

Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Butan-1,3-diol

von

Viktor Kadiera.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1903.)

Die vorstehende Arbeit über Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Butan-1,3-diol, welche Herr F. Bauer fortzusetzen verhindert war, hat einige wichtige Punkte unentschieden gelassen. Zwar hat Bauer es sehr wahrscheinlich gemacht, daß bei dieser Einwirkung Normalbutyraldehyd und Methyläthylketon sich bilden, aber er hat von diesen Produkten nur auffallend wenig erhalten. Das Hauptprodukt der Reaktion war ein ungesättigter Aldehyd $C_8H_{14}O$, dessen Entstehungsweise nicht klargestellt wurde und von dem Prof. Lieben, trotz einer Abweichung im Siedepunkte, es für wahrscheinlich hielt, daß er mit dem von Raupenstrauch¹ im hiesigen Laboratorium aus Normalbutyraldehyd durch Einwirkung von Natriumacetatlösung bei 110° oder von verdünnter Natronlauge bei 40° erhaltenen Produkt identisch sei. Um diese Punkte aufzuklären und den Gang der Reaktionen besser zu verstehen, übernahm ich auf Prof. Lieben's Aufforderung die Weiterführung der Bauer'schen Arbeit.

Das zur Bereitung des Butan-1,3-diols (β -Butylenglykol) erforderliche Acetaldoi wurde nach Orndorff und Newbury's¹

¹ Monatshefte für Chemie, 8, 108 (1887).

² Amer. chem. Journ., 1890, p. 524; Monatshefte für Chemie, 13, 517 (1892).

Verfahren dargestellt. Es destillierte sub 13 *mm* Druck bei 75° (Ausbeute: 40% des verwendeten Acetaldehyds). Das Glykol stellte ich aus dem Acetaldol nach der von Prof. Lieben zuerst gebrauchten Methode, nämlich durch Reduktion mit Aluminiumamalgam dar. Je 200 g frisch destilliertes Aldol wurden in 3 l Wasser gelöst, 60 g frisch bereitetes Aluminiumamalgam zugesetzt, hierauf 2 Tage zum Zwecke der Reduktion stehen gelassen. Die überstehende Flüssigkeit wurde vom Aluminiumhydroxydschlamm abgesaugt und abgepreßt, im Vakuum das Wasser abdestilliert. Bei 108° im Vakuum von 13 *mm* ging reines β -Butylenglykol über (Ausbeute: 60% des verwendeten Acetaldols).

Ich versuchte auf Prof. Lieben's Vorschlag zunächst, die Einwirkung von bloßem Wasser auf das Glykol bei verschiedenen Temperaturen und erhitzte zu diesem Zwecke 10 g Glykol mit 20 g Wasser im Einschmelzrohr auf 100°, auf 150°, auf 200° durch 8 Stunden. Eine Einwirkung fand nicht statt, ich konnte das Glykol fast quantitativ wieder zurückgewinnen. Hierauf erhitzte ich 10 g Glykol mit 20 g dreiprozentiger Schwefelsäure im geschlossenen Rohre auf 120°, 150°, 180° C.

Mit steigender Temperatur sammelte sich eine größere Menge (bei 180° dem Volum nach fast der Hälfte des verwendeten Glykols entsprechend) als schwerflüssige, schmierige, rotbraune Ölschicht über der dreiprozentigen Schwefelsäure an, auch konnte ich beim Öffnen des Rohres die Bildung eines hell brennenden Gases konstatieren. Um die Ausbeute zu verbessern machte ich noch den Versuch in derselben Weise mit fünfprozentiger und zehnprozentiger Schwefelsäure. Da die Umsetzung beim Erhitzen von 10 g Glykol mit 20 g zehnprozentiger Schwefelsäure auf 190° durch 8 Stunden im geschlossenen Rohre am vorteilhaftesten zu sein schien, verarbeitete ich das ganze Glykol in dieser Weise und zwar wurden je 15 g Glykol mit 30 g zehnprozentiger Schwefelsäure durch 8 Stunden auf 190° im Rohre erhitzt, die ausgeschiedene Ölschicht mit einer Kapillarpipette abgehoben, der Rückstand wieder eingeschmolzen und erhitzt. Drei Viertel der verarbeiteten Menge Glykol wurden auf diese Weise in Form einer oben abgeschiedenen Schicht gewonnen, der Rest

erscheint in Gas umgesetzt, da unverändertes Glykol nicht zurückgewonnen werden konnte.

Um die Natur des in der Reaktion entwickelten Gases kennen zu lernen, leitete ich es durch Brom, das in Wasser suspendiert war, wodurch sich ein schweres Öl bildete.

Mit Kalilauge, dann Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, destillierte es konstant bei 130° als farblose Flüssigkeit.

Die Brombestimmung ergab:

Für 0.153 g Substanz 0.305 g AgBr, respektive 0.1298 g Br;
in 100 Teilen gefunden 84.84% Br.

Die Elementaranalyse mit vorgelegter Silberspirale ergab:

Für 0.16 g Substanz CO_2 0.0745 g, respektive C 0.0203 g,
 H_2O 0.0305 g, respektive 0.0034 g H.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$
C	12.68	12.76
H	2.12	2.13
Br	84.84	85.11

Das untersuchte Öl ist demnach unzweifelhaft Äthylenbromid und das Gas, aus dem es entstand, Äthylen.

Den Rohrinhalt destillierte ich im Wasserdampfstrom, um die destillablen Substanzen, die vielleicht auch zum Teil in der verdünnten Schwefelsäure gelöst waren, von der in großer Menge gebildeten harzartigen Substanz zu trennen; das Destillat wurde im Schacherlapparate ausgeäthert und fraktioniert.

Den Inhalt anderer Röhren destillierte ich direkt (ohne Wasserdampf) bis 100° ab, um die niedrig siedenden Substanzen zu gewinnen. Hierauf hob ich im Destillationsrückstand die ölige Schichte von der verdünnten Schwefelsäure ab, schüttelte selbe öfters mit Wasser, um sie von anhaftender Schwefelsäure zu reinigen, und fraktionierte.

In beiden Fällen waren die Resultate die gleichen. Es resultierten folgende Fraktionen:

I. 70 bis 80° , II. 80 bis 85° , III. 170 bis 180°

bei Atmosphärendruck in guter Ausbeute.

Den Rückstand über 180° versuchte ich im Vakuum sub 10 *mm* Druck zu fraktionieren, doch ging nur wenig über und konnte kein konstanter Siedepunkt beobachtet werden; es hinterblieb ein beträchtlicher harzartiger Rückstand.

Die drei Fraktionen wurden noch öfters durchfraktioniert und gaben schließlich drei Substanzen mit folgenden Siedepunkten:

	Siedepunkt
I. Fraktion	74 bis 76° ,
II. »	80 » 82° ,
III. »	172 » 174° .

I. Fraktion (Siedepunkt 74 bis 76° C.).

Eine leichtflüssige, farblose Substanz, von durchdringend buttersäureähnlichem, etwas stechenden Geruche, in Alkohol und Äther leicht löslich, gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen schönen Silberspiegel, was sie als Aldehyd charakterisierte, mit konzentrierter Natriumbisulfidlösung eine weiße, krystallinische, in Wasser ziemlich leicht lösliche Verbindung.

Die Elementaranalyse ergab:

Für 0·2035 g Substanz: CO_2 0·4972 g, respektive C 0·1355 g,
 H_2O 0·2030 g, respektive H 0·0225 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
C	66·58	66·66
H	11·05	11·11

Die nach Bleier und Kohn ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab bei Benützung von Anilin als Heizflüssigkeit: 0·0215 g Substanz, Konstante des Apparates 134, Druckerhöhung an einem Paraffindifferentialmanometer 40·5 *mm*. Daraus berechnet sich das Molekül = 71 (theoretisch für $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ = 72).

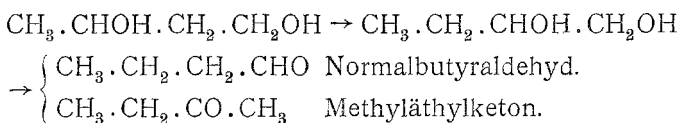
1 g Substanz wurde mit 5 g frischgefälltem Silberoxyd in 100 *cm*³ destilliertem Wasser durch 6 Stunden unter dem Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit wurde

filtriert und das gebildete Silbersalz in drei Fraktionen zur Krystallisation gebracht, jedesmal im Vakuum getrocknet.

- I. 0·0848 g Ag-Salz gaben 0·0470 g Ag, d. i. 55·42% Ag.
 II. 0·0562 g Ag-Salz gaben 0·0311 g Ag, d. i. 55·34% Ag.
 III. 0·1992 g Ag-Salz gaben 0·1101 g Ag, d. i. 55·28% Ag.

Für buttersaures Silber berechnet sich 55·38% Ag. Diese Tatsachen und der Siedepunkt bestimmen hinlänglich die Identität des Aldehyds mit Normalbutyraldehyd.

Dies stimmt vollkommen mit der von Lieben aufgestellten Regel,¹ daß solche 1,3-Diole, bei welchen das zwischen den beiden Alkoholketten liegende C an Wasserstoff gebunden ist, sich unter dem Einflusse von Säure und der erhöhten Temperatur vorübergehend in 1,2-Diole verwandeln, die sich sogleich zu Aldehyd und Keton umsetzen.



II. Fraktion (Siedepunkt 80 bis 82° C.).

Eine leichtflüssige, farblose Substanz von angenehm ätherartigem Geruche, in Alkohol und Äther leicht löslich, gab mit ammoniakalischer Silberlösung sehr geringen Silberspiegel, mit Natriumbisulfidlösung gab sie ein in Wasser ziemlich leicht lösliches Salz, das aus mäßig konzentrierter Lösung in schönen, glänzenden Blättchen auskrystallisierte.

Die Elementaranalyse ergab:

Für 0·1840 g Substanz: CO₂ 0·4493 g, respektive C 0·1225 g,
 H₂O 0·1835 g, respektive H 0·0204 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₄ H ₈ O
C	66·60	66·66
H	11·09	11·11

¹ Monatshefte für Chemie, 23, 69 bis 70.

Die nach Bleier und Kohn durchgeführte Dampfdichtebestimmung ergab bei Benützung von Anilin als Heizflüssigkeit: 0·0209 g Substanz, Konstante des Apparates 134, Druck-erhöhung an einem Paraffindifferentialmanometer 39·4 *mm*. Daraus berechnet sich das Molekül = 71 (theoretisch für $C_4H_8O = 72$).

Darstellung des Ketoxims.

6 g Hydroxylaminchlorhydrat wurden in 25 g 40prozentigem Alkohol aufgelöst, mit Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, hierauf 3 g der Substanz zugesetzt und durch 5 Stunden unter dem Rückflußkühler zum Kochen erwärmt. Der Alkohol wurde hernach abdestilliert, der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt, hierauf mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Zwischen 152 bis 153° C. ging das Ketoxim über. (Der Siedepunkt stimmt mit dem des Methyläthylketoxims überein.)

Stickstoffbestimmung des Oxims nach Dumas:

0·1873 g Substanz ergaben sub 744 *mm* Barometerstand und 16° C. 26·4 *cm*³ N.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C_4H_8NOH
N	16·05	16·09

Das Keton ist identisch mit Methyläthylketon.

III. Fraktion (Siedepunkt 172 bis 174 C.).

Eine leichtbewegliche, farblose, etwas scharf fruchtätherartig riechende Substanz gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen schönen Silberspiegel.

Die Elementaranalyse ergab:

Für 0·1699 g Substanz: CO_2 0·4746 g, respektive C 0·12943 g, H_2O 0·1699 g, respektive H 0·01888 g.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{14}O$
C	76·19	76·17
H	11·12	11·10

Die nach Bleier und Kohn ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab bei Benützung von Anilin als Heizflüssigkeit: 0·0270 g Substanz, Konstante des Apparates 134, Druckerhöhung an einem Paraffindifferentialmanometer 28·9 mm. Daraus berechnet sich das Molekül = 125 (theoretisch für $C_8H_{14}O = 126$).

Bromierung.

Eine Brom-Chloroformlösung, die in 100 cm^3 5·171 g Brom enthielt, wurde zu der gleichfalls in Chloroform gelösten, gewogenen Substanz, die auf -10° durch Kältemischung abgekühlt war, aus einer Bürette vorsichtig bis zur bleibenden Färbung zugesetzt. Die Bestimmung ergab: Für 0·3262 g Substanz 8 cm^3 der Lösung = 0·41368 g Br. Für die dem Molekül = 126 entsprechende Menge 160·1 Br (berechnet für 2 Br = 159·92). Die Bestimmung ergibt somit die Addition von 2 Br, der Körper hat an einer Stelle eine doppelte Bindung.

Silbersalz der ungesättigten Säure.

Das Silbersalz wurde wie früher erwähnt dargestellt und ergab in drei Krystallisationen:

- I. 0·0621 g Ag-Salz gaben 0·0270 g Ag, d. i. 43·48% Ag.
- II. 0·0450 g Ag-Salz gaben 0·0195 g Ag, d. i. 43·44% Ag.
- III. 0·0562 g Ag-Salz gaben 0·0244 g Ag, d. i. 43·45% Ag.

Für $C_8H_{13}O_2Ag$ berechnet sich 43·34% Ag.

Oxydation des Aldehyds.

Zur Feststellung der Konstitutionsformel schien es zweckmäßig, den Körper zu oxydieren, wozu ich Kaliumpermanganat benützte. Die Oxydation wurde mit der auf 5 O berechneten Menge Permanganat in saurer Lösung durchgeführt. In ungefähr 150 g Wasser, das mit der berechneten Menge (3·17 g) Schwefelsäure versetzt war, wurden 4 g des Körpers suspendiert und eine wässrige Lösung der erforderlichen Permanganatmenge (10·23 g) allmählich hinzugefügt. Nachdem Entfärbung eingetreten war und sich Braunstein abgeschieden hatte, wurde

im Wasserdampfströme destilliert, das Destillat im Schacherl-
apparat ausgeäthert und die ätherische Lösung, mit Natrium-
sulfat getrocknet, fraktioniert.

Sie ergab zwei Hauptfraktionen: I. Fraktion Siedepunkt
141 bis 142°, II. Fraktion Siedepunkt 164 bis 166°.

Der Siedepunkt der ersten Fraktion entspricht der Propion-
säure, der Siedepunkt der zweiten Fraktion der Normalbutter-
säure.

Die Silbersalze der ersten Säure ergaben unter anderen
folgende zwei miteinander übereinstimmende Silbergehalte:

- I. 0·0423 g Ag-Salz gaben 0·0251 g Ag, d. i. 59·57% Ag.
- II. 0·072 g Ag-Salz gaben 0·0429 g Ag, d. i. 59·59% Ag.

Für propionsaures Silber berechnet sich 59·63% Ag.

Die Silbersalze der zweiten Säure gaben unter anderen
folgende übereinstimmende Silbergehalte:

- I. 0·0824 g Ag-Salz gaben 0·0456 g Ag, d. i. 55·44% Ag.
- II. 0·0533 g Ag-Salz gaben 0·0295 g Ag, d. i. 55·46% Ag.

Für buttersaures Silber berechnet sich 55·38 Ag in
100 Teilen.

Die resultierenden Oxydationsprodukte sind daher Pro-
pionsäure und Normalbuttersäure.

Der ungesättigte Aldehyd $C_8H_{14}O$ hat daher die Struktur:
 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CHO$.

Der Aldehydrest COH erscheint bei der Oxydation als CO_2
wegoxydiert. Allem Anscheine nach bilden sich bei der Oxyda-
tion zunächst $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ und $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$.
Letzteres wird noch weiter zu $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$ und CO_2
oxydiert.

Hiemit erscheint dieser Aldehyd als α -Äthyl- β -Propyl-
akrolein mit dem Siedepunkte 172 bis 174° C., also derselbe
Körper, den bereits Raupenstrauch¹ durch Einwirkung von
Natriumacetatlösung oder von Natronlauge auf Normalbutyr-
aldehyd erhalten und beschrieben hat.

¹ Monatshefte für Chemie, 8, 108 (1887).

Schließlich möchte ich noch die folgende Beobachtung erwähnen. Wenn man das obige Glykol mit 50prozentiger Schwefelsäure einige Stunden unter Eiskühlung stehen läßt, so bilden sich nur die beiden flüchtigen Produkte, das Normalbutyraldehyd und das Methyläthylketon, während die Schwefelsäure sich braun färbt. Mit umso größerem Rechte darf man den Aldehyd und das Keton als die eigentlichen unmittelbaren Produkte der Reaktion betrachten, während der ungesättigte Aldehyd $C_8H_{14}O$ voraussetzlich erst einer weiteren Einwirkung der Schwefelsäure auf den Normalbutyraldehyd seine Entstehung verdankt.

Die vorstehende Untersuchung steht im allgemeinen mit den experimentellen Resultaten F. Bauer's in Übereinstimmung. Sie bringt eine weitere Bestätigung dafür, daß die gegen 80° siedenden Reaktionsprodukte in der Tat ein Gemenge von Normalbutyraldehyd und Methyläthylketon sind und erklärt zugleich, warum nur wenig Butyraldehyd erhalten wird. Der Grund liegt darin, daß dieser Körper (wahrscheinlich durch Wirkung der Schwefelsäure) in das schon von Raupenstrauch beschriebene, aber auf andere Art erhaltene Kondensationsprodukt $C_8H_{14}O$ übergeführt wird.

Bauer hat diese Verbindung und zwar als Hauptprodukt der Reaktion erhalten, sie aber, wahrscheinlich durch einen zu hoch gefundenen Siedepunkt irreführt, nicht als Raupenstrauch's Kondensationsprodukt des Butyraldehydes erkannt. Das von Bauer erwähnte, noch höher siedende Reaktionsprodukt, dem er die Formel $C_{12}H_{20}O$ beilegt, habe ich, wohl infolge etwas anderer Reaktionsbedingungen nicht beobachtet. Das bei der Reaktion entstehende Gas, das von Bauer nicht untersucht wurde, habe ich als Äthylen erkannt.

Am Schlusse meiner Arbeit erfülle ich mit großer Freude die angenehme Pflicht, meinem hochgeschätzten Lehrer, Herrn Hofrat Prof. Lieben, und Herrn Dr. C. Pomeranz für die vielfache Anregung und das lebhafteste Interesse, das sie bei meiner Arbeit bekundeten, auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.
