

186. Eugen Demole: Neue Methode zur schnellen Darstellung des Glycols.

(9. Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium zu Kiel.)

(Eingegangen am 19. April.)

Erhitzt man im Wasserbade ein Molekül $C_2H_4Br_2$ und zwei Moleküle trocknes $C_2H_3KO_2$ unter Zusatz von 80grädigem Alkohol auf 80° , so bildet sich fast ausschliesslich Glycolmonacetat¹⁾.

Ich versuchte nun, die Wechselwirkung zwischen gleichen Molekülen Aethylenbromid und Kaliumacetat zu studiren.

Im trocknen Zustande auf $150 - 200^\circ$ erhitzt, wirken diese beiden Körper auf einander ein, wenn sie in geschlossenen Gefässen zusammengebracht werden. Bei der Destillation erhielt ich unverändertes Aethylenbromid, darauf Aethylendiacetat. — Erhitzt man dagegen unter Zusatz von 80grädigem Alkohol während 16 Stunden im Wasserbade mit Rückflusskühler, so verläuft der Process ganz anders. 102 Gr. trocknen Kaliumacetats (1 Molekül) und 195 Gr. Aethylenbromid (1 Molekül) wurden mit 200 Gr. 80grädigem Alkohol 16—18 Stunden lang zum Sieden erhitzt. — Ich filtrirte die Flüssigkeit ab, um sie vom Bromkalium zu trennen; dann destillirte ich sie zuerst behutsam aus dem Wasserbade und darauf aus dem Oelbade. — Dabei erhielt ich die folgenden Produkte: eine bedeutende Menge Essigäther, 87 Gr. Aethylenbromid und 23 Gr. reines Glycol. —

195 Gr. Aethylenbromid liefern also direct und in sehr kurzer Zeit 23 Gr. reines Glycol; ausserdem findet man beinahe die Hälfte des angewendeten Bromids, ungefähr 44 pCt., wieder.

Im Folgenden habe ich die von verschiedenen Forschern bei der Darstellung des Glycols erhaltenen Mengen zusammengestellt:

| | Menge des verwendeten Aethylenbromids | Menge des erhaltenen Glycols | Erhaltenes Glycol in Procenten des verwendeten Aethylenbromids |
|---------------------|---------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Henry ²⁾ | 1000 Gr. | 80 Gr. | 8 pCt. |
| Wurtz ³⁾ | 350 - | 47 - | 13.4 - |
| Neue Methode | 195 - | 23 - | 11.7 - |

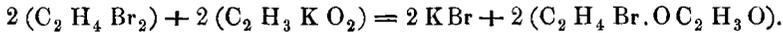
Ich gewinne also in sehr kurzer Zeit eine Glycolmenge, die fast ebenso bedeutend ist, wie die nach der zweiten Methode; ausserdem finde ich 44 pCt. des benutzten Aethylenbromids unverändert wieder.

¹⁾ Atkinson, Phil. Magaz. LXVI, p. 433.

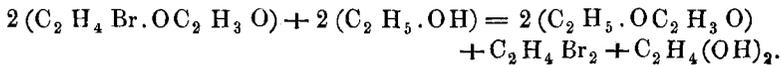
²⁾ Ann. de Chim. et Phys. T. XXVII, 1872, p. 251 (4).

³⁾ ibid. T. LV (3), p. 410.

Zur Erklärung der merkwürdigen Thatsache, dass bei Einwirkung gleicher Moleküle $C_2H_4Br_2$ und $C_2H_3KO_2$ auf einander ungefähr die Hälfte des vorhandenen Aethylenbromids wiedererhalten wird, nahm ich zuerst die Bildung von Bromacetin an:



Das gebildete Bromacetin würde sich dann bei längerem Erhitzen mit 80grädigem Alkohol in Essigäther, Aethylenbromid und Glycol spalten:



Ich stellte das Bromacetin nach einer Methode dar, die der von Simpson ¹⁾ zur Gewinnung des Chloracetins benutzten ganz analog ist; nur ersetzte ich HCl durch HBr.

Es stellt eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit vor, von ätherischem, an den des Chloracetins erinnernden Geruch. Es siedet unzersetzt bei $161 - 163^0$ (uncorr.) und ist sehr löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser, in dem es mit der Zeit eine Zersetzung erleidet. Mit Kalilauge erhitzt, liefert es brennbares Gas (wahrscheinlich Aethylenoxyd).

Ich erhitzte nun eine gewisse Menge Bromacetin mit 80grädigem Alkohol 16 Stunden lang am aufrechten Kühler und destillirte dann. Es ging zuerst gewöhnlicher Essigäther über, dann, von $140 - 150^0$, eine in Wasser vollständig lösliche Flüssigkeit (wahrscheinlich das Bromhydrin), endlich, bei 190^0 , fing ich Spuren einer zugleich sauren und süßen Flüssigkeit auf, die vielleicht ein wenig Glycol und Glycolmonacetat enthielt. Man kann also nicht annehmen, dass das Bromacetin sich unter dem Einfluss des Alkohols in Aethylenbromid und Glycol zersetzt. Ich zeigte weiter oben, dass $C_2H_3KO_2$ und $C_2H_4Br_2$ im trocknen Zustande Glycoldiacetat liefern. Wahrscheinlich verläuft die Reaction auch bei Gegenwart von Alkohol in dieser Weise, und der Diäthylenessigäther setzt sich bald in Glycol und Aethylessigäther, bald in Essigsäure und Glycolmonacetat um, je nach dem Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von überschüssigem Aethylenbromid.

Die beiden folgenden Experimente dienen dieser Ansicht zur Stütze.

1) 47 Gr. Aethylenbromid und 26 Gr. Glycolmonacetat wurden am Rückflusskühler mit 60 Gr. 80grädigem Alkohol 18 Stunden lang zum Sieden erhitzt. — Bei der Destillation fand ich wiederum Aethylessigäther, Aethylenbromid und 13 Gr. Glycol, während die Theorie 15 verlangt.

¹⁾ Proceed. royal Soc. T. IX.

2) 23 Gr. Monacetat und 60 Gr. 80grädigen Alkohols wurden 18 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Das Monacetat fand sich ohne Glycolbildung wieder vor und ohne dass es irgend eine Veränderung erfahren hatte.

Beide Experimente wurden unter denselben Verhältnissen angestellt, nur dass im ersteren Falle Aethylenbromid, im letzteren dagegen keins vorhanden war.

Das Aethylenbromid spielt also eine wichtige Rolle. Aber für jetzt glaube ich nicht, dass man entscheiden könne, ob seine Rolle zwei aufeinander folgenden Reactionen zuzuschreiben ist, in denen $C_2H_4Br_2$ zuerst in ein intermediäres Produkt übergeführt wird und sich dann zum Theil wieder regenerirt, oder ob dieses Bromid lediglich eine katalytische Wirkung ausübt; doch muss ich hinzufügen, dass kleine Mengen von Aethylenbromid keine Glycolbildung veranlassen.

187. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 24. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ueber ein neues Nitrotoluidin. Aus der Untersuchung Rosenstiehl's¹⁾ über das Nitrotoluol und Dinitrotoluol ist bekannt, dass das feste Paranitrotoluol bei der Umwandlung in die Dinitroverbindung nur eine, die krystallisirende Orthoparanitroverbindung liefert, aus dem flüssigen Orthonitrotoluol dagegen wenigstens zwei Dinitroverbindungen erhalten werden, von welchen die eine ebenfalls die Orthoparaverbindung, die andere aber eine flüssige Modification ist, deren Constitution noch ermittelt werden soll.

Einige Versuche zur Lösung dieser Frage hat Hr. O. Cunerth ausgeführt. Da es nicht möglich ist, das flüssige Dinitrotoluol von in ihm aufgelösten festen Orthoparadinitrotoluol vollständig zu trennen, so werden bei allen Metamorphosen Abkömmlinge beider Verbindungen gewonnen, ein Umstand, der die Untersuchung sehr erschwerte.

Das flüssige Dinitrotoluol wurde mit Schwefelammonium in Nitrotoluidin, dieses durch Erhitzen mit Chlorbenzoyl in die Benzoylverbindung übergeführt und durch häufiges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol von der bei weitem schwerer löslichen Benzoylverbindung des Orthonitroparatoluidins (Schmelzp. 168°) befreit.

Das Benzoylnitrotoluidin krystallisirt in kleinen gelben Nadeln, die bei 145—146° schmelzen und beim Kochen mit absolutem Alkohol und der äquivalenten Menge Kalihydrat, oder auch beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° das

¹⁾ Ann. de Chim. et Phys. (1872) 27, 470.