

Zur Kenntnis des Allylkohols

Von

M. J. Stritar

(Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodenkultur in Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1918)

Die Einwirkung von Brom auf Allylkohol bei Gegenwart von Wasser ist vor ziemlich langer Zeit Gegenstand einer Untersuchung von Fink gewesen, doch hat derselbe außer einer vorläufigen Mitteilung¹ nichts hierüber veröffentlicht. Der von ihm angewandte Allylkohol addierte nur 92% der Theorie an Brom, was Fink auf eine Verunreinigung desselben durch einen gesättigten Alkohol, wahrscheinlich Propylalkohol, zurückführt.

Während bei trockener Bromierung ausschließlich Dibromhydrin, $C_3H_6OBr_2$, entsteht, wird beim Bromieren in wässriger Lösung eine beträchtliche Menge, ungefähr 45%, des addierten Broms sofort in Form von Bromwasserstoff abgespalten unter Bildung von α -Monobromhydrin, $C_3H_7BrO_2$, das bei weiterer Einwirkung von Wasser in Glycerin übergeht.

Aufgabe der vorliegenden Untersuchung war es zunächst, festzustellen, inwieweit die betreffenden Reaktionen quantitativ verlaufen.

I. Die Bromaddition.

Diese ist, wie bekannt, zur Bestimmung des Allylkohols im Denaturierungsholzgeist herangezogen worden. So schreibt

¹ Monatshefte für Chemie, 8, 561.

z. B. die Anleitung der österreichisch-ungarischen Regierung¹ in dieser Hinsicht folgendes vor:

100 cm^3 einer Lösung von Kaliumbromat und Kaliumbromid (2·447, beziehungsweise 8·719 g im Liter enthaltend) werden mit 20 cm^3 verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit dem zu untersuchenden Holzgeist (unter Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßnahmen) titriert, bis bleibende Entfärbung eintritt.

Stritar und Zeidler² haben vorgeschlagen, die mit Schwefelsäure reichlich angesäuerte Lösung des Holzgeistes mit der Bromsalzlösung zu titrieren, wobei jedoch der langsame Verlauf der Reaktion leicht zu starkem Übertitrieren Veranlassung gibt, bei höheren Ansprüchen an Genauigkeit aber Bromsalzlösung im Überschuß zuzusetzen und das noch vorhandene freie Brom nach einigem Stehen jodometrisch zu bestimmen. Beide Methoden liefern bei einigermaßen sorgfältiger Arbeit identische Zahlen, wie die folgenden von mir angestellten Versuche zeigen.

a) Jodometrische Titration. Die Lösung enthielt im Liter etwa 7·2 g Kaliumbromat und 25·7 g Kaliumbromid, entsprechend etwa 20 g freien Broms. Zur Titerstellung wurden 2 g Kaliumjodid in wenig Wasser gelöst, 10·00 cm^3 Bromsalzlösung und 5 cm^3 verdünnte Schwefelsäure zugefügt und das in Freiheit gesetzte Jod nach einigen Minuten mit $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat titriert. Zur Bestimmung des Allylalkohols wurde dessen nicht mehr als 0·2 g enthaltende Lösung mit 10 cm^3 verdünnter Schwefelsäure und 25·00 cm^3 Bromsalzlösung versetzt, im verschlossenen Kolben 5 Minuten stehen gelassen, dann mit einer Lösung von 2 g Kaliumjodid in wenig Wasser vermischt und mit Natriumthiosulfat ohne Indikator bis zur Entfärbung titriert.

10·00 cm^3 Allyllösung, durch Auflösen von 5·975 g Allylalkohol »Kahlbaum« zu 500 cm^3 hergestellt, wurden mit 25·00 cm^3 Bromsalzlösung (1 cm^3 = 19·8 mg Brom) bromiert; beim Zurücktitrieren wurden I. 20·9, II. 21·0 cm^3 Thiosulfat

¹ Klar, Holzverkohlungen, p. 221.

² Zeitschrift für analytische Chemie, 43, 387 (1904).

($1 \text{ cm}^3 = 8.05 \text{ mg Brom}$), im Mittel 20.95 cm^3 , entsprechend 8.5 cm^3 Bromsalzlösung, verbraucht; von letzterer waren daher $25.0 - 8.5 = 16.5 \text{ cm}^3$ verwendet worden, gleich 0.327 g Brom oder $0.119 \text{ g Allylkohol}$, während 0.1195 g vorhanden waren.

b) Direkte Titration mit Bromwasser. Da bei Anwendung käuflichen Broms die addierte Menge hinter der theoretischen um $3\frac{1}{2}\%$ zurückblieb, einerlei ob das Bromwasser im Überschuß zugesetzt wurde oder nicht, wurde das Brom bei den beschriebenen Versuchen durch Schütteln mit etwas Natronlauge und nachfolgende Destillation gereinigt.

1. 10.00 cm^3 obiger Allyllösung verbrauchten 10.5 cm^3 Bromwasser, in 1 cm^3 31.8 mg Brom enthaltend, addierten also 0.334 g Brom , berechnet 0.330 g ; der geringe Mehrverbrauch erklärt sich ungezwungen durch das bei der Abwesenheit eines Indikators kaum vermeidliche Übertitrieren.

2. 100.0 cm^3 einer anderen Lösung, $0.707 \text{ g Allylkohol}$ enthaltend, wurden bis zur stehenbleibenden Gelbfärbung mit Bromwasser behandelt. Verbrauch 102.5 cm^3 zu 18.9 mg Brom , berechnet 103 cm^3 .

II. Hydrolyse von Dibromhydrin zu Monobromhydrin.

a) Azidimetrische Bestimmung des abgespaltenen Bromwasserstoffs. Titriert man eine mit Brom gesättigte verdünnte Lösung von Allylkohol, nachdem man den geringen Bromüberschuß durch Natriumthiosulfat entfernt hat (wobei sich bekanntlich die Reaktion gegen Lackmus oder Phenolphthalein nicht ändert), unter Verwendung des letztgenannten Indikators, so wird das Alkali zunächst genau so rasch verbraucht wie bei der Titration einer starken Säure; von einem bestimmten Augenblick an verschwindet aber die durch einen Tropfen Lauge hervorgerufene Rötung ganz bedeutend langsamer; der betreffende Punkt ist scharf gekennzeichnet und wird bei wiederholten Titrationen stets bei gleichem Laugenverbrauch erreicht; eintägiges Stehenlassen vor der Titration verändert seine Lage nicht.

1. $10\cdot00\text{ cm}^3$ Allyllösung addierten $10\cdot5\text{ cm}^3$ Bromwasser = $0\cdot318\text{ g}$ Brom = $0\cdot710\text{ g}$ Hydroxylion; der tatsächliche Verbrauch betrug: I. bei sofortiger Titration $21\cdot05$, II. nach 18 Stunden titriert $21\cdot25\text{ cm}^3$ Lauge ($1\text{ cm}^3 = 1\cdot585\text{ mg OH}'$), entsprechend $0\cdot0334$ und $0\cdot0337\text{ g OH}'$, d. i. $47\cdot0$ und $47\cdot4\%$ der gesamten theoretischen Menge.

2. $100\cdot0\text{ cm}^3$ Allyllösung, $1\cdot46\text{ g}$ Allylalkohol enthaltend, wurden mit Bromwasser gesättigt, der Überschuß desselben durch 5 Tropfen $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat entfernt und das Ganze auf 250 cm^3 aufgefüllt. Für $10\cdot00\text{ cm}^3$ dieser Lösung berechnet sich der Verbrauch an Alkali (1 Mol Hydroxylion für 1 Mol addierten Broms gerechnet) zu $34\cdot2\text{ mg OH}'$; wirklich verbraucht wurden $9\cdot0\text{ cm}^3$ Lauge = $16\cdot3\text{ mg OH}'$ oder $47\cdot5\%$ der Theorie.

3. Um zu entscheiden, ob die dem Alkaliverbrauch entsprechende Menge Bromwasserstoff zur Gänze als solche vorhanden, d. h. aus dem Dibromid durch freiwillige Hydrolyse entstanden war oder ob ein Teil erst bei der Titration durch die (freilich stark verdünnte) Lauge abgespalten wurde, habe ich 100 cm^3 der obigen Lösung zur Entfernung der organischen Substanz dreimal mit reinem, säure- und alkalifreiem, frisch destilliertem Äther ausgezogen; der Auszug reagierte gegen empfindliches Lackmuspapier neutral und verbrauchte beim Titrieren mit $\frac{n}{10}$ -Lauge unscharf $0\cdot35$ bis $0\cdot5\text{ cm}^3$; die wässrige Lösung wurde durch Erhitzen vom Äther befreit, abgekühlt und auf 250 cm^3 aufgefüllt. $25\cdot00\text{ cm}^3$ dieser Lösung verbrauchten $8\cdot95\text{ cm}^3$ Lauge = $16\cdot2\text{ mg OH}'$ oder $47\cdot4\%$ der Theorie.

b) Titration des vorhandenen Bromions nach Volhard. Zum Überfluß wurde in der mit Brom gesättigten Lösung noch das Bromion durch Fällung mit Silbernitrat bestimmt; da das Bromsilber entschiedene Neigung zeigte, kolloidal durchs Filter zu gehen, und Erwärmung sich wegen der nicht auszuschließenden Einwirkung des Silberions auf das gelöste organische Bromid von selbst verbot, wurde Volhard's volumetrisches Verfahren angewendet und der in der Einwirkung des Bromsilbers auf Eisenrhodanid begründete Fehler ermittelt und in Anrechnung gebracht.

1. $10\cdot00\text{ cm}^3$ der im Versuch *a*), 2., verwendeten bromierten Allyllösung, $0\cdot161\text{ g}$ Brom enthaltend, wurden mit $25\cdot00\text{ cm}^3$ Silbernitratlösung ($1\text{ cm}^3 = 3\cdot548\text{ mg Cl}' = 8\cdot002\text{ mg Br}'$) versetzt und direkt mit Rhodanlösung ($1\text{ cm}^3 = 1\cdot033\text{ cm}^3$ Silberlösung) titriert, wobei $15\cdot2\text{ cm}^3$ der letzteren ($= 15\cdot7\text{ cm}^3$ der Silberlösung) verbraucht wurden; der Verbrauch an dieser betrug daher $25\cdot0 - 15\cdot7 = 9\cdot3\text{ cm}^3$.

2. $25\cdot00\text{ cm}^3$ der durch Äther von organischen Bromiden befreiten Lösung von Versuch *a*), 3., wurden mit $25\cdot00\text{ cm}^3$ Silberlösung versetzt und verbrauchten beim Zurücktitrieren I. $15\cdot1$, II. $15\cdot15\text{ cm}^3$ Rhodanlösung; Verbrauch an Silberlösung daher $25\cdot00 - 15\cdot6 = 9\cdot4\text{ cm}^3$.

3. Zur Ermittlung des obenerwähnten Fehlers wurden $25\cdot00\text{ cm}^3$ der Lösung von Versuch *a*), 3., mit $25\cdot00\text{ cm}^3$ Silberlösung versetzt, auf 100 cm^3 gebracht, kräftig geschüttelt und $50\cdot0\text{ cm}^3$ der durch Absitzen vollkommen geklärten Flüssigkeit mit Rhodan titriert; die verbrauchten $7\cdot45\text{ cm}^3$ geben mit 2 multipliziert $14\cdot9$, entsprechend $15\cdot4\text{ cm}^3$ Silberlösung, von welcher also $25\cdot00 - 15\cdot4 = 9\cdot6\text{ cm}^3$ verbraucht erscheinen, gegenüber $9\cdot4\text{ cm}^3$ bei direkter Titration, die Berichtigung beträgt daher $+0\cdot2\text{ cm}^3$; bringt man diese an das Resultat von Versuch 1. an, so ergibt sich der korrigierte Verbrauch an Silberlösung zu $9\cdot5\text{ cm}^3$.

Wir haben sonach:

Vor der Extraktion Br' entsprechend $9\cdot5\text{ cm}^3$ Silberlösung $= 76\cdot0\text{ mg Br}'$ oder $47\cdot2\%$,

nach der Extraktion entsprechend $9\cdot6\text{ cm}^3$ Silberlösung $= 76\cdot8\text{ mg Br}'$ oder $47\cdot7\%$.

Die gute Übereinstimmung sämtlicher Zahlen beweist, daß rund $47\cdot5\%$ des addierten Broms durch die bloße Einwirkung von Wasser bei Zimmertemperatur als Bromwasserstoff abgespalten werden.

III. Die Abspaltung des zweiten Bromatoms.

Die mit Brom gesättigte Lösung des Allylkohols enthält somit im wesentlichen α -Monobromhydrin; es war nun zu erwarten, daß dieses beim Erhitzen der Lösung weiter

Bromwasserstoff abspalten und in Glycerin übergehen werde.

9.9 g Allylalkohol wurden in 1 l Wasser gelöst und mit gesättigtem reinen Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt; der Bromüberschuß wurde durch 1 bis 2 cm^3 $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat entfernt, die ganze etwa 2 l betragende Flüssigkeitsmenge mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt und schließlich destilliert. Die zuerst übergehenden Anteile rochen rein stechend, addierten langsam Brom, röteten fuchsinschweflige Säure und reduzierten ammoniakalische Silberlösung, enthielten also wahrscheinlich einen ungesättigten Aldehyd. Obschon nunmehr eine quantitative Ausbeute an Glycerin nicht mehr zu erhoffen war, wurde die Destillation doch fortgesetzt, bis die Silberreduktion nur mehr schwach war; ganz verschwand sie nicht. Von dem auf 1 l aufgefüllten Rückstand wurden 250 cm^3 mit Bleicarbonat behandelt, bis tropfenweise zugefügtes Bleiacetat keinen Niederschlag mehr erzeugte; dann wurde der gesamte Niederschlag mit Hilfe der Saugpumpe abfiltriert, das Filtrat eingeeengt, nach dem Erkalten von dem in Krystallen abgeschiedenen Bleibromid befreit und das noch vorhandene Bromion im Dunkeln mit Silberphosphat ausgefällt. Die durch Papier klar filtrierte Lösung wurde weiter eingekocht, wobei sich ein bald schwarz werdender Niederschlag von Silberbromid abschied.

Es mußte somit trotz des mehrere Stunden fortgesetzten Erhitzens noch immer ein organisches Bromid vorhanden gewesen sein, das in der Wärme mit dem anwesenden Silberion unter Bildung von Bromsilber reagierte.

Infolge dieses verwickelten Verhaltens habe ich die Hydrolyse in saurer Lösung — abgesehen von der später zu besprechenden Bildung von Akrolein — nicht weiter verfolgt und nur mehr in alkalischer Lösung gearbeitet.

a) Verseifung mit der berechneten Menge Alkali durch Erhitzen im offenen Kolben. 1.195 g Allylalkohol, in 100 cm^3 Wasser gelöst, wurden in einem 250 cm^3 -Meßkolben bromiert und bis zur Marke aufgefüllt; 50.0 cm^3 der Flüssigkeit wurden mit 88.8 cm^3 Lauge (1 cm^3 = 1.585 mg OH') auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der alkalischen

Reaktion erwärmt, das Bromion mit Silbersulfat gefällt,¹ das Bromsilber abfiltriert, das Filtrat mit Bariumacetat ausgefällt und die vom Bariumsulfat abfiltrierte Flüssigkeit durch Eindampfen und Auffüllen auf 50.0 cm^3 gebracht. 5.00 cm^3 dieser Lösung lieferten im Jodidapparat bei zweistündiger Versuchsdauer 0.0855 g Silberjodid, während bei vollständiger Überführung in Glycerin 0.0967 g hätten erhalten werden müssen. Der 0.0112 g , d. i. 11% der theoretischen Menge betragende Verlust beruht offenbar auf der Bildung flüchtiger Bromide.

b) Verseifung im Druckfläschchen. 1. 50.0 cm^3 Allyllösung (gleicher Konzentration wie in a), also 0.5975 g des Alkohols enthaltend, wurden bromiert und mit der berechneten Menge Normallauge zwei Stunden im Druckfläschchen im kochenden Wasserbad erwärmt; zur Neutralisation der nach dieser Zeit noch schwach alkalischen Flüssigkeit wurden 0.6 cm^3 Normalsäure benötigt; die weitere Behandlung war dieselbe wie bei Versuch a), nur wurde die vom Bromsilber abfiltrierte Lösung zur Vermeidung unerwünschter Reduktionswirkungen mit Kaliumjodid ausgefällt und das Filtrat vom Bariumsulfat auf 100 cm^3 gebracht. 5.00 cm^3 hiervon lieferten 0.1172 g Silberjodid gegen 0.1210 g der Theorie, die Differenz beträgt 3.8 mg , d. i. etwa $4\frac{1}{2}\%$.

2. Derselbe Versuch wiederholt, ergab für 5.00 cm^3 I. 0.1173 , II. 0.1173 g Silberjodid, also beide Male denselben Verlust wie b).

3. Dieser Versuch wurde gleichfalls wie 1. angestellt, aber mit 10% Überschuß an Lauge; erhaltenes Silberjodid 0.1176 g .

4. Wiederholung von 3.; erhaltenes Silberjodid 0.1179 g .

5. 0.7012 g Allylalkohol wurden bromiert, mit 10% Überschuß an $\frac{n}{2}$ -Lauge sechs Stunden im kochenden Wasserbad erwärmt und wie in 3. weiter behandelt; 5.00 cm^3 lieferten 0.1378 g Silberjodid gegenüber den berechneten 0.1420 g ; der Verlust betrug sonach rund 3% .

Ebenso unbefriedigend verliefen Versuche, mit Bleiglätte zu verseifen; selbst durch mehrstündiges Erhitzen unter

¹ Analog dem von Fanto zur Bestimmung des Glycerins in Seifenunterlaugen vorgeschlagenen Verfahren (Z. f. angew. Chemie, 17, 420).

Rückfluß gelang es nicht, das addierte Brom vollständig abzuspalten, die ersten Anteile des Destillates reagierten weder mit fuchsinschwefliger Säure noch mit ammoniakalischer Silberlösung, lagerten auch kein Brom an, zeigten jedoch, mit Kupferoxyd in der Flamme des Bunsenbrenners erhitzt, prächtige Halogenreaktion, schieden aus Silbernitratlösung beim Kochen Bromsilber aus und lieferten im Jodidapparat Jodsilber. Über die Natur des diese Reaktionen gebenden Stoffes sind, da seine Identifizierung wegen der geringen in Betracht kommenden Menge nicht leicht wäre, nur Vermutungen möglich; vielleicht liegt Epibromhydrin vor, dessen Bildung aus Dibromhydrin unter dem Einfluß von Alkali keineswegs ausgeschlossen erscheint.

IV. Die Bildung von Akroleïn bei der Hydrolyse in saurer Lösung.

Gelegentlich der Bromierung von Tiglylalkohol haben Lieben und Zeisel¹ das Auftreten ansehnlicher Mengen von Tiglinaldehyd zu konstatieren vermocht; im vorliegenden Falle war sonach in erster Linie auf das Vorhandensein von Akroleïn Bedacht zu nehmen. Bei der relativ geringfügigen Menge — schätzungsweise 1% des angewandten Allylalkohols — schien es von vornherein nicht besonders aussichtsvoll, den Aldehyd als solchen zu isolieren und zu identifizieren; ich habe daher versucht, ihn durch Oxydation mit Silberoxyd nach Claus² in Akrylsäure überzuführen und diese in ihr charakteristisches, leicht und schön krystallisierendes Bleisalz zu verwandeln.

Zu diesem Zwecke wurden 10 g Allylalkohol in 1 l Wasser gelöst, der auf p. 622, Abs. 1, beschriebenen Behandlung unterworfen und der Aldehyd durch einige Destillationen in 50 cm³ Lösung angereichert. Sämtliche Operationen geschahen in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd. Die Oxydation wurde mit dem aus 4.5 g Silbernitrat durch Fällung mit Natronlauge

¹ Monatshefte für Chemie, 7, 53 (1886).

² Liebig's Annalen, II, Suppl., 117 (1862).

gewonnenen und durch Dekantation gewaschenen Silberoxyd vollzogen und war nach zweitägigem Stehen unter Licht- und Luftabschluß anscheinend beendet. Die Säure wurde nicht nach der Vorschrift von Claus (Neutralisation mit Natriumcarbonat und Destillation mit Schwefelsäure) isoliert, sondern, um jede unerwünschte Veränderung nach Tunlichkeit hintanzuhalten, durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und durch dreimalige Extraktion mit alkoholfreiem Äther ausgezogen; der Ätherauszug wurde zur Entfernung etwa in Spuren vorhandener Salzsäure einmal mit Wasser gewaschen, filtriert und destilliert. Der noch etwas Äther enthaltende, den Geruch der Akrylsäure zeigende Rückstand wurde mit gefällttem Bleicarbonat geschüttelt und das klare Filtrat im Vakuum verdunstet. Der einmal umkrystallisierte Rückstand zeigte genau die von Claus für akrylsaures Blei angegebenen charakteristischen Eigenschaften. Auf eine Analyse mußte wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge verzichtet werden, zumal trotz der eminenten Krystallisationsfähigkeit des neutralen Salzes Verunreinigung mit basischem Salz schwer zu vermeiden war.

Der beim Erhitzen der bromierten Lösung von Allylalkohol entstehende Aldehyd ist somit Akrolein. Welcher Reaktion er seine Existenz verdankt, ist zurzeit allerdings noch ungewiß; wahrscheinlich bildet er sich erst beim Erhitzen des Monobromhydrins, wobei als Zwischenstufe vielleicht ein ungesättigtes Glykol anzunehmen wäre, das sich sogleich in den beständigeren Aldehyd, das Akrolein, umlagert.

Das geschilderte Verhalten des Dibromhydrins gegen Wasser erinnert lebhaft an einige anorganische Halogenide, deren Halogen sehr leicht durch Hydroxyl ersetzbar ist. Betrachten wir es andererseits als zweiten Bromwasserstoffester des Glycerins, so wäre dieser dahin zu charakterisieren, daß das erste Stadium der Verseifung, das zur Bildung von Monobromhydrin führt, selbst bei Abwesenheit von Hydroxylion, in rein wässriger Lösung leicht und rasch, fast momentan

erreicht wird, während die Bildung von Glycerin (zweites Stadium) sich nur schwierig und von Nebenreaktionen begleitet vollzieht, ein Umstand, der hinsichtlich der erst in neuerer Zeit entschiedenen Frage des Verlaufes der Fettverseifung nicht ohne Interesse ist.

Ergebnisse.

1. Allylkohol addiert quantitativ Brom, gleichgültig, ob es ihm im Überschuß dargeboten wird oder nicht; die Reaktion eignet sich zur genauen quantitativen Bestimmung des Allylkohols.

2. Beim Bromieren in verdünnter wässriger Lösung werden rund $47\frac{1}{2}\%$ des angelagerten Broms sofort und freiwillig als Bromwasserstoff abgespalten.

3. Die Abspaltung des zweiten Broms, d. h. dessen Austausch gegen Hydroxyl vollzieht sich in saurer Lösung langsam und unvollständig unter Bildung geringer Mengen von Akrolein.

4. Beim Erhitzen mit der berechneten (oder einer um 10% größeren) Menge Kalilauge im Druckfläschchen auf 100° wird fast das gesamte Brom abgespalten; die Ausbeute an Glycerin beträgt rund 97% der Theorie; der Verlust beruht auf der Bildung eines gegen Alkali ziemlich beständigen flüchtigen gesättigten Bromides.
