

Über eine neue bequeme Darstellung von 1, 7-Dioxy-*n*-heptan (Heptamethylenglykol) und 1, 7-Dibrom-*n*-heptan

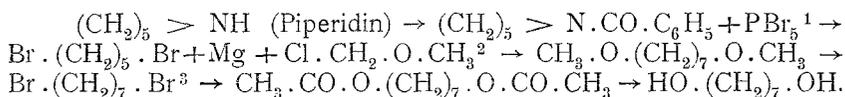
Von

Adolf Müller und Erich Rölz

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. November 1927)

1, 7-Dibrom-*n*-heptan, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{Br}$, und 1, 7-Dioxy-*n*-heptan, $\text{HO} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{OH}$, werden nach den bisher bekannten Methoden, wie es scheint, am besten mittels folgender Reihe von Reaktionen dargestellt:



Die Darstellung größerer Mengen von 1, 7-Dibrom-*n*-heptan gestaltet sich somit ziemlich kostspielig. Um uns eine Untersuchung über die Einwirkung von *p*-Toluolsulfamid auf 1, 7-Dibrom-*n*-heptan zwecks Darstellung des noch unbekanntes zyklischen Heptamethylenimins möglich zu machen, waren wir daher gezwungen, nach einer Methode zu suchen, die eine billige und bequemere Darstellung des genannten Bromides gestattet.

Vor kurzer Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit A. Sauerwald gezeigt,⁴ daß Adipinsäuredimethylester (und, wie wir inzwischen fanden, auch Adipinsäurediäthylester) mittels Natrium und absolutem Alkohol (Methode von Bouveault und Blanc) mit einer Ausbeute von zirka 55% der Theorie in *n*-Hexandiol-1, 6 übergeführt werden kann. Da es seit langem bekannt ist,⁵ daß Korksäuredimethylester nach derselben Reaktion 1, 8-Dioxy-*n*-octan in guter Ausbeute ergibt, hielten wir es für sehr wahrscheinlich, daß es gelingen würde, auch den Pimelinsäurediäthylester, als Ester der dazwischen liegenden Säure, nach der für Adipinsäuredimethyl-

¹ v. Braun, Ber., 37, 3210 (1904).

² Dionneau, Bull. Soc. Chim. de France (4), 7, 327, C. 1910, II 16; Ann. Chimie (9), 3, 243 (1915).

³ Das 1, 7-Dibrom-*n*-heptan kann auch aus 1, 5-Dibrom-*n*-pentan über Pimelinsäurenitril und Dibenzoylheptamethyldiamin mittels Phosphorpentabromid dargestellt werden. J. v. Braun und C. Müller, Ber., 39, 2021 (1906).

⁴ Monatshefte f. Chemie, 48, 523 (1927).

⁵ Bouveault und Blanc, Compt. rend. Acad. Sciences, 137, 328; C. 1903 II, 711.

ester ausgearbeiteten Methode zu reduzieren. Ein Versuch zur Reduktion des ersteren ist unseres Wissens nur einmal in der Literatur beschrieben: Dionneau¹ reduzierte den Ester nach den von Bouveault und Blanc für den Adipinsäurediäthylester gemachten Angaben und erhielt das Glykol in so geringer Ausbeute, daß eben nur eine Identifizierung desselben möglich war. Dagegen ist es uns gelungen, wie im experimentellen Teil beschrieben wird, durch Anwendung von weitgehend entwässertem² Äthylalkohol für die Reduktion, Abtrennung des gebildeten Glykols durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf, Abdestillieren des Wassers im Vakuum und Destillation des Rückstandes im Vakuum reines 1, 7-Dioxy-*n*-heptan in einer Ausbeute von 60% der Theorie zu gewinnen. Das 1, 7-Dibrom-*n*-heptan läßt sich aus dem Glykol durch Einleiten von Bromwasserstoff bei 130 bis 140° leicht in einer Ausbeute von 74% der Theorie darstellen.

Die Anwendbarkeit unseres Verfahres in größerem Maßstab ist an die Bedingung geknüpft, über Pimelinsäurediäthylester in größerer Menge zu verfügen. Die besten bekannten Darstellungsmethoden für Pimelinsäure sind die von Einhorn³ und von v. Braun⁴ angegebenen, wonach die Pimelinsäure aus Salizylsäure durch Reduktion mittels Natrium und Amylalkohol, beziehungsweise aus Piperidin über Benzoylpiperidin, 1, 5-Dichlor(oder Dibrom)-*n*-pentan und Pimelinsäurenitril gewonnen wird. Die letztere, glatt verlaufende Methode kommt wegen ihrer Kostspieligkeit kaum in Betracht. Dem Verfahren von Einhorn haftet der Mangel an, daß es die Salizylsäure nur in Portionen von 5 g zu reduzieren gestattet und daher, wenn die Darstellung größerer Mengen Pimelinsäure in Frage kommt, mühsam und zeitraubend wird. Es ist uns gelungen, diesem Übelstand durch Ermittlung von Versuchsbedingungen abzuweichen, die die Verarbeitung von 50 g Salizylsäure in einer einzigen Operation ermöglichen. Aus 50 g Salizylsäure gewinnen wir zirka 39 g reinen Pimelinsäurediäthylester. Da der für die Reaktion notwendige Amylalkohol leicht regeneriert und für eine weitere Darstellung verwendet werden kann, so ist durch unser Verfahren in der Tat eine in der Ausführung einfache und billige Methode zur Gewinnung von Heptamethylenglykol gegeben.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Pimelinsäurediäthylesters.

In 200 g Amylalkohol (Kp. 129 bis 132°) in einem 2 l Rundkolben trägt man möglichst rasch 120 g Natrium in möglichst großen Stücken ein, erhitzt im Ölbad

¹ Ann. de Chimie (9), 3, 238 (1915).

² Vgl. Chuit, Helv. Chim., Acta IX, 270, 272; Müller und Sauerwald, Monatshefte f. Chemie, 48, 523 (1927).

³ Liebig's Ann., 286, 260 (1895).

⁴ Ber., 37, 3588 (1904).

zum Sieden am Rückflußkühler und läßt sogleich eine Lösung von 50 g Salizylsäure in 800 g Amylalkohol aus einem Tropftrichter in dünnem Strahl zufließen. Um den Zufluß richtig einzustellen, bringt man den Hahn des Tropftrichters erst in eine solche Lage, daß die Lösung in einzelnen Tropfen abfließt, dann öffnet man den Hahn nur so weit, daß die einzelnen Tropfen eben einen zusammenhängenden Strahl bilden.¹ Mit dieser Geschwindigkeit, auf die man immer wieder einstellt, läßt man die Gesamtmenge der Salizylsäurelösung einfließen. Schon nach Zusatz einer geringen Menge der letzteren trübt sich die Lösung im Kolben und die Trübung nimmt stets zu. Man erhitzt so stark, daß die Lösung im Kolben stets schwach siedet (zirka 1 Tropfen pro Sekunde am Rückflußkühler). In dieser Stärke erhält man das Sieden während des ganzen Versuches, d. h. bis zur vollständigen Auflösung des Natriums. Nach zirka 1 Stunde 10 Minuten vom Beginn des Einfließens ist alle Salizylsäurelösung zugesetzt. Während des weiteren Kochens hellt sich die Trübung nur wenig auf. Nach zirka 2 Stunden 45 Minuten, vom Beginn des Einfließens an gerechnet, läßt man 100 g Amylalkohol, mit welchem man die Salizylsäurelösung nachgespült hat, auf einmal zufließen, 45 Minuten später läßt man wieder 100 g Amylalkohol auf einmal zufließen. Nach etwa 5 Stunden, vom Beginn des Einfließens an gerechnet, ist alles Natrium gelöst. — Die Temperatur der Lösung ist zu Beginn des Einfließens zirka 150°, steigt dann allmählich und ist im höchsten Falle 165°, wie wir uns durch Messung überzeugt haben; doch ist die Temperaturmessung ganz unnötig, sofern man nur die oben gegebenen Bedingungen genau einhält. — Die noch warme amyalkoholische Lösung schüttelt man mit etwa zwei Drittel der gleichen Volummenge warmen Wassers, trennt im Scheidetrichter, und wiederholt diese Operation noch einmal (wendet man kaltes Wasser an, so trennen sich die Schichten sehr schwer).² Die wässrigen Auszüge dampft man auf dem Wasserbad ein, bis ein zäher Krystallbrei entsteht, der nur noch schwach nach Amylalkohol riecht. Man löst in Wasser, versetzt mit 458 cm³ (= theoretische Menge + 5%) konz. Salzsäure (*d* 1.19), äthert aus und destilliert den Äther möglichst vollständig ab. Den Rückstand kühlt man in Wasser ein, saugt die abgeschiedenen Krystalle ab und preßt auf Ton. Das Filtrat läßt man (nach Zusatz einiger Tonsplittler) im Vakuum über Schwefelsäure mindestens über Nacht stehen, saugt wieder ab und preßt auf Ton. Man vereinigt beide Mengen, zusammen 35.5 g — eine schneeweiße Krystallmasse, die aus Pimelinsäure und aus unveränderter Salizylsäure besteht — und erhitzt mit der sechsfachen Menge absoluten Äthylalkohols, dem man 10% seines Gewichtes konz. Schwefelsäure zugesetzt hat, 4 Stunden zum Sieden. Nach Abdestillieren von zirka zwei Drittel des Alkohols setzt man Wasser und Äther zu, schüttelt mit etwas mehr als der berechneten Menge Sodalösung, läßt die wässrige Lösung ab und schüttelt zweimal mit je 100 cm³ 2 norm. Natronlauge, jedesmal einige Minuten lang, gut durch. Auf diese Weise wird der Salizylsäureäthylester entfernt. Man wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, destilliert den Äther ab und destilliert den Rückstand im Vakuum. Der Pimelinsäurediäthylester geht bei 17 mm bei 145 bis 147° fast vollständig über. Ausbeute 39 g.

Reduktion des Pimelinsäurediäthylesters.

Diese wird sowohl in bezug auf die Mengenverhältnisse als auch in allen Einzelheiten der Ausführung genau so vorgenommen, wie das beim Adipinsäuredimethylester beschrieben wurde.³ Wir wollen nur hervorheben, daß das Natrium bei Anwendung des Diäthylesters der Pimelinsäure (und auch der Adipinsäure) weniger leicht schmilzt, als dies beim Adipinsäuredimethylester der Fall ist,

¹ Der unterste Teil des schräg abgeschliffenen Tropftrichterrohres wird dabei vom Dampf des siedenden Amylalkohols umspült.

² Um den Amylalkohol für den zweiten Versuch zu regenerieren, schüttelt man ihn wiederholt mit geglühter Pottasche, filtriert und destilliert.

³ Monatshefte für Chemie, 48, 523 (1927).

und daß beim plötzlichen Schmelzen die Reaktion leicht stürmisch wird. Man mäßigt in diesem Falle die Reaktion durch Übergießen des Kolbens mit bereit gehaltenem kaltem Wasser. Für die Destillation mit überhitztem Wasserdampf verwenden wir wie beim Hexandiol einen mit Messing gelöteten Kupferkolben. Hinsichtlich des Zeitpunktes, bei welchem diese Destillation zu unterbrechen ist, gibt es kein scharfes Kriterium. Man destilliert so lange, bis das Destillat nicht mehr milchig trübe übergeht, Öltröpfchen darauf schwimmen und die einfallenden Tropfen mit destilliertem Wasser keine deutliche Schlierenbildung mehr zeigen. Das Destillat, zirka 900 cm^3 bei Anwendung von 70 g Pimelinsäurediäthylester, wird im Vakuum destilliert. Es geht eine wässrige Lösung über, als Rückstand bleibt fast reines Heptamethylenglykol. Letzteres destilliert man im Vakuum, wobei es bei 10 mm bei 148 bis 149° (unkorr.) fast vollständig übergeht. Ausbeute zirka 60% der Theorie bezogen auf Pimelinsäurediäthylester.

Das Glykol gibt mit Phenylisocyanat das bereits bekannte¹ Phenylurethan. Aus Alkohol farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 137° (korr.) Dionneau (l. c.) gibt für denselben 134° an.

0.1433 g Substanz gaben 0.3594 g CO_2 und 0.0894 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$: C 68.07% und H 7.08% .

Gef.: C 68.40% , H 6.98% .

1, 7-Dibrom-*n*-heptan.

In 20.2 g 1,7-Dioxy-*n*-heptan wurde bei 130 bis 140° Bromwasserstoff (aus $58\text{ g} = 60\text{ cm}^3$ Tetralin und $71.5\text{ g} = 23\text{ cm}^3$ Brom) innerhalb zirka $3\frac{1}{2}$ Stunden eingeleitet. Die bräunlich gefärbte Lösung wurde mit Äther aufgenommen, mit verdünnter Sodalösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde im Vakuum destilliert. Fast alles geht konstant bei 132° bei 11 mm über. Ausbeute $29.1\text{ g} = 73.7\%$ der Theorie.

0.2101 g Substanz gaben 0.3075 g AgBr.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Br}_2$: Br 61.97% .

Gef.: Br 62.28% .

Aus dem Bromid wurde durch Kochen mit überschüssigem Phenolnatrium in alkoholischer Lösung das bereits bekannte² 1,7-Diphenoxy-*n*-heptan vom Schmelzpunkt 54.5° (korr.) dargestellt.

Daher kann über die Identität der hier erhaltenen Produkte kein Zweifel bestehen.

¹ Dionneau, Ann. Chimie (9), 3, 248 (1915).

² Solonina, Journ. russ. phys.-chem. Ges., 30, 606; C. 1899, I, 26.