

Ta-

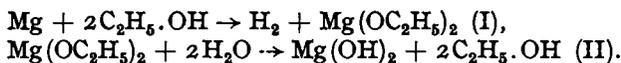
Nr.	Substanz	Bruttoformel	Mol.-Gew.
	Pyrrol-Derivate:		
82	2.4-Dimethyl-3.5-diformyl-pyrrol	$C_8H_9O_2N$	151.1
83	[3-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxy]-[3'5'-dimethyl-4'-äthyl]-pyrro-methan	$C_{19}H_{28}O_2N_2$	316.2
84	[3.3'-Dimethyl-4.4'-diäthyl-5.5'-dimethoxymethyl]-pyrro-methen-Cu-Komplexsalz ..	$C_{38}H_{54}O_4N_4Cu$	694.0
85	[3.3'5.5'-Tetramethyl-4.4'dicyan]-pyrro-methen-Zn-Komplexsalz	$2C_{30}H_{26}N_8Zn + Zn(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$	1328.7
86	do. Cu-Komplexsalz	$C_{30}H_{26}N_8Cu$	561.9
87	do. Co-Komplexsalz	$C_{30}H_{26}N_8Co$	557.3

30. Hakon Lund und Jannik Bjerrum: Eine einfache Methode zur Darstellung wasser-freier Alkohole.

(Eingegangen am 6. Dezember 1930.)

Die vollkommene Entwässerung von Äthylalkohol ist oft von Wichtigkeit. Für physikalisch-chemische Messungen — Löslichkeits-Bestimmungen, Leitfähigkeits-Messungen usw. — ist es unbedingt notwendig, die letzten Spuren von Wasser entfernen zu können, um reproduzierbare Werte zu erhalten. Bei verschiedenen Synthesen hängt die Ausbeute wesentlich von dem Entwässerungsgrade ab, z. B. bei der Barbitursäure-Kondensation. Gewöhnlich entfernt man das letzte Wasser mit metallischem Calcium oder Natrium, aber beide Methoden haben bedeutende Nachteile. Nach Destillation über Calcium muß man das Destillat sorgfältig von basischen Körpern reinigen, und, um mit Natrium ein wasser-freies Produkt zu erhalten, muß relativ viel Natrium angewendet werden, weil das Gleichgewicht $NaO.C_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons NaOH + C_2H_5.OH$ nicht ganz zugunsten der rechten Seite liegt.

Seit einigen Jahren hat der eine von uns (H. Lund) für präparative Zwecke ein Verfahren benutzt, das ausgezeichnete Resultate gegeben hat. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, die Methode etwas genauer zu untersuchen, und haben gefunden, daß man in kürzester Zeit beliebige Mengen von reinstem Alkohol herstellen kann. Die Methode beruht auf den beiden Reaktionen:



Terentieff¹⁾ hat gezeigt, daß mit Jod aktiviertes Magnesium sich mit Alkohol umsetzt unter Wasserstoff-Entwicklung. Es liegt daher nahe, das dabei gebildete Äthylat zur Entwässerung des Alkohols zu benutzen, zumal nachdem N. Bjerrum und L. Zechmeister²⁾ gezeigt haben, daß Methylalkohol sich mit Magnesiummethylat entwässern läßt. Die Vorteile der Methode sind: I. Reaktion (II) verläuft ganz einseitig, weil

¹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **162**, 350 [1927].

²⁾ B. **56**, 894 [1923].

belle 6.

Trocknung	Ein- waage g	Druck mm	Temp. °	Methan ccm	Äthylwert ccm	Aktive H-Atome Ber. Gef.		Bemerkungen
konstant 100°	0.0435	702	22	8.6	2.7	1	1.1	—
konstant 100°	0.0820	706	22	12.2	1.6	—	1.8	—
konstant 100°	0.0591	690	20	2.9	1.5	—	1.3	—
konstant 80°	0.0186	708	20	0.8	0.4	—	2.2	—
konstant 80°	0.0660	708	20	0	0.4	—	0	—
konstant 80°	0.0379	708	21	0	0.4	—	0	—

Mg(OH)₂ in absol. Alkohol praktisch völlig unlöslich ist, und 2. man braucht nur einen geringen Überschuß an Magnesium zuzusetzen und kann deshalb ohne nennenswerte Verluste von Alkohol die Entwässerung durchführen.

Um die Reaktion (I) einzuleiten, ist es notwendig, einen mindestens 99-proz. Alkohol zu benutzen; wenn aber die Reaktion im Gange ist, kann man z. B. 96-proz. Alkohol zufügen, falls man nur dafür sorgt, daß sich stets ein Überschuß an Magnesiumäthylat in der Lösung befindet. Übrigens wird man natürlich in der Regel von dem käuflichen „absol. Alkohol“ ausgehen.

Die Ausführung der Entwässerung gestaltet sich folgendermaßen: In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben werden 5 g Magnesiumspäne mit 50—75 ccm absol. Alkohol übergossen und 0.5 g Jod zugefügt. Man erwärmt, bis das Jod verschwunden ist; sollte dann nicht eine lebhaftere Wasserstoff-Entwicklung eingetreten sein, werden noch 0.5 g Jod zugesetzt. Man erhitzt weiter, bis ungefähr alles Magnesium in Äthylat übergeführt ist. Dann werden höchstens 900 ccm absol. Alkohol zugesetzt; das Gemisch wird $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler gekocht und unter den gewöhnlichen Maßnahmen für Feuchtigkeits-Ausschluß von dem Magnesiumhydroxyd und -äthylat abdestilliert.

Um die Frage zu beantworten, ob so wirklich reiner Alkohol gewonnen werden kann, haben wir einen Destillationsapparat mit Einheits-Schliffen benutzt; um Verunreinigungen möglichst auszuschließen, haben wir die Magnesiumspäne erst unmittelbar vor den Versuchen aus einer Magnesiumstange gedreht. Das Ausgangsmaterial war die gewöhnliche dänische Handelsware „Alkohol absolutus“, die ungefähr 0.7% Wasser enthielt. Die Reinheit des Destillats wurde durch Vergleichung des spezif. Gewichts und der spezif. Leitfähigkeit mit den in der Literatur angegebenen Werten festgestellt.

Zur Herstellung des reinsten Alkohols darf man natürlich nicht den Alkohol quantitativ überdestillieren, sondern nur ungefähr die ersten zwei Drittel benutzen. Auch muß man dafür sorgen, daß keine Flüssigkeits-Tropfen von den Dämpfen mitgerissen werden. Dagegen scheint eine eigentliche Fraktionierung überflüssig zu sein, denn es hat sich herausgestellt, daß der Alkohol schon nach einer einzigen Destillation den besten, früher beschriebenen Produkten an die Seite gestellt werden darf.

Es ist merkwürdig, daß das Magnesium nicht schon früher zur Entwässerung des Alkohols herangezogen worden ist. Evans und Tetsch³⁾ haben angegeben, daß Magnesium-amalgam für die Konservierung von wasser-freiem Alkohol geeignet ist; aber der Alkohol wird dann natürlich mit Magnesiumalkoholat verunreinigt. v. Konek⁴⁾ hat Alkohol über Magnesium-amalgam destilliert und hierdurch einen sehr reinen Alkohol gewonnen. Sein Verfahren ist zwar dem unsrigen sehr ähnlich, wir glauben aber, daß das Vermeiden von Quecksilber einen entschiedenen Fortschritt bedeutet. Von Marvel und Hager⁵⁾ ist Magnesiummetholat zur Entwässerung von Äthylalkohol empfohlen worden, aber der Alkohol wird dann methanolhaltig. Unsere Methode scheint daher allgemeines Interesse zu besitzen, weil sie schnell durchführbar ist und einen sehr reinen Alkohol liefert.

Wir haben an die Möglichkeit gedacht, daß noch Spuren von flüchtigen Basen anwesend sein könnten, und den Alkohol daher nach der Behandlung mit Magnesium über 2.4.6-Tribrom-benzoesäure destilliert. Diese Säure wurde gewählt, weil sie sich nicht mit Alkoholen verestern läßt und daher kein Wasser erzeugt. Außerdem ist sie nicht mit Alkohol-Dampf flüchtig. Es zeigte sich aber beim Äthylalkohol keine Änderung der Leitfähigkeit; beim Methylalkohol dagegen (s. weiter unten) ist diese Behandlung absolut notwendig für die Darstellung eines elektrolyt-freien Produktes.

Beschreibung der Versuche.

900 ccm Alkohol wurden in der angegebenen Weise mit 5 g frisch gedrehtem Magnesium behandelt. Das spezif. Gewicht war nach einer Destillation $d_4^{25} = 0.78498$; nochmalige Destillation über ungefähr 2 g Magnesium ergab $d_4^{25} = 0.78503$. Die kleine Differenz rührt wahrscheinlich von der gelösten Luft her⁶⁾. In der Literatur ist für wasser-freien Alkohol d_4^{25} zu 0.78506 als niedrigster Wert angeführt. Bei 30° betrug das spezif. Gew. 0.78079 in Übereinstimmung mit dem von Winkler²⁾ angegebenen Wert.

Bei einem anderen Versuch wurden 800 ccm Alkohol entwässert, aber in 2 Fraktionen aufgefangen. Die erste Fraktion (450 ccm) zeigte bei Zimmer-Temperatur (18—20°) die spez. Leitfähigkeit 1.05×10^{-7} und die zweite (200 ccm) 3.2×10^{-7} . Die spez. Leitfähigkeit des Ausgangsmaterials betrug 1.9×10^{-7} . Nach Destillation des ersten Destillats über Tribrom-benzoesäure wurde die spez. Leitfähigkeit zu 1.0×10^{-7} gefunden. Das spez. Gewicht dieses Produktes war $d_4^{25} = 0.78503$. Die besten Werte der spez. Leitfähigkeit in der Literatur schwanken um 1×10^{-7} .

Schließlich wurde die Entwässerung mittels gewöhnlicher Grignard-Magnesiumspäne ausgeführt; das Produkt besaß dann die spez. Leitfähigkeit 2.3×10^{-7} ; hieraus folgt, daß auch dieses leicht zugängliche Metall einen ziemlich reinen Alkohol liefert.

Die Bestimmungen des spez. Gewichtes wurden mit einem ungefähr 21 ccm fassenden Pyknometer ausgeführt. Die Temperaturen wurden mittels eines amtlich geeichten Thermometers kontrolliert; die Temperatur des Thermostaten war auf $\pm 0.02^\circ$ konstant. Alle Gewichte sind auf das Vakuum bezogen. Parallelversuche variierten höchstens um ungefähr 0.3 mg, was einer Genauigkeit von 2 in der fünften Dezimale entspricht. Alle für das spez. Gew. angegebenen Werte sind die Mittel aus mehreren Versuchen.

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **26**, 1158 [1904].

⁴⁾ B. **39**, 2264 1906].

⁵⁾ Organic Synthesis, Bd. VII, 37, New York 1927.

⁶⁾ Osborne, Bull. Bureau Standards, Bd. **9** [1913].

⁷⁾ B. **38**, 3612 [1905].

Die spez. Leitfähigkeit wurde in einem mit blanken Platin-Elektroden beschickten, etwa 200 ccm fassenden Widerstands-Gefäß gemessen. Die Kapazität des Gefäßes betrug 74.8×10^{-4} .

Das Verfahren läßt sich auch auf den *n*-Propylalkohol übertragen, der ebenfalls mit aktiviertem Magnesium sehr lebhaft reagiert, so daß sich leicht ein wasser-freies Produkt herstellen läßt.

Die Angaben über das spezif. Gew. des *n*-Propylalkohols sind ziemlich schwankend; wir haben daher einige Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt:

		Spez. Gew. des <i>n</i> -Propylalkohols:				
t	°	10°	15°	20°	25°	
d_4^{25}	0.81926	0.81144	0.80738	0.80335	0.79934

Das Ausgangsmaterial war Mercks 100-proz. Propylalkohol, der ungefähr $\frac{1}{4}\%$ Wasser enthielt. Mit einem anderen 100-proz. Material von unbekannter Herkunft wurde bei $0^\circ d = 0.81920$ gefunden. Die Differenz mag von gelöster Luft herrühren. Wir glauben aber, daß unsere Zahl richtiger ist als der von Atkins⁸⁾ mit 5 Dezimalen angegebene Wert 0.81873. Bei 20° hat Crismer⁹⁾ 0.80358 beobachtet.

Die spez. Leitfähigkeit des Propylalkohols betrug:

Ausgangsmaterial (Merck, 100-proz. Propylalkohol)	4.2×10^{-7}
Nach Destillation über Magnesiumpropylat	2.4×10^{-7}
Nach Destillation über Tribrom-benzoesäure.....	1.3×10^{-7}
Die niedrigsten Werte der Literatur sind etwa	1×10^{-7}

Endlich haben wir auch den Methylalkohol untersucht. Es hat sich früher als schwierig erwiesen, für die Eigenleitfähigkeit des Methanols ähnlich niedrige Werte zu erhalten, wie bei den anderen Alkoholen. Nach der Destillation des mit Magnesium entwässerten Produktes über Tribrom-benzoesäure wurde aber ein sehr reiner Alkohol gewonnen, wie aus den folgenden Zahlen zu ersehen ist:

Spez. Leitfähigkeit des Ausgangsmaterials (Merck, Methanol I)	6.5×10^{-6}
Spez. Leitfähigkeit nach Destillation über $Mg(OCH_3)_2$	4.8×10^{-6}
Spez. Leitfähigkeit nach Destillation über Tribrom-benzoesäure	2.9×10^{-7}

Nach 24-stdg. Stehen im Widerstands-Gefäß war die spez. Leitfähigkeit auf 5×10^{-7} gestiegen. Woher die Verunreinigung stammt, haben wir nicht festgestellt. Vielleicht ist Methylalkohol imstande, etwas Alkali aus dem Glase aufzunehmen.

Das spez. Gew. des entwässerten Methylalkohols wurde bestimmt und der Wert $d_4^{25} = 0.78651$ gefunden. Aus den im Landolt-Börnstein angeführten Daten¹⁰⁾ läßt sich für d_4^{25} der Wert 0.78657 berechnen.

Wir haben keine speziellen Vorsichtsmaßnahmen getroffen, um eine extrem niedrige Leitfähigkeit zu erreichen; aber wir sind davon überzeugt, daß es möglich ist, durch Destillationen über Magnesiumalkoholat und Tribrom-benzoesäure einen für alle Zwecke genügend reinen Methyl-, Äthyl- oder *n*-Propylalkohol zu erhalten.

Chem. Laborat. d. Universität Kopenhagen, Dezember 1930.

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **103**, 1461 [1913].

⁹⁾ Bull. Soc. chim. Belg. **18**, 18 [1904].

¹⁰⁾ Klason u. Rostdestwenski, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 980 [1909]; Loomis, Ztschr. physikal. Chem. **32**, 589 [1900].