

# Über eine bequeme Darstellung von 1, 4-Dioxy-*n*-butan (Tetramethylenglykol) und 1, 4-Dibrom-*n*-butan

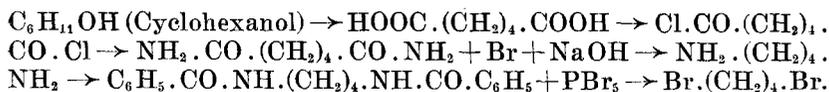
Von  
Adolf Müller

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Februar 1928)

Die Reduktion des Bernsteinsäurediäthylesters mittels Natrium und absolutem Äthylalkohol scheint die bisher bequemste Methode zur Darstellung von 1, 4-Dioxy-*n*-butan, HO · (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> · OH, zu sein<sup>1</sup>. Danach wird das letztere nach dem von Bouveault und Blanc zur Gewinnung anderer Alkohole angegebenen Verfahren erhalten, indem man nach Abdestillieren des Alkohols und Neutralisation der Natronlauge mit Kohlendioxyd die Salzmasse mit Äther-Alkohol extrahiert und diese Lösung fraktioniert. Bei Anwendung von 50 g Bernsteinsäurediäthylester überschreitet die Ausbeute nicht 8 g, d. h. zirka 31% der Theorie.

1, 4-Dibrom-*n*-butan, Br · (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> · Br, wird bis jetzt, wie es scheint, am besten nach v. Braun und Lemke<sup>2</sup> aus Cyclohexanol dargestellt:



Durch Übertragung des von mir in Gemeinschaft mit A. Sauerwald für die Darstellung von 1, 6-Hexandiol<sup>3</sup> aus Adipinsäuredimethylester verbesserten Verfahrens auf Bernsteinsäurediäthylester ist es nunmehr gelungen, wie im experimentellen Teil beschrieben wird, wesentlich einfachere Operationen als die oben angedeuteten für die Isolierung des 1, 4-Dioxy-*n*-butans zu ermitteln und zugleich die Ausbeute beträchtlich zu erhöhen. Nach erfolgter Reduktion mit Natrium und weitgehend entwässertem Alkohol und Abdestillieren des letzteren mit Wasserdampf wird der Rückstand einer Destillation mit überhitztem Wasserdampf unterworfen und das Destillat im Vakuum destilliert. Dabei geht eine wässrige

<sup>1</sup> Böeseken, Rec. trav. chim. Pays-Bas 34, 100 (1915).

<sup>2</sup> v. Braun und Lemke, Ber. 55, 3526 (1922); vgl. auch Müller und Sauerwald, Monatshefte f. Chemie 48, 156 (1927).

<sup>3</sup> Monatshefte f. Chemie 48, 523 (1927).

Lösung über und der Rückstand besteht aus fast reinem Tetramethylenglykol, welches wieder im Vakuum destilliert und so vollständig rein in einer Ausbeute von zirka 54% der Theorie erhalten wird.

Das 1, 4-Dibrom-*n*-butan gewinnt man sehr leicht durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff<sup>4</sup> in Tetramethylenglykol bei 80° in einer Ausbeute von zirka 70% der Theorie.

Durch die vorliegende Darstellungsmethode ist das 1, 4-Dioxy-*n*-butan und das 1, 4-Dibrom-*n*-butan viel leichter als bisher zugänglich geworden. Da man aus letzterem bequem und billig (mittels *p*-Toluolsulfamid) reines Pyrrolidin<sup>5</sup> in guter Ausbeute darstellen kann, ist durch obiges Verfahren auch dieses nunmehr leicht zu beschaffen.

### Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von Herbert Clostermeyer.)

#### 1, 4-Dioxy-*n*-butan.

Hinsichtlich der Ausführung der Reduktion des Bernstein-säurediäthylesters, die einen ganz gleichen Verlauf wie die Reduktion der Ester der Adipin- und Pimelinsäure nimmt, sei auf das dort<sup>6</sup> Mitgeteilte verwiesen. Nach vollständiger Auflösung des Natriums fügt man, bei Anwendung von 60 *g* Ester, 90 *g* Natrium und 900 *g* absolutem Äthylalkohol, 140 *cm*<sup>3</sup> Wasser zum Reaktionsgemisch und destilliert zirka 1140 *cm*<sup>3</sup> mit Wasserdampf ab, wobei man den Destillierkolben vorsichtig erhitzt, damit sich nicht viel Wasser darin kondensiert. Hierauf füllt man den Kolbeninhalt in einen mit Messing gelöteten Kupferkolben von etwa 4 *l* Inhalt um (spült den Rest mit wenig abdestilliertem Alkohol nach) und destilliert nun mit überhitztem Wasserdampf derart, daß man unter Einleiten eines *schwach* en gesättigten Wasserdampfstromes den Kupferkolben allmählich<sup>7</sup> mit freier Flamme immer stärker erhitzt, bis am Kühlerende Dämpfe entweichen, worauf man die Flamme etwas verkleinert und den eingeleiteten Wasserdampfstrom verstärkt. Man erhitzt nun weiter nur so stark, daß am Kühlerende nur wenig Dämpfe entweichen und unterbricht die Destillation

<sup>4</sup> Dieses Verfahren wurde von Chuit, Hely. Chim. Acta 9, 264 (1926), zur Darstellung einer Reihe von höhergliedrigen Dibromparaffinen benutzt und bewährte sich auch zur Darstellung des 1,6-Dibrom-*n*-hexans und 1,7-Dibrom-*n*-heptans: Müller und Sauerwald, l. c. 524; Müller und Röhlz, ebenda 736.

<sup>5</sup> Müller und Sauerwald, l. c. 155.

<sup>6</sup> Monatshefte f. Chemie 48, 523, 735.

<sup>7</sup> Man erhitzt anfangs weniger stark als beim Hexan- und Heptandiol, weil sonst leicht Natronlauge aus dem Kupferkolben in das Destillat gelangt. Eine sehr geringe Menge Natronlauge, die auch bei vorsichtigem Arbeiten manchmal in das Destillat übergerissen wird, stört weiter nicht.

sobald das Destillat einige Zeit wieder klar übergeht und mit destilliertem Wasser keine deutliche Schlierenbildung mehr zeigt. Das Destillat (bei Anwendung von 60 *g* Ester höchstens 900 *cm*<sup>3</sup>) wird im Vakuum bei zirka 12—15 *mm* auf schwach angewärmtem Wasserbad destilliert. Die Temperaturmessung ist dabei nicht notwendig, wenn das Wasserbad nur so stark angewärmt wird, daß das Destillat nicht zu rasch (etwa 1 Tropfen pro Sekunde am langen absteigenden Kühler) übergeht. Im Kolben bleibt fast reines Tetramethylenglykol zurück. Destilliert man letzteres wieder im Vakuum, so geht fast alles bei 119—121°, die Hauptmenge konstant bei 120° (10 *mm*) über. Ausbeute 16·9 *g* = 54·4% der Theorie.

Zur Darstellung größerer Mengen des Butandiols dürfte es am besten sein, Bernsteinsäurediäthylester in Portionen von je 80 *g* (im 2-*l*-Rundkolben) zu reduzieren, nach Abdestillieren des Alkohols die Rückstände aus mehreren Operationen im Kupferkolben zu vereinigen und mit überhitztem Wasserdampf zu destillieren. Dies hat sich beim Hexandiol sehr gut bewährt.

Das so erhaltene Glykol ist geruchlos in Übereinstimmung mit Hamonet<sup>8</sup>. Sein Phenylurethan, dargestellt nach Hamonet<sup>8</sup>, aus Chloroform oder einem Gemisch von 10 Vol. Ligroin und 1 Vol. Alkohol umkristallisiert, schmilzt bei 183—183·5° (korr.); es zeigt die Eigentümlichkeit, daß es nach Erstarren und neuerlichem Schmelzen nicht wieder bei 183°, sondern bei 163—164° schmilzt, welcher Schmelzpunkt sich auch bei öfters wiederholtem Erstarren und Schmelzen nicht ändert. Hamonet gibt den Schmelzpunkt des Phenylurethans zu 180—181° an.

0·1632 *g* Subst. gaben 0·3919 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0879 *g* H<sub>2</sub>O.

gef. C 65·49, H 6·03;

ber. für C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, C 65·82, H 6·14.

### 1, 4 - D i b r o m - *n* - b u t a n .

In 20 *g* 1, 4-Dioxy-*n*-butan in einem offenen Rundkolben (im Ölbad) wurde bei 80° trockener Bromwasserstoff (aus 25·6 *cm*<sup>3</sup> Brom und 67 *cm*<sup>3</sup> Tetralin, entsprechend der doppelten theoretischen Menge Bromwasserstoff) innerhalb zirka 5 Stunden eingeleitet. Der Bromwasserstoffstrom wurde so geregelt, daß die Lösung eben nicht zurücksteigt. Das Reaktionsprodukt (zwei Schichten) wird mit Wasser und Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser und mit verdünnter Sodaauslösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wird im Vakuum destilliert. Nach geringem Vorlauf geht die Hauptmenge bei 71—73° (10 *mm*) über, im Kolben bleibt wenig Rückstand. Ausbeute 34 *g* = 70·8% der Theorie.

<sup>8</sup> Bull. Soc. Chim. de France (3) 33, 524 f. (1905).

Zur Identifizierung wurde das Dibromid durch Kochen mit überschüssigem Phenolnatrium in alkoholischer Lösung in das bereits bekannte<sup>9</sup> 1, 4-Diphenoxy-*n*-butan übergeführt. Nach Abpressen auf Ton wurde es im Vakuum destilliert und ging bei 190° (10 *mm*) über. Danach aus Alkohol umkristallisiert zeigte es den Schmelzpunkt 100·0° (korr.). Zum Vergleich wurde 1, 4-Diphenoxy-*n*-butan in gleicher Weise aus 1, 4-Dibrom-*n*-butan dargestellt, welches letztere aber nach v. Braun und Lemke aus Cyclohexanol dargestellt worden war (Schmp. 100·0°). Der Mischschmelzpunkt der beiden Phenoxyderivate war 99·6°.

Die Identität der erhaltenen Produkte unterliegt also keinem Zweifel.

---

<sup>9</sup> Grignard, Compt. rend. Acad. Sciences 138, 1048 (1904).