

Darstellung des Chlorhydrins, des Oxyds und eines ungesättigten Alkohols aus dem normalen biprimären Dekamethylen- glykol (Dekan-1, 10-diol)

von

Leo Alberti und Bronislaw Smieciuszewski.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1906.)

Das Ziel der vorliegenden auf Anregung Prof. Lieben's ausgeführten Arbeit war, zu untersuchen, ob und unter welchen Bedingungen aus Glykolen, deren Alkoholgruppen CH_2OH durch mehr als vier Methylengruppen voneinander getrennt sind, durch Chlorwasserstoff ein Chlorhydrin und aus diesem durch Natriumhydroxyd das Oxyd darstellbar ist. Wir gingen hiebei von dem durch Reduktion des Sebacinsäureamids dargestellten Dekamethylenglykol (Dekan-1, 10-diol) aus. Bei der Darstellung des Dekamethylenglykols nach Scheuble¹ machten auch wir die Erfahrung, daß bei nicht vollständiger Verseifung des der Reduktion entgangenen Sebacinsäureamids dieses bei der Destillation des Reduktionsproduktes im Vakuum als braune Masse zurückbleibt, aus welcher man das Glykol nur zum geringen Teil durch Destillation gewinnen kann. Um wenigstens einen Teil des Glykols aus dem Destillationsrückstand zu erhalten, versuchten wir den Destillationsrückstand wieder in Amylalkohol aufzunehmen und dann mit Petroläther zu versetzen. Dabei fielen zuerst braune Flocken aus, die

¹ Monatshefte für Chemie, 24, p. 618 (1903).

wahrscheinlich das Amid und dessen Zersetzungsprodukte sind, welche abfiltriert wurden. Durch abermaliges Versetzen mit Petroläther fiel ziemlich reines Glykol aus, das wegen der nur mehr geringen Beimengung von Amid leicht durch Destillation gereinigt werden konnte. Übrigens wird die störende Verunreinigung des Rohglykols mit Sebacinsäureamid vermieden, wenn man nach Angabe von Scheuble das der Reduktion entgangene Amid durch zehnstündiges Kochen in alkalischer Lösung verseift.

Darstellung des Chlorhydrins.

Wir versuchten zuerst trockenes Salzsäuregas auf das geschmolzene Glykol (Schmelzpunkt 70°) einwirken zu lassen, nahmen jedoch davon Abstand, da das geschmolzene Glykol sehr zähflüssig ist und ein Einleiten von Chlorwasserstoff bei der geringen Menge Glykol (25 g), die uns zur Verfügung stand, nicht vorteilhaft erschien. Daher modifizierten wir die Darstellung in der Weise, daß wir konzentrierte Salzsäure auf das Glykol einwirken ließen, wodurch zwar die Ausbeute wahrscheinlich eine geringere ist als bei der Einwirkung von trockenem Salzsäuregas, andererseits aber die Möglichkeit einer Bildung von Dichlorid durch die Anwesenheit von viel Wasser fast ausgeschlossen ist. Ferner gelang es uns, das unverändert gebliebene Glykol ohne Verlust zurückzugewinnen, wodurch diese Darstellungsweise der anderen unbedingt vorzuziehen ist.

25 g Glykol wurden mit der zehnfachen Menge Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.19 auf dem Wasserbade zirka vier Stunden am Rückflußkühler erhitzt, dann erkalten gelassen und mit Pottasche übersättigt, der Kolbeninhalt mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Pottasche getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand der Destillation im Vakuum unterworfen. Der Hauptanteil ging bei 164 bis 165° bei 20 mm Druck über, wurde jedoch immer durch Glykol, das bei diesem Druck zwar zirka bei 190° siedet, jedoch bei 165° schon sehr flüchtig ist, verunreinigt und konnte nur durch wiederholte fraktionierte Destillation gereinigt werden. Um diese umständliche Reinigung des Chlorhydrins zu umgehen, versuchten wir das Chlorhydrin vom Glykol durch die Unlös-

lichkeit des letzteren in Petroläther zu trennen. Dabei fanden wir, daß Chlorhydrin in Petroläther leicht löslich sei, und konnten so das unverändert gebliebene Glykol ohne Verlust zurückgewinnen. Das Chlorhydrin ist eine stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit, in Äther, Alkohol, Benzol, Petroläther leicht, in Wasser fast unlöslich. Siedepunkt 164° bis 165° (20 mm Druck). Der Destillationsrückstand ist braun und besitzt einen intensiven, an verbrannten Kautschuk erinnernden Geruch, welchen auch das gereinigte Chlorhydrin nach einigen Wochen unter leichter Bräunung annimmt. Ausbeute zirka 50% der theoretischen, d. i. 14 g.

Zur Identifizierung des bei 164° siedenden Körpers wurde die Elementaranalyse, die Halogenbestimmung nach Carius und eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn gemacht.

Chlorbestimmung.

I. 0·322 g Substanz ergaben 0·2385 g AgCl.

II. 0·225 g Substanz ergaben 0·16575 g AgCl.

In 100 Teilen enthielt die Substanz:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{21}OCl$
	I	II	
Cl.	18·32	18·22	18·40

Elementaranalyse.

0·125 g Substanz ergaben 0·2848 g CO_2 und 0·125 g H_2O .

In 100 Teilen enthielt der Körper:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{10}H_{21}OCl$
C.	62·13	62·22
H	11·12	11·00
O	8·48	8·38
Cl	18·27	18·40

Molekulargewichtsbestimmung.

Als Konstante des Apparates wurde gefunden 1228.

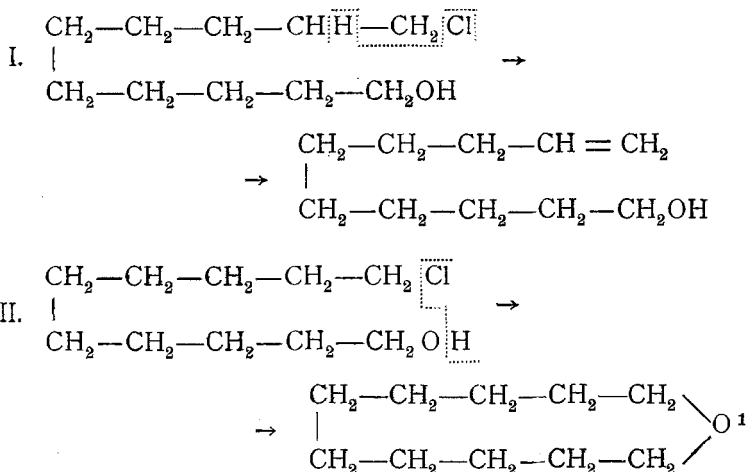
0·011 g Chlorhydrin wurden zur Bestimmung verwendet und ergaben einen Druckunterschied von 72 *mm*. Daraus ergibt sich als Molekulargewicht des Körpers:

Gefunden	Berechnet für
187	$C_{10}H_{21}OCl$
187	192·66

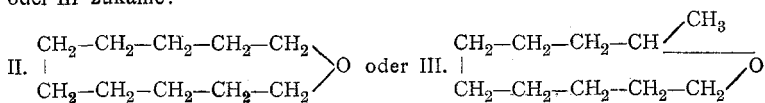
Aus der Chlorbestimmung und Elementaranalyse ist ersichtlich, daß sich kein Dichlorid gebildet hat.

Darstellung des Dekamethylenoxyds.

Bei der Einwirkung von festem Natriumhydroxyd auf das Chlorhydrin können je nach der Abspaltung von HCl zwei Körper resultieren.



¹ Man könnte sich auch vorstellen, daß das erste Produkt der Einwirkung der ungesättigte Alkohol ist, daß derselbe aber teilweise eine Umlagerung erleidet, indem das O und H des Hydroxyls sich an die Doppelbindung in der Weise anlagert, daß ein ringförmiges Oxyd entsteht, welchem die Formel II oder III zukäme:



Ad. Lieben.

Verschiedene Versuche ergaben, daß immer beide Körper entstehen, wobei jedoch das Oxyd als Hauptprodukt und der ungesättigte Alkohol je nach den Versuchsbedingungen in wechselnder Menge auftritt.

15 g Chlorhydrin wurden mit einem großen Überschuß von fein gepulvertem, kurz vorher frisch geschmolzenen Natriumhydroxyd im Silberkolben über freier Flamme destilliert. Das Destillat ergab einen bei 181° und einen bei 234° bis 238° siedenden Körper. Die Ausbeute des bei 181° siedenden Körpers war zirka 3·8 g. Bei den weiteren Darstellungen, in welchen wir das Ätznatron mit frisch geglühtem Sande verdünnten und langsam destillierten, erzielten wir etwas bessere Resultate.

Untersuchung des bei 181° siedenden Körpers.

Dieser wurde zur Reinigung nochmals destilliert. Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

- I. 0·153 g Substanz ergaben 0·431 g CO₂ und 0·187 g H₂O.
 II. 0·183 g Substanz ergaben 0·5145 g CO₂ und 0·21225 g H₂O.

In 100 Teilen enthielt die Substanz:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C ₁₀ H ₂₀ O
C.....	76·79	76·66	76·80
H.....	13·58	12·89	12·82
O.....	9·63	10·45	10·38

Zur Untersuchung dieses Körpers wurden folgende Versuche gemacht:

1. Brom wurde nicht addiert, daher besitzt der Körper keine doppelte Bindung.

2. Einwirkung von Zinkäthyl. Zirka 3 g des Körpers wurden mit 5 g Zinkäthyl (d. i. zirka das Doppelte der theoretischen Menge) gemischt, wobei keine sichtliche Einwirkung stattfand, und dann sechs Stunden im Einschmelzrohr auf zirka 180° erhitzt. Das Rohr wurde geöffnet. Dabei konnte kein Gas-

druck konstatiert werden; hierauf wurde der Inhalt vorsichtig in Eiswasser gegossen, wobei sich unter Entwicklung von Äthan reichlich Zinkhydroxyd in Flocken abschied. Die wässrige Lösung wurde mit Äther extrahiert, dieser getrocknet, abgedampft und der Rückstand der Destillation unterworfen. 2·8 g des ursprünglichen Körpers (Siedepunkt 181°) wurden zurückgewonnen. Durch diese Reaktion erweist sich die Konstitution des Körpers als eine Dekamethylenkette mit einem Brückensauerstoff.

Das Dekamethylenoxyd ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich leicht in Äther, Petroläther, Benzol löst, in Wasser aber unlöslich ist. Um die Einwirkung von Wasser und Salzsäure auf das Oxyd zu untersuchen, wurden folgende Versuche gemacht.

Einwirkung von Wasser auf das Oxyd. 3 g des Oxyds wurden mit der fünffachen Menge Wasser zirka zehn Stunden im Einschmelzrohr auf 200° erhitzt. Nach dem Öffnen der Röhre wurde in Äther aufgenommen, dieser getrocknet und abdestilliert. Der Destillationsrückstand, untersucht, ergab, daß alles Oxyd unverändert geblieben war. Es ist daher das Verhalten des Dekamethylenoxyds gegen Wasser (im Gegensatz zu 1, 2-Oxyden) dasselbe wie das von 1, 4- und 1, 5-Oxyden.

Einwirkung von Salzsäure auf das Oxyd. 2 g Oxyd wurden zirka zehn Stunden lang der Einwirkung von 10 g konzentrierter Salzsäure im Einschmelzrohr bei zirka 110° ausgesetzt. Der Inhalt, der braun gefärbt war, mit Wasser verdünnt, mit Pottasche neutralisiert, mit Äther ausgezogen, der Ätherauszug getrocknet, abdestilliert und der Rückstand der Destillation im Vakuum unterworfen. Das übergehende Destillat sott bei 135° bis 170° bei 24 mm Druck, wobei jedoch der weitaus größte Teil bei 170° überging. Im Kolben blieb eine braune Masse zurück. Infolge der geringen Menge konnte an eine fraktionierte Destillation nicht gedacht werden. Nur läßt der Umstand, daß der weitaus größte Teil des Destillats bei 170° überging, vermuten, daß das Destillat vorwiegend aus Chlorhydrin bestehe. Die Bestimmung nach Carius ergab folgende Resultate.

Chlorbestimmung.

I. 0·261 g Substanz ergaben 0·2375 g AgCl.

II. 0·233 g Substanz ergaben 0·2045 g AgCl.

100 Teile der Substanz enthalten:

	Gefunden		Berechnet als	
	I.	II.	Dichlorid (C ₁₀ H ₂₀ Cl ₂)	Chlorhydrin (C ₁₀ H ₂₁ OCl)
Cl	22·49	22·68	43·06	18·40

Der Überschuß an Chlor ist wohl dem Umstande zuzuschreiben, daß das nicht ausfraktionierte Destillat der Untersuchung unterzogen wurde. Wahrscheinlich sind durch die Einwirkung von Salzsäure unter Druck chlorreichere Produkte (z. B. Dichlorid) in geringer Menge entstanden. Eine Verunreinigung des Destillats durch Salzsäure ist unwahrscheinlich, da sorgfältig mit Pottasche neutralisiert wurde. Auch dieses Verhalten des Dekamethylenoxyds ist demjenigen seiner niederen Homologen analog.

Untersuchung des bei 234° bis 238° siedenden Körpers.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

0·1745 g Substanz ergaben 0·4905 g CO₂ und 0·2034 g H₂O.

100 Teile des Körpers enthielten:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₂₀ O
C	76·62	76·80
H	12·95	12·82
O	10·43	10·38

Darstellung des Essigsäureesters.

Da keine genügenden Mengen dieses präsumtiven ungesättigten Alkohols vorhanden waren, um sowohl den Essigester darzustellen als auch die quantitative Bromaddition

vorzunehmen, wurde der Essigsäureester dargestellt und dann erst die Bromaddition an diesem gemacht. 2 g dieses ungesättigten Alkohols wurden mit zirka der fünffachen der theoretischen Menge, d. i. 13 g, Essigsäureanhydrid vermischt, 5 g wasserfreies Natriumacetat dazu gegeben und zirka 10 Stunden am Ölbade im zugeschmolzenen Kolben auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt in Wasser gegossen und mit Äther extrahiert, dieser getrocknet, abdestilliert, wobei der Ester bei 242° bis 246° überging. Infolge der geringen Menge des Esters kann dieser Siedepunkt keinen großen Anspruch auf Genauigkeit machen. Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

0·145 g Substanz ergaben 0·3857 g CO₂ und 0·1488 g H₂O.

Der Körper enthielt also in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₂₂ O ₂
C	72·56	72·647
H	11·40	11·21
O	16·04	16·143

An diesem Körper wurde nun zur Ermittlung der doppelten Bindung die Bromaddition vorgenommen.

Die Bromlösung wurde mit Thiosulfat gestellt und ergab als Titer 0·0119205. 29·2 cm³ Bromlösung wurden durch 0·4275 g des Körpers addiert. Es wurde also 0·3480786 g Brom addiert, während nach Berechnung für eine doppelte Bindung im Körper 0·3451 g Brom addiert werden sollten. Nach Berechnung ist der Bromgehalt des Additionsproduktes C₁₂H₂₂O₂Br₂ 44·66%, nach dem Versuch 45·14%. Der Körper addiert also 2 Brom, was mit der Auffassung des bei 234° bis 238° siedenden Körpers als ungesättigter Alkohol übereinstimmt.

Kurz zusammengefaßt ergibt die Arbeit folgende Resultate:

Geradeso wie bei Glykolen, deren Hydroxylgruppen durch weniger als vier Methylengruppen voneinander getrennt sind, entsteht durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf

Dekan-1, 10-diol das Chlorhydrin. Bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf das Chlorhydrin entsteht zum größeren Teile ein Oxyd, dessen Eigenschaften den aus 1, 5-Diolen dargestellten Oxyden gleichen, zum Teil ein ungesättigter Alkohol. Die Bedingungen, welche für die Entstehung des Oxyds oder anderseits des Alkohols günstiger sind, konnten wir nicht feststellen, da für solche Versuche immer eine größere Menge Ausgangsmaterial vorhanden sein muß, welche uns jedoch nicht zur Verfügung stand.

Zum Schlusse bleibt uns noch die angenehme Pflicht, unserem hochverehrten Lehrer Hofrat Lieben für die erteilten Ratschläge und auch Herrn Prof. Dr. Pomeranz und Dr. Scheuble für ihre liebenswürdige Unterstützung wärmstens zu danken.
