

Über die Einwirkung von Wasser auf das Pentamethylenbromid

von

Dr. Armin Hochstetter.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1902.)

Anschließend an die von Froebe und mir gemachten Versuche über die Einwirkung von Wasser auf Dibromide und Dichloride der Olefine, unterwarf ich das Pentamethylenbromid der Behandlung mit überschüssigem, reinem Wasser bei 100°.

Bei der Darstellung desselben hielt ich mich an die Angaben, welche Gustavson und Demjanow¹ mittheilen.

200 g reines Trimethylencyanid (Siedepunkt 276°) von Kahlbaum wurden in 10 Portionen zu 20 g getheilt, jede in einem Liter absoluten Alkohol gelöst, die Lösung am Wasserbade zum Sieden erhitzt und möglichst rasch pro Portion 100 g Natrium eingetragen. Nach Beendigung der Reaction wurde der Alkohol am Wasserbade abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und das gebildete Pentamethylenamin mit auf 180° erhitzten Wasserdampf übergetrieben. Die wässrige Lösung der Base wurde ein mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt und am Wasserbade zur Trockene eingedampft. Das entstandene Chlorhydrat löste ich in Wasser, fügte die äquivalente Menge Silbernitrit mit einem geringen Überschuss zu und erhitzte am Wasserbade. Nach den

¹ J. pr., 39, 543.

vorliegenden Angaben sollte nach Beendigung der eingetretenen Stickstoffentwicklung auch die Reaction beendet sein. Ich überzeugte mich aber, dass in einer vom gebildeten Chlorsilber abfiltrierten Probe noch bedeutende Mengen von Chlor nachzuweisen waren, weshalb ich abermals Silbernitrit unter Erwärmen am Wasserbade zusetzte, und zwar so lange zusetzte, bis sich in einer abfiltrierten Probe kein Chlor mehr nachweisen ließ.

Sodann filtrierte ich vom ausgeschiedenen Chlorsilber ab und befreite vom Wasser durch Destillation bei gewöhnlichem Druck. Nun wird empfohlen, das gebildete Pentamethylenglycol bei vermindertem Druck zu destillieren. Dies gelang mir jedoch nicht, da restliche Mengen von gelösten Silbernitrit durch Stoßen die Destillation verhinderten. Ich extrahierte daher das Glycol mit Äther im Apparate von Schacherl, was mir trotz der minimalen Löslichkeit des Glycols in Äther allerdings erst nach zweiwöchentlichem Extrahieren auch recht gut gelang. Den Äther destillierte ich nun ab und destillierte das Glycol unter vermindertem Druck. Es gieng bei 162° und 31 mm Druck über. Ich erhielt im ganzen 30 g .

Nun wollte ich zur Darstellung des Bromids die Methode wieder anwenden, welche Froebe und mir bei der Darstellung des Methyltetramethylenbromids und des δ -Hexylenbromids so gute Dienste geleistet hatte.

Ich löste daher 15 g des Glycols in Wasser, erhitzte die Lösung nahe zum Sieden und leitete gasförmig Bromwasserstoff ein. Die Lösung wurde jedoch bald schwarz gefärbt, und es stellte sich heraus, dass ein großer Theil des Glycols verharzt war. Die Ausbeute an Bromid bei diesem Versuch betrug nur 8 g .

Ich schmolz daher die restlichen 15 g Glycol, in drei Portionen getheilt, mit überschüssiger rauchender Bromwasserstoffsäure in Röhren ein und erhitzte durch ungefähr acht Stunden auf 100° . Dabei schied sich das Bromid vollkommen klar ab, konnte abgehoben werden, und die Ausbeute war nahezu quantitativ. Es wurde getrocknet und destilliert. Es siedet unzersetzt bei 204 bis 206° . Im ganzen hatte ich 38 g des reinen Productes.

Bei der Dampfdichte-Bestimmung nach der Methode Bleier-Kohn ergaben:

0·0270 g Substanz, im Toluoldampf bei circa 17 mm Druck vergast, eine Druckerhöhung von 96 mm (Paraffinöl).

Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Toluol gleich 1120):

Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}Br_2$
231·43	230

Zersetzung mit Wasser.

Zu diesem Zwecke wurden diese 38 g Bromid nicht wie bei den analogen Versuchen am Rückflusskühler mit Wasser gekocht, sondern in Berücksichtigung, dass wahrscheinlich Pentamethylenoxyd entstehen dürfte und sich daher ein bedeutender Verlust an diesem flüchtigen Körper bei dem viestündigen Kochen ergeben hätte, in drei Theilen mit dem zwanzigfachen Volum Wassers in Röhren eingeschmolzen und auf 100° erhitzt.

Nach zweiwöchentlichem Erhitzen war das Bromid bis auf geringe Mengen verschwunden. Beim Öffnen der Röhren zeigte sich gleich der charakteristische Geruch nach Oxyd. Dasselbe wurde auf dem Wasserbade von der bromwasserstoffsauren Lösung abdestilliert, über frisch geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Es siedete bei 81 bis 82° bei gewöhnlichem Drucke. Ich erhielt 10 g reines, trockenes Pentamethylenoxyd.

Bei der Analyse gaben 0·21495 g Substanz 0·2278 g H₂O und 0·5477 g CO₂, das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O$
H	11·77	11·62
C	69·49	69·76

Die vom Oxyd befreite bromwasserstoffsaure Lösung wurde unter vermindertem Drucke destilliert. Um 40° bei 15 mm

ist die ganze Flüssigkeitsmenge übergegangen, und als Rückstand fand sich nur etwas Kohle, welche schon vorher in den Röhren bemerkt wurde.

Um mich zu überzeugen, dass der entstandene, bei 81 bis 82° siedende Körper wirklich Pentamethylenoxyd war, wurden 3 $\frac{1}{2}$ g desselben mit Zinkäthyl in ein Rohr eingeschmolzen und durch 6 Stunden auf 100° erhitzt. Das Gemenge zeigte nach dieser Zeit keine Veränderung; das Rohr wurde geöffnet und der Inhalt langsam in Eiswasser gegossen. Diese Lösung wurde nun filtriert und fractioniert. Ich erhielt nach wiederholtem Fractionieren 3 g eines bei 81 bis 82° siedenden Körpers, der wieder den charakteristischen Oxydgeruch besaß. Es war also offenbar eine Einwirkung nicht eingetreten, und ist der entstandene Körper thatsächlich als Pentamethylenoxyd anzusprechen.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass das hier beschriebene Pentamethylenoxyd mit dem von Demjanow¹ durch Einwirkung mäßig concentrirter Schwefelsäure auf Pentamethylenglycol erhaltenen Körper identisch ist. Die Angaben Demjanow's, dass ein Product sich bei 200° mit Wasser nicht verbindet und dass es auf Hydroxylamin und Phenylhydrazin nicht einwirkt, stehen mit meinem aus dem Verhalten zu Zinkäthyl gezogenen Schlusse,² dass der Körper weder Keton, noch Aldehyd, sondern ein Oxyd (1,5-Oxyd) sei, in bestem Einklang.

¹ Beilstein, 3. Aufl., I, S. 309.

² Vergl. Granichstädten und Werner, Monatshefte für Chemie, 1901 S. 315.