

Zur Kenntniss des Äthylenoxydes

von

Ernst Roithner.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. November 1894.)

Aus dem gesammten Verhalten des Äthylenoxydes ersieht man, dass dieser Körper sehr geeignet ist, mit anderen additionelle Verbindungen einzugehen.

Dabei schien mir besonders die Frage von Interesse, ob die Addition durch Bindung von Kohlenstoff an Kohlenstoff oder in anderer Weise erfolgt. Dieselbe Frage kann auch bei der Polymerisation des Äthylenoxydes aufgeworfen werden. Die folgenden Versuche sind hauptsächlich in der Absicht, solche additionelle Verbindungen darzustellen und ihre Constitution, sowie auch die der bereits bekannten festen Polymeren aufzuklären unternommen worden. Einige Worte über die Darstellung des Äthylenoxydes mögen vorangeschickt werden.

Zur Darstellung des Äthylenoxydes.

Das zu meinen Versuchen verwendete Äthylenoxyd wurde nach der von Demole¹ zuerst in Anwendung gebrachten Bereitungsweise dargestellt und auch sein Verfahren im Wesentlichen beibehalten.

Anstatt aber wie dieser gleich das ganze Chloracelin mit der zur Zersetzung desselben erforderlichen Menge von Ätzkali zusammenzubringen, wobei doch oft infolge zu schneller Äthylenoxydentwicklung ungenügende Condensation desselben erfolgt

¹ Ann. 173, S. 125.

zog ich es vor, das Chloracetin erst allmählig mittelst Tropftrichters auf ein im gekühlten Zersetzungskolben enthaltenes Gemisch von gröblich gepulvertem Kali und Quarzsand (letzterer als Verdünnungsmittel) einfließen zu lassen. Dadurch wurde eine langsame aber gleichmässige Entwicklung, respective Destillation des Äthylenoxydes bewirkt.

Demole und schon früher Würtz trockneten ihr Äthylenoxyd mit Chlorcalcium, welches Trockenmittel ich aber durchaus nicht zweckentsprechend fand. Unter bedeutender Erwärmung reagirt nämlich das feuchte Äthylenoxyd mit Chlorcalcium, und zwar unter Bildung von Äthylenchlorhydrin, respective Kalk, wodurch, abgesehen von Verlusten an Äthylenoxyd, ein vollständiges Trocknen desselben wohl verhindert werden dürfte. An Stelle des Chlorcalciums habe ich mich daher frisch geglühten Natronkalkes bedient und das Äthylenoxyd durch eine längere, mit diesem gefüllte Röhre geleitet.

Äthylenoxyd und Chlorcalcium.

Dass Äthylenoxyd, wie eben erwähnt, auch den Kalksalzen gegenüber seine basischen Eigenschaften hervorkehrt, scheint bis jetzt noch nicht beobachtet worden zu sein, unterliegt aber nach meinen Versuchen keinem Zweifel.

Lässt man z. B. Äthylenoxyd mit einem Überschusse krystallisirten Chlorcalciums im Einschmelzrohre einige Zeit stehen, so findet man bald an Stelle der Krystalle einen weissen pulverigen Niederschlag, dessen Menge bei gelindem Erwärmen noch so bedeutend zunimmt, dass schliesslich der ganze Röhreninhalt zu einer festen Masse erstarrt. Dieselbe erweist sich bei der Untersuchung als Kalk, während nebenbei Chlorhydrin in einer dem angewandten Äthylenoxyd entsprechenden Menge erhalten wird.

Äthylenoxyd und Jod.

Gelegentlich eines Versuches, Jod an Äthylenoxyd zu addiren, wurde das letztere mit einer Auflösung von Jod in vollständig neutralem Jodkalium versetzt. Nach einigem Stehen hatte sich unter Verschwinden der braunen Farbe der Jodlösung eine reichliche Menge von gelben Krystallen abge-

schieden, die sich bei der Untersuchung als Jodoform erwiesen. Schneller erfolgt die Jodoformbildung bei Gegenwart von Kali, also bei der gewöhnlichen Ausführung der Jodoformreaction.

Diese jedenfalls auffallende Jodoformbildung beruht wohl entweder auf einer Umwandlung des Äthylenoxydes in das isomere Aldehyd, oder auf einer directen Spaltung des Äthylenoxydes, wobei eine substituierende Wirkung des Jods durch die basische Natur des Äthylenoxydes ermöglicht wird.

Einwirkung von Äthylenoxyd auf einige Amine.

Äthylenoxyd und Piperidin.

Das chlorwasserstoffsaurer Salz eines $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ war bereits von Ladenburg¹ durch Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf Piperidin erhalten worden. Daraus stellte derselbe dann die freie Base dar.

Letztere suchte ich direct durch Anlagerung von Äthylenoxyd an Piperidin zu erhalten.

Zu diesem Zwecke brachte ich das Äthylenoxyd mit Piperidin in molecularen Verhältnissen zusammen und erhitzte das Gemisch im Einschmelzrohr durch ungefähr 5 Stunden auf 100° . Das Volum der Flüssigkeit nahm dabei ziemlich ab, ihre Consistenz wurde eine dickere und liess sich beim Öffnen des Rohres kein Äthylenoxyd mehr constatiren. Der Destillation unterworfen, ging sie fast constant bei 199° über. Denselben Siedepunkt gibt auch Ladenburg für das Oxäthylpiperidin an.

Die Verbrennung an 0.225 g dieses Körpers vorgenommen, ergab 0.538 g CO_2 und $0.235\text{ g H}_2\text{O}$, entsprechend:

In 100 Theilen	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{15}NO$
C	65.20	65.11
H	11.60	11.62

Das salzsaure Salz der Base zeigte denselben Schmelzpunkt, den auch Ladenburg für sein aus Chlorhydrin und Piperidin direct erhaltenes Product fand (Schmelzpunkt 120°).

¹ B. 14, 1877.

Diese Resultate liessen demnach keinen Zweifel zu, dass die Anlagerung von Äthylenoxyd an das Piperidin wirklich erfolgt ist, und dass der so entstandene Körper mit dem Ladenburg'schen Oxyäthylpiperidin identisch ist.

Äthylenoxyd und Pyridin.

Als ich Äthylenoxyd mit Pyridin bei Gegenwart von etwas Wasser zusammenbrachte, trat totale Verharzung ein. Aus der dunkelbraun gefärbten, harzartigen Masse liess sich trotz vieler Versuche nichts isoliren.

Da die erwartete Base immerhin Interesse bieten konnte, versuchte ich zu ihr auf anderem Wege zu gelangen, nämlich durch Darstellung ihres Chlorides, welches wohl wahrscheinlich mittelst Chlorhydrin zu erhalten war und Freimachung der Base daraus mit Silberoxyd und Wasser.

Pyridin wurde mit Äthylenchlorhydrin in molecularem Verhältnisse zusammengebracht und ungefähr 12 Stunden auf den Siedepunkt des Chlorhydrins erhitzt.

Der Röhreninhalt erstarrte dann beim Erkalten zu schönen Krystallen, die auch ein gut krystallisirtes Platindoppelsalz vom Schmelzpunkt 175° lieferten.

0·402 g des Chloroplatinates lieferten 0·375 g CO_2 , 0·118 g H_2O und 0·1195 g Pt, entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NOCl})_2\text{PtCl}_4$
C	25·42	25·52
H	3·26	3·03
Pt	29·72	29·95

Es lag also wirklich das Chloroplatinat der gewünschten Verbindung vor.

Zur Freimachung der Base aus dem Chloride wurde dasselbe in Wasser gelöst und mit Silberoxyd behandelt.

Die Reaction der anfangs neutralen Lösung wurde nunmehr stark alkalisch und zeigte in hervorragendem Grade ätzende Eigenschaften. Zugleich trat schwacher Pyridingeruch

auf. Nach Entfernung des ganzen Chlors aus der Lösung wurde diese im Vacuum über Schwefelsäure dem Eindunsten überlassen. Dabei trat aber wieder Verharzung ein und das so erhaltene Harz schien mit dem aus Pyridin und Äthylenoxyd entstandenen identisch zu sein.

Äthylenoxyd und Phenylhydrazin.

Nach Balbiano¹ entsteht durch die Aufeinanderwirkung beider ein Phenylhydrazinäthylalkohol.

Über Darstellung, Eigenschaften etc. dieses Körpers liegen aber keine weiteren Angaben vor, als dass er bei höherer Temperatur explosionsartig sich zersetze, welcher Umstand Balbiano auch die Zusammensetzung des Körpers durch Analyse zu ermitteln verhinderte.

Ich habe daher die Untersuchung der Einwirkungsproducte von Phenylhydrazin auf Äthylenoxyd wieder aufgenommen, will aber gleich erwähnen, dass keinem der von mir auf diese Weise dargestellten Körper die Eigenschaft der Explosivität zukam.

Äthylenoxyd wurde mit Phenylhydrazin im Verhältnisse der Moleculargewichte gemischt und dieses Gemisch dann während 5 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Die Flüssigkeit wurde dabei unter ziemlicher Volumsabnahme so syrupös, dass zu vermuthen war, sie würde in der Kälte erstarren.

Da dies aber noch nicht bei —30° eintrat, wurde zur Destillation im Vacuum geschritten.

Die Hauptmenge destillirte von 180—187° (10 mm), nebstbei wurde ein geringer Antheil eines über 200° siedenden Productes erhalten.

Weiteres Ausfractioniren der Hauptmenge führte noch zur Abscheidung von ihr anhaftendem, höher siedendem Producte, ohne dass jedoch ihr Siedepunkt innerhalb engerer Grenzen zu liegen kam.

Das so erhaltene Product stellte eine schwach gelblich gefärbte, in Wasser ziemlich leicht lösliche, sehr dicke Flüssig-

¹ Gazz. chimic. it. 17, 240; accad. dei Lincei Rendic. (4) 3, 509.

keit dar. Wie schon erwähnt, erstarrte sie im Kältegemisch nicht. Von diesem Körper wurde eine Verbrennung vorgenommen.

0·228 g Substanz lieferten 0·5185 g CO₂ und 0·163 g H₂O, entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₅ N ₂ H ₂ (C ₂ H ₄ OH)
C	62·01	63·15
H	7·94	7·89

Obwohl diese Resultate nicht scharf mit der erwarteten Formel stimmten, so war doch daraus zu ersehen, dass eine Anlagerung eingetreten war. Auch weiteres Destilliren führte zu keiner besser in seiner Zusammensetzung mit dem Additionsproducte stimmenden Fraction.

Es wurden dabei im Gegentheile Anzeichen einer geringen Zersetzung, wahrscheinlich Wasserabspaltung, wahrgenommen. Die Siedetemperatur rückte allmählig auf 200° hinauf; dabei liessen sich im Destillate Spuren von Feuchtigkeit bemerken, und bei der nach jeder Destillation vorgenommenen Verbrennung zeigte sich ein stetiges Ansteigen des Kohlenstoffgehaltes und Sinken des Wasserstoffgehaltes der Substanz. In besonderem Masse wurde diese Erscheinung bemerkt, als die Flüssigkeit längere Zeit, fast zwei Stunden, unter Verhinderung der Destillation im Sieden erhalten wurde. Durch diese Operation wurde der Kohlenstoffgehalt gleich um 3% erhöht, während der Wasserstoffgehalt im Verhältnisse dazu abnahm.

Es lag nahe, diese Wasserabspaltung im Oxyäthylphenylhydrazin direct durch den Einfluss dies bewirkender Agentien zu erzielen, um so vielleicht zu einem besser charakterisirten Körper zu gelangen. Aber auch diesbezügliche Versuche, an gestellt mit Essigsäureanhydrid, Chlorzink, führten nur zu undestillirbaren, weder für sich, noch in Form von Salzen kry stallisirenden Substanzen.

Infolge dieser Schwierigkeiten wurde auf das weitere Studium des vorliegenden Körpers verzichtet und nunmehr

versucht, ob es gelinge, mehr Äthylenoxyd in Phenylhydrazin einzuführen.

Phenylhydrazin wurde mit einem grossen Überschusse von Äthylenoxyd (auf 1 Molekül des ersteren wurden etwa 4 bis 5 Moleküle des letzteren berechnet) zusammengebracht und das Gemisch wieder auf 100° erhitzt. Merkwürdigerweise war auch hier, trotz dieses Überschusses an Äthylenoxyd, dasselbe vollständig in Reaction getreten.

Die resultirende Flüssigkeit, welche wieder trotz ihrer dicken Consistenz nicht in Kältegemisch erstarrte, destillirte im luftverdünnten Raume (10 mm Druck) bei 230—240°. Sie stellte eine gelblich gefärbte, leicht in Wasser lösliche, ganz geruchlose Flüssigkeit vor. Da weiteres Ausfractioniren derselben infolge ihrer hohen Siedetemperatur eine Zersetzung befürchten liess, wurde ein Theil davon direct zur Analyse verwendet.

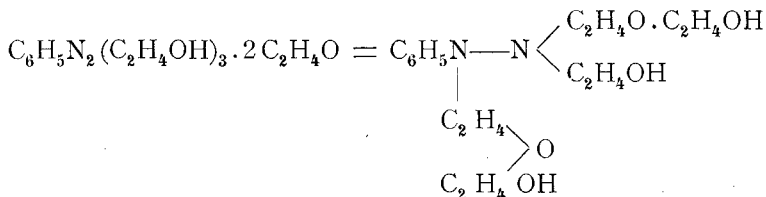
0·314 g Substanz lieferten 0·688 g CO₂ und 0·248 g H₂O.

0·427 g Substanz lieferten 33 cm³ N (*t* = 21°, *b* = 745 mm),
entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₅ N ₂ H ₃ ·5 C ₂ H ₄ O
C	57·99	58·53
H	8·77	8·50
N	8·64	8·53

Dieses Analysenergebniss konnte nicht anders gedeutet werden, als dass das überschüssige Äthylenoxyd mit dem wahrscheinlich zuerst entstandenen Trioxyäthylphenylhydrazin weiter reagirt hatte, unter Bildung eines den Polyäthylenglykolen entsprechenden Körpers von der Zusammensetzung



Diese Vermuthung sollte durch eine quantitativ ausgeführte Spaltung des Additionsproductes mit Bromwasserstoff geprüft werden.

3 g des Additionsproductes, mit rauchender Bromwasserstoffsäure durch 10 Stunden erhitzt, lieferten etwas über 6 g Äthylenbromid. Erwartet wurden für den Fall, dass das ganze zugeführte Äthylenoxyd abgespalten wird, 8·5 g Äthylenbromid. Der fehlende Theil musste sich, wahrscheinlich noch an die Base gebunden, in der bromwasserstoffsäuren Lösung vorfinden. Dieselbe hinterliess beim Eindampfen eine Krystallmasse, die sich als ein Gemisch von Bromammonium¹ und dem bromwasserstoffsäuren Salz einer Base erwies, die im freien Zustande einen weissen, krystallinischen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Körper darstellte. Derselbe schmolz etwas über 100° und lieferte ein schwerlösliches, krystallinisches Chloroplatinat. Vielleicht stellte er ein Derivat des Oxäthylanilins dar, was aber infolge seiner geringen Menge durch Analyse nicht festgestellt werden konnte.

¹ Phenylhydrazin wird durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° vollständig in Ammoniak und Anilin, respective Bromanilin gespalten. Diese Spaltung verläuft quantitativ.

Eine gewogene Menge Phenylhydrazin wurde mit der ungefähr fünffachen Menge Bromwasserstoffsäure (spec. 1·75) durch 8 Stunden auf 100° erhitzt, das breiige Reactionsgemisch dann mit überschüssiger Natronlauge destillirt und im Destillate das NH₃ titrimetrisch bestimmt.

0·513 g C₆H₅N₂H₃ lieferten 0·0779 g NH₃, entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Im Sinne der Spaltung berechnet
N	12·49	12·96

Das im Destillate zugleich vorhandene Anilin und die Bromaniline standen natürlich bei der Titration unter Anwendung von Lakmus als Indicator nicht im Wege. Die letzteren Körper werden wie folgt identificirt:

Anilin: Durch seine Reactionen, Siedepunkt und Schmelzpunkt des daraus dargestellten Acetanilids.

p-Monobromanilin (in sehr geringer Menge erhalten): Durch den Schmelzpunkt 63° und Schmelzpunkt des Acetylderivates.

m-Dibromanilin (Hauptmenge): Durch den Schmelzpunkt 79·5°, Brombestimmung und Schmelzpunkt des Acetylderivates (146°).

Die Identität des bei der Spaltung erhaltenen Äthylenbromids und des Bromammoniums wurde durch an diesen Körpern vorgenommene Brombestimmungen festgestellt.

0·103 g Äthylenbromid ergaben 0·206 g HgBr, entsprechend:

In 100 Theilen	Gefunden	Berechnet für $C_2H_4Br_2$
Br	85·10	85·10

0·203 g NH_4Br lieferten 0·385 g HgBr, entsprechend:

In 100 Theilen	Gefunden	Berechnet für NH_4Br
Br	81·49	81·63

Äthylenoxyd und Natriumäthylat.

Gleiche Moleküle Äthylenoxyd und alkoholfreies, bei 150° getrocknetes Natriumalkoholat wurden im Einschmelzrohr durch ungefähr 5 Stunden auf 100° erhitzt. Beim nunmehr erfolgten Öffnen der Röhre liess sich kein Äthylenoxyd mehr nachweisen. Der breiige Röhreninhalt löste sich in Wasser unter Abscheidung einer öligen Schicht. Letztere, welche aber in reinem Wasser löslich war, wurde der Destillation unterworfen. Zuerst ging mit Wasser vermischter Äthylalkohol über, dann stieg das Thermometer so hoch, dass die weitere Destillation, um einer Zersetzung der neuen Verbindung vorzubeugen, im Vacuum fortzusetzen räthlich erschien.

Von 110—210° (25 mm) destillirte die ganze Flüssigkeitsmenge ohne Rücklassung eines erheblichen Rückstandes. Trotz nunmehr vorgenommenen oftmaligen Fractionirens liess sich aus diesem Destillate kein Körper von constantem Siedepunkte isoliren. Zur Feststellung der Natur des entstandenen Körpers wurde jetzt seine Zersetzung mit concentrirter Jodwasserstoffsäure vorgenommen. Mit dieser durch 10 Stunden auf 100° erhitzt, spaltete er sich glatt in Jodäthyl und Äthylenjodid.

Beide Spaltungsproducte wurden identificirt durch Bestimmung des Siedepunktes, respective Schmelzpunktes und daran vorgenommener Halogenbestimmung.

0·205 g C_2H_5J lieferten 0·3085 g AgJ, entsprechend:

In 100 Theilen		Berechnet für
	Gefunden	C_2H_5J
J	81·34	81·41

0·203 g $C_2H_4J_2$ lieferten 0·335 g AgJ, entsprechend:

In 100 Theilen:		Berechnet für
	Gefunden	$C_2H_4J_2$
J	89·16	90·07

Diese Spaltungsproducte, die einen durch Anlagerung von Kohlenstoff an Kohlenstoff entstandenen Körper ausschlossen, liessen es wahrscheinlich erscheinen, dass ein den Polyäthylenalkoholen entsprechender Äthyläther entstanden war.

Auf dieses deutete ferner die Löslichkeit in Wasser, die hohe Siedetemperatur u. s. w. Auch die an dem höchst siedenden Antheile gemachte Verbrennung lässt diese Vermuthung nur bestätigen.

0·2558 g Substanz lieferten 0·5095 g CO_2 und 0·225 g H_2O , entsprechend:

In 100 Theilen		Berechnet für
	Gefunden	$C_6H_{14}O_3$
C	54·30	53·73
H	9·38	10·44

Äthylenoxyd und Phenol.

Äthylenoxyd und Phenol, beide im Verhältnisse der Moleculargewichte, wurden in einer Einschmelzröhre zusammengebracht und das Gemisch durch 10 Stunden auf 150° erhitzt.

Die vor dem Erhitzen ziemlich dünnflüssige Masse, das Phenol hatte sich nämlich im Äthylenoxyd gelöst, war nunmehr unter ziemlicher Volumscontraction dickflüssig geworden und das Äthylenoxyd, wie sich beim Öffnen der Röhre zeigte, verschwunden.

Bei der Destillation ging die Hauptmenge bei 237° (uncorr.) über, nebstbei wurde ein kleiner Antheil einer über 250° siedenden Flüssigkeit erhalten. Die Hauptfraction stellte eine farblose, dickflüssige, in Wasser fast unlösliche, in Kalilauge lösliche Flüssigkeit von brennendem Geschmacke und schwach an Phenol erinnerndem Geruche dar.

Die Verbrennung an 0.141 g dieser Substanz vorgenommen, ergab 0.361 g CO_2 und $0.091\text{ g H}_2\text{O}$, entsprechend:

In 100 Theilen	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$
C	69.82	69.52
H	7.17	7.24

Behufs Feststellung der Constitution des Additionsproductes (ein solches lag ja unzweifelhaft vor) wurden folgende Versuche ausgeführt.

a) Acetyllirung.

Durch Erhitzen des neuen Körpers mit einem Überschusse von Essigsäureanhydrid im Rohr auf 150° wurde eine bei 241° bis 243° siedende Flüssigkeit erhalten, die, wie eine Analyse von derselben besagte, ein Monacetin des ursprünglichen Körpers darstellte.

0.195 g Substanz lieferten 0.476 g CO_2 und $0.118\text{ g H}_2\text{O}$, entsprechend:

In 100 Theilen	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$
C	66.56	66.66
H	6.72	6.66

b) Spaltung mit Bromwasserstoff.

Die Spaltung mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 150° führte zu Äthylenbromid, dessen Identität durch Schmelzpunkt — Siedepunkt — und eine Brombestimmung festgestellt wurde, und zu Phenol neben einer geringen Menge von Bromphenol.

0·1545 g des wahrscheinlichen Äthylenbromids gaben 0·309 g AgBr, entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für C ₂ H ₄ Br ₂
Br	85·04	85·10

c) Spaltung mit Jodwasserstoff.

Dieselbe, bewirkt durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 170° verlief in der Weise, dass sich Jodäthyl und Phenol bildeten. Letzteres konnte zwar nicht als solches, aber doch als Trijodphenol nachgewiesen werden. (Die nach beendeter Reaction neben Phenol noch stark überschüssiges Jod enthaltende Jodwasserstoffsäure war nämlich mit Natriumcarbonat neutralisirt worden, wodurch Anlass zur Bildung dieses Körpers gegeben war.) An beiden Körpern wurden die nöthigen Bestimmungen ausgeführt.

0·157 g der bei 72° siedenden Flüssigkeit lieferten 0·2363 g AgJ, entsprechend:

In 100 Theilen

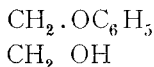
	Gefunden	Berechnet für C ₂ H ₅ J
J	81·33	81·41

0·6065 g der Krystalle vom Schmelzpunkte 156° lieferten 0·8475 g CO₂ und 0·041 g H₂O, und 0·0884 g Substanz gaben 0·1312 g AgJ, entsprechend:

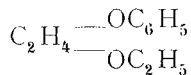
In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3J_3O$
C	15·62	15·25
H	0·75	0·62
J	80·20	80·72

Nach all diesen Versuchsergebnissen hatte sich das Äthylenoxyd bloss an den Sauerstoff des Phenols angelagert, der neue Körper war ein Phenylglycoläther



Ein Derivat dieses Körpers, und zwar der Äthyläther desselben war von Henry¹ aus $CH_2Cl \cdot CH_2Br$ dargestellt worden und musste ich durch Äthylirung meiner Verbindung zu diesem gelangen. Die Äthylirung bewirkte ich durch Erhitzen der Natriumverbindung des Äthers mit Jodäthyl. Die so erhaltene Flüssigkeit stimmte in ihrem Siedepunkte mit dem von Henry angegebenen (Siedepunkt 230°) überein. Einen weiteren Beweis für das thatsächliche Vorhandensein eines Phenylglycoläthyläthers



lieferte eine Verbrennung:

0·2095 g Substanz lieferten 0·554 g CO_2 und 0·163 g H_2O ,
entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$
C	72·07	72·28
H	8·64	8·43

Der durch directe Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenol erhaltene Phenylglycoläther musste auch durch Einwirkung

¹ Bl. 40, 324.

von Äthylenchlorhydrin auf Phenol, respective Phenolnatrium zu erhalten sein, wesshalb ich noch einen diesbezüglichen Versuch unternahm.

Phenol wurde mit der zu seiner Bindung erforderlichen Menge Natriumalkoholat, welches letzteres in der ungefähr fünf-fachen Menge von Alkohol gelöst war, zusammengebracht und dann das Chlorhydrin etwas im Überschusse zugegeben. Schon bei gewöhnlicher Temperatur schien Reaction einzutreten, erkennbar an der Ausscheidung von Chlornatrium. Durch Erhitzen des Gemisches im Einschlussrohre durch ungefähr 6 Stunden auf 100° wurde die Reaction zu Ende geführt. Die Röhre wurde nunmehr geöffnet, die alkoholische Lösung des wahrscheinlich entstandenen Äthers vom Chlornatrium getrennt und der Destillation unterworfen. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und etwas überschüssigen Chlorhydrins stieg das Thermometer auf 237° , wo nunmehr der erwartete Äther in einer fast quantitativ dem angewandten Chlorhydrin entsprechenden Menge überging.

Seine Identität mit dem aus Äthylenoxyd gewonnenen Äther wurde durch eine an ihm selbst und eine an dem wieder mit Essigsäureanhydrid gewonnenen Acetin vorgenommene Verbrennung bestätigt.

0·1673 g des Äthers lieferten 0·426 g CO_2 und 0·108 g H_2O , entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$
C	69·44	69·56
H	7·17	7·24

0·143 g des Acetins lieferten 0·35 g CO_2 und 0·084 g H_2O , entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$
C	66·71	66·66
H	6·52	6·66

Zur Kenntniss des polymeren Äthylenoxydes.

Wie bereits Wurtz¹ feststellte, bildet sich bei mehrmonatlichem Stehen von Äthylenoxyd mit einer Spur festen Ätzkalis oder Chlorzinks ein Polymeres. Dasselbe zeigt nach den Angaben von Wurtz den Schmelzpunkt 56°, ist löslich in Wasser und Alkohol, aber unlöslich in Äther und reducirt Fehling'sche Lösung nicht.

Nach meiner Beobachtung verläuft die Polymerisation innerhalb weniger Stunden, wenn man das Äthylenoxyd mit einem Tropfen Kalilauge zusammenbringt und dann auf 50° bis 60° erhitzt. Auch beim Stehen mit etwas Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich die Polymerisation in einigen Tagen. Das so erhaltene Product ist dann freilich etwas schwerer rein zu bekommen, da ihm Spuren von Polyäthylenglycolen anhaften, welche den Schmelzpunkt bedeutend herabsetzen.

Zur Analyse und den nachstehenden Versuchen verwendete ich das durch mehrmonatliches Stehen von Äthylenoxyd mit festem Ätzkali erhaltene Product.

Behufs Reinigung vom Ätzkali wurde es in Alkohol gelöst, die Lösung mit Kohlensäure behandelt, vom Kaliumcarbonat abfiltrirt und schliesslich durch fractionirtes Ausfällen aus der alkoholischen Lösung mit Äther ein Product erhalten, welches scharf bei 56° schmolz und von dessen Reinheit ich mich durch eine Analyse überzeugte.

0·207 g Substanz lieferten 0·4135 g CO₂ und 0·17 g H₂O, entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für C ₂ H ₄ O
C	54·44	54·54
H	9·12	9·09

¹ B. 10, 90; Bl. 29, 530.

Die an dem Polymeren versuchte Moleculargewichtsbestimmung, in Eisessig, sowie auch in Benzollösung vorgenommen, führte zu so geringen Siedepunktserhöhungen, respective Gefrierpunktserniedrigungen, dass daraus auf einen Complex von 30 C_2H_4O im Polymeren geschlossen werden müsste. Dabei wurde bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel auffallender Weise das Molekül in concentrirten Lösungen kleiner gefunden als in verdünnten. Als z. B. in 12·6 g Eisessig 0·597 g Polymeres eingeführt wurden, betrug die Siedepunktserhöhung 0·09°, woraus sich das Molekül $(C_2H_4O)_{30}$ berechnet.

Beim Einführen von weiteren 0·652 g Substanz wurde statt einer erwarteten weiteren Siedepunktserhöhung von 0·098° eine solche von 0·19° beobachtet, welcher Werth in Verbindung mit dem früher erhaltenen zur Moleculargrösse $(C_2H_4O)_{23}$ führte.

Ganz dieselbe Abnormität trat auch bei der in Eisessiglösung vorgenommenen Gefrierpunktserniedrigungsbestimmung auf. Die in Benzollösung mittelst Gefrier- und Siedepunktserhöhung erhaltenen Werthe sprachen für $(C_2H_4O)_{30}$ und liess sich dabei die bei Eisessig beobachtete Unregelmässigkeit nicht constatiren. Zur Aufklärung der Constitution dieses Körpers wurden folgende Versuche angestellt.

Zuerst wurde behufs Ausmittelung etwa vorhandener Hydroxylgruppen mit Acetylchlorid behandelt. Trotzdem aber längere Zeit mit diesem auf 150° erhitzt wurde, konnte schliesslich das Polymere unverändert zurückerhalten werden.

Eine Behandlung mit Phosphorpentachlorid führte ebenfalls zu keinem Resultate. Unter 120° trat überhaupt keine Reaction ein, ein Erhitzen über diese Temperatur führte zur Verkohlung.

Es wurde nun zur Reduction des Polymeren geschritten. Da lange fortgesetztes Behandeln desselben mit Natriumamalgam in wässriger Lösung dasselbe unverändert liess, wurde mit rauchender Jodwasserstoffsäure zu reducirern versucht. Diese (vom spec. Gew. 1·97) führte das Polymere bei 250° vollständig in Jodäthyl über. Aus diesem wurde behufs Identificirung eine Jodbestimmung vorgenommen.

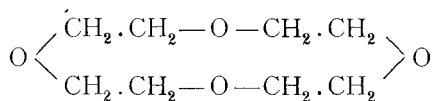
0·165 g Substanz lieferten 0·248 g AJ, entsprechend:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für C ₂ H ₅ J
J	81·21	81·41

Die Oxydation des Polymeren mit Permanganat in schwach alkalischer Lösung führte zu Kohlensäure und Oxalsäure. Zwischenproducte konnten dabei keine constatirt werden, obwohl ein Versuch mit möglichst verdünnter und zur vollständigen Oxydation (auf 1 C₂H₄O wurde 1 O berechnet) unzureichender Permanganatlösung durchgeführt wurde. Dabei konnte die Hauptmenge des Polymeren wieder unverändert zurückerhalten werden.

Im polymeren Äthylenoxyd dürften also — hauptsächlich spricht das bei der Reduction mit Jodwasserstoff erhaltene Jodäthyl dafür — die einzelnen C₂H₄-Gruppen durch Sauerstoffbindungen ringförmig aneinandergelagert sein, wie ungefähr folgende Formel zum Ausdruck bringt:



Doch ist die Zahl der durch Sauerstoff verketteten Äthylengruppen vorläufig nicht bekannt.

Am Schlusse dieser Abhandlung will ich noch anführen, dass ich auch noch die Einwirkung des Äthylenoxydes auf Jodäthyl, Chloroform, Crotonaldehyd, Benzaldehyd, Malonsäureester, Benzol (bei Gegenwart condensirender Agentien) durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr untersucht, aber dabei immer ein negatives Resultat erhalten habe.

In sämtlichen in vorstehender Abhandlung beschriebenen additionellen Verbindungen ist die Verkettung entweder durch Stickstoff- oder durch Sauerstoff-, niemals aber durch Kohlenstoffbindung erfolgt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Lieben drücke ich an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus für die Unterstützung durch Rath und That, die er mir bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit zutheil werden liess.
