

Schwefelsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich allmählich braun. Nach 8-wöchigem Aufbewahren wurde der abgeschiedene krystalline Niederschlag abgesaugt (2 g) und aus Alkohol umgelöst; Schmp. 150—155°. Aus Eisessig umgelöst; Schmp. 154—155°, farblose, doppelbrechende Nadeln mit gerader Auslöschung.

4.472 mg Sbst.: 14.580 mg CO₂, 3.250 mg H₂O. — 4.509 mg Sbst.: 0.118 ccm N (21°, 767 mm). — 0.1494 g Sbst. in 15.0 g Benzol: Δ = 0.111°.

C₃₆H₃₈N. Ber. C 89.01, H 8.10, N 2.82, Mol.-Gew. 485.
Gef. „, 88.92, „, 8.13, „, 3.07, „, 460.

Das Filtrat vom Rohprodukt wurde in Wasser gegossen, der sich abscheidende Niederschlag abgesaugt, mit ammoniakalischem und dann mit reinem Wasser gut ausgewaschen (5 g); aus Alkohol umgelöst; Schmp. 100—110°. Das Produkt, wahrscheinlich ein pentameres α-Methyl-styrol, wurde zur weiteren Reinigung aus Eisessig umgelöst und dann aus ätherischer Lösung mit Alkohol gefällt; Schmp. 114—116°.

4.715 mg Sbst.: 16.100 mg CO₂, 2.780 mg H₂O. — 8.13 mg Sbst. in 84.9 mg Campher: Δ = 6.4°.

(C₉H₁₀)₅. Ber. C 93.05, H 6.95, Mol.-Gew. 598.
Gef. „, 93.16, „, 6.60, „, 590.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Skatol-tris-[α-methylstyrol]: 0.06 g Substanz, in 20 ccm heißem Eisessig gelöst, wurden in der Kälte mit einer Lösung von 0.03 g Natriumnitrit in 1/2 ccm Wasser versetzt. Das schwachgelbe Reaktionsgemisch wurde nach 5 Min. in 100 ccm Wasser gegossen, wobei ein gelblicher Niederschlag ausfiel (0.06 g). Durch Umlösen aus wenig heißem Alkohol erhielt man die *N*-Nitro-Verbindung in Form farbloser verfilzter Nadelchen, denen geringe Mengen der gelben *O*-Nitro-Verbindung beigemischt waren. Nach 2-maligem Umlösen aus Alkohol war die *N*-Nitro-Verbindung rein; doppelbrechende flache Nadeln mit schiefer Auslöschung, Schmp. 134—135°.

4.836 mg Sbst.: 14.465 mg CO₂, 3.050 mg H₂O. — 3.255 mg Sbst.: 0.140 ccm N (19.5°, 759 mm).

C₃₆H₃₈O₂N₂. Ber. C 81.46, H 7.22, N 5.28. Gef. C 81.58, H 7.06, N 5.01.

378. M. H. Palomaa und Inkeri Honkanen: Studien über ätherartige Verbindungen, XVIII. Mittel.¹⁾: Zur Kenntnis der Diäther diprimärer Glykole (Vorläuf. Mittel.).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]
(Eingegangen am 25. September 1937.)

Die neulich erschienenen Mitteilungen von J. Löbering und A. Fleischmann²⁾ veranlassen uns, über das oben angegebene Thema auf Grund einer schon vor etwa 5 Jahren ausgeführten Arbeit kurz zu berichten.

Die genannten Autoren geben an, daß sie im Laufe kinetischer Messungen erkannt haben, daß das auf die übliche Weise hergestellte Methylal kein reiner Stoff ist, sondern anscheinend ein azeotropes Gemisch bildet. Nach ihrer Meinung soll das von Palomaa und Salonien³⁾ benutzte Methylal ein solches Gemisch gewesen sein (S. 1718), und einige Unstimmigkeiten in den kineti-

¹⁾ XVII. Mittel.: Palomaa u. Siitonen, B. **69**, 1338 [1936].

²⁾ B. **70**, 1680, 1713 [1937].

³⁾ B. **67**, 424 [1934].

schen Messungen werden durch diesen Umstand sowie durch die angewandte (dilatometrische) Methode zu erklären versucht.

Hierzu sei bemerkt, daß das Vorkommen eines azeotropen Gemisches zwischen Methylal und Methylalkohol u. a. von Ghysels⁴⁾ und Bédoué⁵⁾ festgestellt und näher untersucht worden ist. Die meisten Acetale bilden bei der Destillation aus Wasser-Alkohol-Gemischen drei azeotrope Gemische. Das binäre Gemisch von Methylal und Methylalkohol (Sdp. 41.82°) enthält viel Methylal (92.15%)⁶⁾. Durch Behandeln mit Calciumchlorid und Natriumcarbonat wurde reines Methylal (Sdp. 42.3°) leicht in nahezu theoretischer Menge erhalten. Die Reingewinnung höherer Formale war schon mit größeren Schwierigkeiten verknüpft. Zu diesem Zwecke wurde von Ghysels das Vermögen des Kohlendisulfids, mit Wasser und Alkohol ein ternäres azeotropes Gemisch zu bilden, benutzt. Das Äthylal (Sdp. 87.5°) wurde in einer Ausbeute von 40% d. Th. gewonnen. Das Propylal wurde durch Destillation eines Gemisches von Trioxymethylen und *n*-Propylalkohol unter Anwendung von *p*-Toluolsulfonsäure statt der Schwefelsäure als Katalysator⁷⁾ dargestellt. Früher wurden Formale aus Methylenechlorid⁸⁾ oder Methylenjodid⁹⁾ durch Erhitzen mit Natriumalkoholaten im geschlossenen Rohr dargestellt¹⁰⁾. Statt der Methylenehalogenide können die leichter erhältlichen Chlormethylalkyl-äther angewendet werden¹¹⁾.

Die Entfernung des Wassers und des Alkohols aus dem azeotropen Gemisch wurde bei den einfachen Misch-Formalen mit Vorteil durch Natrium ausgeführt¹²⁾. Diese Reinigungs-Methode wurde beim Methylal von Bourgom¹³⁾, beim Diäthyl-acetal von Fouque und Cabanac¹⁴⁾ angewendet. Zur Gewinnung der Formale mit gleichen Alkylen (der

4) Bull. Soc. chim. Belg. **33**, 57 [1924] (C. 1924 I, 2240).

5) ebenda; s. auch Young-Prahl, Theorie und Praxis der Destillation, Berlin 1932, S. 58, u. Lecat, La tension de vapeur des mélanges des liquides, l'Azéotropisme, Brüssel 1918.

6) Die aus dieser Prozent-Zahl und aus derjenigen nach Lecat (81.8%), Sdp. des Gemisches 41.82°, berechneten molekularen Mengen stimmen nicht mit dem Mol-Verhältnis 2:1 nach Löbering u. Fleischmann überein. Nach Trillat u. Cambier, Compt. rend. Acad. Sciences **118**, 1277 [1894] (C. 1894 II, 78), sollen die Formale mit Wasser Hydrate bilden; nach späteren Untersuchungen⁴⁾⁵⁾ binden die Acetale das Wasser und die Alkohole in den Gemischen nicht in molekularen Verhältnissen, sondern bilden azeotrope Gemische.

7) Dieser Katalysator und die Entziehung des bei der Synthese gebildeten Wassers als azeotropes Gemisch mit Benzol ist in unserem Laborat. mit Vorteil zur Darstellung von Acetalen und Ketalen von Einar J. Salmi angewendet worden, der über die Methode und die erhaltenen Ergebnisse genauer berichten wird.

8) Arnhold, A. **240**, 197 [1887].

9) L. Henry, Compt. rend. Acad. Sciences **101**, 599 [1885]; B. **18**, Ref., 535 [1885].

10) Eine nahestehende technische Methode gründet sich auf die Anwendung von Methylenechlorid, Methylalkohol und Alkalihydroxyd, die bei 100–125° das Methylal in einer Ausbeute von etwa 85% d. Th. liefern (C. B. Carter, S. Karpen & Bros., C. 1926 I, 2510).

11) Zuerst wohl von Favre, Compt. rend. Acad. Sciences **119**, 285 [1894] (C. 1894 II, 469); Bull. Soc. chim. France [3] **11**, 880, 1096 [1894], angewendet.

12) Palomaa u. Kantola, B. **65**, 1593 [1932].

13) Bull. Soc. chim. Belg. **33**, 101 [1924] (C. 1924 II, 1332).

14) Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 1186 [1926].

Rein-Formale) haben wir hauptsächlich nach Ghysels⁴⁾ gearbeitet, die schließliche Reinigung aber mit Hilfe von Natrium bewerkstelligt.

Bei der Darstellung z. B. des Methylals wurde das destillierte Rohprodukt über Calciumchlorid, dann über Natriumcarbonat und zuletzt über Natriumspänen stehengelassen und mit Hilfe eines Dephlegmators fraktioniert. Mit Ausnahme kleiner Vor- und Endfraktionen destillierte die ganze Substanzmenge in den engen Grenzen von 0.05⁰.

Sdp._{767.6} 42.25—42.30⁰. — $d_4^{20} = 0.8608$, $d_4^{30} = 0.8476$. — $n_D^{20} = 1.35168$, $n_D^{30} = 1.35335$, $n_D^{30} = 1.35740$, $n_D^{20} = 1.36084$. — $M_\alpha = 19.10$ (ber. 19.26), $M_D = 19.18$ (19.34), $M_\beta = 19.38$ (19.54), $M_\gamma = 19.54$ (19.69), $M_\beta - M_\alpha = 0.28$ (0.28), $M_\beta - M_\alpha = 0.44$ (0.43).

Mit diesen Werten stimmen mehrere frühere Bestimmungen, soweit vergleichbar, vorzüglich überein: Sdp.₇₆₀ 42.3⁰ (Bourgom, l. c., Timmermans¹⁵⁾), Sdp._{754.4} 42—42.2⁰ (Brühl¹⁶⁾), Sdp._{749.8} 41.3—41.8⁰ (Brühl¹⁷⁾), Sdp. 42.3 (Ghysels, l. c.). — $d_4^{20} = 0.8604$ (Brühl), $d^{20} = 0.86027$ (Bourgom). — E für M_D —0.15, —0.16 (Brühl), —0.16 (Bourgom). — Sdp. 39—40⁰ nach Löbering und Fleischmann eines mit *p*-Nitrobenzoylchlorid behandelten Produkts.

Das von Palomaa und Salonen³⁾ zu kinetischen Messungen angewandte Präparat war von der angegebenen Beschaffenheit und besaß, wie wir behaupten können, einen hohen Reinheitsgrad. Die Unstimmigkeit der Verseifungs-Geschwindigkeit des Methylals bei 35⁰ mit der von L. und F. nach der bekannten Formel von Arrhenius berechneten erklärt sich auch durch ganz andere Umstände. Es wurde ausdrücklich erwähnt, daß das Füllen des Apparates infolge der Bildung kleiner Gasblasen im Dilatometer zu Beginn der Reaktion später als gewöhnlich geschehen mußte (l. c., S. 428). Da die Flüssigkeiten luftfrei gemacht worden waren, muß die Blasenbildung auf dem Entweichen des Methylals beruhen und um so mehr erkennbar sein, je höher die Temperatur ist. Tatsächlich sind die Formale nach Trillat und Cambier (l. c.) in Wasser schwerlöslich. Das Entweichen des Substrats aus dem Reaktionsgemisch ist aber ein oft beobachteter Fehler. Ein nahe liegendes Beispiel dafür ist die maßanalytische Bestimmung der Hydrolysen-Geschwindigkeit des Acetaldehyd-diäthylacetals, die wegen der großen Reaktionsgeschwindigkeit und der Flüchtigkeit des gebildeten Aldehyds nur größenordnungsmäßig ausgeführt werden konnte¹⁸⁾. Dilatometrisch war diese Geschwindigkeit ohne Schwierigkeit bestimmbar³⁾. Ein Vergleich zwischen der dilatometrischen und maßanalytischen Bestimmungsmethode ergab, daß die letztgenannte auch im besten Falle mit systematischen Fehlern von etwa 10% behaftet ist. Maßanalytische Bestimmungen mit Methylal nach der Vorschrift von Leutner¹⁹⁾ führten zum gleichen Ergebnis, außerdem zeigte es sich auch hierbei, daß die Geschwindigkeit der Acetal-Hydrolyse nicht parallel mit der Salzsäure-Konzentration, sondern stärker wächst³⁾. Die Bemerkung, daß bei üblichen titrimetrischen Analysen beigemengter Methylalkohol durchaus als „gutartige“ Verunreinigung zu werten ist, bei der dilatometrischen dagegen u. U. stark in Erscheinung treten muß, ist kaum stichhaltig, vorausgesetzt, daß die Temperatur in

¹⁵⁾ C. 1910 II, 442.

¹⁶⁾ A. 203, 12 [1880].

¹⁷⁾ B. 30, 159 [1897]. Die E-Werte sind von uns berechnet.

¹⁸⁾ Skrabal u. Mirtl, Ztschr. physik. Chem. 111, 99 [1924].

¹⁹⁾ Monatsh. Chem. 60, 317 [1932].

genügendem Grade konstant gehalten wird. Der von Temperaturschwankungen herrührende Fehler ist übrigens leicht durch Einführung einer Differenz-Methode zu beseitigen, d. i. durch parallele Versuche mit einem zweiten ähnlichen Dilatometer, das nur mit dem Lösungsmittel gefüllt ist. Dieser Fehler kam bei Versuchen mit Methylal wenig in Betracht, denn es handelte sich um besonders verdünnte Lösungen und reine Substrate.

Wenn folglich die dilatometrischen Messungen in bestimmten Fällen vorzuziehen sind, so ist der „recht genaue arithmetische Mittelwert“ der Hydrolysen-Geschwindigkeit des Methyl-äthyl-formals im Vergleich zu denjenigen des Dimethyl-formals und Diäthyl-formals²⁰⁾ mit Vorsicht aufzunehmen²¹⁾. Größere Differenzen kommen jedoch bei den Temperatur-Koeffizienten zum Vorschein. Löbering und Fleischmann finden für das Methylal $k_{20}/k_{10} = 2.20$ und $k_{30}/k_{20} = 2.46$, i. M. 2.33, für das Äthylal i. M. 4.08. Nach Palomaa und Salonen ist für das Methylal $k_{25}/k_{15} = 4.7$ und $k_{35}/k_{25} = 4.0$ (maßanalytisch), $k_{35}/k_{25} = 4.56$ (dilatometrisch), und für das Äthylal $k_{35}/k_{25} = 4.13$, nach Salmi²²⁾ (maßanalytisch) 4.1 und 3.9, nach Palomaa und Aalto²³⁾ (maßanalytisch) 3.9. Derselbe Koeffizient für Methyl-äthyl-formal ist 4.07 und für Methyl-*n*-propyl-formal 4.11²⁴⁾, und weiter z. B. für Acetaldehyd-diäthylacetal 3.48 (dilatometrisch)²⁵⁾ und 3.46 (maßanalytisch)²⁶⁾. Die Zusammenstellung der Acetal-Hydrolyse verschiedener Geschwindigkeit (Verhältnis nach der Größenordnung etwa 1:10:100:100000) ergab, daß der Temperatur-Koeffizient dessen ungeachtet einen für die Acetal-Hydrolyse charakteristischen Wert beibehält, der allerdings mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit, wie gewöhnlich, abnimmt²³⁾.

Größere Abweichungen in den Meßergebnissen kommen somit beim Methylal vor. Wenn die ermittelten Temperatur-Koeffizienten sich etwa wie 1:2 verhalten, kann man natürlich keine Übereinstimmung beim Gebrauch der bekannten Arrheniusschen Formel für die Temperaturabhängigkeit erwarten. Auf die Fehler wegen der Flüchtigkeit des Substrats ist in der Literatur oft hingewiesen worden²⁴⁾.

Für das Isopropyl-formal haben Löbering und Fleischmann (l. c., S. 1716) den besonders niedrigen Sdp. 81° statt des von Skrabal und Eger²⁵⁾ angegebenen 118° und desjenigen von Arnhold⁸⁾ 118.5° erhalten. Der Sdp. kommt dem des Isopropylalkohols (etwa 82.5°) nahe, der Gehalt am Formal wird aber über 100% gefunden²⁶⁾.

²⁰⁾ Skrabal, Brunner u. Airoldi, Ztschr. physik. Chem. **111**, 113 [1924], gründen ihren Schluß auf das Resultat $(0.00153 + 0.00936)/2 = 0.00545 \sim 0.00543$, wogegen dilatometrisch²⁾ $(0.00187 + 0.00936)/2 = 0.00562 > 0.00469$.

²¹⁾ Das obige Zitat ist W. Frankenburgers, Katalytische Umsetzungen in homogenen und enzymatischen Systemen, Leipzig 1937, S. 197, entnommen.

²²⁾ Dissertat. Turku 1932.

²³⁾ B. **66**, 468 [1933].

²⁴⁾ Ein naheliegendes Beispiel ist die von Skrabal u. Mirtl (l. c.) maßanalytisch ausgeführte Bestimmung der Hydrolysen-Geschwindigkeit des Acetaldehyd-diäthylacetals, die, wie erwähnt, wegen deren großen Geschwindigkeit und der Flüchtigkeit des freiwerdenden Aldehyds nur, was die Größenordnung betrifft, ermittelt werden konnte.

²⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. **122**, 351 [1926].

²⁶⁾ Das Isopropyl-formal (Diisopropyl-formal) ist in unserem Laborat. von Dr. Einar J. Salmi dargestellt und näher untersucht worden. Daten nach seiner Privatmitteilung:

Von den Diäthern diprimärer Glykole, $R.O.[CH_2]_n.O.R'$, sind die Formale ($n = 1$) verhältnismäßig leicht rein zu gewinnen. Ebenso verhält es sich mit den Diäthern des Äthylenglykols ($n = 2$), die ohne Schwierigkeit aus den käuflichen „Alkyglykolen“ darstellbar sind. Von den bereiteten zahlreichen Diäthern seien hier beispielsweise die Dimethyl-, Methyl-äthyl- und Methyl-*n*-propyläther näher berührt. Die Darstellung geschah nach der Reaktionsfolge $R.O.CH_2.CH_2.OH \xrightarrow{Na} R.O.CH_2.CH_2.ONa \xrightarrow{R'f} R.O.CH_2.CH_2.O.R'$ und die Reinigung des durch Destillation gewonnenen Rohprodukts durch Stehenlassen über Calciumchlorid, über Natrium und nötigenfalls durch Destillation über Natrium.

Äthylenglykol-dimethyl-äther, $CH_3.O.CH_2.CH_2.O.CH_3$.

Als Ausgangsmaterial diente das käufliche „Methylglykol“ (I. G. Farbenindustrie A.-G.).

Sdp.₇₆₀ 84.7—84.8°. — $d_4^{20} = 0.8665$, $d_4^{30} = 0.8556$. — $n_D^{20} = 1.37777$, $n_D^{30} = 1.37965$, $n_B^{20} = 1.38431$, $n_B^{30} = 1.38808$. — $M_n = 23.95$ (ber. 23.85), $M_D = 24.06$ (23.96), $M_B = 24.32$ (24.20), $M_y = 24.54$ (24.40).

In der Literatur findet man Bestimmungen von Lippert, A. **276**, 171 [1893]; Delépine, *Compt. rend. Acad. Sciences* **153**, 725 (C. **1911** II, 1631); Clarke, *Journ. chem. Soc. London* **101**, 1802 [1912]; Dionneau, C. **1916** I, 3. Die Sdpp. in gleicher Ordnungsfolge sind 82—83°/713 mm, 83°, 78°/750 mm, 82—83°/760 mm. Die Zahlen stimmen ziemlich gut überein.

Sdp._{781.5} 118.8—119.2°, $d_4^{20} = 0.8156$, $n_D^{20} = 1.38395$, $M_D = 37.87$ (37.81).
0.1365 g Subst.: 0.3195 g CO₂, 0.1493 g H₂O.

C₄H₁₀O₂. Ber. C 63.57, H 12.26. Gef. C 63.84, H 12.15.

Das Formal wurde nach der Vorschrift von Ghysels (l. c.), die auch von Skrabal u. Eger (l. c.) benutzt worden war, bereitet. Die Methode von Fischer u. Giebe (B. **30**, 3054 [1897]) ist zur Herstellung der Formale sekundärer Alkohole weniger geeignet. Wie die Ester-Bildung scheint auch die Acetal-Bildung mit sek. Alkoholen schwerer ausführbar zu sein und erfordert deshalb besondere Verfahren. Dies geht u. a. aus den Versuchen von Hinton u. Nieuwland (*Journ. Amer. chem. Soc.* **52**, 2893 [1930]) zur Gewinnung des Isopropyl-acetals unter Anwendung einer Methode, die gute Ergebnisse mit primären Alkoholen gibt, hervor. Die angegebenen Größen, Sdp. 82—84°, $d_4^{25} = 0.7855$, $n_D^{20} = 1.3790$, weichen nicht viel ab von denjenigen für Isopropylalkohol und vom Sdp. des angeblichen Isopropyl-formals (81°) von Löbering u. Fleischmann. Die wirklichen Größen für das Isopropyl-acetal, das schon früher von Adkins u. Broderick (*Journ. Amer. chem. Soc.* **50**, 182 [1928]) dargestellt worden war, sind etwa 125.5—126.5°, $d_4^{25} = 0.8128$. Ein nach einem modifizierten Verfahren von Adkins u. Nissen (ebenda **44**, 2750 [1922]; *Organ. Syntheses* III, 1 [1923]) in unserem Laborat. von Salmi bereitetes Präparat wies übereinstimmend auf: Sdp._{781.5} 128.9—129.3°, $d_4^{20} = 0.8162$, $n_D^{20} = 1.38985$, $M_D = 42.43$ (ber. 42.43) und den richtigen C- und H-Gehalt.

Die Darstellung des Isopropyl-formals geschah in folgender Weise: 1 Mol. Trioxymethylen (nach monomol. Formel berechnet) und 2.5 Mol. Isopropylalkohol sowie 2% von deren Gesamtmenge *p*-Toluolsulfonsäure wurden in einem mit Dephlegmator versehenen Kolben erhitzt und die erhaltene Flüssigkeit langsam überdestilliert. Das Destillat, das reichlich Formaldehyd enthielt, wurde zurückgegossen und die Destillation wiederholt. Das Rohprodukt wurde, um das Formaldehyd in Trioxymethylen zu verwandeln, längere Zeit mit Calciumchlorid stehengelassen, durch Vakuumdestillation vom Trioxymethylen befreit und mit Hilfe eines Dephlegmators (Palomaa u. Kantola, l. c.) fraktioniert.

Die Formale und Acetale sollen von Salmi zu kinetischen Messungen verwendet werden.

Äthylenglykol-methyl-äthyl-äther, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$.

Von „Äthylglykol“ ausgehend dargestellt, aber nicht mit Natrium behandelt²⁷⁾. Dieser Diäther war damals noch unbekannt.

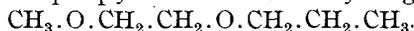
Sdp.₇₅₈ 101.5—102.0°. — $d_4^{20} = 0.8529$. — $n_D^{20} = 1.38677$. $M_D = 28.72$ (ber. 28.58).
0.1219 g Sbst.: 0.2565 g CO_2 , 0.1262 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 57.64, H 11.62. Gef. C 57.39, H 11.58.

Der Diäther ist später von Berggårdh²⁸⁾ (von Äthylenglykol ausgehend) synthetisiert worden. Der Autor gibt den Sdp. nach 3-maliger Destillation zu 84—85° an, einen Wert also, der von mehreren Forschern für den niedrigeren Dimethyläther gefunden ist. Nach dem offenbar unrichtigen Sdp. war die Substanz unrein, ergab aber bei der Analyse den richtigen C- und H-Gehalt. Man hat also hier ein weiteres Beispiel dafür, daß die Analysen, denen in der Regel systematische Fehler anhaften, als scharfe Kriterien der Reinheit selten anwendbar sind. Auch weicht der M_D -Wert 28.529 vom unsrigen etwas ab.

Den folgenden Misch-Äther stellten wir in entsprechender Weise aus „Propylglykol“ dar. Weil das letztgenannte nicht käuflich ist, bereiteten wir es nach Cretcher und Pittenger²⁹⁾ aus Äthylenchlorhydrin und Natriumpropylat.

Methyl-*n*-propyl-äther des Äthylenglykols,



Das destillierte Rohprodukt wurde nach Stehenlassen über Calciumchlorid und Natrium mit Hilfe eines Dephlegmators destilliert, wobei nahezu alles konstant bei 124.5°/759 mm übergang. Dieser Diäther dürfte bisher noch nicht dargestellt worden sein. Sdp. der angegebene.

$d_4^{20} = 0.8472$, $d_4^{30} = 0.8370$. — $n_a^{20} = 1.39271$, $n_D^{20} = 1.39467$, $n_B^{20} = 1.39952$, $n_Y^{20} = 1.40359$. — $M_a = 33.25$ (ber. 33.05), $M_D = 33.40$ (33.19), $M_B = 33.76$ (33.55), $M_Y = 34.06$ (33.83).

0.2554 g Sbst.: 0.5482 g CO_2 , 0.2633 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 60.96, H 11.95. Gef. C 60.93, H 12.01.

Nach dem konstanten Sdp. zu schließen, war diese Substanz wohl infolge der intensiven chemischen Reinigung durch Natrium besonders rein.

Von den Diäthern der Reihe $\text{R}\cdot\text{O}\cdot[\text{CH}_2]_n\cdot\text{O}\cdot\text{R}'$ war derjenige des Trimethylenglykols ($n = 3$) schon schwerer erhältlich³⁰⁾, und auch die Reinigung war umständlicher³¹⁾. Die Diäther des Tetra- und Pentamethylenglykols ($n = 4$ und 5) sind aus den entsprechenden Monoäthern³²⁾ erhältlich. Zur Bereitung der erstgenannten wurde auch die Methode von Hamonet³³⁾

²⁷⁾ Vergleichende Versuche beim Dimethyl-äther mit und ohne Natrium zeigten, daß die Reinigung auch ohne Natrium ziemlich gut gelingt (Differenzen bei physikalischen Größen waren gering, für Sdp. etwa -0.2° , für d_4^{20} etwa $+0.0011$, für n_D^{20} etwa -0.00012). Das Gelbwerden bei längerem Stehenlassen (2 Jahre) zeigte, daß im letzteren Falle das Präparat durch etwas Alkyljodid verunreinigt war.

²⁸⁾ Finska Kemistsamfund. Medd. **44**, 80—84 [1935] (C. **1936** I, 4711); vergl. auch ebenda **42**, 76 [1933] (C. **1934** I, 2267). ²⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1503 [1924].

³⁰⁾ Das Trimethylenglykol haben wir später von der Firma The Ohio Chemical & Manufacturing Co., Cleveland, O., bezogen.

³¹⁾ Die langwierige Arbeit ist neulich von Frl. Stud. Suoma Kankare ausgeführt worden, worüber später berichtet wird. ³²⁾ Palomaa u. Jansson, B. **64**, 1606 [1931].

³³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 975 [1904] (C. **1904** I, 1400); Bull. Soc. chim. France [3] **33**, 525 [1905].

angewendet. Von der Beschreibung einzelner Verbindungen sehen wir in diesem Zusammenhang ab.

Die Diäther diprimärer Glykole eignen sich, weil verhältnismäßig leicht in den Grenzen $n = 0$ bis $n = 5$ in reiner Form erhältlich, zum Studium des Einflusses, den der gegenseitige Abstand der Sauerstoffatome in einer normalen Atomkette auf verschiedene Eigenschaften, darunter die Reaktivität ätherartiger Verbindungen, ausübt. Von diesen Eigenschaften sei die höchst abweichende Löslichkeit in Wasser betont. Die Dialkylperoxyde ($n = 0$) sind schwer löslich³⁴⁾, von den Formalen ($n = 1$) löst sich das Dimethylformal in 3 Vol. Wasser³⁵⁾, das Diäthylformal in 11 Vol. bei 18° und in 15 Vol. bei 30°³⁶⁾. Die Diäther des Äthylenglykols ($n = 2$) sind dagegen leicht löslich bzw. mischbar mit Wasser. Nach Berggårdh (l. c.) soll sogar der Di-*n*-butyl-äther eine in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit sein. Diese verschiedene Löslichkeit verdient deshalb eine besondere Beachtung, weil sie ebenso wie die Reaktivität ätherartiger Verbindungen je nach der Entfernung des Sauerstoffs stark variiert.

379. Kurt Hess und Heinz Haber: Zur Darstellung reinsten Eisessigs.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1937.)

1) Einleitung.

Infolge der vielfachen Anwendung des Eisessigs als Lösungsmittel und im besonderen der Eignung derartiger Lösungen für Präzisionsmessungen besteht ein allgemeineres Interesse an einer bequemen und zuverlässigen Vorschrift zur Darstellung dieses Lösungsmittels in reinstem Zustand. Wenn auch die von uns und anderen Autoren benutzten Verfahren des Ausfrierens oder Fraktionierens zu sehr reinen, insbesondere wasserfreien Präparaten führen, so befriedigt die bisherige Handhabung dieser Operationen nicht hinsichtlich der Ausbeute und des erforderlichen Zeitaufwandes. Andererseits läßt die in Tab. 1 wiedergegebene Zusammenstellung der bisherigen Angaben über die Eigenschaften von reinem Eisessig auch für die neueren Bestimmungen noch so große Unterschiede erkennen, daß es fraglich erscheinen könnte, ob die früher von uns angegebenen¹⁾, auch von anderen Autoren benutzten Konstanten richtig und ohne weiteres reproduzierbar sind. Als wir daher im Rahmen anderweitiger Untersuchungen wieder größere Mengen des reinsten Präparates benötigten, haben wir auf die wirtschaftliche Seite Wert gelegt und haben auch noch einmal die Konstanten überprüft. Wir teilen im folgenden die neuen Erfahrungen mit.

Es sei vorangestellt, daß Verwendung eines Trockenmittels von nur geringem bzw. keinem Einfluß ist, wie wir u. a. auch für das von H. H. Willard und G. F. Smith²⁾ allgemein als besonders wirksames

³⁴⁾ v. Bayer u. Villiger, B. **33**, 3389 [1900]. Das Diäthylperoxyd nach Rieche, Alkylperoxyde und Ozonide, Dresden 1931, „ziemlich schwer löslich“.

³⁵⁾ Malaguti, A. **32**, 58 [1839].

³⁶⁾ Pratesi, Gazz. chim. Ital. **13**, 314 [1883]; Beilsteins Handb. d. organ. Chem. IV. Aufl., Bd. I, S. 574.

¹⁾ K. Hess, B. **63**, 520/521 [1930]; K. Hess u. G. Schultze, A. **448**, 109 [1926].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 2255 [1922].