

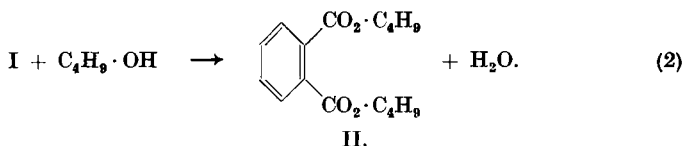
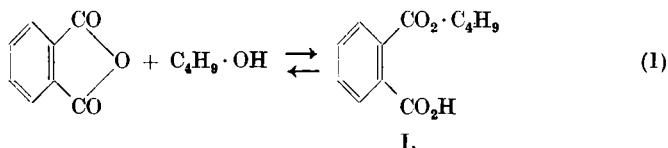
21. Hans Waldmann und Heinrich Schubert: Über die Dehydratisierung von Alkoholen mittels Phthalsäureanhydrids (II. Mitteil.*)

[Aus dem ehemaligen Institut für Organische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag]

(Eingegangen am 10. August 1950)

Die Dehydratisierung von Alkoholen mit Phthalsäureanhydrid verläuft über die Phthalsäuredialkylester. Bei Gegenwart von Benzolsulfonsäure handelt es sich um eine H^+ -Katalyse. Die Lage der Doppelbindung bei einigen durch Dehydratisierung von Alkoholen gebildeten Alkenen wird untersucht.

In einer vorangehenden Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß man Alkohole mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Benzolsulfonsäure bequem zu Alkenen dehydratisieren kann. Auch mit Phthalsäureanhydrid allein gelingt es bekanntlich aus bestimmten Alkoholen Wasser abzuspalten. Um einen näheren Einblick in den Reaktionsablauf zunächst bei Abwesenheit von Benzolsulfonsäure zu gewinnen, wurden äquimolare Mengen Phthalsäureanhydrid und Butanol-(1) verschieden lang auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Es zeigte sich, daß das Gleichgewicht (1) beim Erhitzen auf höhere Temperaturen nach links verschoben wird. Gleichzeitig tritt auch Veresterung zum Dibutylphthalat (II) ein:



Nach 8 stdg. Kochen enthielt z. B. das Reaktionsgemisch keinen Phthalsäuremonobutylester (I), hingegen etwa 53% Dibutylphthalat. Dabei entwickelten sich etwa 2% Buten. Ein gleiches Verhalten zeigte Phthalsäuremonobutylester beim Kochen unter Rückfluß (nach 8 Stdn. etwa 59% Dibutylphthalat und 2% Buten). Erhitzte man Phthalsäuredibutylester unter Rückfluß, so erhielt man nach 8 Stdn. 14% d. Th. an Buten²⁾ (Abbild. 1, Kurve a). Das Dibutylphthalat ist es, das beim thermischen Zerfall Buten liefert:



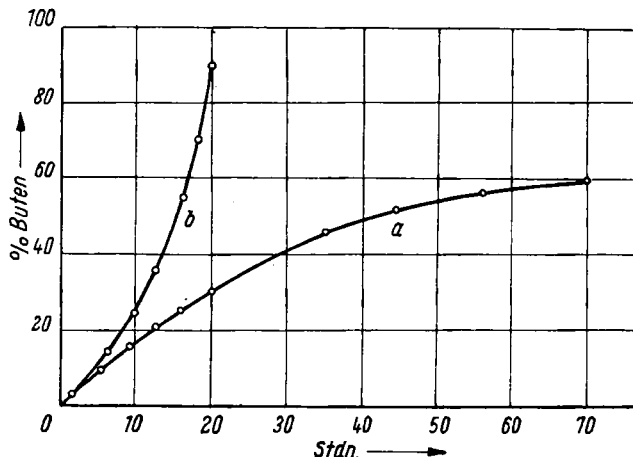
Der nach (3) gebildete Phthalsäuremonobutylester setzt sich wieder nach (1) und (2) um.

*) Die Arbeit mußte infolge äußerer Umstände bereits im Jahre 1945 abgebrochen werden. ¹⁾ I. Mitteil.: H. Waldmann u. F. Petru, B. 83, 287 [1950].

²⁾ Die Ausbeute an Buten hängt von der Art des Erhitzens ab.

Auf diese Zersetzung von Diestern der Phthalsäure beim Kochen haben W. Nagel und K. H. Abelsdorf³⁾ bei ihrer Suche nach einer wärmebeständigen Substanz hingewiesen.

Nach der I. Mitteilung¹⁾ läßt sich Cyclohexanol mit Phthalsäureanhydrid leicht zu Cyclohexen dehydratisieren. Auch hier tritt, wie gefunden wurde, der Phthalsäure-dicyclohexylester als Zwischenprodukt auf. Unter den Reaktionsbedingungen zerfällt dieser thermisch zu Cyclohexen (vergl. (3)).



Abbild. 1. Thermische Zersetzung von Dibutylphthalat ohne (a) und mit (b) Benzolsulfonsäure

Oft tritt bei der thermischen Zersetzung der Dialkylphthalate eine Verschiebung der Doppelbindung beim gebildeten Alken ein. So war bei der Dehydratisierung z. B. von Cyclohexylcarbinol mit Phthalsäureanhydrid von vornherein mit einer Wanderung der Doppelbindung zu rechnen. Tatsächlich wurde ein Isomerengemisch gewonnen, aus dem kein Methylcyclohexan isoliert werden konnte. Zum Vergleich wurde das schon öfters auf andere Weise gewonnene Methylcyclohexan durch thermische Spaltung⁴⁾ von Stearinsäure-hexahydrobenzylester hergestellt. Hingegen erhielt man bei der thermischen Zersetzung des Phthalsäure-dicetylestere und des Phthalsäure-methylester-cetylestere weitgehend endständig ungesättigtes Hexadecen. Die Konstitution des Cetens wurde schon wiederholt^{4,5)} bestätigt. Zur Identifizierung wurde das Ceten ozonisiert, das Ozonid nach F. Asinger⁶⁾ durch Silberoxyd in Pentadecylsäure übergeführt und diese durch Kondensation mit *o*-Phenylendiamin als 2-Tetradecyl-benzimidazol⁷⁾ charakterisiert.

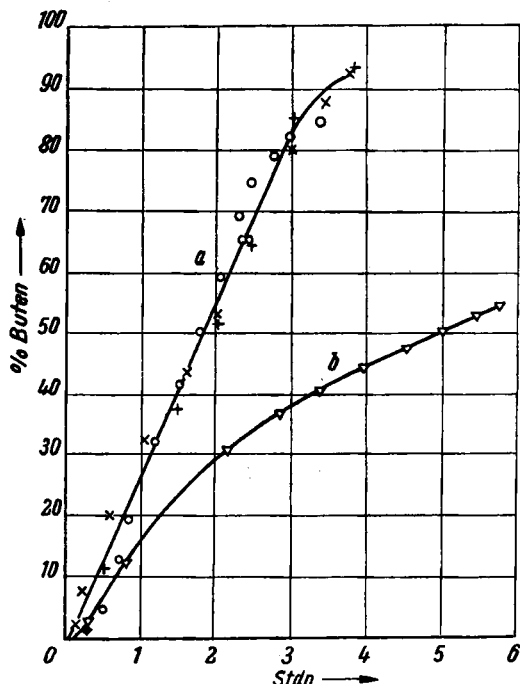
³⁾ Wissensch. Veröffentl. aus dem Siemenskonzern 5, 193 [1926] (C. 1927 I, 78); P. Gucci, Gazz. chim. Ital. 28 II, 503 [1898] (C. 1899 I, 609).

⁴⁾ F. Kraft, B. 16, 3023 [1883].

⁵⁾ H. J. Waterman, P. van't Spijker u. H. A. van Westen, Rec. trav. chim. Pays-Bas 48, 1103 [1929]; S. L. Langedijk u. P. L. Stedehouder, Rec. trav. chim. Pays-Bas 56, 526 [1937]. ⁶⁾ B. 75, 656, 660, 664 [1942]; F. Asinger u. H. Eckoldt, B. 76, 585 [1943].

⁷⁾ R. Seka u. R. H. Müller, Monatsh. Chem. 57, 97 [1931]; W. O. Pool, H. J. Haarwood u. A. W. Ralston, Journ. Amer. chem. Soc. 59, 178 [1937].

Die Dehydratisierung der Alkohole mit Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Benzolsulfonsäure (2–5%) verläuft meist viel rascher als ohne Zusatz von Benzolsulfonsäure. Der Reaktionsverlauf ist hier ein anderer. Erhitzt man z. B. Butanol-(1) (0.5 Mol) und Phthalsäureanhydrid (0.67 Mol) bei Gegenwart von Benzolsulfonsäure derart, daß man Butanol langsam zutropft, so wird sehr lebhaft Buten entwickelt (Abbild. 2, Kurve a) und im Reaktionsgemisch ist



Abbild. 2. Butenentwicklung bei Gegenwart von Benzolsulfonsäure und gleicher Zutropfgeschwindigkeit aus:

- × 1.35 Mol Phthalsäureanhydrid + 1 Mol Butanol (a)
- + 0.54 Mol Phthalsäureanhydrid + 1 Mol Butanol (a)
- o 1 Mol Dibutylphthalat + 1.7 Mol Phthalsäureanhydrid; dazu ist noch ein aus dem Ester entstehendes Mol Phthalsäureanhydrid zu berücksichtigen (a)
- Δ 0.4 Mol Phthalsäureanhydrid + 1 Mol Butanol (b).

kein Dibutylphthalat nachzuweisen. Setzt man jedoch die Menge des Phthalsäureanhydrids herab (0.4 Mol) (Abbild. 2, Kurve b), oder tropft man den Alkohol rascher zu, so wird die Geschwindigkeit der Butenentwicklung kleiner und ein Teil des Alkohols verestert sich zu Dibutylphthalat. Offenbar handelt es sich hier nicht um eine thermische Zersetzung des Dibutylphthalats. Denn beim Erhitzen von Dibutylphthalat unter Rückfluß mit Benzolsulfonsäure entwickelt sich Buten zunächst mit der gleichen geringen Geschwindigkeit wie ohne Benzolsulfonsäure. Erst in dem Maße als sich nach Gleichung (3) und (1) Phthalsäureanhydrid bildet, nimmt die Geschwindigkeit der Butenentwicklung

zu und erreicht gegen Ende die des erwähnten Zutropf-Versuches (Abbild. 1, Kurve b). Nach Beendigung des Versuches blieb die aus dem Dibutylphthalat errechnete Menge Phthalsäureanhydrid zurück. Mit annähernd dieser gleichen Geschwindigkeit bildet sich aber auch Buten beim Zutropfen von Dibutylphthalat zu siedendem Phthalsäureanhydrid + Benzolsulfonsäure (Abbild. 2, Kurve a).

Die Einwirkung der Benzolsulfonsäure auf den Alkohol bzw. seinen Phthalsäurediester im Phthalsäureanhydrid, als dissoziierendem Medium, ist offenbar eine H^+ -Katalyse. Die gebildeten Alkyl-Kationen zersetzen sich thermisch zum Alken. Ebenso könnte man auch den Benzolsulfonsäurealkylester als Zwischenprodukt ansehen. Daß ein gemischtes Anhydrid der Phthalsäure und Benzolsulfonsäure bei der Dehydratisierung im Spiele ist, erscheint durch das Verhalten des Benzoessäure-*o*-sulfonsäure-endoanhydrids⁸⁾ wenig wahrscheinlich, das mit Alkohol *o*-Sulfo-benzoessäure-alkylester gibt.

Den Herren Karl Burghardt und Franz Zeller danken wir für ihre geschickte Mitarbeit.

Beschreibung der Versuche

Tafel 1. Erhitzen von Phthalsäureanhydrid · Butanol-(1)

Reaktionsbedingungen	Reaktionsergebnisse
1 Stde. bei 140°	48.8% Phthalsäure-monobutylester
1 Stde. bei 170°	43.6% Phthalsäure-monobutylester
1 Stde. bei 210°	7.3% Phthalsäure-monobutylester
8stdg. Kochen	Kein Phthalsäure-monobutylester.
	52.7% Dibutylphthalat.
	2.3% Buten ²⁾

Tafel 2. Erhitzen von Phthalsäure-monobutylester unter Rückfluß

Reaktionsbedingungen	Reaktionsergebnisse
8stdg. Kochen	Kein Phthalsäure-monobutylester.
	58.6% Dibutylphthalat.
	2.2% Buten ²⁾

Bei der Aufarbeitung der in der Tafel 1 und 2 wiedergegebenen Versuche wurde das Reaktionsgemisch heiß in eiskühlte *n* NaOH gegossen. Dadurch vermied man, daß sich beim langsamen Erkalten der Reaktionsmasse noch nachträglich Phthalsäure-monobutylester bildet. Die Lösung wurde ausgeäthert, mit 2*n* HCl versetzt, der getrocknete Niederschlag mit Chloroform digeriert und daraus der Monoester isoliert.

Phthalsäure-dicyclohexylester: Ein Gemisch von 50 g Cyclohexanol und 100 g Phthalsäureanhydrid wurde zu gelindem Sieden erhitzt. Nach 2 Stdn. wurde die Reaktion unterbrochen, die heiße Reaktionsmasse in 800 ccm eiskalte 2*n* Na₂CO₃ gegossen und bis zur Lösung gerührt. Aus dem Äther-Auszug dieser Lösung wurden 9.3 g Phthalsäure-dicyclohexylester vom Schmp. und Misch.-Schmp. 65° erhalten. Zur Bildung von Cyclohexen bei dieser Reaktion vergl. H. Waldmann und F. Petrů¹⁾.

Stearinsäure-hexahydrobenzylester: 150 g Stearinsäurechlorid wurden mit 60 g Cyclohexylcarbinol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde im Laufe von 3 Stdn. langsam auf 130° erhitzt und dann i. Vak. destilliert. Sdp.₁₅ 256°; Ausb. 177 g (94% d. Th.). Aus Äther farblose Kristalle vom Schmp. 23.5°.

C₂₅H₄₈O₂ (380.6) Ber. C 78.89 H 12.71 Gef. C 78.66 H 13.94.

⁸⁾ M. D. Sohon, Amer. chem. Journ. 20, 257 [1898].

Thermische Spaltung des Hexahydrobenzylstearats: 440 g Ester wurden in einem Claisen-Kolben 8 Stdn. auf 350° (Innentemp.) erhitzt; Ausb. 90 g Methylencyclohexan (81% d.Th.) vom Sdp. 102–103° und n_D^{20} 1.4488.

Ozonisation: 9.6 g Methylencyclohexan wurden in 100 g Pentan bei –20° ozonisiert. Nach 6½ Stdn. wurde das Pentan i. Vak. entfernt; Ozonid-Ausb. 13.9 g. Diese Menge wurde mit 200 ccm Wasser einige Stunden gekocht. Aus dem Äther-Auszug wurden 8.1 g Cyclohexanon (82.7% d.Th., bez. auf eingesetztes Methylencyclohexan) erhalten. Sdp. 155–156°; Schmp. und Misch.-Schmp. des Cyclohexanon-2.4-dinitro-phenylhydrazons 160° (Lit.: 160°).

Phthalsäure-monocetyler: Dieser Ester ist in der Literatur⁹⁾ bereits näher beschrieben. Zur Reinigung benutzten wir sein Calciumsalz. Die Leichtlöslichkeit des Kaliumsalzes in Wasser konnte nicht bestätigt werden; der Schmp. des Esters liegt nicht bei 63°, sondern bei 53°.

121.2 g Cetylalkohol und 148.1 g Phthalsäureanhydrid wurden in 400 g Benzol 6 Stdn. gekocht. Das Benzol wurde entfernt und der Rückstand mit etwa 900 ccm 2n NaOH neutralisiert. Dann wurde mit Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit 12 l Kalkwasser geschüttelt. Das Calciumsalz des Phthalsäure-monocetylers kristallisierte aus Butanol + Methanol (2 : 1) und schmolz bei 165°; Ausb. 103 g.

$C_{48}H_{74}O_8Ca$ (819.2) Ber. Ca 4.89 Gef. Ca 4.77.

Das Calciumsalz wurde in Äther mit 2n HCl (250 ccm) zersetzt. Aus der getrockneten äther. Lösung erhielt man 70 g Phthalsäure-monocetyler; aus Petroläther Schmp. 53°.

$C_{24}H_{38}O_4$ (390.5) Ber. SZ 143.7 Gef. SZ 144.3, 144.0.

Phthalsäure-dicetyler: In einem Kolben mit aufgesetztem Wasserfänger erhitze man 81.4 g Phthalsäureanhydrid, 242.4 g Cetylalkohol und 100 g Toluol unter Einleiten von Chlorwasserstoff 7½ Stdn. zum gelinden Sieden. Das Toluol wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Äther gelöst und diese Lösung mit 4.5 l Kalkwasser geschüttelt. Es schieden sich 24.5 g Calciumsalz des Phthalsäure-monocetylers ab (Schmp. 165°), aus denen 21 g freie Säure vom Schmp. 53° erhalten wurden. Aus der äther. Lösung gewann man 207.5 g Phthalsäure-dicetyler (67.5% d.Th.). Aus Butanol + Methanol (2 : 1) Kristalle vom Schmp. 41.5–42.5° 10).

Thermische Spaltung des Dicetylphthalats: 15.3 g Ester wurden aus einem Claisen-Kolben in einem schwachen Kohlendioxyd-Strom bei 600 Torr im Laufe von 1½ Stdn. destilliert; Ausb. 4.2 g Hexadecen-(1) vom Sdp.₁₂ 148–149° (n_D^{20} 1.4416).

Ozonisation: 4.7 g Ceten wurden in 100 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei –20° ozonisiert. Nach 2¼ Stdn. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. 5.6 g Ozonid wurden in eine auf 90° erhitzte Suspension von 23.2 g Silberoxyd in 40 ccm 10-proz. Natronlauge eingerührt. Sodann wurden 40 ccm 65-proz. Salpetersäure bei 60° langsam zutropft. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert. Der Äther-Rückstand wurde i. Vak. destilliert und 4.2 g Pentadecansäure vom Sdp.₁₅ 195–196° erhalten; Schmp. 60.5–61.5° (78.2% bez. auf eingesetztes Ceten). Zur weiteren Identifizierung wurde die Säure mit o-Phenylendiamin zum 2-Tetradecyl-benzimidazol¹¹⁾ umgesetzt; Schmp. und Misch.-Schmp. 98.5–99.5°.

Thermische Spaltung des Phthalsäure-methylester-cetylers: Der Ester wurde aus 83 g Phthalsäure-methylester-chlorid und 100 g Natriumcetylal gewonnen. Der durch Ausäthern der Reaktionsmasse erhaltene Phthalsäure-methylester-cetyler kristallisierte aus eiskaltem Aceton in Blättchen vom Schmp. 41°; Ausb. 119 g (78% d.Th.).

$C_{26}H_{40}O_4$ (404.6) Ber. OCH_3 7.67 Gef. OCH_3 7.33.

20.2 g Ester wurden in einem schwachen Kohlendioxyd-Strom bei 600 Torr 4 Stdn. auf 310–320° (Innentemp.) erhitzt. Nach der Rektifikation wurde das Hexadecen-(1) (4.4 g) vom Sdp.₁₂ 148–149° (n_D^{20} 1.4418), wie oben angegeben, ozonisiert und die Pentadecansäure in gleicher Weise charakterisiert.

⁹⁾ R. Willstätter, E. W. Mayer u. E. Hüni, A. 378, 90 [1911].

¹⁰⁾ R. Meyer u. A. Jugilewitsch, B. 30, 783 [1897].

Gewinnung von Buten aus Butanol-(1) mittels Phthalsäureanhydrids + Benzolsulfonsäure: Die Versuchsanordnung ist im wesentlichen die gleiche wie früher¹⁾ angegeben. Im Laufe von 2½ Stdn. werden 37 g (0.5 Mol) Butanol-(1) zu 100 g (0.67 Mol) siedendem Phthalsäureanhydrid und 2 g Benzolsulfonsäure in einem Kolben gleichmäßig zugetropft. Der Kolben trägt ein Steigrohr von 1.5 m Länge und aus dem anschließenden senkrecht absteigenden Kühler tropft das übergehende Wasser und Butanol in einen z. Tl. mit Quecksilber gefüllten Wasserfänger. Durch allmähliches Ablassen des Quecksilbers erreicht man, daß durch einen Überlauf, der gasdicht in den Tropftrichter zurückmündet, nur Butanol wieder dorthin zurückfließen kann. Während des Versuches wird ein Stickstoff-Strom durch die Apparatur geleitet. Das abgespaltene Buten wurde mit 2*n* NaOH gewaschen und dann in eine gekühlte *m*-Brom-Lösung in Tetrachlorkohlentstoff geleitet. Nach 3¾ Stdn. war die Buten-Entwicklung beendet. Es wurden 452 cc *m*-Brom-Lösung entfärbt. Im Wasserfänger befanden sich noch etwa 0.8 g Butanol. Unter Berücksichtigung dieser Menge betrug die Ausb. an Buten 92.5% d. Theorie. Nach Beendigung des Versuches konnte in der Reaktionsmasse kein Dibutylphthalat nachgewiesen werden. Etwa 5% der Benzolsulfonsäure waren bei einem Versuche zersetzt worden (nachgewiesen und bestimmt als Schwefeldioxyd; Schwefelsäure wurde nicht gefunden). Das Dibrombutan-Gemisch zeigte zu 96% den Sdp.₇₆₀ 157.4–160.4° (korr.). Die Isomerbestimmung¹¹⁾ aus der Dichte (d_4^{25} 1.7769 i. Vak.) und der Geschwindigkeitskonstanten (k_2 0.0462) der Reaktion der Dibromide mit Kaliumjodid in Methanol bei 75° ergab 73.9% *meso*-2.3-Dibrom-butan entsprechend *trans*-Buten-(2) und 29.8% *racem.*-2.3-Dibrom-butan entsprechend *cis*-Buten-(2).

Ohne die Geschwindigkeit der Buten-Entwicklung zu beeinträchtigen, ließ sich die Phthalsäureanhydrid-Menge um 60% auf 0.54 Mol. je Mol. Butanol herabsetzen. Bei 0.4 Mol. Phthalsäureanhydrid und gleicher Zutropfgeschwindigkeit verlangsamte sich die Buten-Entwicklung (Abbild. 2, Kurve b). Im Reaktionsgemisch konnten nach 5¾ Stdn. 14.2% Dibutylphthalat nachgewiesen werden.

22. Karl Freudenberg, Hermann Knauber und Friedrich Cramer: Die Übereinstimmung der Sophorose mit 2-[β-Glucosido]-glucose

[Aus dem Chemischen Institut und dem Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide Heidelberg]

(Eingegangen am 12. August 1950)

Die von K. Freudenberg und C. C. Andersen sowie K. Soff synthetisierte 2-[β-Glucosido]-glucose wurde mit dem von J. Rabaté aufgefundenen Disaccharid Sophorose identifiziert.

1928 haben K. Freudenberg und C. C. Andersen¹⁾ das 4.6-Benzal-α-methyl-glucosid mit Acetobromglucose umgesetzt. Von den beiden freien Oxygruppen 2 und 3 reagiert die erstere. Aus dem entstandenen Disaccharid-derivat wurde die Benzal-Gruppe durch Hydrierung entfernt und durch Acetylierung das Heptaacetyl-α-methyl-biosid gewonnen. Dieses haben später K. Freudenberg und K. Soff²⁾ der Acetolyse mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure unterworfen. Hierbei wird die Methyl-Gruppe leicht abgespalten, während die Disaccharid-Bindung unter geeigneten Bedingungen erhalten

¹¹⁾ R. T. Dillon, W. G. Young u. H. J. Lucas, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1935, 1964 [1930].

¹⁾ B. 61, 1760 [1928]. ²⁾ B. 69, 1247 [1936].