

Blätteralkohol. (XII)

Herstellung des 2-Butyl-octylalkohols bei Blätteralkohol-reaktion¹⁾

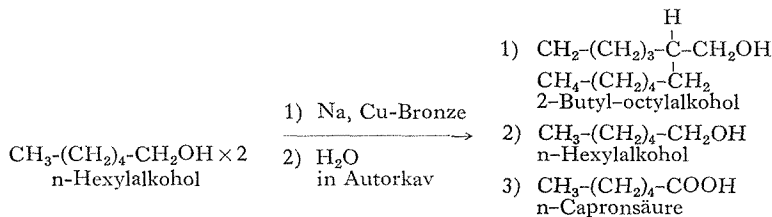
*Minoru OHNO und Akikazu HATANAKA

(Ohno Laboratrium)

Eingegangen am 14. Mai 1964

In der letzten Arbeit¹⁾ dieser Forschungreihe wurde mitgeteilt, dass bei Blätteralkohol-reaktion eine 2-Propyl-5-äthylbenzylalkohol (Sdp. 138-9°C/12mm) aus der Fraktion II, die bei 131-145°C/12mm siedet, unerwartungsmässig erhalten wird. In der liegenden Mitteilung handelt es sich um die Tatsache, dass 2-Butyl-octylalkohol aus, n-Hexylalkohol, der als Nebenprodukt in der Blätteralkohol-reaktion entsteht, abgeleitet werden kann.

Durch die gaschromatographische Untersuchung der in Frage kommenden Fraktion II (Sdp. 131-145°C/12mm) setzten wir drei Maxima fest, die mit dem Maximum (a), (b) und (c) bezeichnet sind. Eines der Maxima, (c), stimmt in der Retentionszeit mit dem von 2-Propyl-5-äthylbenzylalkohol genau überein. Um die anderen Maxima, d.h. (a) und (b), zuzuschreiben, stellten wir 3,5-DNB** dieser Fraktion II her, welches durch Fraktionierung des Esters in folgende Teile, und zwar von Schmp. 80°C, 68°C und 28°C, abgetrennt wurde. Das 3,5-DNB von Schmp. 80° wies keine Schmelzpunktniedrigung durch Mischen mit demjenigen des 2-Propyl-5-äthylbenzylalkohols auf und die gaschromatographische Retentionszeit des der Verseifungsverbindung dieses 3,5-DNB entsprechenden Maximums stimmte mit der des Maximums (c) überein. Der durch Verseifung des Esters von Schmp. 28°C erhaltene Alkohol ging bei 131-3°C/12mm über und sein Chromatogramm stand im Einklang mit dem von Maximum (a). Aus der Tatsache und auch den Kenntnissen von dem Refraktiv-Index (n_D^{20} 1.4435; n-Hexylalkohol: n_D^{20} 1.4240), den IR-Spektren ($-\text{CH}_2\text{OH}$, $-(\text{CH}_2)_n$, $n \geq 4$) und der Elementaranalyse kann man entnehmen, dass der Alkohol ein höherer, gesättigter, aliphatischer und primärer Alkohol von C_{12} sein sollte. Das liegt die Vermutung nahe, dass der Alkohol von C_{12} an der C_2 -Stelle eine Butyl-gruppe besitzen konnte. Daher wurde der Alkohol; 2-Butyl-octylalkohol, durch folgendes Schema dargestellt²⁾.

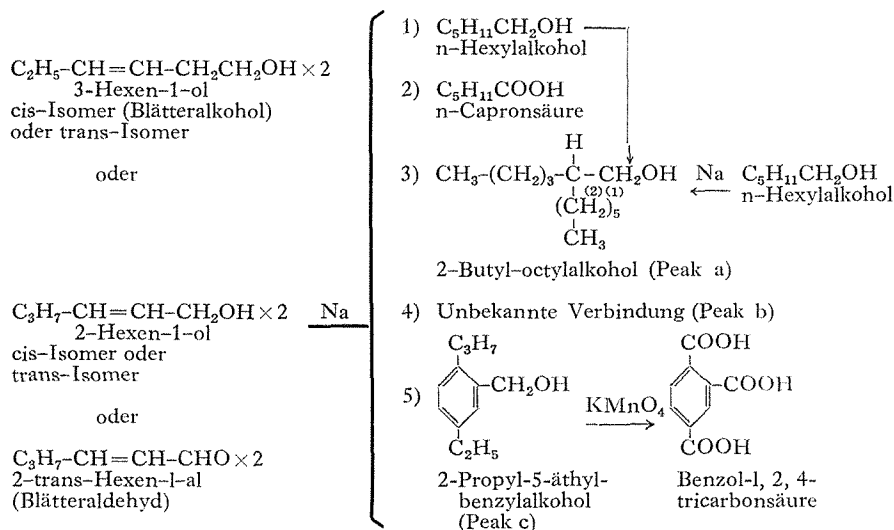


Das Chromatogramm bzw. das IR-Spektrum des dadurch erhaltenen Alkohols ergab das

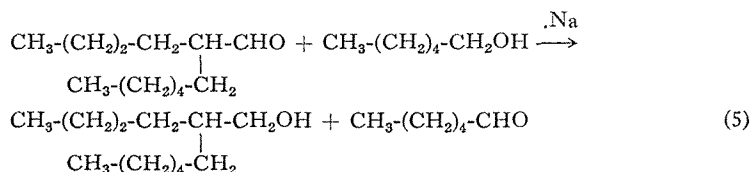
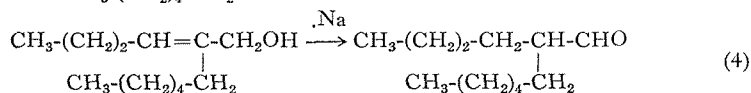
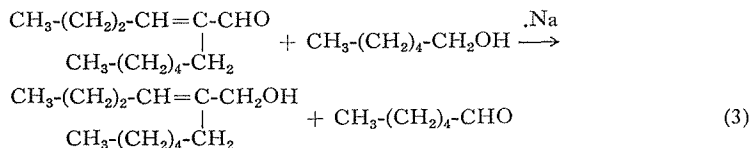
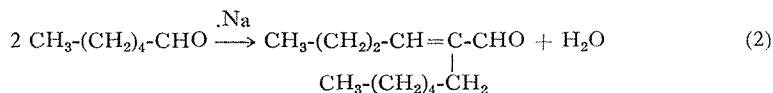
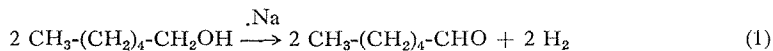
* 大野稔, 畑中顯和

** 3, 5-DNB=3, 5-Dinitrobenzoat

gleiche Messergebnis wie das dem chromatographischen Maximum (a) entsprechende Produkt. Das 3,5-DNB von Schmp. 28° zeigte durch Mischen mit dem des 2-Butyl-octylalkohols keine Schmelzpunktserniedrigung, wie es für das Maximum (c) der Fall war. Nun folgt, dass das Maximum (a) aus dem 2-Butyl-octylalkohol herkommt. Man kann also schliessen, dass dieser Alkohol durch Kondensation der an der C₂-Stelle vorliegenden Methylengruppe des n-Hexylalkohols mit der Alkoholgruppe eines anderen n-Hexylalkohols entstanden ist (vgl. die unter gegebene, schematische Herstellung).



Der Mechanismus der oben erwähnten Reaktion kann auf Basis des experimentellen Resultats von Gurebert etwas eingehend diskutiert werden. Er schlug den folgenden Mechanismus für den Alkohol vor:



2-Butyl-octylalkohol

Das Aldehyd, welches in Gleichung (1), (3) und (5) erscheint, war von Guerbert nicht festgelegt worden. Das bedeutet, dass das Aldehyd zur Säure verwendet, nämlich nur in der Form der n-Caprinsäure erhalten wird. Übereinstimmend bei Blätteralkoholreaktion mit der Vorstellung von Guerbert, haben wir durch kein Aldehyd gaschromatographisch gefunden.

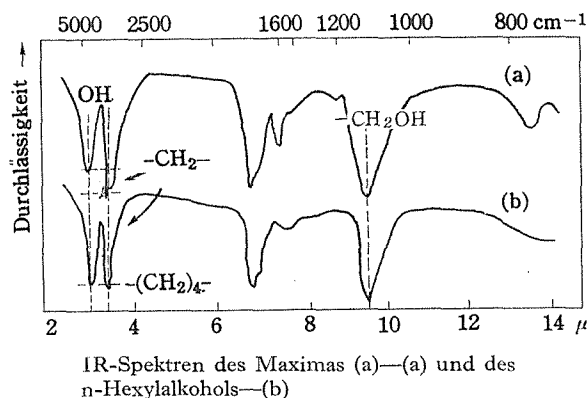
Zum Schluss dieses Abschnittes möchten wir notieren, dass der 2-Butyl-octylalkohol kein nach Orangen riechender Stoff ist.

GENAUE BESCHREIBUNG DER INFRAROTSPEKTREN UND DES GASCHROMATOGRAMMS

In folgenden wollen wir einige Messergebnisse der IR-Spektren und des Gaschromatogramm beschreiben.

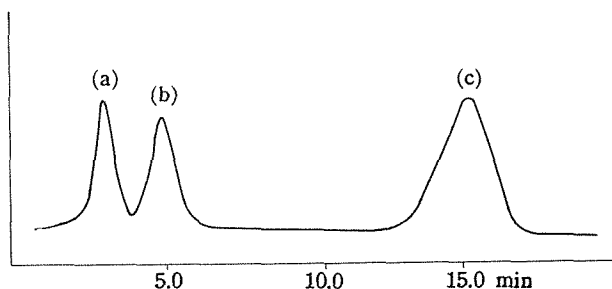
1) Das IR-Spektrum des dem Maximum (a) entsprechenden Produktes; es stimmt mit dem des authentischen 2-Butyl-octylalkohols überein.

Man kann aufweisen, dass die Durchlässigkeit der CH_2 -Valenzschwingung von (a) stärker als die von (b) ist. Das bedeutet, dass CH_2 -Gruppen von (a) mehr als 4- CH_2 - ist.



IR-Spektren des Maximas (a)—(a) und des n-Hexylalkohols—(b)

2) Gaschromatogramm der Fraktion von 131-145°C/12mm: Die Versuchsbedingungen waren: Trägergas; Helium, mit einer Strömungsgeschwindigkeit von



- (a): 2-Butyl-octylalkohol : 2,8 min, n_D^{20} 1.4435, Sdp. 129-132°C/12 mm
 (b): Unbekante Verbindung : 5,0 min
 (c): 2-Propyl-5-äthyl-benzylalkohol: 15,4min n_D^{20} 1.5150, Sdp. 138-9°C/12 mm

etwa 175 ml/min, bei Temperatur 165°C, Kolonne: Polyäthylenglykol-6000 (0.6 × 60 cm).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I) Abtrennung des Maximums (a) aus Fraktion II

1.03g 3,5-DNB wurden aus 0.45g Fraktion II (Sdp. 131 - 145°C/12mm) und 0.7g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid erhalten. Nach Kristallisation aus Äthylalkohol wurde das 3,5-DNB in drei Teile abgetrennt.

Fraktion(A): Schmp. 80°C, Ausb. 0.4g.

Fraktion(B): Schmp. 68°C, Aubs. 0.18g.

Fraktion(C): Schmp. 28°C, Ausb. 0.25g,

Gef. C, 60.02; H, 7.30

als $C_{12}H_{26}O$ - 3, 5-DNB ($C_{13}H_{28}O_6N_2$: 280.43) Ber. C, 59.98; H, 7.42; N, 7.36.

als $C_6H_{14}O$ - 3, 5-DNB ($C_{13}H_{16}O_6N_2$: 296.27) Ber. C, 52.70; H, 5.44; N, 9.46.

0.4g Fraktion (C) wurden mit 5 ml alkohol. Kaliumhydroxyd (200 mg KOH in 4 ml EtOH) versetzt und auf Wasserdampf abgeblasen. Nach der üblichen Behandlung ging reiner Alkohol (1) bei 136 - 139°C/17mm über, n_D^{16} 1.4459, Ausb. 0.125g (d. Th. 94.8%).

Reiner Alkohol(1); als $C_{12}H_{26}O$ (186.23) Gef. C, 77.44; H, 13.83

Ber. C, 77.35; H, 14.07.

II) 2-Butyl-octylalkohol

10.2g n-Hexylalkohol, die durch $LiAlH_4$ -reduktion des n-Hexylaldehyds erhalten wurden, wurden mit 0.6g Kupfer-Bronze zugefügt. Die Lösung wurde in Autoklav bei 295°C, 5 Stdn. erhitzt. Nach Auskühlung wurde das Reaktionsgemisch mit 20 ml Äther und 100ml Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der neutrale Teil in folgenden zwei fraktioniert.

Fraktion (1): n-Hexylalkohol: Sdp. 157—8°C, n_D^{20} 1.4240, Ausb. 2.9 g.

Fraktion (2): 2-Butyl-octylalkohol: Sdp. 131—3°C/12mm, n_D^{20} 1.4457, Ausb. 2.7g, 3,5-DNB der Fraktion (2); Schmp. 28°C, $C_{19}H_{28}O_6N_2$ (380.43)

Ber. C, 59.98; H, 7.42; N, 7.36

Gef. C, 60.03; H, 7.16; N, 7.20

Das 3,5-DNB der Fraktion (2) wies beim Mischen mit dem der Fraktion (C) keine Schmelzpunktserniedrigung auf. Nach Verseifung des 3,5-DNB der Fraktion (2) wurde reiner Alkohol (2) erhalten, Sdp. 132°C/12mm, n_D^{20} 1.4435. Der Alkohol stimmte im IR-Spektrum sowie Gaschromatogramm mit dem Alkohol (1) überein.

Aus der wässr. Phase wurde die Säure abgetrennt, die als ihres p-Jod-phenacylester charakterisiert wurde.

Säure-Fraktion; n-Caprinsäure: Sdp. 205°C, n_D^{20} 1.4242, Ausb. 4.1g, p-Jod-phenacylester: Schmp. 81.5°C,

$C_{14}H_{23}O_3J$ (366.24), Ber. C, 45.90; H, 6.33

Gef. C, 45.78; H, 6.10.

LITBRATUR

- (1) A.Hatanaka, M. Ohno u. Y. Inouye, *Angew. Chem.*, **74**, 291(1962); M. Ohno, A. Hatanaka u. Y. Inouye, *Agr. Biol. Chem.*, **26**, 460 (1962); M. Ohno u. A. Hatanaka, *Dieses bulletin*, **40**, 341 (1962).
- (2) M.Guerbert, *Comp. rend.*, **165**, 559(1917).
- (3) C.H.Weizmann, E.Bergmann u. M.Sulzbacher, *Org. Chem.*, **15**, 54(1950).