

# Die Darstellung von $\beta$ -Glykolen aus Aldolen durch Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen

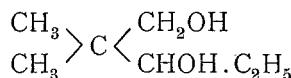
von

**Adolf Franke und Moritz Kohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der  
k. k. Wiener Universität.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1906.)

Vor ungefähr zwei Jahren haben wir über die Einwirkung des Magnesiumäthyljodides auf das Formisobutyraldol<sup>1</sup> berichtet und gezeigt, daß hiebei neben einem Produkt von dem wir vermuteten, daß es das Glykol

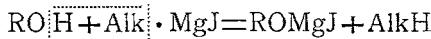


wenn auch in verunreinigter Form darstellt, der Oxypivalinsäureester des 2,2-Dimethyl-Propan-1,3-diols entsteht, indem zwei Moleküle Aldol die Esterkondensation erleiden. Unsere damaligen Versuche waren in der Absicht ausgeführt, von dem Formisobutyraldol ausgehend, durch Einwirkung der Organo-magnesiumverbindungen zu den Fossek'schen Glykolen zu gelangen und so einen Beitrag für die von Lieben<sup>2</sup> auf Grund der Arbeiten seiner Schüler gegebene Deutung der Struktur dieser Glykole zu liefern. Bei unseren ersten Versuchen hatten wir auf ein Molekül des Aldols ein Molekül Magnesiumäthyljodid verwendet; doch ist dies nur die Hälfte der erforderlichen

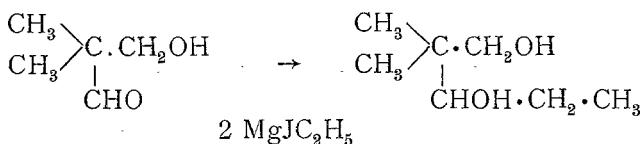
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1904; 865.

<sup>2</sup> Monatshefte 1896; 68.

Menge, da Hydroxylgruppen enthaltende Körper auf ein Hydroxyl ein Molekül Magnesiumalkyljodid unter Abspaltung des entsprechenden Kohlenwasserstoffes verbrauchen:

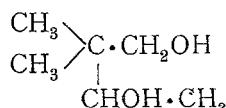


Es war daher notwendig, unsere früheren Versuche unter Anwendung von zwei Molekülen Magnesiumäthyljodid zu wiederholen. Wir hofften, daß es so gelingen werde, das 2, 2-Dimethyl-Pentan-1, 3-diol



in reiner Form zu erhalten. Doch hat die Untersuchung der Reaktionsprodukte gezeigt, daß wiederum Ester entsteht und daß das sorgfältig gereinigte bei mehreren derartigen Versuchen erhaltene Glykol bei der Analyse keine ganz scharf stimmenden Zahlen lieferte. Indes kann es, wie aus dem experimentellen Teile zu entnehmen ist und im Hinblicke auf die bei der Einwirkung anderer Magnesiumalkylhalogenide auf das Formisobutyraldol erhaltenen Resultate kaum zweifelhaft erscheinen, daß das genannte Glykol wirklich entstanden ist. Wir vermuten, daß die Verunreinigung das durch Reduktion des Formisobutyraldols entstehende Pentaglykol ist.

Bei der Einwirkung des Magnesiummethyljodides auf das Formisobutyraldol sollte das 2, 2-Dimethyl-Butan-1, 3-diol

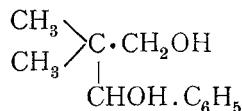


entstehen, das Fossek<sup>1</sup> durch Kondensation von Isobutyraldehyd und Acetaldehyd mittels alkoholischen Kalis erhalten hat. Der Versuch hat unsere Erwartung bestätigt. Hier resultierte ein reiner, mit Fossek's Beschreibung übereinstimmender

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1883, 663; 1890, 383 ff. Die Konstitution dieses Glykols wurde allerdings erst durch Lieben auf Grund der Arbeiten seiner Schüler richtig gedeutet. Monatshefte für Chemie, 1896.

Körper. Nennenswerte Mengen Ester hatten in diesem Falle sich nicht gebildet.

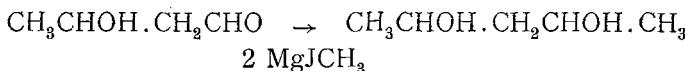
Bei der Einwirkung des Phenylmagnesiumbromides auf das Formisobutyraldol wurde das 2, 2- Dimethyl-1-Phenyl-Propan- 1, 3-diol



erhalten, das Fossek durch Kondensation des Isobutyraldehyds mit Benzaldehyd mittels alkoholischen Kalis dargestellt hat.

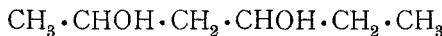
Unser Produkt stimmte im Schmelzpunkt, Siedepunkt und in allen anderen Eigenschaften mit Fossek's Angaben überein.

Herr Thiel hat ferner die Einwirkung der Organo-magnesiumverbindungen auf das Acetaldol untersucht. Aus Acetaldol und Magnesiummethyljodid wurde das Pentan 2, 4 diol

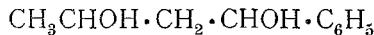


in glatter Reaktion erhalten, dessen Darstellung Poray-Koschitz<sup>1</sup> durch Reduktion von Claisens<sup>2</sup> Hydroacetylacetone, also auf einem sehr umständlichen Wege kurz vorher gelungen war. Die von Herrn Thiel beobachteten Eigenschaften seines Glykols stimmen mit der Beschreibung von Poray-Koschitz in allen Stücken überein.

Herr Thiel hat ferner durch Einwirkung von Magnesium-äthyljodid auf das Acetaldol das Hexan-2, 4-diol



sowie durch Einwirkung von Magnesiumphenyljodid das 1-Phenyl-Butan, 1, 3-diol

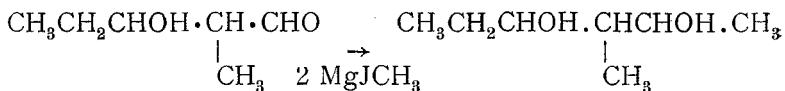


dargestellt.

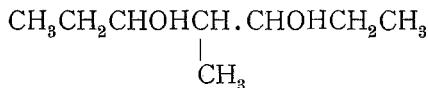
<sup>1</sup> Jahresberichte von Liebig und Kopp 1903, 760.

<sup>2</sup> Ann. d. Chem. 306, 324; Chem. Zentralblatt 1904, I, 1327.

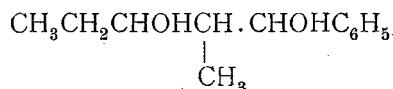
Herr Zwieauer hat auf das Propionaldol Magnesium-methyl-, -äthyl- sowie -phenyljodid einwirken lassen. Es wurde so erhalten, das 3-Methyl-Hexan 2, 4-diol



weiterhin das 4-Methyl-Heptan-3, 5-diol



Das 1, Phenyl-2, Methyl-Pentan-1, 3-diol



konnte Herr Zwieauer leider nicht in analysenreiner Form isolieren.

Überhaupt müssen wir betonen, daß die Reinigung der bei der Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf  $\beta$ -Oxyaldehyde entstehenden  $\beta$ -Glykole, wie im voranstehenden bereits erwähnt wurde, jedoch namentlich aus dem nun anschließenden experimentellen Teile ersichtlich ist, in manchen Fällen langwierig und mühevoll ist.

#### A. Versuche mit dem Formisobutyraldol von Adolf Franke und Moritz Kohn.

##### I. Formisobutyraldol und Magnesiummethyljodid.

In einem mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen zwei Liter fassenden Kolben wurde aus 15 g Mg, 88 g  $\text{CH}_3\text{J}$  und ungefähr 800  $\text{cm}^3$  Äther, welcher frisch über Natrium destilliert war, Magnesiummethyljodid bereitet (etwas mehr wie 2 Moleküle). Dann wurde eine ätherische Lösung von 25 g Formisobutyraldol, welches nach Wessely's Vorschrift bereitet und durch Destillation im Vakuum (Siedepunkt 77° bei 13 mm)

gereinigt<sup>1</sup> war, tropfenweise zugefügt. Jeder einfallende Tropfen bewirkte die Ausscheidung eines weißen, gallertigen Niederschlages, der sich alsbald unter Gasentwicklung (Methan) im Äther löste. Nach beendeter Reaktion hatte sich am Boden des Kolbens eine kleine Menge eines dicken, schwach gelb gefärbten Öles abgeschieden, der überstehende Äther war farblos.

Die gebildete Magnesiumdoppelverbindung wurde durch Eingießen in mit Eis gekühlte, verdünnte Schwefelsäure zerstetzt; dann wurde mit Pottasche abgesättigt und in Schacherl's Extraktionsapparate ausgeäthert. Das nach Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl ging bei der Destillation unter verminderter Druck (12 bis 13 mm) von 108° bis 111° über (18 g), im Kolben blieb sehr wenig zurück. Bei der darauf folgenden Destillation<sup>2</sup> unter gewöhnlichem Druck wurde eine kleine Menge Vorlauf abgetrennt und die Hauptmenge in zwei Fraktionen 207 bis 209, 209 bis 210 aufgefangen.

<sup>1</sup> Wessely reinigte das Aldol durch Umkristallisieren aus Wasser, wobei große Verluste unvermeidlich sind (Monatshefte für Chemie, 1900).

Völlig rein, in Form von blendend weißen Nadeln erhält man das Aldol, wie wir gefunden haben, durch Umkristallisieren aus Äther. Am vorteilhaftesten dürfte aber die Reinigung durch Destillation im Vakuum sein. Dem Übelstande, daß das Aldol im Kühlerohr erstarrt, konnten wir leicht abhelfen, indem wir ein kurzes, weites Rohr wählten und erst die Vorlage abkühlten.

Übrigens möge hier die folgende Beobachtung Erwähnung finden. Wir hatten reines, aus Äther in Form weißer Nadeln erhaltenes Formisobutyraldol [dessen Reinheit sowohl durch den Schmelzpunkt als auch durch die Dampfdichte (gef. 99° 4; ber. 102) erwiesen war] einige Tage über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufbewahrt. Auffallenderweise veränderte sich hiebei das Aussehen desselben, es wurde amorph. Bei der Destillation im Vakuum ging nur ein kleiner Teil beim Siedepunkte des Aldols über, die Hauptmenge blieb im Kolben zurück und ging auch bei 240° noch nicht über. Nach dem Auskühlen stellte dieser Rückstand eine glasige, spröde Masse von muscheligem Bruch dar. Nach allem dürfte ein polymeres Aldol vorliegen, das sich beim Stehen über Schwefelsäure gebildet hat. Dafür spricht auch der Umstand, daß es beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke (gegen 300°) Aldol abspaltet.

<sup>2</sup> Nach den Erfahrungen, die wir bei der Einwirkung von Magnesium-äthyljodid auf Formisobutyraldol gemacht hatten, war es nicht unwahrscheinlich, daß sich auch Pentaglykol gebildet habe, welches nur um einige Grade tiefer siedet. Wir suchten daher durch wiederholtes, sorgfältiges Destillieren eine Vorfraktion abzutrennen.

Die Fraktion 209° bis 210° (6 g), nochmals im Vakuum (19·5 mm) destilliert, ging von 115° bis 118° über. Zur folgenden Analyse wurde das bei 117° Übergegangene verwendet.

0·2557 g Substanz gaben 0·2724 g H<sub>2</sub>O und 0·5676 g CO<sub>2</sub>

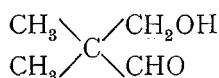
Daraus berechnet für 100 Teile:

	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
H .....	11·84
C.....	60·54

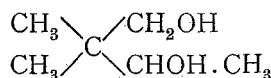
Bei der Dampfdichtebestimmung nach Bleier-Kohn gaben 0·0158 g, im Anilindampf bei einem Anfangsdrucke von ungefähr 20 mm vergast, eine Druckerhöhung von 137 mm (Paraffinöl).

Daraus berechnetes Molekulargewicht (Konstante für Anilin = 1060)  $M = 122 \cdot 2$ . Berechnet für C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> = 118.

Es liegt demnach das erwartete Glykol C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> vor, welchem nach der Synthese aus dem Aldol



nur die folgende Konstitution zukommen kann:



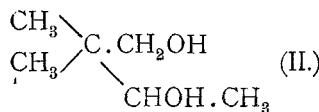
Es stellt bei Zimmertemperatur eine wasserhelle, dickliche Flüssigkeit von schwachem Kampfergeruch dar, welche bei etwas tieferer Temperatur zu einem Kristallbrei erstarrt, der sich gegen 10° wieder verflüssigt.

Fossek<sup>1</sup> hat durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Isobutyraldehyd und Acetaldehyd ein Glykol erhalten, welchem die Konstitution:

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1883, 663; 1890, 383 ff. — Lilienfeld und Tauß, ebenda XIX, 77.

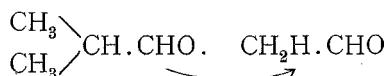


oder

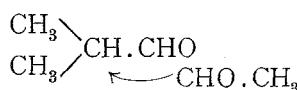


zukommen kann, je nachdem bei der Glykolbildung vorangehenden Aldolbildung das  $\alpha$ -Wasserstoffatom des Isobutyraldehydes oder des Acetaldehydes in Reaktion tritt.

I.



II.



Die Tatsache, daß die Eigenschaften des Glykols von Fossek mit den von uns beobachteten übereinstimmen, spricht dafür, daß dem von Fossek dieselbe Konstitution zukommt. Eben diese Konstitution ist auch aus dem Grunde wahrscheinlich, da es sich aus den Arbeiten von Lieben und seinen Schülern ergeben hat, daß Aldole von der Form (I.), i. e. solche, welche an dem Kohlenstoffatom zwischen Aldehydgruppe und Alkoholgruppe noch Wasserstoff gebunden enthalten, durch alkoholisches Kali nicht zu den Glykolen reduziert werden, sondern Wasser abspalten und ungesättigte Aldehyde liefern.

Da die im folgenden beschriebenen Beobachtungen von Thiel und Zwieauer bei den Glykolen aus Acetaladol, beziehungsweise Propionaladol es sehr wahrscheinlich machen, daß bei der Einwirkung von Magnesiumalkyljodid auf Aldole außer den zu erwartenden Glykolen in geringer

Menge die Glykole entstehen, welche durch Reduktion aus den Aldolen sich ergeben, so trachteten wir im vorliegenden Falle die Anwesenheit des Glykols  $C_5H_{12}O_2$  nachzuweisen. Dies ist auf folgende Weise ziemlich einwandfrei gelungen.

Die Fraktion 207° bis 209° (siehe oben), welche bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke erhalten wurde (ungefähr 6 g), gab bei der Oxydation mit der berechneten Menge Permanganat fast 3 g einer festen Säure, welche das Molekulargewicht 117·5 zeigte.

0·1545 g Säure verbrauchten bei der Titration 6·58 cm  $^1/_5$  normal KOH.

Für die Säure, welche aus dem Glykol  $C_5H_{12}O_2$  entsteht (Oxypivalinsäure),<sup>1</sup> berechnetes Molekulargewicht 118. Der Schmelzpunkt wurde allerdings etwas niedriger gefunden, die Säure schmilzt unscharf bei 114°.

Damit scheint die Bildung von Oxypivalinsäure bei der Oxydation erwiesen, woraus sich die Anwesenheit von Penta-glykol in der Fraktion 207° bis 209° ergibt.

## II. Magnesiumäthyljodid und Formisobutyraldol.

Verwendet wurden 15·8 g Aldol (1 Molekül), 49 g  $JC_2H_5$  (2 Moleküle), 7·6 g Mg (2 Moleküle). Die Ausführung der Reaktion und die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ist beim Methylmagnesiumjodid ausführlich beschrieben. Bei der Destillation im Vakuum ging die Hauptmenge von 110° bis 120° (10 g) ein kleiner Teil von 160° bis 170° über. Dieser höher siedende Anteil erwies sich als der früher von uns beschriebene Ester.

Aus der Hauptfraktion wurde durch wiederholtes Destillieren im Vakuum und unter gewöhnlichem Druck eine Fraktion (6 g) (112° bis 114° bei 11 mm, 212° bis 214° unter gewöhnlichem Druck) abgetrennt, welche nach einiger Zeit zu einem festen Kristallkuchen erstarrte. Die Substanz zeigte den Schmelzpunkt 60° bis 63°.

---

<sup>1</sup> Wessely, Monatshefte für Chemie, 1900; Franke und Kohn, Monatshefte für Chemie, 1904, 483.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn gaben:

- I.  $0 \cdot 0174$  g Substanz, im Anilindampf vergast, eine Druckerhöhung von  $129 \cdot 5$  mm Paraffinöl.
- II.  $0 \cdot 0116$  g Substanz eine Druckerhöhung von  $87 \cdot 5$  mm Paraffinöl (Konstante 1060).

Daraus berechnetes Molekulargewicht

		Berechnet für
I.	II.	$C_7H_{16}O_2$
$142 \cdot 4$	$140 \cdot 5$	132

Demnach wurde das Molekulargewicht etwas zu hoch<sup>1</sup> befunden. Da wir eine Verunreinigung mit Ester vermuteten, erhitzten wir, um denselben zu verseifen, mit  $10\text{ cm}^3$  Kalilauge ( $10\text{ cm}^3$  derselben  $= 39 \cdot 4\text{ cm}^3$   $1/5$  normal  $H_2SO_4$ ). Zum Zurücktitrieren wurden  $38 \cdot 05\text{ cm}^3$   $1/5$  normal  $H_2SO_4$  verbraucht. Beim Destillieren des durch Ausäthern gewonnenen Glykols ging fast alles von  $212^\circ$  bis  $214^\circ$  über (Siedep. also unverändert).

Auch der Schmelzpunkt war derselbe wie vor dem Behandeln mit Kalilauge ( $60^\circ$  bis  $62^\circ$ ).

Die Dampfdichte wurde etwas kleiner gefunden. (Heizflüssigkeit: Anilin, Konstante  $= 1060$ .)

I. Substanzmenge  $13 \cdot 35$  mg, Druckerhöhung  $101 \cdot 5$  mm Paraffinöl.

II. Substanzmenge  $14 \cdot 0$  mg, Druckerhöhung  $107 \cdot 5$  mm Paraffinöl.

Molekulargewicht: I. 139, II. 138.

Bei der Verbrennung gaben:

I.  $0 \cdot 1738$  g Substanz  $0 \cdot 1819$  g Wasser und  $0 \cdot 4015$  g Kohlensäure.

II.  $0 \cdot 2098$  g Substanz  $0 \cdot 2205$  g Wasser und  $0 \cdot 4781$  g Kohlensäure.

III.  $0 \cdot 1875$  g Substanz  $0 \cdot 2081$  g Wasser und  $0 \cdot 4286$  g Kohlensäure.

<sup>1</sup> Diese Abweichung liegt schon außerhalb der Beobachtungsfehler. Wir haben übrigens nach diesen Bestimmungen eine Kontrollbestimmung mit reinem Malonester gemacht. Substanz  $0 \cdot 0165$  g. Druckerhöhung  $109 \cdot 5$  mm. Daraus  $M = 159$  (berechnet 160).

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_{16}O_2$
	I.	II.	III.	
C . . . . .	63·00	62·15	62·34	63·58
H . . . . .	11·63	11·68	12·33	12·20

Es ist also trotz aller Bemühungen uns nicht gelungen, das Glykol völlig rein zu erhalten.<sup>1</sup>

### III. Formisobutyraldol und Phenylmagnesiumbromid.

15 g im Vakuum destilliertes Formisobutyraldol wurden mit der  $2\frac{1}{2}$  Molekülen Phenylmagnesiumbromid entsprechenden Menge (aus 100 g Brombenzol und 15·29 Magnesium bereitet) in der im voranstehenden bereits beschriebenen Art in Reaktion gebracht und verarbeitet.

Es resultierten bei sorgfältiger Fraktionierung 11 g vom Siedepunkt 178° bis 183° bei 20 mm. Diese Fraktion erstarrte allmählich in der Vorlage zu einem kompakten Kristallkuchen. Auch aus den Vorläufen der Vakuumdestillation hatte sich kristallisierte Substanz abgeschieden. Dieselbe wurde durch Abpressen auf der Tonplatte von der ölichen Mutterlauge befreit, sodann aus Alkohol umkristallisiert, wobei sie in blätterigen bei 69° bis 71° schmelzenden Kristallen erhalten wurde. Diese Substanz ist demnach Diphenyl.<sup>2</sup>

Die Fraktion 178° bis 183° bei 20 mm wurde auch zunächst durch Abpressen auf Ton von einer kleinen Menge einer noch anhaftenden klebrigen Verunreinigung getrennt und schließlich aus siedendem Benzol umkristallisiert. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und für die Analyse im Vakuum getrocknet. 0·1531 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1230 g Wasser und 0·4117 g Kohlensäure.

<sup>1</sup> M. Kohn hat bei der Reduktion des Aldols aus Isobutyraldehyd und Propionaldehyd dieses Glykol vermutlich neben dem isomeren Glykol  $C_7H_{16}O_2$  erhalten; hingegen konnte aus den Produkten der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf das Gemenge von Isobutyraldehyd und Propionaldehyd kein Glykol  $C_7H_{16}O_2$ , wohl aber der ungesättigte Aldehyd  $C_7H_{12}O$  isoliert werden (Monatshefte für Chemie, 1901).

<sup>2</sup> Vergl. p. 1117 (Thiel).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2$
C .....	73·34	73·28
H .....	8·94	8·95

Die Substanz zeigte den von Fossek<sup>1</sup> angegebenen Schmelzpunkt 81 bis 82°.

### B. Versuche mit dem Acetaladol von Eugen Thiel.

#### Darstellung des Acetaldols.

Da es mir nach der Methode von Orndorff und S. B. Newbury<sup>2</sup> nur schwer gelang, ein von Crotonaldehyd und höheren Kondensationsprodukten vollständig freies Aldol zu erhalten, versuchte ich auf Anraten des Herrn Dr. Adolf Franke das Aldol in folgender Weise herzustellen: Auf 0° abgekühlter Acetaldehyd (200 g) wurde in kleinen Portionen in 200 g einer kalt gesättigten und auf dieselbe Temperatur gebrachten wässerigen Lösung von Kaliumbicarbonat eingetragen, wobei ich das Thermometer nicht über 10° steigen ließ, und hierauf langsam so viel festes Kaliumcarbonat zugefügt, bis zwei deutliche Schichten zu erkennen waren. Während dieser Operation wurde abwechselnd geschüttelt und gekühlt. Dann ließ ich das Gemisch im Eiskasten bis zum nächsten Tage stehen. Der ätherische Auszug wurde mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert, mit sehr wenig Wasser gewaschen, durch mehrmaliges Filtrieren durch trockene Filter und nachher über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Äthers ging bei der Vakuumdestillation fast alles bei 79° und 15 mm Druck über. Die Ausbeute an reinem, wasserhellen Aldol betrug bis zu 55 Prozent. Zwischen Vorlage und Luftpumpe wurde ein mit Glasröhrenstücken gefüllter Trockenturm eingeschaltet. Die Glasstücke waren mit Schwefelsäure übergossen.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1890, 383 ff.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 13, 516.

### I. Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf das Acetaladol.

Kurz vor der Einwirkung wurden in einem mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben  $2\frac{1}{4}$  Mole Magnesiumjodmethyl in ätherischer Lösung (zirka  $800 \text{ cm}^3$  Äther) hergestellt. Unterdessen wurde das am Tage vorher destillierte schon sehr dickflüssig gewordene Aldol (1 Mol.) in absolutem Äther gelöst. Diese Lösung ließ ich nun tropfenweise durch den Tropftrichter in das Magnesiumjodmethyl einfließen, da eine sehr heftige Reaktion unter Bildung eines Kuchens und Entweichen von Methan eintrat. Um den gebildeten gelblichen Kuchen vollständig in Lösung zu bringen, wurde nach Vollendung der Reaktion das Gemisch bis zum schwachen Sieden des Äthers erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde nun in gekühlte, verdünnte Schwefelsäure gegossen und nach der Zersetzung mit Pottasche abgesättigt. Die ätherische Schichte wurde abgehoben, filtriert und der Äther abdestilliert. Im Kolben blieb nur äußerst wenig einer dunkelrot gefärbten, tranig riechenden Masse zurück. Die wässrige Schichte wurde deshalb in Schacherl's Extraktionsapparat während mehrerer Tage ausgeäthert. Am sechsten Tage erhielt ich noch 6 g des Reaktionsproduktes. Die Auszüge wurden vereinigt, der Äther entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Der größte Teil ging bei 98 bis  $103^\circ$  und  $13 \text{ mm}$  Druck über, während im Kolben nur sehr wenig der vorerwähnten Masse zurückblieb. Die Ausbeute betrug 70 Prozent der Theorie an schwach gelblich gefärbter, dickflüssiger Substanz von nur schwachem Geruch. Zur Reinigung wurde dieselbe nochmals unter einem Druck von  $12 \text{ mm}$  destilliert, wobei sie wasserhell und konstant bei  $98^\circ$  überging. Unter Atmosphärendruck ( $748 \text{ mm}$ ) kochte sie unzersetzt zwischen  $201$  und  $202^\circ$  (Thermometer im Dampf).

Der Elementaranalyse unterworfen, gaben:

I.  $0 \cdot 196 \text{ g}$  der unter verminderter Druck destillierten Substanz  
 $0 \cdot 4115 \text{ g CO}_2$  und  $0 \cdot 2091 \text{ g H}_2\text{O}$ .

II.  $0 \cdot 2063 \text{ g}$  der unter Atmosphärendruck destillierten Substanz  
 $0 \cdot 4339 \text{ g CO}_2$  und  $0 \cdot 2194 \text{ g H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_5H_{12}O_2$
H.....	11·85	11·81	11·66
C.....	57·26	57·36	57·64

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn bewirkten:

I. 0·0331 g Substanz, bei einem Anfangsdrucke von ungefähr 12 mm im Anilindampf vergast, eine Druckerhöhung von 314·5 mm Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

II. 0·0235 g Substanz unter denselben Verhältnissen eine Druckerhöhung von 228·5 mm Paraffinöl.

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	I	II	Berechnet für
			$C_5H_{12}O_2$
$M$ .....	111	109	104

Das Vorhandensein zweier Hydroxylgruppen wurde durch die Darstellung des Acetyl derivates nach der Methode von Franchimont<sup>1</sup> und Skraup<sup>2</sup> nachgewiesen. Der Ester ging bei 10·5 mm Druck und 88° als wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem Estergeruch über. Bei Atmosphärendruck kochte er unter geringer Zersetzung um 206° (korrig.).

0·2352 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·493 g CO<sub>2</sub> und 0·1825 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_9H_{16}O_4$
C.....	57·17	57·41
H.....	8·62	8·57

<sup>1</sup> C. R., 89, 711 (1879).

<sup>2</sup> Ch. Ztg. (22) 1048 (1898).

Das Molekulargewicht wurde durch Ermittlung der Dampfdichte nach Bleier und Kohn bestimmt.  $0 \cdot 0218\text{ g}$  Substanz ergaben eine Druckerhöhung von  $121\text{ mm}$  Paraffinöl bei einem Anfangsdruck von ungefähr  $12\text{ mm}$  und Anilin als Heizflüssigkeit (Konstante für Anilin 1060).

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$
Molekulargewicht.	191	188

Daß zwei Hydroxylgruppen anwesend sind, bewies ich ferner noch durch die Darstellung des Phenylcarbaminsäureesters nach Tessmer.<sup>1</sup> Das Reaktionsprodukt wurde nach Entfernen des etwa unverbrauchten Phenylisocyanats mittels Äther in Alkohol gelöst und aus diesem dreimal von warm auf kalt umkristallisiert. Das Phenylurethan ist ein weißes, in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht, in Wasser unlösliches Pulver, welches scharf bei  $141^\circ$  (unkorr.) schmilzt.

Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas ergaben:

$0 \cdot 2552\text{ g}$  Substanz  $19 \cdot 2\text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $747\text{ mm}$  Barometerstand und  $20 \cdot 5^\circ\text{ C}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$
N .....	8.43	8.18

Alle bei den Analysen des Körpers und seiner Derivate gefundenen Zahlen stimmen mit den für das Pentan-2,4-diol berechneten gut überein. Da sich außerdem die physikalischen Konstanten des von Poray-Koschitz<sup>2</sup> dargestellten Pentan-2,4-diols und dessen Essigsäureesters mit denen der von mir erhaltenen Körper decken, so ist wohl kein Zweifel betreffs der Konstitution des Glykols möglich.

<sup>1</sup> Tessmer, B., 18, 969 (1885).

<sup>2</sup> Jahresber. von Liebig und Kopp, 1903, p. 760, und Chem. Zentralbl., 1904, I, 1327; Journ. russ. phys. chem. Geseilschaft, 35, 1112 bis 1116.

## II. Einwirkung von Magnesiumjodäthyl auf das Acetaladol.

In der beim Pentan-2,4-diol beschriebenen Weise wurde auch die Einwirkung des Magnesiumjodäthyls auf das Aldol vorgenommen. Da sich der größte Teil des Reaktionsproduktes in der ätherischen Schichte befand, wurden diesmal die Schacherlauszüge der wässerigen Schichte mit diesem vereinigt, der Äther abdestilliert und der bräunliche Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Nach einem geringen Vorlaufe ging fast der ganze Kolbeninhalt bei 13 mm Druck und einer Temperatur von 103 bis 111°, bei nochmaliger Destillation unter verminderter Druck (11.5 mm) zwischen 103 und 107° gelblich gefärbt, über. Nur der bei 103° übergehende Teil (die Hauptmenge) wurde zur Elementaranalyse verwendet und es ergaben:

I. 0.2133 g Substanz 0.4676 g CO<sub>2</sub> und 0.2234 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1542 g Substanz 0.3375 g CO<sub>2</sub> und 0.1636 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
	I	II	
C.....	59.79	59.70	60.96
H.....	11.63	11.79	11.94

Da durch Destillation eine Reinigung nicht zu erzielen war, versuchte ich das Diacetat dieses Körpers nach der beim Pentan-2,4-diol erwähnten Methode herzustellen und durch Zurückverseifen desselben ein reineres Produkt zu erhalten.

Das Diacetat kochte unter 12 mm Druck zwischen 97 und 100°. Nochmals destilliert, ging es bei 13 mm und 101 bis 102°, unter gewöhnlichem Druck (750 mm) sich teilweise zersetzend, um 211° über. Im übrigen ist es vom Essigester des Pentan-2,4-diols nicht zu unterscheiden.

Die Verbrennung von 0.2249 g Substanz lieferte 0.4871 g CO<sub>2</sub> und 0.1807 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet für <math>C_{10}H_{18}O_4</math></u>
C .....	59·07	59·40
H .....	8·93	8·91

Bei der Dampfdichtebestimmung nach Bleier und Kohn gaben 0·021g Substanz, bei einem Anfangsdrucke von ungefähr 12 mm im Anilindampf vergast, eine Druckerhöhung von 113mm Paraffinöl (Konstante für Anilin 1060).

	<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet für <math>C_{10}H_{16}O_4</math></u>
Molekulargewicht.....	197	202

Das Diacetat wurde durch zweistündiges Kochen mit doppelt normaler Kalilauge verseift, das ausgeätherte Glykol zweimal im Vakuum destilliert, wobei es bei 103° und 11mm Druck überging.

Der Elementaranalyse unterworfen, gaben:

- I. 0·2205 g Substanz 0·4846 g  $CO_2$  und 0·2314 g  $H_2O$ .
- II. mit vorgelegter Silberspirale verbrannt, 0·1896 g Substanz 0·4169 g  $CO_2$  und 0·1969 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	<u>Gefunden</u>		<u>Berechnet für <math>C_6H_{14}O_2</math></u>
	I	II	
C.....	59·93	59·97	60·96
H .....	11·66	11·54	11·94

Der Körper erwies sich also noch ebenso unrein<sup>1</sup> wie vor der Acetylierung und Zurückverseifung. Deshalb entschloß ich

<sup>1</sup> Die Verunreinigung kann kein Wasser sein; denn es ist nicht einzusehen, warum der ursprüngliche und der zurückverseifte Körper fast gleich viel Wasser, der bei der folgenden Darstellung erhaltene Körper kein Wasser enthalten sollte. Jod kann sie auch nicht sein, da eine bei der zweiten Verbrennung vorgelegte

mich zu einer neuerlichen Einwirkung des Magnesiumäthyljodides auf das Aldol, die ich wieder in derselben Weise wie früher vornahm. Jetzt verwarf ich aber für Analysenzwecke das Reaktionsprodukt, welches sich in der ätherischen Schichte vorfand und benützte hiezu nur die Schacherlauszüge der wässrigen Schichte, also die im Wasser leichter löslichen Anteile des Produktes. Nach dem Entfernen des Äthers destillierte der Körper unter einem Drucke von 11 mm von 103 bis 107°, bei nochmaliger Destillation wasserhell, sehr dickflüssig und fast geruchlos konstant bei 103° (11 mm) und unzersetzt bei Atmosphärendruck (750 mm) zwischen 210 und 211° (korrig.)

Bei der Elementaranalyse gaben:

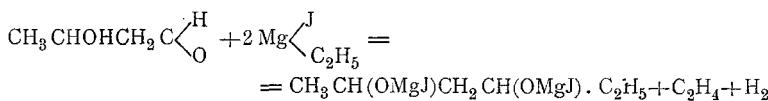
I. 0·2129 g der unter verminderter Druck destillierten Substanz 0·4725 g CO<sub>2</sub> und 0·2190 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·1981 g der unter Atmosphärendruck destillierten Substanz 0·4410 g CO<sub>2</sub> und 0·2083 g H<sub>2</sub>O.

Silberspirale die Analysenzahlen nicht veränderte und eine Prüfung auf Jod nach der Kalkmethode negativ ausfiel.

Sie dürfte  $\beta$ -Butylenglykol sein, wofür folgende Gründe sprechen:

1. Entstanden könnte dieses durch direkte Reduktion des Aldols durch freien Wasserstoff sein. Dieser könnte seine Entstehung einer Umsetzung eines Teiles des Magnesiumäthyljodides mit dem Aldol im Sinne der Gleichung



verdanken. Dies steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen des Herrn Zwiauer, welcher bei der Einwirkung von 2 Moles Mg  $\begin{array}{l} \diagup \text{J} \\ \diagdown \end{array}$  C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> auf Propionaldol neben Äthan kleine Mengen von Äthylen nachweisen konnte.

2. Die Verunreinigung scheint die Acetylierung und Verseifung mitgemacht zu haben. Ist dieselbe Butylenglykol, so ist es leicht zu erklären, warum die erhaltenen Analysenzahlen des Körpers mit den gefundenen um 1 Prozent nicht, die des Diacetates ziemlich gut stimmen. Der Unterschied im C-Gehalt zwischen  $\beta$ -Butylenglykol (53·33 Prozent) und Hexan-2, 4-diol (61·01) ist ein bedeutend größerer als zwischen ihren Diacetaten (55·17 und 59·4 Prozent).

3. Durch Destillation ist eine Reinigung unmöglich ( $\beta$ -Butylenglykol Kp. 207°, Hexan-2, 4-diol Kp. 210 bis 211°).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_{14}O_2$
C.....	60·53	60·71	60·96
H.....	11·43	11·69	11·94

Das Molekulargewicht wurde nach Bleier und Kohn bestimmt. 0·0239 g Substanz bewirkten eine Druckerhöhung von 208 mm Paraffinöl. Anfangsdruck 12 mm. Heizflüssigkeit Anilin, Konstante für Anilin 1060.

	Gefunden	Berechnet für
		$C_6H_{14}O_2$
Molekulargewicht.	121·8	118

Der Körper enthält zwei Hydroxylgruppen und muß auf Grund der Synthese und der erhaltenen Analysenzahlen als das noch nicht beschriebene Hexan-2,4-diol angesprochen werden. Die Ausbeute betrug 65% der Theorie.

Von Derivaten wurde noch das Phenylurethan nach der früher angegebenen Methode dargestellt. Dasselbe unterscheidet sich im Aussehen gar nicht von Phenylurethan des Pentan-2,4-diols und schmilzt scharf bei 144° (unkorr.).

Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas lieferten:

- I. 0·1953 g Substanz 14 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 20° und 749 mm Druck.
- II. 0·2622 g Substanz 18·4 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 18° und 746 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{20}H_{24}O_4N_2$
N.....	8·08	7·95	7·86

### III. Einwirkung von Magnesiumphenyljodid auf das Acetaladol.

Ich habe ferner 2 1/4 Mole Magnesiumphenyljodid auf 1 Mol Acetaladol in der früher beschriebenen, sich bewährenden Weise einwirken lassen. Da sich eine bedeutende Menge des

Reaktionsproduktes in der ätherischen Schichte vorfand und der Schacherlapparat im Verlaufe von drei Tagen nur wenig Substanz aus der wässerigen Schichte lieferte, vereinigte ich die Schacherlauszüge mit der Hauptmenge und unterwarf nach dem Entfernen des Äthers alles der Vakuumdestillation. Nach einem sehr geringen Vorlauf ging bei 11 mm Druck von 125 bis 130° eine gelblich gefärbte, dicke Flüssigkeit, die schon im Abflußrohre des Fraktionierkolbens erstarrte, über. Um ein Verstopfen des Rohres hintanzuhalten, wurde der Kühler mit Wasserdampf erwärmt. Eine zweite Fraktion (die Hauptmenge) erhielt ich von 160 bis 170° bei demselben Druck. Auch diese war eine gelbliche, dicke Flüssigkeit, die aber zunächst nicht fest wurde. Im Kolben blieb nur sehr wenig Harz zurück.

Es lag die Vermutung nahe, daß der zwischen 160 bis 170° übergehende Teil das erwartete Glykol, die erste Fraktion ein durch Wasserabspaltung aus diesem Glykol entstandener ungesättigter Alkohol sei.

#### Behandlung der zweiten Fraktion:

Bei der nochmaligen Destillation unter vermindertem Druck (11 mm) ging die sehr dickflüssige Substanz gelb zwischen 161 bis 165° über. Nach zweitägigem Stehen zeigten sich in derselben schwach gelblich gefärbte, wavellitartige Kristalle, am vierten Tage war der Kolbeninhalt zu einer klebrigen Kristallmasse erstarrt. Um für Analysenzwecke den Körper ganz rein zu erhalten, wurde die Masse trotz der großen zu gewärtigenden Verluste auf eine Tonplatte gestrichen, wobei sie sich wieder teilweise verflüssigte. Zurück blieb ein schwach gelblich gefärbtes, nach Wiederholung der Operation rein weißes Pulver. Da der Schmelzpunkt sehr unscharf war (Sintern bei 60°, geschmolzen zwischen 70 und 73°), versuchte ich den Körper aus Äther, Alkohol, Benzol, Ligroin, Wasser und Mischungen dieser Lösungsmittel umzukristallisieren, erhielt aber niemals ausgebildete Kristalle. In allen diesen Lösungsmitteln ist die Substanz in der Kälte schwer, in der Wärme mit Ausnahme von Wasser leicht löslich. Da sich der Schmelzpunkt durch das Umkristallisieren nicht besserte, destillierte

ich den Körper noch einmal bei 11 *mm* Druck, wobei er zwischen 162 und 164° überging und in der Vorlage gleich fest wurde. Der Schmelzpunkt war auch jetzt unscharf bei 73·5°.

Der Elementaranalyse unterworfen, gaben:

0·1868 *g* Substanz 0·493 *g* CO<sub>2</sub> und 0·1392 *g* H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub></u>
C.....	71·98	72·28
H.....	8·28	8·43

Das Molekulargewicht wurde durch Gefrierpunktserniedrigung im Beckmann'schen Apparate mit Benzol als Lösungsmittel bestimmt.

Lösungsmittel .....	19·165 <i>g</i>
Substanz .....	0·0953 <i>g</i>
Temperaturerniedrigung .....	0·14°
Konstante für Benzol .....	48·6.

Hieraus folgt:  $M = 172 \cdot 6$ . Berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> = 166.

Da der schweren Löslichkeit der Substanz wegen keine neue Menge mehr eingetragen werden konnte, wurde die Molekulargewichtsbestimmung auch nach der Methode der Siedepunktserhöhung im neuen Beckmann'schen Apparat mit Benzol als Lösungsmittel ausgeführt:

Lösungsmittel .....	16·2483 <i>g</i>
Substanz .....	0·1686 <i>g</i>
Temperaturerhöhung .....	0·16°
Konstante für Benzol .....	26·5.

Hieraus folgt:  $M = 171 \cdot 8$ . Berechnet 166.

Zum Nachweise der zwei Hydroxylgruppen wurde der Essigsäureester in der gleichen Weise wie beim Pentan-2, 4-diol dargestellt. Derselbe ging als wasserhelle, leicht bewegliche, sehr schwach riechende Flüssigkeit bei 10 *mm* Druck zwischen

156 bis 160°, bei nochmaliger Destillation unter demselben Druck konstant bis 157° über. Bei Atmosphärendruck kocht er nicht unzersetzt.

Der Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn unterworfen, bewirkten 0·0149 g Substanz, bei 2 mm Anfangsdruck vergast, eine Druckerhöhung von 63·5 mm Paraffinöl. Als Heizflüssigkeit wurde Anilin verwendet (Konstante hiefür 1060).

		Berechnet für <u>C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub></u>
Gefunden		

Molekulargewicht ... 248·7                            250

Außerdem wurde die Zahl der eingetretenen Acetylgruppen auch durch die Verseifung bestimmt.

1·534 g Substanz wurden mit 16 cm<sup>3</sup> einer alkoholischen Kalilauge verseift.

$$\begin{array}{rcl}
 16 \text{ cm}^3 \text{ der Lauge entsprachen} & \dots & 31 \cdot 2 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{\text{n}}{1} \text{ HCl} \\
 \text{Zum Zurücktitrieren verbraucht} & \dots & 18 \cdot 9 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{\text{n}}{1} \text{ HCl} \\
 \hline
 & & 12 \cdot 3 \text{ cm}^3.
 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl}
 12 \cdot 3 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{\text{n}}{1} \text{ Lauge} & \dots & 0 \cdot 6888 \text{ g KOH} \\
 \text{theoretisch} & \dots & 0 \cdot 6872 \text{ g KOH}
 \end{array}$$

In Prozenten auf Acetyl:

		Berechnet für <u>C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub></u>
Gefunden		

34·48                                    34·40

Es liegt also tatsächlich ein Glykol vor. Der Schmelzpunkt des durch Zurückverseifen erhaltenen Glykols war wieder unscharf bei 73°. Der Körper ist demnach das 1-Phenylbutan-1,3-diol. Die Ausbeute betrug nach der zweiten Destillation 45% der Theorie.

Die erste Fraktion wurde in folgender Weise behandelt: Der feste, gelbliche Körper wurde auf eine Tonplatte gepreßt. Auf derselben blieben seidenartig glänzende, weiße, schuppenartige Kristalle von ziemlich starkem Geruch zurück. Da der Schmelzpunkt unscharf zwischen 62 und 67° war, wurde die

Substanz aus Alkohol von warm auf kalt umkristallisiert. Dieselbe schmolz jetzt genau bei  $70\cdot5^\circ$ . Unter Atmosphärendruck (744 mm) zeigte sie einen konstanten Siedepunkt von  $253\cdot5^\circ$  (korr.).

Bei der Elementaranalyse ergaben:

$0\cdot2315\text{ g}$  Substanz  $0\cdot7935\text{ g CO}_2$  und  $0\cdot1358\text{ g H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$
C.....	93·48	93·51
H.....	6·52	6·49

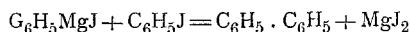
Der Körper ist also kein ungesättigter Alkohol, sondern das Diphenyl (Schmelzpunkt  $70\cdot5^\circ$ , Kp.  $254^\circ$ ). Entstanden ist derselbe schon bei der Darstellung des Phenylmagnesium-jodides.<sup>1</sup>

### C. Versuche mit dem Propionaldol von Karl Zwiauer.

Sämtliche Versuche wurden experimentell in analoger Weise durchgeführt.

Ausgangsmaterial war Propanal. Die Kondensation wurde nach Lieben über einer gesättigten Pottaschelösung durchgeführt. In einer Stöpselflasche wurde zu der Pottaschelösung der Aldehyd gegossen und bei Zimmertemperatur solange geschüttelt, bis die Temperatur der Mischung  $27^\circ\text{ C}$ . betrug. Dann wurde in einer bereitgehaltenen Kältemischung auf  $15^\circ\text{ C}$ . gekühlt und nochmals geschüttelt. Die Temperatur stieg nicht mehr über  $20^\circ$ . Das Aldol schwimmt dann als dicke, ölige Flüssigkeit auf der Pottaschelösung. Nach dieser Methode wurden Ausbeuten von  $70\%$  erhalten.

<sup>1</sup> Tisier und Grignard (Compt. rend., 1901, 132, 1882, und C. 1901, I, 999) mäßigen, wie ich nachträglich fand, die Reaktion durch Kühlung, um die Nebenreaktion im Sinne der Gleichung:



zu vermeiden oder wenigstens zu beschränken.

### I. Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf Propionaldol.

2·5 Mole Magnesiumspäne wurden mit der zirka dreißigfachen Menge trockenen Äthers (des angewendeten Aldols) in einem geräumigen Kolben übergossen. Der Kolben trug einen Rückflußkühler und einen Tropftrichter; natürlich war der ganze Apparat vor Feuchtigkeit sorgfältig geschützt. Durch den Tropftrichter wurden dann langsam 2·5 Mole Jodmethyl zugefügt. Es empfiehlt sich, den Äther etwas zu erwärmen, damit die Reaktion eingeleitet wird, die dann von selbst ziemlich heftig weiterläuft. Bei allen Versuchen wurde, nachdem alles Jodalkyl zugeslossen war, noch zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Trotzdem blieb aber eine kleine Menge Magnesium unverbraucht zurück.

1 Mol Aldol wurde in trockenem Äther gelöst, durch denselben Tropftrichter langsam zugefügt. Das Aldol reagierte mit dem Magnesiumjodalkyl außerordentlich heftig. Unter Zischen und starkem Spritzen bilden sich gelbe, amorphe Massen, die sich in viel Äther lösten.

Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt zersetzt. Auf 2 Mole Magnesium wurde 1 Mol eisgekühlte verdünnte Schwefelsäure angewendet. Unter Umrühren und ständigem Zufügen von Eisstücken lässt man die ätherische Schichte langsam zufließen. In dem Momente, in dem die ätherische Lösung mit dem Wasser in Berührung kommt, bilden sich weiße, voluminöse, amorphe Massen, die sich allmählich lösen. Die ätherische Schichte war durch freies Jod intensiv rot gefärbt. Es wurde abgehoben und mit Pottasche beide Flüssigkeiten neutralisiert. Mit wenig Alkali und Wasser kann man das freie Jod leicht entfernen. Die ätherische Lösung wurde zur Befreiung von Wasser zweimal filtriert und dann mit frisch geschmolzenem Natriumsulfat völlig getrocknet. Die wässrige Lösung wurde mit dem Apparat nach Schacherl mit Äther extrahiert, ergab aber nur wenige Gramme Glykol.

Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden im Vakuum fraktioniert. Ein geringer Vorlauf wurde nicht weiter untersucht. Die Hauptmenge destillierte von 111 bis 115° bei 12 mm Druck. Es war eine dickflüssige, gelblich gefärbte Substanz

und zeigte schwachen Geruch. In dem Fraktionierkolben blieb ein Rückstand von harziger Beschaffenheit zurück.

Die Hauptmenge, zum zweiten Male destilliert, zeigte einen scharfen Siedepunkt von  $112\cdot5^\circ$  bei 9 mm. Das Destillat war dickflüssig und farblos, der Geruch war verschwunden.

Der Körper wurde der Analyse unterworfen.

I. 0·2077 g Substanz lieferten 0·4812 g Kohlendioxyd und 0·2265 g Wasser.

II.<sup>1</sup> 0·199 g Substanz lieferten 0·4631 g Kohlendioxyd und 0·2112 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{16}O_2$
	I	II	
C.....	63·18	63·47	63·58
H .....	12·20	11·87	12·20

Das Molekulargewicht wurde von Dr. Franke nach der Methode von Bleier und Kohn bestimmt.

16·3 mg Substanz erzeugten eine Druckerhöhung von 129 mm. Als Heizflüssigkeit wurde Anilin ( $K = 1060$ ) angewendet.

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

$$M = 134.$$

Berechnet für  $C_7H_{16}O_2 = 132$ .

Zum Nachweis der Hydroxylgruppen wurde das Glykol mit Essigsäureanhydrid behandelt.

1 Mol Glykol wurde mit 4 Molen Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure eine halbe Stunde am Rückflußkübler gekocht. Essigsäure und überschüssiges Anhydrid wurden abdestilliert, der Rest in Wasser gegossen und mit Äther aufgenommen.

Bei der Destillation ging der Ester von  $103\cdot5^\circ$  bis  $105\cdot5^\circ$  11 mm über; er bildet eine bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Die Analysen ergaben:

<sup>1</sup> Aus dem Diacetat durch Verseifen zurückgewonnen.

0·18165 g Substanz lieferten 0·4049 g Kohlendioxyd und 0·1502 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4$
C.....	60·80	61·11
H .....	9·25	9·26

Das Molekulargewicht wurde nach der Methode von Bleier und Kohn mit Anilin ( $K = 1060$ ) als Heizflüssigkeit bestimmt. 20·05 mg Substanz gaben eine Druckerhöhung von 97 mm Paraffinöl.

Daraus berechnetes Molekulargewicht: 218·3.

Berechnet für  $C_{11}H_{20}O_4 = 216$ .

Das Diacetat wurde verseift. 1 Mol Ester und 3 Mole Kalilauge wurden 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Das so zurückgewonnene Glykol destillierte konstant bei 113° 10 mm. Es wurde schon erwähnt, daß die Analyse gut stimmende Werte ergab.

Es wurde ein Versuch gemacht, das Glykol durch Behandeln mit Phenylisocyanat in ein Phenylurethan zu verwandeln, in der Erwartung, einen kristallisierten Körper zu erhalten, der leicht rein darzustellen wäre und der dadurch zur Charakterisierung des Glykols gute Dienste leisten könnte. Nach einer Angabe von Tessmer<sup>1</sup> wurde die Reaktion durchgeführt.

Das Reaktionsprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert; es gelang jedoch nicht, einen scharfen Schmelzpunkt zu erzielen. Die Stickstoffbestimmung, nach Dumas durchgeführt, ergab einen größeren N-Gehalt als die Theorie verlangt.

Berechnet $C_{21}H_{26}O_4N_2$ :	$N = 7\cdot57\%$
Gefunden wurde:	$N = 8\cdot47\%$
	$N = 8\cdot54\%$

Der erhaltene Körper war ein weißes kristallisiertes Pulver.

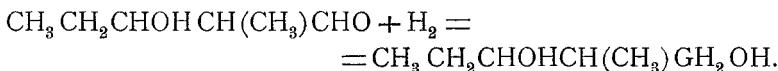
<sup>1</sup> Tessmer, B., 18, 969.

Da die Erwartung, das Phenylurethan rein zu bekommen, nicht erfüllt wurde, nahm ich bei den übrigen Glykolen von derartigen Versuchen Abstand.

## II. Einwirkung von Magnesiumjodäthyl auf Propionaldol.

In der Erwartung, die Ausbeute an Glykol zu bessern, wurde dieser Versuch mit analogen Gewichtsmengen durchgeführt, nur wurde die Eintragung des Aldols schneller vorgenommen, wodurch die Reaktion bedeutend heftiger verlief. Die Zersetzung wurde wieder mit Wasser und Schwefelsäure durchgeführt.

Bei der Destillation erhielt ich einen ziemlich großen Vorlauf, eine bedeutend (in Bezug auf den ersten Versuch) kleinere Mittelpartie und viel harzigen Rückstand. Der Vorlauf konnte nicht identifiziert werden, weil kein scharfer Siedepunkt zu erreichen war. Man kann vermuten, daß er das Glykol Pentan-1, 3-diol-2-Methyl ist, das durch Reduktion des Aldols entstehen könnte.<sup>1</sup>



Es scheint nicht möglich zu sein, dieses Glykol von dem erwarteten zu trennen.

Als Mittelfraktion erhielt ich eine dickflüssige, grünlich gefärbte Substanz mit starkem Geruch, die von 116 bis 124° 11 mm destillierte. Dieser Körper wurde noch zweimal destilliert, wobei er seinen Siedepunkt zu 113 bis 116° 11 mm und 115 bis 117° 13 mm änderte. Farbe und Geruch konnten aber nicht entfernt werden. Der Körper wurde der Analyse unterworfen.

I. 0·2134 g Substanz lieferten 0·5077 g Kohlendioxyd und 0·2165 g Wasser.

II. 0·2002 g Substanz lieferten 0·4767 g Kohlendioxyd und 0·1989 g Wasser.

---

<sup>1</sup> Siehe p. 1104 und 1112 (Thiel).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{18}O_2$
	I	II	
C .....	64·88	64·94	65·76
H .....	11·35	11·11	12·33

Das Glykol, nochmals fraktioniert, zeigte einen Siedepunkt von 113 bis 116° 12 mm. Das Destillat war anfangs gelb gefärbt; nach vier Wochen war es völlig wasserhell geworden.

Für die Analyse wurde eine Mittelfraktion (114 bis 114·5° 12 mm) herausgenommen.

0·2330 g Substanz lieferten 0·5574 g Kohlendioxyd und 0·24575 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{18}O_2$
	C .....	H .....	
	65·25	11·80	65·76
			12·33

Da eine völlige Reinigung des Glykols durch Destillation nicht zu erzielen war, wurde ein neuer Versuch gemacht. Diesmal mäßigte ich die Reaktion durch Kühlen; im übrigen wurde völlig analog den früheren Synthesen verfahren.

Das bei der Einwirkung von Aldol auf  $MgJC_2H_5$  entstehende Gas wurde in einem Gasometer aufgefangen. Bei der Untersuchung zeigte es einen kleinen Gehalt an Äthylen, wodurch die Vermutung, daß auch Wasserstoff in statu nascendi vorhanden sei, eine Stütze fand.

Während die Ausbeute an Glykol bei dem ersten Versuch nur 25 % der theoretisch möglichen betrug, erhielt ich jetzt 70 %. Es scheint also vorteilhaft, die Grignard'sche Reaktion durch Kühlen mit Wasser zu mäßigen.

Bei der Destillation erhielt ich einen geringen Vorlauf und wenig harzigen Rückstand.

Die Hauptmenge ging von 119 bis 125° bei 12 mm über als eine dickflüssige, schwach gelbe und schwach riechende Substanz. Nochmals fraktioniert, zeigte der Körper einen Siede-

punkt von 120 bis 123° bei 14 mm. Das Destillat bildete eine wasserhelle, geruchlose Flüssigkeit.<sup>1</sup> Für die Analysen wurde die Fraktion (121° bei 14 mm) verwendet.

I. 0·1296 g Substanz lieferten 0·3115 g Kohlendioxyd und 0·1436 g Wasser.

II. <sup>2</sup> 0·1528 g Substanz lieferten 0·3677 g Kohlendioxyd und 0·1681 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> )	Gefunden	
		I.	II.
C.....	65·76	65·55	65·63
H .....	12·33	12·39	12·31

Das Molekulargewicht wurde nach der Methode von Bleier und Kohn mit Anilin als Heizflüssigkeit (Konstante = 1060) bestimmt.

16·5 mg Substanz ergaben eine Druckerhöhung von 120 mm Paraffinöl.

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

$$M = 145 \cdot 7.$$

Für C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> ergibt sich das Molekulargewicht zu 146; die praktische Bestimmung deckt sich also mit der Theorie.

Zum Nachweis der Hydroxylgruppen wurde das Glykol mit Essigsäureanhydrid behandelt.

Der Ester zeigte einen Siedepunkt von 112 bis 113° 13 mm. Er bildete eine bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit.

Der Analyse unterworfen, ergaben:

0·2100 g Substanz lieferten 0·4816 g Kohlendioxyd und 0·1769 Wasser.

<sup>1</sup> Unter Atmosphärendruck ist der Siedepunkt 215 bis 217° (unkorr).

<sup>2</sup> Aus dem Diacetat durch Verseifung zurückgewonnen.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_4$
C .....	62·55	62·61
H .....	9·42	9·56

Das Molekulargewicht nach der Methode von Bleier und Kohn, mit Anilin als Heizflüssigkeit bestimmt, ergab (Konstante = 1060):

Daraus berechnetes Molekulargewicht: 222.

Berechnet für  $C_{12}H_{22}O_4$  = 230.

Der Ester wurde mit Kalilauge wieder verseift. Das so zurückgewonnene Glykol hatte einen Siedepunkt von  $119^\circ 13\text{ mm}$ . Die Analyse desselben wurde oben angeführt.

### III. Einwirkung von Magnesiumjodphenyl auf Propionaldol.

Nach den Erfahrungen, die bei den letzten Versuchen gemacht worden waren, wurde die Reaktion zwischen dem Mg-J-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und Propionaldol durch Kühlen gemäßigt.

Wie bisher wurden 2·5 Mole Magnesium, 2·5 Mole Jodbenzol und 1 Mol Aldol in Reaktion gebracht.

Während bei den früheren Versuchen die gelben Massen, die bei dem Eintragen des Aldols entstanden, sich schnell lösten, mußte bei diesem Versuch drei Stunden erhitzt werden, um alles in Lösung zu bringen.

Die Zersetzung wurde völlig analog den früheren Versuchen durchgeführt.

Bei der ersten Fraktionierung wurde folgende Teilung erzielt: Benzol, Diphenyl, Glykol und Harz.

Das Glykol destillierte<sup>1</sup> von 150 bis  $170^\circ 12\text{ mm}$  als schwachgrüne Flüssigkeit von fast harziger Konsistenz.

Bei weiteren Destillationen zeigte das Glykol folgende Siedepunkte: 167 bis  $170^\circ 12\text{ mm}$ ; 169 bis  $173^\circ 14\text{ mm}$ ; 168 bis  $170^\circ 13\text{ mm}$ ; 170 bis  $173^\circ 14\text{ mm}$ ; 169 bis  $173^\circ 14\text{ mm}$ .

Es bildete eine wasserhelle, ausserordentlich dickflüssige Substanz. Versuche, das Glykol zum Kristallisieren zu bringen, scheiterten. In fester Kohlensäure und Alkohol gekühlt, erstarrt

---

<sup>1</sup> Unter geringer Zersetzung.

es zu einer weißen Masse, war aber bei Zimmertemperatur bald wieder geschmolzen.

Der Körper wurde nach den einzelnen Destillationen analysiert, doch gelang es nicht, ihn in analysenreiner Form zu erhalten. Immerhin dürften die Zahlen den Beweis liefern, daß das gesuchte Glykol wirklich vorliegt.

Bei der Analyse ergaben:

I.<sup>1</sup> 0·2315 g Substanz lieferten 0·6208 g Kohlendioxyd und 0·2037 g Wasser;

II.<sup>2</sup> 0·2607 g Substanz lieferten 0·6950 g Kohlendioxyd und 0·2247 g Wasser;

III.<sup>3</sup> 0·1511 g Substanz lieferten 0·4035 g Kohlendioxyd und 0·1408 g Wasser;

IV.<sup>4</sup> 0·1650 g Substanz lieferten 0·4440 g Kohlendioxyd und 0·1366 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
C . . . . .	73·14	72·71	72·83	73·39	74·17
H . . . . .	9·84	9·64	10·42	9·26	9·34

Zum Nachweis der Hydroxylgruppen wurde das Glykol mit Essigsäureanhydrid in das Acetat verwandelt. Der erhaltene Ester ist eine dünnflüssige wasserhelle Substanz mit angenehmem Geruch.

Der Siedepunkt wurde bei 12 mm Druck zu 167 bis 168° und bei 14 mm zu 169·5 bis 170°.

Die Analysen ergaben:

I. 0·2300 g Substanz lieferten 0·5870 g Kohlendioxyd und 0·1772 g Wasser;

<sup>1</sup> Siedepunkt 168 bis 170° 13 mm.

<sup>2</sup> Siedepunkt 170 bis 173° 14 mm.

<sup>3</sup> Aus dem Diacetat durch Verseifung zurückgewonnen. Siedepunkt 169 bis 173° 14 mm.

<sup>4</sup> Mit geschmolzener Pottasche getrocknet.

II.  $0 \cdot 1492$  g Substanz lieferten  $0 \cdot 3799$  g Kohlendioxyd und  $0 \cdot 1075$  g Wasser;

III.  $0 \cdot 1457$  g Substanz lieferten  $0 \cdot 3687$  g Kohlendioxyd und  $0 \cdot 1078$  g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{15}H_{22}O_4$
	I.	II.	III.	
C .....	69.60	69.42	69.00	69.06
H .....	8.62	8.06	8.27	7.91

Das Molekulargewicht wurde mit dem Apparat nach Beckmann durch Siedepunktserhöhung bestimmt.

Als Lösungsmittel wurden 19.46 Benzol verwendet:

I.  $0 \cdot 2430$  g Substanz ergaben eine Siedepunktserhöhung von  $0 \cdot 127^\circ$ ;

II.  $0 \cdot 5534$  g Substanz ergaben eine Siedepunktserhöhung von  $0 \cdot 285^\circ$ ;

III.  $0 \cdot 7070$  g Substanz ergaben eine Siedepunktserhöhung von  $0 \cdot 375^\circ$ .

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

I. ....	265
II. ....	274
III. ....	265.

Molekulargewicht berechnet für  $C_{16}H_{22}O_4 = 287$ .

Der Ester wurde wieder mit Kalilauge verseift.

Das so zurückgewonnene Glykol zeigte den Siedepunkt 169 bis  $173^\circ$  bei 14 mm.

Es wurde schon erwähnt, daß die Analyse noch immer keine stimmenden Werte gab. Eine Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Methode von Bleier und Kohn mit Naphthalin als Heizflüssigkeit (Konstante = 1235) ausgeführt.

$14 \cdot 8$  mg Substanz ergaben eine Druckerhöhung von 99 mm Paraffinöl.

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

$$M = 170.$$

Berechnet für  $C_{12}H_{18}O_2 = 194$ .

Es ist eine merkwürdige Erscheinung, daß das Diacetat gut stimmende Analysenwerte gab, während es nicht möglich war, das Glykol in analysenreiner Form zu erhalten. Doch dürfte die Existenz des letzteren als erwiesen betrachtet werden.

---