeglühtem Kaliumkarbonat und unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes im Vakuum destilliert.

Nach diesem Verfahren läßt sich die Salzsäure vollständig entfernen, so daß bei der nachfolgenden Vakuumdestillation alle hydratisierenden Einflüsse vollkommen ausgeschlossen sind, die bei dem unvollkommenen Abrauchen der Salzsäure im Exsikkator nach Emil Fischer, das außerdem durch Verspritzen noch zu Verlusten führt, zum großen Teile bestehen.

Mit dieser dergestalt modifizierten Methode wurden, um die Bildung heterocyclischer Ringe mit verschiedener Gliederanzahl zu erreichen, Glykole, deren Hydroxylgruppen in verschiedener Stellung zueinander standen, benzalisiert.

Von den 1, 2-Diolen (α -Glykolen) hatte schon Emil Fischer das Äthylen- und Propylenglykol auf Benzalbildung untersucht und gefunden, daß die Reaktion so wenig glatt verläuft, daß die Isolierung eines reinen Produktes nicht gelang, eine Beobachtung, die wir beim Propylenglykol bestätigen konnten. Die

¹ Hibbert J., Am. Chem. Soc. 46, 1283.

Tendenz zur Bildung eines heterocyclischen Fünfringes ist daher unter den genannten Reaktionsbedingungen kaum vorhanden.

Wohl aber kann man die Benzale der α -Glykole nach der Methode von Hibbert¹ (langes Erhitzen molarer Mengen Glykol mit Benzaldehyd und wenig 40%iger Schwefelsäure) in guter Ausbeute erhalten. Aber auch aus den Untersuchungen Hibberts geht hervor, daß sechsgliedrige Benzalringe (aus β -Glykolen) sich leichter bilden, als fünfgliedrige (aus α -Glykolen).

In der vorliegenden Arbeit wurden noch mehrere 1, 3-Diole auf ihre Fähigkeit zur Benzalbildung geprüft. Es waren dies:

$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ Propandiol-1, 3-Dimethyl-2, 2 ein diprimäres β -Glykol,

$\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ Butandiol-1, 3 ein primär-sekundäres β -Glykol,

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ Propandiol-1, 3-Phenyl-1-Dimethyl-2, 2 ebenfalls ein primär-sekundäres β -Glykol.

$(\text{CH}_3)_2 : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ Pentandiol-2, 4-Methyl-2 ein sekundär-tertiäres β -Glykol und

$(\text{CH}_3)_2 : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) : (\text{CH}_3)_2$ Pentandiol-2, 4-Dimethyl-2, 4 ein ditertiäres β -Glykol.

Alle diese Glykole geben Benzale, wobei wie beim Benzaltrimethylenglykol sechsgliedrige Ringe mit zwei Sauerstoffatomen im Heterocyclus entstehen. Allerdings sind die einzelnen 1, 3-Diole nicht mit gleicher Leichtigkeit der Benzalbildung zugänglich. Während das diprimäre Glykol gegen 70% Ausbeute gibt, sinkt bei den primär-sekundären Glykolen die Ausbeute auf 50–60%, bei den sekundär-tertiären gegen 40% und das ditertiäre Glykol gibt kaum 20% Ausbeute.

Diese Beobachtungen stehen durchaus im Einklang mit den Untersuchungen von Delépine², der die Acetalbildung als einen der Veresterung ähnlichen Vorgang erklärt. Bei den Estern ist ja die verschieden leichte Reaktionsfähigkeit primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole von Menschutkin festgestellt worden³.

Dabei haben sich die Hoffnungen, die Benzale der oben erwähnten Glykole als kristallisierte Körper zu erhalten, nur zum Teil erfüllt. Kristallisiert war das Benzal des Propandiol-1, 3-Dimethyl-2, 2 (F. P. 35°), des Propandiol-1, 3-Phenyl-1-Dimethyl-2, 2 (F. P. 98°) und das Benzal des Pentandiol-2, 4-Dimethyl-2, 4 (Tetramethyltrimethylenglykol) F. P. 42°. Die Ben-

¹ Hibbert J., Am. Chem. Soc. 16, 1283.

² C. r. 132, 331–334; 132, 908–971.

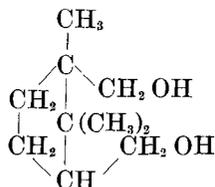
³ Ann. 195, 334; 197, 193; Ber. 15, 1445, 1572; 21, Ref. 41.

zale des Butandiols-1, 3 und des Pentandiols-2, 4-Methyl-2 waren Öle von recht scharfem Siedepunkt, der um ungefähr 20° höher liegt als der Siedepunkt des entsprechenden Glykols.

Wesentlich verschieden von den 1, 3-Glykolen reagieren die 1, 4-Glykole. Als Vertreter dieser Körperklasse wurde das Pentandiol-1, 4 gewählt, dargestellt durch Reduktion des Acetopropylalkohols.

Dieses Glykol reagierte unter dem Einfluß der gasförmigen Salzsäure nicht, wie man hätte erwarten können und wie es in der Hitze jedenfalls eintritt, unter Oxydbildung, sondern es entstehen harzige Kondensationsprodukte mit dem Benzaldehyd, aus denen ein einheitliches Produkt weder durch Destillation noch durch Kristallisation isoliert werden konnte. Es scheint also auch die Tendenz zur Bildung eines 7-Ringes mit 2 Sauerstoffatomen unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine geringe zu sein. Möglicherweise ist die Reaktion so eingetreten, daß zwei Wasserstoffatome aus den Hydroxylgruppen von je zwei Molekülen Glykol mit einem Molekül Benzaldehyd reagierten. Da jedenfalls die dabei entstehenden hochmolekularen Gebilde auf keine Art rein zu erhalten waren, lag der Gedanke nahe, kristallisierte, höhere Glykole in analoger Weise mit dem Benzaldehyd in Reaktion zu bringen, um vielleicht zu leichter kristallisierbaren Benzalen zu gelangen.

Als ein kristallisiertes Glykol mit den Hydroxylgruppen in 1, 5-Stellung wurde das Kampferglykol



(F. P. 137°), gewinnbar aus Kampfersäuredimethylester durch Reduktion mit Natrium und absolutem Amylalkohol nach Bouveault und Blanc, untersucht.

Dieses Glykol reagierte mit dem Benzaldehyd überhaupt nicht; nach dem Abdestillieren des Benzaldehyds im Vakuum hinterblieb eine gelbe, harzige Masse, aus der nach dem Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Petroläther unverändertes Glykol auskristallisierte.

Es wurde auch noch ein Versuch mit einem 1, 10-Diol gemacht, das durch Reduktion von Sebacinsäurediäthylester nach Bouveault-Blanc gewonnen werden kann. Dieses Glycol ließ sich ebenfalls nicht benzalisieren und wurde aus dem Reaktionsgemisch, teils in festem Zustand, teils — soweit es sich gelöst hatte — durch Destillation unverändert zurückgewonnen.

Schließlich wurde untersucht, ob analog den 1, 2-Diolen auch die 1, 3- und höheren Diole durch einstündiges Kochen mit 1%iger, absolut alkoholischer Salzsäure Benzale geben.

Von den β -Glykolen wurde das Propandiol-1, 3-Dimethyl-2, 2 auf diese Art benzalisiert. Es wurde gefunden, daß die Reaktion sehr glatt verläuft. Das Benzal ging bei einmaliger Vakuumdestillation nach ganz kleinem Vorlauf konstant über (K. P.₁₂ = 126°), erstarrte sehr rasch in der Vorlage und zeigte sofort den richtigen F. P. von 35°. — Die Ausbeute war 65%. — Damit war gezeigt, daß die Benzalierung der 1, 3-Diole auch in der Hitze vor sich gehen kann. Des weiteren war auch festgestellt, daß eine gefürchtete Verunreinigung durch das flüssige Benzaldehyddiäthylacetal, das im Vakuum ungefähr den gleichen Siedepunkt hat wie das Benzal des Glykols (K. P. 220° unter normalem Druck), nicht eingetreten war, denn selbst geringe Beimengungen würden den Schmelzpunkt des Benzals, der ohnehin sehr niedrig liegt, noch bedeutend herabdrücken und die Kristallisation erschweren.

Endlich wurde das 1, 10-Diol auch nach dieser Methode auf Benzalbildung untersucht, da bei ihm die Oxydbildung, die bei den 1, 4- und 1, 5-Diolen unter dem Einfluß der Salzsäure in der Hitze sehr rasch vor sich geht, nicht so leicht stattfindet.

Nach einstündigem Kochen mit der alkoholischen Salzsäure und Abdestillieren des Alkohols im Vakuum hatte das Glykol zum größten Teil sich unverändert ausgeschieden, wurde abfiltriert und gewaschen und zeigte nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd den richtigen F. P. 71.5°. Der Rest wurde durch Destillation im Vakuum, wobei zuerst bei 11 mm Druck Benzaldehyd (K. P. 60—70°), dann vermutlich etwas Benzaldehyddiäthylacetal (K. P. 115—120°) übergang, bei einem K. P. von 172° (Glykol) zurückgewonnen. — Das 1, 10-Diol ist also auch in der Hitze der Benzalbildung nicht zugänglich.

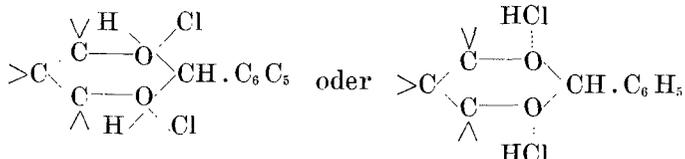
Zusammenfassend ergibt sich, daß bei der Benzalierung in der Hitze die 1, 2- und die 1, 3-Diole Benzale bilden. Bei der Behandlung in der Kälte dagegen geben von den vinalen und disjunktiven Glykolen nur die 1, 3-Diole Benzale. Daher scheint die Benzalbildung unter diesen Reaktionsbedingungen eine allgemeine und charakteristische Reaktion auf β -Glykole zu sein.

Hinsichtlich der Benzalbildung in der Kälte sind bei den 1, 3-Diolen nicht uninteressante Einzelheiten zu bemerken. Rein äußerlich waren Farbunterschiede der frisch behandelten, noch stark salzsäurehaltigen, eisgekühlten Produkte zu bemerken. Die Intensität der Färbung wuchs von den diprimären bis zu den ditertiären Glykolen.

Das Reaktionsprodukt des Propandiol-1, 3-Dimethyl-2, 2, also eines diprimären Glykols, war schön orangerot gefärbt mit einem Stich ins Braune, beim Butandiol-1, 3, einem primärsekundären Glykol, war die Färbung ein klar durchsichtiges Rot von ziemlich tiefem Ton, beim Pentandiol-2, 4-Methyl-2, einem sekundär-tertiären und beim Pentandiol-2, 4-Dimethyl-2, 4, einem ditertiären Glykol, war die Färbung ein so tiefes und

sattes Rot, daß sie in etwas dickerer Schichte undurchsichtig wurde und nur beim Schütteln des Kölbchens an der herabfließenden Flüssigkeit erkannt werden konnte.

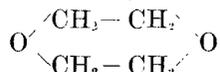
Es scheint sich hier um Anlagerungsprodukte von Salzsäure teils an Benzaldehyd, teils an die bereits gebildeten Benzale zu handeln, etwa vom Typus der Oxoniumderivate von der Struktur:



Beim Zusammenbringen mit Wasser verschwindet die Färbung selbst in der Kälte rasch, ja manchmal ist der Farbumschlag von Tiefrot in Gelblichorange momentan, besonders gut beobachtbar ist die Erscheinung bei den tertiären Glykolen.

Um zu untersuchen, ob diese Färbung nur auf Anlagerung von Salzsäure an den Benzaldehyd beruht oder das Benzal mit Salzsäure ebenfalls gefärbte Additionsverbindungen liefert, wurde das reine, fertige Benzal des Pentandiol-2, 4-Methyl-2 unter Feuchtigkeitsabschluß und Abkühlung auf 0° mit gasförmiger, wasserfreier Salzsäure behandelt. — Nach einstündiger Behandlung war die Färbung des Reaktionsproduktes über Gelb in Rot übergegangen. Das Rot war nicht so intensiv wie bei der Darstellung des Benzals, aber dafür trat eine auch dort vorhandene braunrote Fluoreszenz (braun im auffallenden, rot im durchfallenden Licht) hier um so schöner hervor.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß auch ein anderer cyclischer Äther des Glykols, das Diäthylenoxyd:

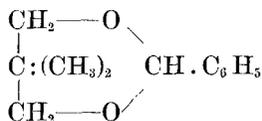


mit Schwefelsäure ebenfalls Anlagerungsprodukte zu geben vermag¹.

So sind zum mindesten Anhaltspunkte vorhanden, um die Vermutung, es handle sich hier um Oxoniumsalze, nicht unbegründet erscheinen zu lassen.

Experimenteller Teil.

Benzal des Propandiol-1, 3-Dimethyl-2, 2.



Darstellung: 1 Mol Glykol² und etwas mehr als 1 Mol

¹ C. 1907, I. 1103.

² Monatshefte 26, 43.

Benzaldehyd (5 g Glykol und 7 g Benzaldehyd) wurden vermengt. In das Gemisch wurde unter Eiskühlung gut getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet, bis sich nach ungefähr einer Stunde ein klares, orangerot gefärbtes Reaktionsprodukt gebildet hatte. Dann wurde 3—4 Stunden unter Eiskühlung stehengelassen und schließlich unter fortwährender Kühlung und Durchsaugen eines Kohlensäurestromes die überschüssige Salzsäure im Vakuum abgeraucht. Es bildeten sich zwei Schichten, von denen die obere, größere das Reaktionsprodukt enthielt. Beide Schichten wurden im eisgekühlten Scheidetrichter getrennt. Dann wurde die obere Schicht mit Äther aufgenommen, mit Wasser und kleinen Eisstücken gewaschen und nach mehrmaligem Waschen die Ätherschicht vom Wasser getrennt; nach dem Trocknen mit geglühtem Kaliumkarbonat und dem Abdunsten des Äthers im Vakuum wurde das Produkt der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 10 mm Druck ging bis 105° Benzaldehyd und unverändertes Glykol über; dann bis 130° (Hauptmenge 121—130°) ein farbloses, leicht bewegliches Öl von schwach aromatischem Geruch, das bei völliger Reinheit unter 10 mm Druck einen K. P. von 123—124° zeigte und durch Abkühlen leicht zu weißen Kristallen erstarrte. Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol ergibt einen Körper vom F. P. 35°. Die Ausbeute betrug 68% der Theorie.

Analysen:

Molekulargewicht nach Beckmann

Benzol eingewogen: 17.688 g

Einwage an Substanz	Gefrierpunktserniedrigung	Gefunden M. G.
I. 0.1798 g	0.265°	195.6
II. 0.4558 g	0.630°	193.3
III. 0.7304 g	1.095°	192.3
Berechnet für C ₁₂ H ₁₆ O ₂		192.2

Verbrennung

0.2450 g Substanz gaben

H₂O = 0.1813 g

H = 8.28%

berechnet für C₁₂H₁₆O₂

H = 8.39%

CO₂ = 0.6743 g, d.

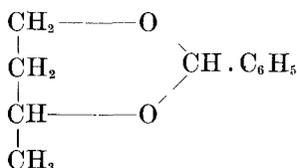
C = 75.08%

C = 74.96%

Benzalisierung des Propandiol-1, 3-Dimethyl-2,2 in der Hitze.

4.8 g über Phosphorpentoxyd getrocknetes Diol wurden mit 4.6 g Benzaldehyd (etwas weniger als 1 Mol) gemischt und mit der fünffachen Menge 1%iger, absolut alkoholischer Salzsäure gekocht (ca. 1 Stunde). Dann wurde der Alkohol im Vakuum bei 30° abdestilliert und der Rückstand mit Sodalösung gewaschen. Hierauf wurde mit Äther aufgenommen, vom Wasser getrennt und nach dem Trocknen mit Pottasche im Vakuum destilliert. Nach kleinem Vorlauf ging beim K. P.₁₂ 126° das Benzal konstant über, das in der Vorlage sofort erstarrte und den richtigen F. P. 35° zeigte. Ausbeute 65% der Theorie.

Benzal des Butandiol-1, 3.



5 g Butandiol-1, 3 wurden mit 7 g Benzaldehyd gemengt und darauf, wie oben erwähnt, Salzsäuregas bei 0° in das Gemisch eingeleitet. Nach einstündigem Durchleiten war das Reaktionsprodukt schön klar rot gefärbt und vermochte kein Salzsäuregas mehr aufzunehmen. Es wurde fünf Stunden in der Kälte stehen gelassen, darauf die Salzsäure im Kohlensäurestrom abgesaugt. Dann wurde mit Äther, dem Eisstücke beigemischt waren, aufgenommen, mehrmals gewaschen, bis das Wasser nicht mehr sauer reagierte, und die Ätherschicht mit frisch ausgeglühter Pottasche getrocknet. Bei der Destillation im Vakuum (9 mm) ging bei 55—60° unveränderter Benzaldehyd, bis 100° unverändertes Glykol und bei 116—117° ein farbloses, leicht bewegliches Öl über, das bei nochmaliger Destillation im Vakuum einen K. P., 117·5° nach ganz kleinem Vorlauf zeigte. Trotz vieler Bemühungen war das Öl nicht zur Kristallisation zu bringen.

Ausbeute 55·5% der Theorie.

Molekulargewicht nach Beckmann.

Benzol eingewogen 22·173 g

Einwage an Substanz	Gefrierpunktserniedrigung	Gefunden M. G.
I. 0·3795 g	0·498°	175·3
II. 0·8727 g	1·125°	178·4
Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₂		178·2

Verbrennung

0·2276 g Substanz gaben

H₂O = 0·1616 g

H = 7·95%

CO₂ = 0·6147 g, d. i.

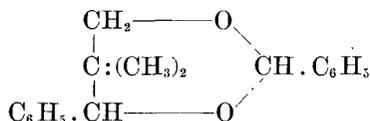
C = 73·68%

berechnet für C₁₁H₁₄O₂

H = 7·92%

C = 74·12%

Benzal des Propandiol-1, 3-Phenyl-1-Dimethyl-2, 2.



Darstellung: 5 g des reinen festen Glykols¹ (F. P. 81°) wurden mit dem doppelten Gewicht Benzaldehyd so lange geschüt-

¹ Des Reduktionsproduktes aus dem Aldol zwischen Isobutyraldehyd und Benzaldehyd. hergestellt nach Reik, Mon. 18, 599.

telt, bis der größte Teil des Diols sich in Benzaldehyd gelöst hatte. Nach Abkühlung des Gemisches auf 0° wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet und nach kurzer Zeit erstarrte das vorher flüssige Gemenge zu einem Kristallbrei. Nach einstündigem Durchleiten von Salzsäure wurde das Reaktionsprodukt noch 4 Stunden unter Eiskühlung stengelassen. Dann wurde im Kohlensäurestrom die Salzsäure abgeraucht und das kristallinische Produkt möglichst rasch an einem kühlen Ort abgesaugt, dann mit kaltem Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit verdünnter kalter Sodalösung gewaschen und schließlich mit Wasser nachgewaschen. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen mit geglühter Pottasche vom Äther befreit. Der im Kölbchen verbleibende Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert und lieferte gleich das reine Benzal vom F. P. 98°. Ausbeute 50% der Theorie.

Molekulargewicht nach Beckmann

Benzol eingewogen 22.134 g

Einwage an Substanz	Gefrierpunkts- erniedrigung	Gefundenes M. G.
0.1306 g	0.116°	259.4
	Berechnet für C ₁₈ H ₂₀ O ₂	268.3

Verbrennung.

0.2010 g Substanz

H₂O = 0.1394 g

H = 7.76%

berechnet für C₁₈H₂₀O₂

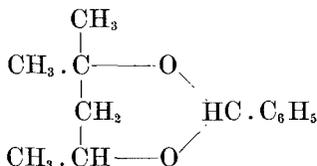
H = 7.52

CO₂ = 0.5931 g, d. i.

C = 80.50%

C = 80.55

Benzal des Pentandiol-2, 4-Methyl-2.



7 g des Glykols¹ wurden mit einem Überschuß (8 g) Benzaldehyd gemischt und durch Einleiten von Salzsäuregas benzalysiert. Schon nach kurzem Einleiten von Salzsäure färbte sich das Reaktionsprodukt intensiv dunkelrot. Es wurde 1 $\frac{1}{4}$ Stunden Salzsäure durchgeleitet und darauf 5 Stunden bei 0° stengelassen. Nach dem Abrauchen der Salzsäure wurde das Gemisch mit Äther und Eiswasser geschüttelt. Dabei schlug die rote Farbe in Gelblich-orange um. Die abgetrennte und getrocknete ätherische Schicht wurde im Vakuum destilliert. Bei 9 mm Druck ging zuerst Benzaldehyd (55–60°) über, dann unverändertes Glykol bis 80°. Hierauf stieg die Temperatur rasch auf 120°. Bei 122–124° ging als Hauptanteil eine leichtbewegliche,

¹ Ber. 34, 2858. Monatshefte 22, 1070. Dargestellt durch Reduktion aus Diacetonalkohol.

wasserhelle, ölige Flüssigkeit über, die bei nochmaliger Destillation nach geringem Vorlauf einen K. P. 124° zeigte (bei 9 mm Druck). Auch dieses Benzal ließ sich trotz vieler Bemühungen nicht zur Kristallisation bringen.

Molekulargewicht nach Beckmann

Benzol 22·182 g

Einwage an Substanz	Gefrierpunkts- erniedrigung	Gefundenes M. G.
0·4167 g	0·475°	201·7
	Berechnet für C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206·2

Verbrennung

0·2464 g Substanz

H₂O = 0·1912 g

H = 8·68%

CO₂ = 0·6811 g. d. i.

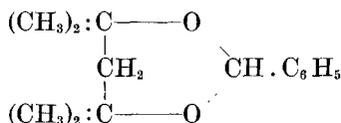
C = 75·41%

berechnet für C₁₃H₁₈O₂:

H = 8·80%

C = 75·68%

Benzal des Pentandiol-2, 4-Dimethyl-2, 4.



4 g reines, frisch destilliertes, symmetrisches Tetramethyltrimethylenglykol¹ (aus Diacetonalkohol und CH₃MgJ) vom K. P.₁₀ = 90° wurden mit 4 g Benzaldehyd durch gasförmige Salzsäure bei 0° benzalisiert. Nach sehr kurzer Zeit färbte sich die Flüssigkeit tiefrot und wurde dickflüssig. Nach einstündigem Durchleiten wurde das Reaktionsprodukt noch 5 Stunden bei 0° zur Beendigung der Reaktion stehengelassen. Dann wurde, wie öfter beschrieben, die Salzsäure im Vakuum abgeraucht und nachher mit Äther und Eisstückchen im Scheidetrichter durchgeschüttelt, wobei momentaner Farbumschlag von Tiefrot in Gelblich-orange eintrat. Nach öfterem Durchwaschen mit kaltem Wasser und Abtrennung der Ätherschicht wurde diese über Pottasche getrocknet und im Vakuum destilliert. Bei 10 mm Druck ging bis 70° unveränderter Benzaldehyd und Glykol über, dann stieg die Temperatur rasch über 120°. Von 126—129° ging eine wasserhelle Flüssigkeit über, die sich in der Vorlage schwach gelblich färbte. Bei der abermaligen Destillation ergab sie ein bei 127—128° (10 mm) übergehendes, nicht gerade leicht bewegliches Öl von unbestimmtem, fichtennadel- und gleichzeitig bittermandelartigem Geruch. Nach starkem Abkühlen im Eis-Kochsalzgemisch und längerem Reiben mit einem Glasstab erstarrte das Benzal zu einem Kristallbrei. Die weißen Kristalle wurden auf einem kleinen Trichter von der geringen Menge des flüssigen Begleitstoffes durch Absaugen getrennt und sorgfältig mit verdünntem Alkohol gewaschen. Nach dreitägigem Trocknen im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz wurde der

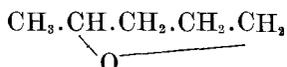
¹ Monatshefte 28, 1001.

Körper analysenrein erhalten. Weiße Kristalle vom F. P. 42°
Ausbeute 20% der Theorie.

Molekulargewicht nach Beckmann		
Benzol 22·112 g		
Einwage an Substanz	Gefrierpunkts- erniedrigung	Gefundenes M. G.
0·2356 g	0·245°	221·8
	Berechnet für C ₁₄ H ₂₀ O ₂	220·2
Verbrennung		
0·1715 g Substanz gaben		
H ₂ O = 0·1414 g		CO ₂ = 0·4802 g, d. i.
H = 9·23%		C = 76·39%
berechnet für C ₁₄ H ₂₀ O ₂		
H = 9·15%		C = 76·32%

Verhalten des Pentandiols-1, 4 gegen Benzaldehyd.

7 g des Glykols¹ wurden mit der gleichen Menge Benzaldehyd im Kölbchen mit Salzsäuregas bei 0° behandelt. Dabei wurde das Reaktionsprodukt dunkel gefärbt und nahm halb sirupöse, halb harzige Konsistenz an. Nach dem Entfernen der Salzsäure in der früher beschriebenen Weise und Aufnehmen mit Äther wurde das Produkt der Vakuumdestillation unterworfen. Vorher aber wurde der Äther bis 60° abdestilliert und von 60—90° eine Fraktion aufgefangen, die das aus dem Glykol unter dem Einfluß der Salzsäure gebildete Oxyd, 1, 4-Oxidopentan (K. P. 79°)



enthalten sollte. In der betreffenden Fraktion war nur Äther enthalten, der aus der zähen Masse außerordentlich schwer sich entfernen ließ. Bei der anschließenden Vakuumdestillation ging bei 9 mm Druck von 60—90° der Benzaldehyd über und es hinterblieb ein verharztes, schwärzliches Produkt, aus dem sich weder Glykol zurückgewinnen ließ, noch durch Destillation oder Kristallisation ein einheitlicher Körper erhalten werden konnte. Auf eine weitere Verarbeitung des wenig einladenden Produktes wurde verzichtet.

Verhalten von Benzaldehyd gegen das Kampferglykol als Vertreter eines 1-5-Diols.

1·6 g Kampferglykol wurden mit 2 g Benzaldehyd zur Reaktion gebracht. Dabei trat trotz zwei Stunden hindurch andauernder Einwirkung der Salzsäure keine Dunkelfärbung des Gemisches ein. Nach mehrstündigem Stehen des Kölbchens im Eis wurde mit Äther aufgenommen, die Salzsäure abgeraucht, getrocknet und destilliert. Äther und Benzaldehyd gingen im

¹ Dargestellt nach Ehrental B. 22, 1196; M. 24, 351.

Vakuum über und es hinterblieb eine gelbliche, harzige Masse, aus der nach dem Auflösen in Alkohol und Fällen mit Petroläther unverändertes Glykol auskristallisierte.

Verhalten des Dekandiols-1, 10 gegen Benzaldehyd.

5 g Glykol¹ wurden in ebensoviel Benzaldehyd aufgeschwemmt, wobei nur ein Teil des Glykols in Lösung ging. Dann wurde mit Eis gekühlt, Salzsäure eingeleitet und nach mehrstündigem Stehen die Salzsäure wieder abgeraucht. Darauf wurde das dunkelgefärbte Gemisch, in dem auch fester Körper vorhanden war, scharf abgesaugt und der auf dem Trichter verbleibende feste Körper mit Wasser und Äther gewaschen. Der Körper erwies sich nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd als unverändertes Glykol vom F. P. 71·5°. Das Filtrat wurde im Vakuum destilliert. Nach dem Abdunsten des Äthers und dem Abdestillieren des Benzaldehyds ging bei höherem Erhitzen bei K. P.₁₁ = 172° ebenfalls unverändertes Glykol über, so daß auch dieses Glykol nicht mit dem Benzaldehyd in Reaktion getreten war. — Ebenso war auch ein Versuch, das Dekandiol-1, 10 mit 1%iger, alkoholischer Salzsäure in der Hitze zu benzalysieren, ohne Erfolg geblieben. Das gesamte verwendete Glykol wurde unverändert zurückgewonnen.

¹ Dargestellt nach Mon. 31, 181.