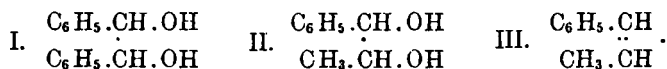


132. Th. Zincke und K. Zahn: Über 1.2-Phenyl-methyl-glykole.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 15. März 1910.)

Vor längerer Zeit hat der eine von uns¹⁾ zwei aus einem Dibromid des Propylbenzols dargestellte Glykole beschrieben, welche sich mit den beiden Hydrobenzoinen (I) vergleichen lassen; sie enthalten wie diese zwei *asymm.* Kohlenstoffatome. Die Verbindungen sind vorläufig als α - und β -Phenyl-methyl-glykol bezeichnet und durch die Formel II ausgedrückt worden:



Wir haben diese Versuche jetzt fortgesetzt und zunächst festgestellt, daß das als Ausgangsmaterial dienende Dibrompropyl-benzol tatsächlich der vorausgesetzten Formel entspricht, indem wir es durch Addition von Brom aus Propenyl-benzol (Formel III) darstellten²⁾. Eine genaue Prüfung der beiden Dibromide ergab Identität und vollkommene Einheitlichkeit.

Weiter wurde konstatiert, daß stets beide Glykole neben einander entstehen, je nach der bei der Darstellung angewandten Methode das eine oder das andere in erheblich größerer Menge (vergl. den experimentellen Teil).

Beide Glykole sind optisch-inaktiv, so daß es sich hier um zwei racemische Verbindungen handeln muß, da ein innerer Ausgleich ausgeschlossen erscheint. Leider sind alle Versuche, die beiden Verbindungen in ihre optischen Komponenten zu zerlegen, bis jetzt erfolglos geblieben³⁾.

Mit Phosphorpentabromid gehen beide Glykole in Dibromide über, welche ihren Eigenschaften nach identisch sein müssen. Verwandelt man die Dibromide wieder rückwärts in Glykole, so erhält man, je nach der Methode, vorzugsweise die α - oder die β -Ver-

¹⁾ Diese Berichte 17, 708 [1884].

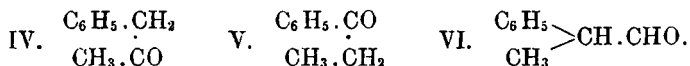
²⁾ Das Propenylbenzol ist nach Klages dargestellt worden (diese Berichte 36, 621 [1903]). Nach unseren Beobachtungen genügt aber die vorgeschriebene Temperatur von 125° nicht zur völligen Abspaltung von Chlorwasserstoff, man muß mit Pyridin bis auf 140° erhitzen.

³⁾ Wir haben bei dieser Gelegenheit auch den Styrolen-alkohol, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{OH}$, der ein *asymm.* Kohlenstoffatom enthält, zu spalten versucht, aber auch hier ist die Spaltung bis jetzt nicht gelungen.

bindung und kann die Glykole so gegenseitig in einander überführen.

Leicht gelingt diese Umwandlung auch mit Hilfe der Benzoesäure-Ester, wobei es gleichgültig ist, ob man die Ester mit Benzoesäureanhydrid oder nach der Schotten-Baumannschen Methode mit Benzoylchlorid darstellt. Aus jedem Glykol entstehen zwei Benzoesäure-Ester, der eine liefert bei der Verseifung das α -Glykol, der andere das β -Glykol. Die Verhältnisse liegen hier also ähnlich wie bei den Hydrobenzoinen.

In Bezug auf die Pinakolin-Bildung weichen jedoch die Phenylmethylglykole von den beiden Hydrobenzoinen¹⁾ und auch von dem Phenylglykol²⁾ ab. Während diese Verbindungen unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel Diphenylacetaldehyd bezw. Phenylacetaldehyd geben, entsteht aus den Phenylmethylglykolen ein Keton und zwar das Benzylmethylketon (IV); der erwartete Phenylmethylacetaldehyd (VI) konnte nicht erhalten werden, ebensowenig das Phenyläthylketon (V).



Ob bei dieser Umwandlung der Phenylmethylglykole auch α -Pinakoline — Oxyde oder Äther der zweiwertigen Alkohole — auftreten, haben wir nicht entscheiden können; zu fassen waren derartige Verbindungen trotz vielfacher Versuche nicht. Es ist möglich, daß sie hier gar nicht entstehen, und daß die Abspaltung von Wasser zunächst zu einer ungesättigten Verbindung führt, die sich dann in das β -Pinakolin umlagert:



Jedenfalls würde dieses die einfachste Erklärung sein.

Auffällig bleibt aber immer, daß die Hydrobenzoine (Diphenylglykole) sich bei der Wasserabspaltung ganz anders verhalten wie die Phenylmethylglykole. Während dort eine Phenylgruppe wandert, wird hier ein Wasserstoffatom verschoben.

Diese Verhältnisse sind neuerdings sehr eingehend von Tiffeneau untersucht worden, auf dessen Mitteilungen wir verweisen³⁾. Als wir unsere Versuche begannen, waren uns diese Untersuchungen noch nicht bekannt.

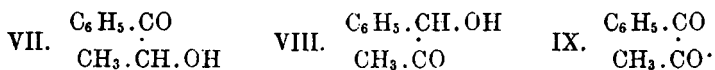
Bei der Oxydation verhalten sich die Phenylmethylglykole wie die Hydrobenzoine; bei durchgreifender Oxydation entsteht

¹⁾ Zincke und Breuer, Ann. d. Chem. **198**, 141 [1879].

²⁾ Zincke, Ann. d. Chem. **216**, 296 [1882].

³⁾ Chem. Zentralbl. **1906**, II, 430, 670; **1907**, I, 726; **1909**, I, 1335.

aus beiden Bittermandelöl und Acetaldehyd, bei gemäßigter Oxydation ein dem Benzoin entsprechendes Oxyketon (VII oder VIII) und weiter das dem Benzil analoge Phenyl-methyl-glyoxal (IX), welches schon anderweitig dargestellt worden ist¹⁾:



Diese Ergebnisse stimmen mit der für die Phenyl-methyl-glykole angenommenen Formel überein; es handelt sich hier um zwei stereoisomere Verbindungen.

Experimenteller Teil.

Darstellung der isomeren Phenyl-methyl-glykole (II).

α -Glykol (Schmp. 56—57°)²⁾. 100 g Dibrompropylbenzol werden mit 110 g frisch geschmolzenem Kaliumacetat und 300 g Eisessig 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird vom Bromkalium abgesaugt, mit etwas Eisessig nachgewaschen und der größte Teil des Eisessigs im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasser verdünnt, mit Alkali neutralisiert und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, wobei der Essigsäureester des Glykols und die bromhaltigen Nebenprodukte in Lösung gehen. Man destilliert den Äther ab, erhitzt den Rückstand mit alkoholischem Kali und treibt mit Wasserdämpfen die Nebenprodukte über³⁾. Der Rückstand enthält noch kleine Mengen von harzigen Substanzen, die mit etwas Äther entfernt werden; dann wird mit Tierkohle geschüttelt und das Glykol nach dem Filtrieren mit Äther ausgezogen — eine Operation, die etwa fünfzehnmal wiederholt werden muß. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein schwach gelbliches Öl, das langsam erstarrt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 50 % der berechneten Menge. Der Hauptsache nach besteht es aus α -Glykol, enthält aber immer etwas der β -Verbindung.

¹⁾ Diese Berichte **22**, 2127. [1889].

²⁾ Der Schmelzpunkt ist früher etwas niedriger, 52—53°, gefunden worden.

³⁾ Diese Nebenprodukte gehen als farbloses Öl von eigenartigem Geruch über; wir haben sie unter 15 mm Druck destilliert und im Vorlauf kleine Mengen von Propenyl-benzol nachweisen können, mit Brom entstand das Dibromid, Schmp. 64°. Die Hauptmenge ging bei 120—150° über; sie enthielt 33.2 % Brom, während sich für die Verbindung $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}$ 40.61 % berechnen; es müssen also auch in dieser Fraktion noch bromfreie Substanzen enthalten sein. Brom wird energisch aufgenommen, krystallisierende Verbindungen waren aber nicht zu erhalten.

Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten wasserfreier Äther, dem man etwas Benzin zusetzt. Die Hauptmenge des α -Glykols erhielt man ohne Schwierigkeit in den schon früher beschriebenen großen, klaren Krystallen. Der Rest ist sehr schwer aufzuarbeiten; nur durch sehr häufig wiederholtes fraktioniertes Umkrystallisieren gelingt es, einen Teil des vorhandenen β -Glykols abzuscheiden; schließlich bleibt ein Gemenge, das man auf das Pinakolin verarbeiten kann.

β -Glykol (Schmp. 92–93°).

100 g Dibromid werden mit einer Lösung von 80 g Pottasche in 500 g Wasser 3–4 Tage am umgekehrten Kühler gekocht, die Nebenprodukte¹⁾ mit Wasserdampf übergetrieben, der Rückstand mit Tierkohle digeriert und dann wie beim α -Glykol wiederholt mit Äther ausgezogen. Die Ausbeute von Rohglykol, das bald erstarrte, beträgt auch hier nicht mehr als 50% der berechneten.

Man krystallisiert aus Äther unter Zusatz von etwas Benzin um und erhält so leicht den größten Teil des β -Glykols in schönen Krystallen. Das zurückbleibende Gemenge ist schwer zu trennen, doch gelingt es, durch wiederholte fraktionierte Krystallisation das α -Glykol teilweise abzuscheiden.

Die Benzoessäureester der beiden Phenyl-methyl-glykole.

Die Benzoessäureester sind auf verschiedenem Wege dargestellt worden, immer entstehen zwei nebeneinander.

Aus dem Dibrompropyl-benzol hat nur der Ester des β -Glykols rein dargestellt werden können; der des α -Glykols läßt sich nicht isolieren, aber durch Verseifung nachweisen.

Die beiden Glykole liefern dagegen neben dem zugehörigen Ester die isomere Verbindung in solcher Menge, daß ihre Isolierung möglich ist.

Darstellung der Benzoate aus den Glykolen. Je 1 g der Glykole wird mit 3 g Benzoessäureanhydrid einige Zeit auf 150–160° erhitzt, die Schmelze wiederholt und andauernd in gelinder Wärme mit Sodalösung geschüttelt, bis alle Benzoessäure entfernt ist. Man nimmt den Benzoessäurester dann mit Äther auf, schüttelt mit Tierkohle und läßt verdunsten. In beiden Fällen wurden Öle erhalten, die erst beim Anreiben mit Methylalkohol fest wurden. Man preßt ab und krystallisiert aus Methylalkohol um.

Der zugehörige Ester ist immer in größerer Menge entstanden, er krystallisiert zuerst aus. Der isomere Ester bleibt in der Mutterlauge, seine

¹⁾ Die Nebenprodukte sind so ziemlich die gleichen wie bei der Darstellung des α -Glykols. Auch hier ließ sich im Vorlauf Propenyl-benzol nachweisen. Die Hauptfraktion ergab 29.75% Brom.

Abscheidung kann häufig durch Animpfen beschleunigt werden; einmal abgeschieden, ist die weitere Reinigung leicht. Das α -Dibenzoat krystallisiert in strahligen Aggregaten vom Schmp. 76—77°, in Methyl- und Äthylalkohol, wie Eisessig und Aceton ist es leicht löslich, beim Verseifen liefert es α -Glykol.

0.1524 g Sbst.: 0.4265 g CO_2 , 0.0700 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 76.66, H 5.55.

Gef. » 76.33, » 5.14.

Das β -Dibenzoat krystallisiert in kleinen weißen Nadeln vom Schmp. 101°. Es ist in den betreffenden Lösungsmitteln etwas weniger löslich; beim Verseifen entsteht β -Glykol.

Darstellung des β -Dibenzoats aus Dibrompropyl-benzol. 10 g Dibromid werden mit etwas mehr als der berechneten Menge von Silberbenzoat und 100 g Toluol 3—4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, heiß vom Bromsilber abfiltriert, das Toluol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen und wiederholt mit Sodalösung geschüttelt, damit die vorhandene Benzoesäure entfernt wird. Die Ätherlösung wird dann mit Tierkohle geschüttelt und der Äther verdunsten gelassen. Es hinterbleibt ein Öl, das durch Anreiben mit Methylalkohol zum Erstarren gebracht werden kann, man preßt ab und krystallisiert aus Methylalkohol um.

Weißer Nadeln vom Schmp. 101°, übereinstimmend mit dem oben erhaltenen, bei der Verseifung das β -Glykol liefernd.

0.2636 g Sbst.: 0.7393 g CO_2 , 0.1294 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 76.66, H 5.55.

Gef. » 76.49, » 5.49.

Aus der von diesem Ester möglichst befreiten Lauge ließ sich durch Verseifen α -Glykol in geringer Menge gewinnen.

Einwirkung von Phosphorpentabromid.

Je 1 g der Glykole wurde mit 6 g Phosphorbromid innig verrieben; es tritt heftige Reaktion ein, und die Masse verflüssigt sich. Man läßt erkalten, gießt auf Eis, rührt die ausgeschiedenen Bromide mit etwas Alkohol an, preßt ab und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um.

Beide Glykole liefern so ein und dasselbe Dibromid, identisch mit dem aus Propyl-benzol und aus Propenyl-benzol dargestellten.

Einwirkung wasserentziehender Mittel. Überführung in Pinakoline.

Wir haben verschiedene wasserentziehende Mittel in Anwendung gebracht und unser Augenmerk namentlich auf die Gewinnung reinen α -Pinakolins gerichtet; es sind auch Beobachtungen gemacht wor-

den, die für seine Existenz zu sprechen scheinen, aber sicher nachweisen haben wir sein Auftreten nicht können (vergl. die Einleitung).

Bei allen Versuchen, gleichgültig, welches wasserentziehende Mittel wir anwandten, erhielten wir aus den beiden Glykolen ein und dasselbe β -Pinakolin, das Benzyl-methyl-keton (Formel IV), das α -Glykol reagiert aber rascher. Man kocht die Glykole mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) etwa eine Stunde am Rückflußkühler, nimmt die Pinakoline mit Äther auf und führt zunächst in die Bisulfitverbindung über, die dann mit Soda zersetzt wird. Die abgeschiedenen Pinakoline werden mit Äther in Lösung gebracht, die Lösung getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand bei gewöhnlichem Druck destilliert. Der Siedepunkt der reinen Verbindung liegt bei 214—215°. Aus je 5 g Glykol wurden so je 2 g reines α -Pinakolin gewonnen.

Das so dargestellte Benzyl-methyl-keton bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, dem des Phenyl-acetaldehyds ähnlich.

0.1510 g Subst.: 0.4456 g CO₂, 0.0995 g H₂O.

C₉H₁₀O. Ber. C 80.59, H 7.46.

Gef. » 80.48, » 7.37.

Die Identität der aus den beiden Glykolen erhaltenen Ketone ergab sich durch Überführung in das Hydrazon und in das Semicarbazon. Schmp. 86—87° bzw. 194—195°. Die erhaltenen Produkte zeigten übereinstimmende Schmelzpunkte und die Mischproben ergaben keine Depression.

Auch die Überführung in Stilben durch Einwirkung von Benzaldehyd und konzentrierter Schwefelsäure¹⁾ gelang bei den Ketonen verschiedener Herkunft gleich gut.

Das Benzyl-methyl-keton ist schon bekannt; Radziszewski²⁾ erhielt es durch Destillation von Phenylessigsäure mit essigsauerm Barium, Tiffeneau auf die gleiche Weise wie wir aus dem Phenyl-methyl-glykol; er gibt den Schmelzpunkt des Semicarbazons zu 197—198°³⁾ an, Trenkler endlich hat das Hydrazon dargestellt, dessen Schmelzpunkt er bei 83° fand.

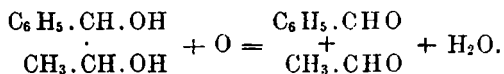
Um jeden Irrtum auszuschließen, haben wir das Keton nach der Methode von Radziszewski dargestellt und in das Hydrazon und Semicarbazon übergeführt. Die erhaltenen Verbindungen stimmten vollständig mit denen überein, die auf die andere Weise dargestellt wurden. Gemische der Substanzen ergaben beim Schmelzen keine Depression des Schmelzpunktes.

¹⁾ v. Miller und Rohde, , diese Berichte **23**, 1072 [1890].

²⁾ Diese Berichte **3**, 198 [1870]. ³⁾ Chem. Zentralbl. **1906**, II, 431.

Einwirkung von Oxydationsmitteln.

Auch gegen Oxydationsmittel verhalten sich die beiden Glykole vollständig gleich. Chromsäure und Kaliumpermanganat oxydieren zu Benzaldehyd und Acetaldehyd:



Mit Salpetersäure läßt sich aber sowohl der entsprechende Ketoalkohol als auch das Diketon erhalten.

Überführung in den Ketonalkohol (VII oder VIII)¹⁾. Je 2 g Glykol (α oder β) werden in einem Reagensrohr mit 6 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.36) übergossen und die Mischung vorsichtig erwärmt. Sobald die Reaktion beginnt, taucht man in kaltes Wasser, sie geht dann ruhig zu Ende. Man verdünnt mit Wasser, neutralisiert mit Soda, zieht mit Äther aus, führt in die Bisulfitverbindung über, zerlegt diese mit Soda, zieht mit Äther aus und destilliert.

Der Ketonalkohol bildet ein gelbes, bei 240—242° unzersetzt siedendes Öl. Das Semicarbazon schmilzt unter Zersetzung bei 184—185°; aus Alkohol krystallisiert es in Nadeln.

Der Benzoessäureester läßt sich leicht mit Benzoessäureanhydrid darstellen. Er krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in schönen, farblosen Nadeln vom Schmp. 109—110°. Leicht löslich in Äthylalkohol und Benzol.

0.1487 g Sbst.: 0.4110 g CO₂, 0.0704 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₃. Ber. C 75.59, H 5.51.

Gef. » 75.38, » 5.29.

Bei der weiteren Oxydation geht der Ketoalkohol in das Diketon über.

Überführung in das Diketon (IX). Man verfährt wie oben, läßt die Einwirkung der Salpetersäure aber auf dem Wasserbad zu Ende gehen, neutralisiert mit Soda, zieht mit Äther aus und destilliert. Das auf diese Weise erhaltene Diketon bildete ein gelbes Öl von eigenartig stechendem Geruch, bei 215—220° unzersetzt siedend. Die Verbindung ist identisch mit dem Diketon, welches Müller und v. Pechmann²⁾ aus α -Nitroso-propiophenon dargestellt haben. Die Identität ergibt sich aus dem Schmelzpunkte des Hydrazons und des Dioxims. Wir fanden 143—145° bzw. 233—235°; Müller und v. Pechmann geben 143—145° bzw. 235—236° an.

¹⁾ Formel VIII erscheint im Hinblick auf die leichte Bildung der Bisulfitverbindung als die wahrscheinlichste.

²⁾ Diese Berichte 21, 2119 [1888]; 22, 2128 [1889].