

# Über das abnormale Verhalten einiger 1,3-Dibrom- und 1,3-Dioxyparaffine

von

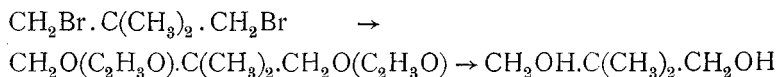
**Adolf Franke.**

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1913.)

Gelegentlich der Versuche, von 1,3-Diolen ausgehend über die Bromide und Cyanide zu alkylierten Glutarsäuren und alkylierten Pentamethyldiaminen zu gelangen,<sup>1</sup> wollte ich auch das Propan-2,2-dimethyl-1,3-dibrom durch Behandeln mit Cyankalium in das entsprechende Cyanid überführen. Es zeigte sich aber, daß dieses Bromid, wie auch die Versuchsbedingungen variiert wurden, nicht mit Cyankalium reagierte.

Auch gegen Silberacetat erwies sich das Bromid sehr beständig, doch gelang es durch Anwendung eines großen Überschusses von essigsauerm Silber bei hoher Temperatur (190°) einen Teil des Bromids in das Acetat überzuführen. Dieses Acetat gab beim Verseifen das Propan-2,2-dimethyl-1,3-dioxy, wodurch der Beweis erbracht war, daß dem Dibromid die a priori angenommene Struktur zukomme:



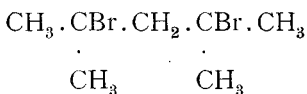
Vergleicht man das Propan-2,2-dimethyl-1,3-dibrom mit anderen 1,3-Dibromiden, in welchen die Bromatome sich leicht

<sup>1</sup> A. Franke und M. Kohn, Monatshefte für Chemie, XXIII, 740 (1902).

umsetzen  $[\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}, \text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}]$ , so ergibt sich als wahrscheinlicher Grund der Beständigkeit desselben die Besetzung der beiden Wasserstoffatome der mittelständigen Methylengruppe durch Methyl. Weitere Untersuchungen, welche in dieser Richtung unternommen wurden, bestätigten diese Vermutung. Es hat sich gezeigt, daß analog konstituierte Bromide (Methyläthyltrimethylenbromid, Methylpropyltrimethylenbromid) auch außerordentlich beständig sind, sie werden z. B. von kochender Sodalösung selbst bei sehr lange dauernder Einwirkung fast gar nicht verändert.

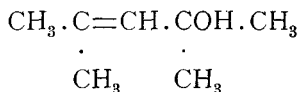
Auch an dem Dimethyltrimethylenglykol zeigt sich die reaktionshindernde Wirkung der beiden Alkylgruppen am mittelständigen Kohlenstoffatom. Es läßt sich durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure, auch wenn man dieselbe in sehr großem Überschusse anwendet, nur in das Bromhydrin und nicht in das Dibromid umwandeln, von Phosphortribromid wird es erst bei hoher Temperatur angegriffen, wobei in schlechter Ausbeute das Dibromid entsteht, von rauchender Salzsäure, auch von Phosphortrichlorid wird es nicht verändert.

Diese auffallende Beständigkeit des Dimethylpropan-dioles,<sup>1</sup> seines Bromides und der homologen Verbindungen könnte man durch sterische Hinderung, bewirkt durch die beiden Alkyle am mittelständigen Kohlenstoff erklären. Versuche, die ich gemeinsam mit Leopold Meyer ausgeführt habe, machen aber eine andere Erklärung wahrscheinlicher. Es zeigte sich nämlich, daß das 2, 4-Dimethylpentandibrom-2, 4



mit Silberacetat und auch mit Wasser leicht reagiert, daß aber bei dieser Reaktion nicht das Diacetat, sondern das Acetat des ungesättigten Alkohols

<sup>1</sup> Im entfernten Zusammenhang mit dem Verhalten der oben angeführten Körper könnten auch die Beobachtungen an dialkylierten Malonestern stehen, welche von Fischer und Dilthey, B. B., 35, 844, und von Hans Meyer, B. B., 39, 198, gemacht wurden. Siehe auch A. Michael, Z. f. p. Ch., 72, 543.



2, 4-Dimethylpenten-2-ol 4 entsteht. Das Silberacetat wirkt also hier bromwasserstoffabspaltend. Berücksichtigt man diese Tatsache,<sup>1</sup> so kann man sich die Einwirkung von Silberacetat, von Wasser, von Cyankalium und anderen Agentien aus einer primären Abspaltung von Bromwasserstoff, wobei nur der Wasserstoff eines benachbarten Kohlenstoffes in Betracht kommt, und einer sekundären Anlagerung von Essigsäure, Wasser, beziehungsweise Blausäure zusammengesetzt denken,<sup>2</sup> durch welche Vorstellung die außerordentlich träge Reaktionsfähigkeit des Dimethylpropandiols, seiner Homologen und Derivate erklärlich wird.

Wenn nun das Fehlen eines Wasserstoffatoms am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom die Ursache der abnormalen Beständigkeit ist, so müßte sich dies auch beim 2, 2-Dimethylpropanbrom-1 zeigen. Leider ist dieser Körper nicht zugänglich. Wir wollten ihn aus 2, 2-Dimethylpropanol, welches wir auf einem neuen Wege erhalten konnten, durch Einwirkung von Bromwasserstoff darstellen, erhielten aber in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Tissier statt des primären ein tertiäres Bromid.

Die auffallend kleine Veresterungsgeschwindigkeit, die N. Menshutkin beim 2, 2-Dimethylpropanol beobachtet hat,<sup>3</sup> läßt sich in dem obigen Sinne deuten.

Wir haben auch das Verhalten des Propan-2, 2-methylphenyl-1, 3-dibrom untersucht und gefunden, daß dasselbe im Gegensatz zu den früher erwähnten Bromiden mit Soda-lösung verhältnismäßig leicht reagiert, wobei aber nicht das

<sup>1</sup> Dabei ist allerdings zu bedenken, daß tertiäre Alkohole, beziehungsweise Bromide viel leichter Wasser, beziehungsweise Bromwasserstoff abspalten wie primäre.

<sup>2</sup> A. Michael und F. Zeidler, A., 385, 227. Diese Vorstellung ist nicht auf alle Umsetzungen der Bromide auszudehnen. Mit Zinkstaub reagiert das Dimethylpropandiol leicht unter Bildung von Dimethylcyklopropan (Gustavson und Popper, Z. f. pr. Ch., 58, 458).

<sup>3</sup> B. B., 42, 4020 (1909).

entsprechende Diol erhalten wird. Durch den Eintritt von Phenyl an Stelle von Alkyl scheint also die Bindung der Bromatome gelockert zu werden.

## Experimenteller Teil.

### Propandiol-1, 3-dimethyl-2, 2 und dessen Derivate.

Gemeinsam mit Nikolaus Obermayer und Franz Streng.

Darstellung des Propandibrom-1, 3-dimethyl-2, 2: 1 20 g Propandiol-dimethyl<sup>2</sup> wurden mit 45 g Phosphortribromid 20 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, wobei sich das Dibromid als fast farbloses, schweres Öl abschied. Es wurde durch Ausschütteln mit Äther von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und der ätherische Auszug nach dem Waschen mit Sodalösung mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation gingen unter einem Druck von 13 mm von 68 bis 71° 19·4 g. Dibromid über (d. s. 44% der theoretischen Ausbeute).

### Einwirkung von kochender Sodalösung auf das Propan-1, 3-dibrom-2, 2-dimethyl.

11·5 g des Bromides wurden mit 500 cm<sup>3</sup> Wasser und 16 g kristallisierter Soda versetzt und unter Rückflußkühlung gekocht. Nach sechsständigem Kochen wurde der erkalteten Lösung ein aliquoter Teil entnommen (20 cm<sup>3</sup>) und darin durch Ausfällen mit Silbernitrat das jonisierte Brom bestimmt (20 cm<sup>3</sup> ergaben 0·0565 g AgBr, das entspricht 7·5% des angewendeten Bromides). Beim weiteren Kochen nahm aber die Umsetzung nur mehr sehr wenig zu, so daß nach 30stündigem Kochen erst 8·4% des Bromides umgesetzt waren. (20 cm<sup>3</sup> ergaben 0·0634 g AgBr).

Da infolge der Entfernung der entstandenen Bromwasserstoffsäure durch die Soda ein Gleichgewichtszustand nicht eintreten konnte, nahmen wir an, daß dem rohen Bromid eine kleine Menge eines leichter reagierenden Bromides bei-

<sup>1</sup> Gustavson und Popper, Z. f. pr. Ch., 53, 458.

<sup>2</sup> Franke, Monatshefte für Chemie, XXVI, 43.

gemengt war. Wir trennten daher das noch unangegriffene Bromid von der Sodalösung durch Ausäthern. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung wurde im Vakuum (21 *mm*) destilliert, wobei die gesamte Menge (8 g) bei 79·5° überging.

0·1658 g Substanz gaben 0·2690 g AgBr.<sup>1</sup>

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}Br_2$
Br.....	69·04	69·56

Dieses so gereinigte Dibromid wurde nun wieder mit Sodalösung gekocht. Nach 30stündigem Kochen hatten sich 4·3% umgesetzt. 7 g unveränderten Dibromides konnten wir zurückgewinnen (Siedepunkt 77° bei 19 *mm*).

Auch nach achtstündigem Erhitzen mit verdünnter Sodalösung im Rohr auf 150° war die Hauptmenge des Bromides unverändert. Es hatten sich 9% desselben umgesetzt.

### Einwirkung von Silberacetat auf das Dibromid.

13·5 g des durch Kochen mit Sodalösung gereinigten Bromides wurden mit 30 g Silberacetat (d. i. die doppelte der berechneten Menge) und etwas Eisessig 24 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Äther versetzt und das zurückbleibende Silberacetat und Silberbromid abgesaugt. Um die Menge des gebildeten Bromsilbers zu bestimmen, wurde der Niederschlag quantitativ vom Filter getrennt und zur Lösung des Silberacetats mit verdünnter Salpetersäure erwärmt. Das Bromsilber wurde im Goochtiiegel bei 130° getrocknet und gewogen (9·01 g AgBr). Es hatten sich demnach trotz der hohen Temperatur nur 45% des Dibromides umgesetzt.

Der ätherische Auszug wurde destilliert. Nach Vertreiben des Äthers und der Essigsäure unter gewöhnlichem Druck

---

<sup>1</sup> Diese und die im folgenden angeführten Brombestimmungen wurden nach Liebig durch Glühen mit Kalk ausgeführt.

ging unter vermindertem Druck (15 *mm*) die Hauptmenge von 70 bis 95° über. Nach wiederholter Destillation unter gewöhnlichem Druck wurden zwei Fraktionen erhalten, die eine 184 bis 186° (unverändertes Bromid), die zweite 210 bis 212° (der Essigester des Glykols, dessen Siedepunkt von Just mit 212° angegeben ist).<sup>1</sup> Zur weiteren Identifizierung wurde die Fraktion 210 bis 212° mit alkoholischem Kali verseift. Wir erhielten so ein Öl, das bei 200° überdestillierte und schon im Kühlrohr in den für das Propan-2,2-dimethyl-1,3-diol charakteristischen Krystallen vom Schmelzpunkt 127° erstarrte.

### Einwirkung von Cyankalium auf das Dibromid.

Von den vielen Versuchen, das Bromid mit Cyankalium zur Reaktion zu bringen, sei hier nur einer erwähnt: 34 g Dibromid wurden mit 20 g Cyankalium in wässrig-alkoholischer Lösung anhaltend gekocht. Nach Abdestillieren des Alkohols wurde ausgeäthert und so 20 g unveränderten Bromides erhalten. Auch der abdestillierte Alkohol enthielt noch reichliche Mengen Dibromid. Cyanid war nicht entstanden.<sup>2</sup>

### Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das Propandiol-1, 3-dimethyl-2, 2.

10 g Glykol wurden mit 200 g rauchender Bromwasserstoffsäure (d. i. die zehnfache der berechneten Menge) 10 Stunden lang auf 100° erhitzt.<sup>3</sup> Der Inhalt der Druckflasche, es hatten sich zwei Schichten gebildet, wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach Verjagen des Äthers destillierte fast die gesamte Menge von 70 bis 85° (12 *mm*), bei nochmaliger Destillation bei 78° (12 *mm*) als

<sup>1</sup> Just, Monatshefte für Chemie, XVII, 79 (1896).

<sup>2</sup> Beim Behandeln von  $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$  mit Cyankalium in derselben Weise konnte in guter Ausbeute das Cyanid erhalten werden. (Franke und Kohn, Monatshefte für Chemie, XXIII, 743 (1902).

<sup>3</sup> Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen (110°) trat reichlich Verkohlung ein.

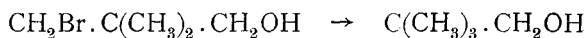
farbloses, dickliches Öl, welches sich als reines Bromhydrin (Propanol-1-dimethyl-2, 2-brom 3) erwies.

0·1968 g Substanz gaben 0·2194 g AgBr, i. e. 0·0934 g Br.

In 100 Teilen:

	Gefunden <sup>1</sup>	Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OBr
Br .....	47·44	47·96

Daß dem Körper tatsächlich die Struktur eines Propanol-1-dimethyl-2, 2-brom-3 zukommt, konnten wir durch die Reduktion mit Natriumamalgam nachweisen, wobei wir das bekannte Propanol-1-dimethyl-2, 2 erhielten.



### Reduktion des Bromhydrins.

16 g Bromhydrin werden in einer mit Rückflußkühler versehenen Flasche mit 30 g Wasser und der zur Lösung des Bromhydrins nötigen Menge Methylalkohol versetzt. Nun werden nach und nach (im Verlauf von 2 Tagen) 300 g vierprozentiges Natriumamalgam eingetragen und das gebildete Alkali von Zeit zu Zeit mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, wobei sich bald reichlich Natriumsulfat ausscheidet.<sup>1</sup> Der Inhalt des Gefäßes wird ausgeäthert und der ätherische Auszug mit Pottasche getrocknet.

Bei der Destillation mit aufgesetztem Dephlegmator geht zuerst Äther und Methylalkohol über, dann unter fortwährendem Steigen der Temperatur bis 120° eine leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem, kampferähnlichem Geruch, die im Kühlrohr teilweise erstarrt.

Bei 180° destilliert schließlich noch ein wenig unverändertes Bromhydrin über.

Die Fraktion 66 bis 120° zerfällt bei nochmaliger Destillation in eine Fraktion 80 bis 90° und eine 110 bis 112°. Durch wiederholtes Destillieren der letzteren Fraktion wurde das Propanol-1-dimethyl-2, 2 halogenfrei und rein erhalten. Es siedet bei 112° und schmilzt bei 53°. In reinem Zustande krystallisiert es sehr leicht in langen, farblosen Nadeln, die sich über die

<sup>1</sup> Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Reduktion, nachdem ungefähr die Hälfte des Amalgams eingetragen war, zu unterbrechen, mit Äther die Reaktionsprodukte und das unveränderte Bromhydrin vom Natriumsulfat zu trennen und nach Abtreiben des Äthers (Dephlegmator) die Reduktion fortzusetzen.

Gefäßwandung ausbreiten. Als beste Ausbeute an ganz reinem Produkt wurden 4·6 g aus 70 g Bromhydrin erhalten, d. s. 12·50/10 der Theorie.

I. 0·1501 g Substanz gaben 0·3739 g CO<sub>2</sub> und 0·1813 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·1612 g Substanz gaben 0·4024 g CO<sub>2</sub> und 0·1954 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O
	I.	II.	
C .....	67·94	68·08	68·18
H .....	13·51	13·56	13·64

Bei den Dampfdichtebestimmungen nach V. Meyer (Xylol) verdrängten:

1. 0·0561 g Substanz 15·2 cm<sup>3</sup> Luft ( $b = 743$ ,  $t = 22\cdot5$ ),

2. 0·0624 g Substanz 17·0 cm<sup>3</sup> Luft ( $b = 740$ ,  $t = 21\cdot0$ ).

	Gefunden		Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O
	I.	II.	
Molekulargewicht ...	94·1	93·3	88

Zur weiteren Identifizierung wurde das Carbinol mit Chromsäure oxydiert. Hierbei wurde außer Essigsäure Trimethyllessigsäure in guter Ausbeute erhalten. Dieselbe siedete bei 158° und erstarrte in der Vorlage kristallinisch. Schmelzpunkt 35°. Durch Kochen mit Silbercarbonat wurde die Säure in das Silbersalz übergeführt, welches nach Filtrieren der heißen Lösung in feinen Nadeln ausfiel. Im Exsikkator zur Gewichtskonstanz getrocknet hinterließen 0·0726 g Silbersalz beim Glühen 0·0374 g Silber.

In 100 Teilen:

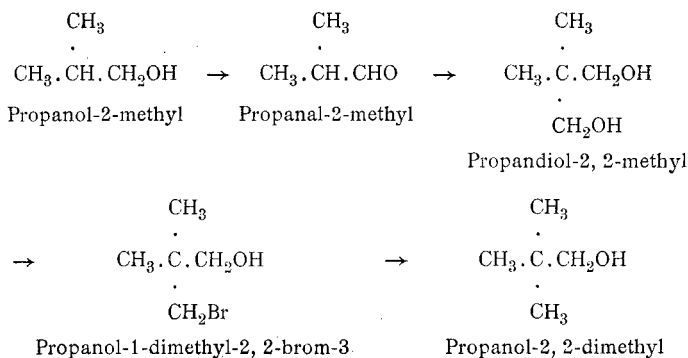
	Gefunden		Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> Ag
	I.	II.	
Ag .....	51·51		51·67

Es ist demnach erwiesen, daß die bei der Oxydation des Carbinols erhaltene Säure Trimethyllessigsäure ist.

Die oben beschriebene Darstellung des Tertiärbutylcarbinols dürfte der bisher gebräuchlichen aus Trimethyllessigsäurechlorid vorzuziehen sein. Sie stellt eine Synthese aus dem nächst niederen Alkohol dar:<sup>1</sup>

<sup>1</sup> In ähnlicher Weise hat Meyersberg Monatshefte für Chemie, XXVI, 41 (1905), durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf das Propandioldimethyl, wobei er das Jodhydrin erhielt, versucht, zum Propanol-2, 2-methyl zu gelangen. Er erhielt aber nur Spuren eines Alkohols C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O, der übrigens nicht kristallisierte.





Die Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf das Propandioldimethyl führt also nur zum Bromhydrin und nicht zum Dibromid, wie bei anderen Glykolen. Das fertig gebildete Bromhydrin blieb beim stundenlangen Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure unverändert.

Mit verdünnter Sodalösung hingegen reagiert das Bromhydrin leicht. Schon nach vierstündigem Kochen war die Umsetzung eine vollständige. Hierbei wurde aber nicht das Glykol zurückgewonnen, sondern andere, nicht näher untersuchte, mit Wasserdampf flüchtige Produkte, die ammoniakalische Silberlösung reduzierten.

### Einwirkung von rauchender Salzsäure und von Phosphor-trichlorid auf das Pentandioldimethyl.

40 g Glykol wurden in einer Stöpselflasche mit 400 g rauchender Salzsäure versetzt und in die mit Eis und Kochsalz gekühlte Lösung trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, was etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden in Anspruch nahm. Die Lösung wurde nun 8 Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt. Beim Eingießen in Wasser schied sich kein Öl aus.

Der ätherische Auszug hinterließ beim Abdampfen ein Öl, das unter gewöhnlichem Druck bei 204° destillierte und in der Vorlage vollständig erstarrte. Wir konnten so 36 g unverändertes Glykol zurückgewinnen.

20 g Glykol wurden mit 40 g Phosphor-trichlorid 24 Stunden lang im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Beim Eingießen in

Wasser schied sich kein Öl ab (also kein Dichlorid). Durch Ausschütteln mit Äther ließ sich das unveränderte Glykol zurückgewinnen.

## Propan-1, 3-diol-2, 2-äthylmethyl und dessen Derivate.

Gemeinsam mit Nikolaus Obermayer.

Das Glykol wurde in der früher beschriebenen Weise aus Methyläthylacetaldehyd<sup>1</sup> und Formaldehyd in sehr guter Ausbeute erhalten. (Aus 46 g Methyläthylacetaldehyd, 82 g Formalin [40%] und 23 g Kali 58 g Glykol, d. i. nahezu die theoretische Menge.) Es siedet unter Atmosphärendruck bei 218 bis 220°, erstarrt beim Abkühlen zu einer weißen, strahligkristallinen Masse und schmilzt bei 42°. <sup>2</sup>

Das Propandibrom-1, 3-äthylmethyl-2, 2 wurde, wie oben beschrieben, aus dem Glykol durch Erhitzen mit Phosphortribromid in schlechter Ausbeute (22·5%) erhalten. Es stellt eine wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die unter einem Drucke von 25 mm bei 97° und unter 18 mm Druck bei 92° siedet.

I. 0·4012 g Substanz gaben 0·6135 g Ag Br.

II. 0·4430 g Substanz gaben 0·6802 g Ag Br.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_{12}Br_2$
Br.....	65·07	65·32	65·54

### Einwirkung von verdünnter Sodalösung auf das Bromid.

Auch dieses Bromid war mit einer kleinen Menge eines isomeren, reaktionsfähigen Bromids verunreinigt. Nach 24stündigem Kochen, wobei sich (von 6 g) 16·5% umgesetzt

<sup>1</sup> Dargestellt nach der Claisen'schen Methode, siehe V. Neustädter, Monatshefte für Chemie, XXVI, 43 (1905).

<sup>2</sup> V. Neustädter erhielt dasselbe Glykol aus dem entsprechenden Aldol durch Einwirkung von Kali, Lieben-Festschrift 491.

hatten, wurde das unveränderte Bromid zurückgewonnen. Dieses nun reine Bromid (4 g) erwies sich außerordentlich beständig. Nach 33stündigem Kochen mit Sodalösung war die Menge jonisierten Broms so gering, daß in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung auf Zusatz von Silbernitrat kaum eine Trübung eintrat. Das im Kolben befindliche schwere Öl war unverändertes Propandibrommethyläthyl (Siedepunkt  $99^{\circ}$  bei 26 mm).

### Einwirkung von essigsauerm Silber auf das Dibromid.

4 g des durch Kochen mit Sodalösung gereinigten Bromides wurden mit überschüssigem Silberacetat und Eisessig eine Stunde lang gekocht. Dabei wurde nur 0.1 g AgBr erhalten. Zum Vergleich wurde Trimethylenbromid in der gleichen Weise mit Silberacetat und Eisessig gekocht. Nach einstündigem Erhitzen war die Umsetzung vollständig. Das Reaktionsprodukt erwies sich als Trimethyldiacetat (Siedepunkt  $200^{\circ}$ ).

### Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure.

10 g Glykol wurden mit 200 g bei  $0^{\circ}$  gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr 10 Stunden lang auf  $100^{\circ}$  erhitzt und weiter behandelt, wie oben beschrieben. Erhalten wurden 9 g Bromhydrin, welche bei  $98^{\circ}$  (17.5 mm) übergingen.

I. 0.3245 g Substanz gaben 0.3396 g AgBr.

II. 0.2534 g Substanz gaben 0.2660 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_{18}OBr$
Br.....	44.54	44.67	44.20

Das Propanol-1-Äthylmethyl-2, 2-brom-3 ist eine farblose, schwer bewegliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Beim Kochen mit Sodalösung reagiert es ziemlich rasch. Das Reaktionsprodukt, ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, reduziert ammoniakalische Silberlösung.

## Propan-1,3-diol-2,2-propylmethyl und dessen Derivate.

Gemeinsam mit **Friedrich Frank**.

Dieses bisher unbekannte Glykol stellten wir in der schon beschriebenen Weise aus Propylmethylacetaldehyd und Formaldehyd dar. Aus 45 g Aldehyd, 56  $cm^3$  Formalin (32%) und 16.8 g Kali erhielten wir 52 g Glykol, d. s. 87% der theoretischen Ausbeute. Es siedet bei 121° (10 mm) und erstarrt in der Vorlage zu einer reinweißen, strahligen Krystallmasse.

I. 0.1674 g Substanz gaben 0.3927 g  $CO_2$  und 0.1781 g  $H_2O$ .II. 0.1253 g Substanz gaben 0.2923 g  $CO_2$  und 0.1364 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_7H_{16}O_2$
C .....	63.98	63.62	63.58
H .....	11.90	12.18	12.20

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn gaben:

I. 12.6 mg Substanz im Anilindampf vergast eine Druckerhöhung von 98 mm (Konstante 1060),

II. 16.3 mg 125 mm.

	Daraus gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_7H_{16}O_2$
Molekulargewicht ...	136.2	138	132

Zur weiteren Identifizierung wurde das Diacetat in der üblichen Weise durch Kochen mit überschüssigem Anhydrid und Natriumacetat dargestellt. Es entsteht in guter Ausbeute (aus 6 g Glykol 8.3 g Acetat) und destilliert bei 115° (10 mm) als farblose, dickliche, angenehm riechende Flüssigkeit über.

I. 0.1592 g Substanz gaben 0.3557 g  $CO_2$  und 0.1349 g  $H_2O$ .II. 0.2138 g Substanz gaben 0.4770 g  $CO_2$  und 0.1795 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_7H_{14}O_2(C_2H_5O)_2$
C .....	60.94	60.85	61.07
H .....	9.48	9.39	9.32

- I. 24·5 *mg* gaben im Anilindampf vergast eine Druckerhöhung von 122 *mm* (Paraffinöl).  
 II. 16·7 *mg* gaben unter gleichen Umständen eine Druckerhöhung von 82 *mm*.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{11}H_{20}O_4$
Molekulargewicht ...	213	216	216

Bei der Oxydation des Glykols mit Kaliumpermanganat erhielten wir nach dem Ansäuern und Ausäthern einen sauer reagierenden Syrup (Methylpropylmalonsäure), der beim Erhitzen unter Kohlendioxydabspaltung Methylpropylessigsäure lieferte. Dieselbe wurde durch den Siedepunkt (192 bis 195°), durch das Molekulargewicht (bestimmt durch Titration) und durch Analyse des Silbersalzes identifiziert.

0·3412 *g* Säure (Siedepunkt 192 bis 195°) verbrauchten 29·0 *cm*<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  normale Kalilauge.

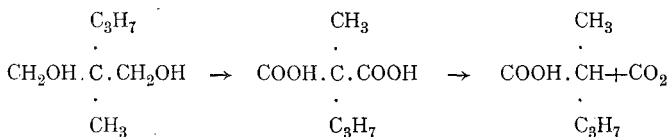
Daraus berechnetes Äquivalentgewicht	Berechnet für $C_7H_{14}O_2$
117·6	116

0·4294 *g* Silbersalz (durch Kochen der Säure mit  $Ag_2O$  erhalten) ergaben 0·2089 *g* metallisches Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{13}AgO_2$
	Ag .....	48·65

Das Ergebnis bei der Oxydation bestätigt die a priori zu erwartende Konstitution des Glykols.



Das Pentan 2,2-Methylol ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es siedet auch unter gewöhnlichem Druck (753 *mm*) unzersetzt bei 230° und schmilzt bei 44°.

### Einwirkung von Bromwasserstoffsäure und von Phosphortribromid auf das Glykol.

Während das Propandiol-1,3-methyl-2,2 und das Propandiol-1,3-methyläthyl-2,2, wie gezeigt wurde, beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure die entsprechenden Bromhydrine liefern, zersetzt sich das Propan-1,3-diol-2,2-methylpropyl bei dieser Reaktion. Es gelang uns nicht, ein einheitliches Produkt zu isolieren. Als wir statt wässriger Bromwasserstoffsäure Bromwasserstoff in Eisessig verwendeten, erhielten wir an Stelle des Bromides das Diacetat des Glykols.

Mit Phosphortribromid in der schon beschriebenen Weise erhitzt, lieferte das Glykol das Dibromid. Es wurde in einer Ausbeute von 23% der Theorie erhalten und stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche im Vakuum (12 mm) von 98 bis 103° übergeht.

0·2332 g Substanz gaben 0·3356 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{14}Br_2$
Br .....	61·24	61·98

### Einwirkung von kochender Sodalösung auf das Dibromid.

Nach den Erfahrungen, welche wir beim Dimethyltrimethylenbromid und beim Methyläthyltrimethylenbromid gemacht hatten, reinigten wir das Bromid durch achtstündiges Kochen mit Sodalösung. Dabei hatten sich 5% umgesetzt. Das zurückgewonnene Bromid destillierte konstant bei 96° (10½ mm).

I. 0·3058 g Substanz gaben 0·4468 g AgBr.

II. 0·2761 g Substanz gaben 0·4028 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{14}Br_2$
	I.	II.	
Br.....	62·18	62·08	61·98

Dieses so gereinigte Bromid erwies sich als außerordentlich beständig. 5·63 g. Dibromid wurden mit 6·8 g Soda und 200  $cm^3$  Wasser unter Rückflußkühlung erhitzt und wiederum zeitweilig nach dem Erkalten in 20  $cm^3$  das jonisierte Brom bestimmt.

Es hatten sich

nach 3stündigem Kochen	0·24%
» 11 »	0·9 %
» 20 »	1·36%

des Bromides umgesetzt.

## Propandiol-1, 3-methylphenyl-2, 2.

Gemeinsam mit Friedrich Frank.

Auch dieses Glykol wurde in der beschriebenen Weise aus Formaldehyd und Phenylmethylacetaldehyd neu dargestellt. Aus 100 g Aldehyd wurden 105 g Glykol erhalten, d. s. 85% der theoretischen Ausbeute. Es siedet unter vermindertem Druck (12  $mm$ ) bei 165°, unter Atmosphärendruck (753  $mm$ ) bei 295 bis 296° und schmilzt bei 75°. Aus der alkoholischen Lösung erhält man das Glykol in wohl ausgebildeten rechtwinkligen Tafeln (dem Pinakon ähnlich).

I. 0·1678 g Substanz gaben 0·4436 g  $CO_2$  und 0·1269 g  $H_2O$ .

II. 0·2104 g Substanz gaben 0·5564 g  $CO_2$  und 0·1595 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{10}H_{14}O_2$
C .....	72·10	72·12	72·25
H .....	8·46	8·48	8·49

Das Diacetat des Glykols, eine dicke, farblose Flüssigkeit, siedet bei 175° (16  $mm$  Druck) und war schon nach einmaliger Destillation rein.

I. 0·1350 g Substanz gaben 0·3314 g  $CO_2$  und 0·0886 g  $H_2O$ .

II. 0·1680 g Substanz gaben 0·4138 g  $CO_2$  und 0·1100 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2(C_2H_3O)_2$
	I.	II.	
C .....	66·95	67·18	67·16
H .....	7·34	7·32	7·25

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure wurde ein dunkel gefärbtes Öl erhalten, das sich beim Destillieren im Vakuum unter Bromwasserstoffabspaltung zersetzte und nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

### Einwirkung von Phosphortribromid.

Da das Tribromid auf das Glykol schon in der Kälte heftig einwirkt, wurde zur Vervollständigung der Reaktion nur auf 45° im Bombenrohr erhitzt. Nach Öffnen des Rohres, wobei Ströme von Bromwasserstoff entwichen, wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach zweimaliger Destillation im Vakuum erhielten wir Dibromid (7·2 g aus 10 g Glykol) als farbloses, dickes Öl, welches bei 140° (12 mm) konstant überging.

- I. 0·1287 g Substanz gaben 0·1929 g CO<sub>2</sub> und 0·0484 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2473 g » » 0·3715 g CO<sub>2</sub> » 0·0904 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0·2675 g » » 0·3415 g AgBr.  
 IV. 0·3146 g » » 0·4030 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{10}H_{12}Br_2$
	I	II	III	IV	
C.....	40·88	40·97	—	—	41·10
H.....	4·21	4·09	—	—	4·14
Br .....	—	—	54·33	54·22	54·79

### Einwirkung von kochender Sodalösung auf das Dibromid.

5·3647 g wurden mit 5·3 g Soda krystallisiert und 100 cm<sup>3</sup> unter Rückflußkühlung gekocht und von Zeit zu Zeit in 10 cm<sup>3</sup> der Lösung das jonisierte Brom bestimmt.



Es hatten sich umgesetzt:

nach 1stündigem Kochen			20·38%
» 3	»	»	53·54%
» 7	»	»	88·55%
» 11	»	»	99·20%

des Bromides.

Während das Dimethyltrimethylenbromid, das Methyläthyltrimethylenbromid und das Methylpropyltrimethylenbromid, wie früher gezeigt wurde, von kochender Sodalösung äußerst schwer angegriffen wird, hat sich das Methylphenyltrimethylenbromid schon nach elfstündigem Kochen vollständig umgesetzt. Hierbei war das Glykol nicht zurückgebildet worden.

### Pentandiol-2, 4-dimethyl-2, 4.

Gemeinsam mit Leopold Mayer.

Dieses Glykol wurde aus dem Diacetonalkohol durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid erhalten<sup>1</sup> in einer Ausbeute von 40%. Es siedet bei 98° (13 mm).

### Pentandibrom-2, 4-dimethyl-2, 4.

Da wir bei der Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf das Glykol ein leicht zersetzliches Öl erhielten, welches sich nicht reinigen ließ, wendeten wir Bromwasserstoff, gelöst in Eisessig an.<sup>2</sup>

6 g Glykol in wenig Eisessig gelöst, wurden in 50 g eisgekühltem Bromwasserstoff-Eisessig (18%) gegossen. Nach dem Verdünnen mit Eisstücken wurde ausgeäthert, mit Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Schon beim Abdestillieren des Äthers, noch mehr aber bei dem Versuche, im Vakuum zu destillieren, trat Zersetzung unter Abspaltung von Bromwasserstoff ein. Wir vermieden daher bei einem zweiten Versuche jegliche Erwärmung

<sup>1</sup> A. Franke und M. Kohn, Monatshefte für Chemie, XXVIII, 997.

<sup>2</sup> Harries, Ann., 343.

des gebildeten Bromides. Der Äther wurde im Vakuum abgesaugt und der Rückstand in einer Kältemischung abgekühlt, wo er bald erstarrte. Der Krystallbrei wurde nun auf eine gut gekühlte Tonplatte gebracht und rasch in einen abgekühlten Exsikkator gestellt. Nach ungefähr zwei Stunden waren die öligen Verunreinigungen aufgesaugt. So wurde das Bromid in Form von glitzernden, schneeweißen Krystallen erhalten. Zur Analyse wurden sie nun in ein Wäggläschen übertragen, wo sie rasch schmolzen, und noch mit einem Stückchen frisch geschmolzenen Chlorcalciums versetzt.

I.	0·1948 g	Substanz	gaben	0·2840 g	AgBr.
II.	0·2485 g	»	»	0·3612 g	AgBr.
III.	0·2285 g	»	»	0·3325 g	AgBr.

In 100 Teilen:

Gefunden			Berechnet für	
I	II	III	$C_7H_{14}Br_2$	
Br . . . . .	62·04	61·85	61·92	61·97

Da bei der beschriebenen Art der Reindarstellung sehr viel von dem Bromid verloren geht, haben wir die folgenden Versuche mit dem rohen Bromid, so wie es nach dem Absaugen des Äthers erhalten wird, ausgeführt, uns aber nachträglich überzeugt, daß mit dem reinen Bromid dieselben Produkte erhalten werden.

#### Einwirkung von essigsäurem Silber auf das Dibromid.

29 g Rohbromid wurden in wenig Eisessig gelöst und dann allmählich 50 g Silberacetat zugefügt. Unter starker Erwärmung trat sogleich Reaktion ein, die durch Einstellen in kaltes Wasser gemäßigt wurde. Nachdem das ganze Acetat eingetragen war, wurde einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt und dann vom gebildeten Bromsilber abgesaugt. Das Filtrat wurde destilliert, wobei zuerst Äther und Eisessig, dann die Hauptmenge von 156 bis 158° überging. Eine kleine Menge destillierte bei 200°.

Fraktion 156 bis 158°.

I. 0·1469 g Substanz gaben 0·3746 g CO<sub>2</sub> und 0·1448 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·1242 g Substanz gaben 0·3158 g CO<sub>2</sub> und 0·1153 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
	I.	II.	
C .....	69·55	69·35	69·23
H .....	11·03	10·39	10·35

Acetylbestimmung:

I. 0·5932 g Substanz verbrauchten 19·03 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$  normales KOH.

II. 0·5290 g Substanz verbrauchten 17·20 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$  normales KOH.

In 100 Teilen:

	Acetyl gefunden		Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> O · C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O
	I.	II.	
	27·61	27·98	27·56

Molekulargewicht nach V. Meyer:

I. 0·2116 g Substanz verdrängten 35·1 cm<sup>3</sup> Luft ( $b = 741$  mm,  $t = 18^\circ$ ).

II. 0·0691 g Substanz verdrängten 11·55 cm<sup>3</sup> Luft ( $b = 751$  mm,  $t = 17\cdot5^\circ$ ).

Gefundenes Molekulargewicht		Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
I.	II.	
150	146	156

In Chloroformlösung addiert der Körper Brom.

Aus den angeführten Eigenschaften der Substanz ergibt sich, daß sie identisch ist mit dem Acetat des Penten-2-ol-4-dimethyl-2,4, welchen Körper Nemlich auf anderem Wege dargestellt hat.<sup>1</sup>

Die Fraktion 200 bis 210° wurde im Vakuum destilliert und so eine konstant bei 99° (13 mm) siedende, schwer bewegliche, farblose Flüssigkeit erhalten.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XXVIII, 997, 1002.

I. 0·1403 g Substanz gaben 0·3201 g CO<sub>2</sub> und 0·1262 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1279 g Substanz gaben 0·2922 g CO<sub>2</sub> und 0·1164 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·COH·CH <sub>2</sub> ·C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O
	I.	II.	
C . . . . .	62·22	62·31	62·00
H . . . . .	10·06	10·18	10·44

Acetylbestimmung:

0·7623 g Substanz verbrauchten 23·66 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$  normales KOH.

In 100 Teilen:

Acetyl gefunden	berechnet
26·71	24·70

Es liegt daher nahe, diesen Körper als Monoacetylderivat des Glykols aufzufassen, das vielleicht mit geringen Mengen Monoacetat des ungesättigten Alkohols verunreinigt ist. Das zu erwartende Diacetat ist er jedenfalls nicht. Wir haben dieses auf anderem Wege dargestellt, durch Behandeln des Glykols mit Essigsäureanhydrid in der üblichen Weise. Das Diacetat des Pentandiol-2,4-dimethyl-2,4 stellt eine rein weiße, krystallinische Masse dar, welche bei 51° schmilzt und bei 98° (11 mm) siedet.

I. 0·2012 g Substanz gaben 0·4491 g CO<sub>2</sub> und 0·1636 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1776 g Substanz gaben 0·4010 g CO<sub>2</sub>.<sup>1</sup>

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>
	I.	II.	
C . . . . .	60·88	61·58	61·05
H . . . . .	9·10	—	9·34

Acetylbestimmung:

I. 0·2423 g Substanz verbrauchten 11·17 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$  normales KOH.  
 II. 0·2570 g Substanz verbrauchten 11·95 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$  normales KOH.

<sup>1</sup> Das Chlorcalciumrohr zerbrach vor dem Wägen.

In 100 Teilen:

Acetyl gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_7H_{14}O_2(C_2H_3O)_2$
39·67	40·02	39·81

Bei der Einwirkung von Cyankalium auf das Pentan-2, 4-dibrom-2, 4-dimethyl in wässrig alkoholischer Lösung wurde kein Nitril, sondern der ungesättigte Alkohol  $C_7H_{14}O$  erhalten, welcher sich identisch erwies mit dem von Nemlich auf anderem Wege erhaltenen Penten-2-ol-4-dimethyl-2, 4.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XXVIII, 1002.