

Über die Einwirkung von Wasser auf Trimethylenbromid und von Schwefelsäure auf Trimethylenglykol

von

Marcellus Rix.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Adolf Lieben an der k. k. Universität zu Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dezember 1903.)

Auf Veranlassung des Herrn Hofrates Lieben unternahm ich es, die Einwirkung von Wasser auf Trimethylenbromid und die von verdünnter Schwefelsäure auf das aus dem Trimethylenbromid durch Behandeln mit viel Wasser entstehende Trimethylenglykol zu untersuchen.

Nach Lieben¹ wäre zu erwarten, daß sich aus dem Trimethylenglykol ein ringförmiges Doppeloxyd und außerdem dieselben Produkte wie aus dem isomeren Propan-1-2-diol, nämlich Propionaldehyd und Aceton bilden. Dieselben Produkte sollten auch aus Trimethylenbromid durch Einwirken von Wasser hervorgehen.

Im Nachstehenden teile ich die Resultate meiner Untersuchungen über die Einwirkung von Wasser auf das Trimethylenbromid mit.

Als Ausgangsmaterial für meine Versuche bediente ich mich des käuflichen Trimethylenbromids, welches ich von der Firma Kahlebaum in Berlin bezog. Ich benützte nur die bei 165° konstant übergehenden Mengen.

¹ Monatshefte für Chemie, 23, 67.

Zum ersten Versuche versetzte ich ein Volum Bromid mit 5 Volumen Wasser und erhitzte durch 7 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 170°. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich ein schwacher Druck. Das schwere Bromid war ganz vom Boden des Rohres verschwunden, während sich ein mit braunen harzartigen Massen versetztes Öl auf der Oberfläche abgeschieden hatte. Das Öl, welches einen kampferartigen Geruch hatte, wurde vom übrigen Röhreninhalt getrennt und einer Destillation mit gespannten Wasserdämpfen unterworfen, um es von den reichlich anhaftenden Harzmassen zu reinigen. Hierauf wurde es mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und zuletzt, um die letzten Spuren des immer wieder nachweisbaren Broms zu entfernen, in einem Kölbchen über Natrium destilliert. Trotz wiederholter Fraktionierung war ich nicht imstande, einen einigermaßen konstanten Siedepunkt zu erzielen und ich mußte mich wegen der kleinen Mengen begnügen, folgende drei Fraktionen zu analysieren:

Fraktion 170 bis 200°.

0·2356 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0·2918 g H₂O und 0·687 g CO₂.

In 100 Teilen:

C.....79·52

H.....13·88.

Fraktion 200 bis 250°.

0·1525 g Substanz lieferten 0·1457 g H₂O und 0·4555 g CO₂.

In 100 Teilen:

C.....81·46

H.....10·71.

Fraktion 250 bis 270°.

0·1764 g Substanz lieferten 0·1721 g H₂O und 0·5463 g CO₂.

In 100 Teilen:

C.....84·46

H.....10·84,

Zahlen, welche auf hochmolekulare Verbindungen deuten.

Mit einem kleinen Teile der letzten Fraktion wurde ein Bromadditionsversuch gemacht. In der Tat addierte diese Fraktion in Chloroformlösung Brom und es schieden sich feine Kryställchen ab, welche sich aber beim Abdunsten des Lösungsmittels im Exsikkator alsbald zersetzten.

Vom wässerigen Röhreninhalt destillierte ich die ersten Partien, welche aldehydartigen Geruch hatten, von dem so erhaltenen Destillat abermals den ersten Teil und dies wiederholte ich mehrere Male, ohne ein merkliches Sinken des Thermometers unter 100° zu konstatieren. Die Flüssigkeit, welche ich zuletzt erhielt, roch noch intensiver nach Aldehyd, reduzierte ammoniakalische Silberlösung und gab die Lieben'sche Jodoformreaktion, Eigenschaften, welche auf Aldehyd- und Ketonatur schließen ließen. Um möglichst viel von diesen niedrig siedenden Körpern, die ja von Hauptinteresse für meine Arbeit waren, zu erhalten und die wahrscheinlich durch Kondensation entstandenen höheren Produkte so weit als möglich zu vermeiden, verwendete ich bei den folgenden Versuchen mehr Wasser, wodurch ich die Wirkung des freiwerdenden Bromwasserstoffs abzuschwächen beabsichtigte.

Bei einem Versuche versetzte ich ein Volumen Bromid mit 12 Volumteilen Wasser und erhitzte im Rohre auf 170° . Schon nach 7 Stunden war das Bromid völlig verschwunden und der ganze Rohrinhalt erschien gelb gefärbt, ohne daß sich eine Ölschicht hätte bemerken lassen. Beim Öffnen war etwas stärkerer Druck vorhanden und der Geruch nach Aldehyd und Aceton intensiv. Weder durch öfteres Destillieren, noch durch Aussalzen mit Neutralsalzen gelang es, mehr als bloße Spuren von Öl auszuscheiden, hingegen ließen die Jodoformreaktion, die Reduktion ammoniakalischer Silberlösung, endlich die Indigosynthese (durch Zusatz von *o*-Nitrobenzaldehyd und Alkali bei gelindem Erwärmen schied sich nach kurzer Zeit Indigo in Form blauer Flocken ab) auf Gegenwart eines Aldehyds und von Aceton schließen. Bei einem anderen Versuche wurde der Rohrinhalt mit Kalilauge unter Kühlung genau neutralisiert. In Äther lösten sich trotz tagelanger Behandlung in Schacherl's Extraktionsapparat nur Spuren einer weichen harzartigen Substanz; dagegen erhielt ich durch Zusatz von

absolutem Alkohol und von entwässertem Natriumsulfat zwei Schichten. Die alkoholische wurde mittels Scheidetrichters getrennt und destillierte nach Verdunsten des Alkohols zwischen 214 bis 215° über. Dieser Siedepunkt sowie die leichte Löslichkeit in Alkohol und Wasser ließen auf Trimethylenglykol schließen, so daß ich eine Analyse für unnötig hielt.

Da bei dem oben erwähnten Versuche eine beträchtliche Menge Glykol entstand, welche nicht weiter in Reaktion trat, so verwendete ich bei den nächsten Einwirkungen nunmehr die siebenfache Volummenge an Wasser. Ich erhielt zwar wieder einen Teil Glykol, aber etwas mehr von den niedrig siedenden Körpern. Diese versuchte ich erst durch öfteres Abdestillieren jedes ersten Drittels von den großen Wassermengen zu trennen; das Thermometer sank aber nur bis gegen 80°. Der Versuch, durch Zusatz von Pottasche oder Natriumsulfat eine Trennung zu bewerkstelligen, schlug wegen der geringen Mengen, die sich abschieden, fehl. Um dennoch die in Wasser gelösten flüchtigen Körper zu erkennen und zu charakterisieren, versetzte ich die flüchtigsten Fraktionen mit Silberoxyd, wobei gelinde Erwärmung eintrat. Ich erhitzte bis zum Verschwinden des Aldehydgeruches am Rückflußkühler und destillierte dann unter guter Kühlung das präsumierte unangegriffene Keton ab. Der Rückstand im Kölbchen wurde durch einen Heißwassertrichter heiß filtriert und im Exsikkator über Schwefelsäure verdunsten gelassen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren und Abfiltrieren von dem sich immer wieder abscheidenden Silber schied sich das Silbersalz in Form von feinen Kryställchen ab, welche analysiert wurden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·0943 g Substanz lieferten 0·0552 g Ag.

In 100 Teilen:

Gefunden	Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$
58·53	59·67

Daß die Zahlen nicht ganz auf propionsaures Silber stimmen, ist wohl darauf zurückzuführen, daß der Propion-

aldehyd unter der Einwirkung der freien Bromwasserstoffsäure sich teilweise zu Methyläthylacrolein kondensiert, welches durch Silberoxyd in methyläthylacrylsaures Silber übergeführt wird und die Prozentzahl des Silbers etwas herabdrückt. In der Tat war auch Methyläthylacrolein vorhanden, wie ich am Auftreten seines charakteristischen Geruches erkannte.

Das oben erwähnte Destillat zeigte, nachdem durch öfteres Abdestillieren der ersten Partien die Siedetemperatur bis auf 70° gesunken war, alle für Aceton eigentümlichen Reaktionen (Jodoformreaktion, Nitroprussidreaktion, Indigosynthese). Auch wurde versucht, das gut charakterisierte Acetoxim darzustellen. Zu diesem Zwecke versetzte ich nach Angaben von Meyer, Janny¹ die wässrige Lösung mit einer kleinen Menge (2 g) Hydroxylaminchlorhydrat und der berechneten Menge Kali und erwärmte einige Stunden gelinde am Rückflußkühler. Hierauf neutralisierte ich die schwach alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und nahm in Äther auf. Nach Verdunsten des Äthers bei Zimmertemperatur blieben einige der nadelförmigen, für Acetoxim bezeichnenden Krystalle zurück, deren Schmelzpunkt bei 62° lag (für Acetoxim 59 bis 60°).

Bei Versuchen, unter gleichzeitiger Anwendung von wenig Wasser die Temperatur nicht bis auf 170° steigen zu lassen, blieb ein großer Teil des Bromids unverändert. Bei höherer Temperatur hingegen trat Verharzung ein und konnte aus den Harzmassen trotz sorgfältiger Fraktionierung im Vakuum keine konstant übergehende Fraktion isoliert werden.

Einen Versuch, der einigermaßen Einblick in die Beschaffenheit der höheren Produkte gewinnen ließ, will ich anführen.

Ich erwärmte ein Volum Trimethylenbromid mit 6 Volumen Wasser durch 30 Stunden auf 150° , um durch die lange Einwirkung bei relativ niedriger Temperatur eine gelindere, aber dennoch vollständigere Einwirkung zu erzielen. Es schied sich im Rohr abermals ein dunkles, kampferartig riechendes Öl an der Oberfläche ab, welches nach Neutralisation des

¹ Mayer, Janny, B., 15, 1324.

Rohrinhaltes mit der Pipette von der übrigen Flüssigkeit getrennt wurde. Dieses Öl wurde mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Es ging von 150 bis 200° über. Die Hauptfraktion zwischen 160 bis 170° wurde analysiert.

0·2991 g Substanz lieferten 0·8184 g CO₂ und 0·2604 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		Mesityloxyd	Phoron
C	74·62	73·47	78·26
H	9·76	10·50	10·14

Nach dem Geruch und Bromadditionsvermögen der betreffenden Fraktion ließ sie sich als ein Gemenge von Phoron und Mesityloxyd auffassen, entstanden bei der Kondensation des Aceton in bromwasserstoffsaurer Lösung. Um die Anwesenheit dieser beiden Körper zu beweisen, führte ich nach einer Angabe von Claisen¹ das Gemenge durch Zusatz eines Tropfens H₂SO₄ und Erwärmen im Rohre auf 150° teilweise wieder in Aceton über; dieses konnte durch seine charakteristischen Reaktionen in der wässrigen Lösung, die unter 100° überdestillierte, qualitativ nachgewiesen werden.

Die bei diesem Versuch aus der vom Öl getrennten wässrigen Lösung zuerst abdestillierten flüchtigen Teile, welche stark nach Methyläthylakrolein rochen und Silberlösung reduzierten, wurden mit feuchtem Silberoxyd versetzt und in der schon erwähnten Weise behandelt. Das Silbersalz wurde analysiert.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1025 g Substanz lieferten 0·0553 g Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		C ₈ H ₉ O ₂ Ag	C ₂ H ₅ CO ₂ Ag
Ag	53·95	48·87	59·67

¹ Annalen, 180, 18.

Die gefundenen Prozente Silber liegen beiläufig in der Mitte zwischen den für propionsaures und methyläthylacrylsaures Silber berechneten Zahlen.

Um die Kondensation des Aldehydes und Ketones zu verhindern, versuchte ich durch Zusatz eines geringen Überschusses von fein pulverisiertem Bleioxyd die entstehende Bromwasserstoffsäure zu binden. Ich erhielt bei diesem Versuche außer Spuren von Aceton und Propionaldehyd, welche qualitativ nachgewiesen wurden, als Hauptprodukt Trimethylenglykol, welches nach Zusatz von entwässertem Natriumsulfat mit absolutem Alkohol extrahiert wurde.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Trimethylenglykol.

Zur Darstellung des Trimethylenglykols bediente ich mich der Angaben von Niederist,¹ der Trimethylenbromid mit der 35fachen Menge Wasser am Rückflußkühler kochte und dabei fast glatt Trimethylenglykol erhielt.

Bei dem ersten Versuche versetzte ich Trimethylenglykol mit achtprozentiger Schwefelsäure, und zwar verwendete ich die fünffache Volummenge und erhitzte durch 7 Stunden im Rohr auf 170°. Beim Öffnen war fast kein Druck vorhanden; ich destillierte nun die ersten Partien öfters ab und erhielt eine aldehydartig riechende wässrige Lösung, welche ammoniakalische Silberlösung reduzierte und die Jodoformreaktion gab; ein Versuch, mit verschiedenen Salzen auszusalzen, mißlang wegen der geringen Mengen. Den übrigen Rohrinhalt (Destillationsrückstand) neutralisierte ich vorsichtig mit Kali und versuchte mit Äther zu extrahieren, was jedoch nicht gelang. Hingegen konnte ein Teil unveränderten Glykols (Siedepunkt 214 bis 215° durch absoluten Alkohol ausgezogen werden.

Beim Erhitzen des Glykols mit dem fünffachen Volum 15prozentiger Schwefelsäure durch 7 Stunden auf 170° erhielt ich einige Tropfen der niedrig siedenden Körper, welche nach öfterem Destillieren bei 65° übergingen und sowohl Aldehyd- wie auch Ketonreaktion zeigten. Ich versetzte analog wie beim

¹ Über Trimethylenglykol und Trimethylenbasen (Gustav Niederist) Monatshefte für Chemie (1882), S. 838.

Trimethylenbromid mit feuchtem Silberoxyd und erwärmte 4 Stunden lang am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten destillierte ich das unveränderte Keton ab. Dieses Destillat zeigte alle für Aceton charakteristischen Reaktionen.

Der Destillationsrückstand wurde vom überschüssigen Silberoxyd heiß abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure eingeeengt. Nach öfterem Umkrystallisieren blieben feine Krystalle zurück, die getrocknet und analysiert annähernd auf propionsaures Silber stimmten.

0·1003 g Substanz gaben 0·0603 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_5O_2$
Ag	60·11	59·67

Ein kleiner Teil, welcher vor der Behandlung mit Silberoxyd mit Kali erwärmt wurde, zeigte den Methyläthylakrolein geruch. Aus dem Rohrinhalt nach Entfernung der flüchtigen Anteile konnte durch Eintragen von Natriumsulfat und von Alkohol ein Teil des ursprünglich verwendeten Glykols extrahiert werden.

Um die sehr geringen Ausbeuten an Aldehyd und Keton zu vermehren, versuchte ich durch Anwendung von 20prozentiger Schwefelsäure das ganze Glykol in Reaktion zu bringen. Ich erwärmte bis 160° im Rohr und es schieden sich reichlich harzartige Massen ab, welche in Äther leicht löslich waren, sich aber nicht destillieren ließen. Von den niedrig siedenden Körpern, welche stark nach Methyläthylakrolein rochen, war dagegen sehr wenig vorhanden. Ich behandelte das Gemenge abermals mit feuchtem Silberoxyd.

Die Analyse des Silbersalzes ergab folgende Zahlen:

0·1239 g Substanz lieferten 0·0631 g Ag.

In 100 Theilen: 50·93 Ag.

Also abermals ein Mittelwert zwischen den für die Silbersalze der Methyläthylakrylsäure und Propionsäure berechneten Zahlen. Der abdestillierte Teil gab nur eine sehr schwache

Jodoformreaktion. Bei Anwendung von 30prozentiger Schwefelsäure trat schon beim Erwärmen auf 140° Verharzung ein und es konnte keine analysierbare Fraktion isoliert werden.

Um die Einwirkung von Wasser allein auf das Glykol zu untersuchen, erwärmte ich das letztere mit der zehnfachen Wassermenge durch 2 Tage auf 215 bis 220°; es erwies sich aber, nachdem ich den Inhalt öfters abdestilliert hatte, als vollkommen unangegriffen; setzte ich dagegen einen Tropfen Salzsäure zu und erwärmte unter obigen Bedingungen auf 220°, so zeigte es sich, daß Zersetzung eingetreten war. Bereits beim Öffnen wurde deutlich Geruch von Aceton und Aldehyd wahrgenommen. Ich behandelte das Destillat in der erwähnten Weise mit feuchtem Silberoxyd und analysierte das Silbersalz. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1304 g Substanz lieferten 0·0776 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$
Ag	59·51	59·67

Die vom Silberoxyd zuerst abdestillierten Teile zeigten die Jodoformreaktion.

Die vorstehenden experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, daß, wie zu erwarten war, Trimethylenglykol mit verdünnten Säuren dieselben Produkte liefert wie Trimethylenbromid mit Wasser. Auch darin hat sich die eingangs ausgesprochene Erwartung bestätigt, daß Propionaldehyd und Aceton sich unter diesen Umständen bilden, wogegen ich die Bildung eines ringförmigen Doppeloxydes $C_{12}H_{24}O_2$ nicht beobachtet habe.

Daß immer nur sehr wenig Propionaldehyd und Aceton erhalten wurde, mag wohl darin seinen Grund haben, daß bei der Anwendung stark verdünnter Säuren das Glykol nur sehr wenig angegriffen wurde. Wendet man aber etwas konzentriertere Säure an bei entsprechend hoher Temperatur, so bilden sich wohl Propionaldehyd und Aceton (wahrscheinlich unter vorübergehender Bildung von gewöhnlichem Propylenglykol, d. i. Propan-1,2-diol, wodurch die Entstehung des ringförmigen

Doppeloxydes verhindert wird), erleiden aber zum größten Teile eine weitere Kondensation zu Methyläthylacrolein, Mesityloxyd, Phoron und noch höheren harzartigen Kondensationsprodukten.

Zum Schlusse erübrigt mir noch, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Lieben sowie Herrn Dozenten Dr. C. Pomeranz für ihr reges Interesse meinen besten Dank auszusprechen.
