

Mittheilungen aus dem Kieler Universitätslaboratorium.

(Eingelaufen den 16. Mai 1874.)

1. Ueber die Darstellung des Glycols;

von *E. Demole.*

Die Darstellung der Glycole und der Alkohole im Allgemeinen durch directe Zersetzung ihrer Halogenverbindungen mit Alkalihydrat ist bekanntlich nicht leicht ausführbar. Man verwandelt deshalb gewöhnlich erst die Halogenverbindungen in Ester und verseift diese dann mit Kalihydrat.

Die zweiatomigen Alkohole bilden mit einbasischen Säuren zwei Ester, welche je nach den Umständen, unter denen man arbeitet, aus den Halogenüren entstehen.

Läfst man nach W ü r t z *) zwei Mol. essigsaures Silber auf ein Mol. Aethylenbromür reagiren, so erhält man fast nur Diacetyler (Aethendiacetin).

Wirken dagegen auf ein Mol. Aethylenbromür zwei Mol. essigsaures Kali *bei Gegenwart von verdünntem Alkohol* ein, so bildet sich, wie A t k i n s o n **) gezeigt hat, fast ausschließlich Monacetyler (Aethenmonacetin).

Ich habe gefunden, dafs das essigsaure Kali ganz eben so wirkt wie das Silbersalz, wenn man es *ohne Zusatz von Alkohol* im trockenen Zustande mit dem Aethylenbromür hinreichend hoch erhitzt.

Ich erhitzte ein Gemisch von 90 Grm. (1 Mol.) $C_2H_4Br_2$ mit 94 Grm. (2 Mol.) $C_2H_3KO_2$ in einer zugeschmolzenen

*) Ann. de chim. et phys. [3] **55**, 406.

) Philos. Magazin **16, 433.

Röhre zwei Tage lang auf 150 bis 200°. Der Röhreninhalt wurde mit Aether ausgezogen und das Filtrat der Destillation unterworfen. Anfangs destillierte Bromäthylen über und dann zwischen 170 und 190° eine Flüssigkeit, die nach mehreren Rectificationen ein bei 187 bis 189° siedendes, in Wasser ziemlich lösliches bromfreies Product lieferte, dessen Analyse folgende Zahlen ergab:

Angewandte Substanz 0,1660 Grm.; CO_2 0,296; H_2O 0,1029.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$
C	48,64	49,31
H	6,88	6,84
O	—	43,83
		99,98.

Man erhält also durch Reaction von einem Mol. Aethylenbromür auf ein Mol. trockenes essigsaures Kali den Diacetyl-ester und durch Einwirkung von einem Mol. Aethylenbromür auf zwei Mol. essigsaures Kali *bei Gegenwart von verdünntem Alkohol* den Monacetylester. Ich suchte nun zu ermitteln, was geschieht, wenn ein Mol. Bromür auf ein Mol. Kalisalz bei Gegenwart von verdünntem Alkohol einwirkt.

Ich erhitzte während 15 bis 18 Stunden in einem, auf einem Wasserbade stehenden, mit Rückflusskühler verbundenen Kolben.

102 Grm. getrocknetes essigsaures Kali (ein Mol.),

195 Grm. reines Aethylenbromür (ein Mol.),

200 Grm. Alkohol vom spec. Gewicht 0,83.

In der durch Filtration getrennten Salzmasse fand ich

120 Grm. Bromkalium (theoretisch 123 Grm.)

Es war somit alles Kalium an Brom gebunden worden. Das Filtrat wurde anfangs auf einem Wasser- später auf einem Oelbade vorsichtig destillirt. Das Destillat wurde in 5 Fractionen aufgesammelt: 72 bis 79°, 79 bis 80°, 80 bis 140°, 140 bis 195° und 195 bis 205°.

Durch wiederholte Rectification erhielt ich nun

1. eine ziemlich bedeutende Menge eines bei 72 bis 75° siedenden Liquidums vom charakteristischen Geruch des Essigsäureäthylesters.
2. 87 Grm. Aethylenbromür (128 bis 132°), also fast die Hälfte des angewandten Bromürs.
3. 23 Grm. Glycol bei 195 bis 199° siedend.

Vom praktischen Standpunkte hatte das Entstehen von Glycol bei meinem Versuche eine gewisse Wichtigkeit, wenn man die langwierigen und mühevollen Operationen bedenkt, welche mit der Darstellung des Glycols* nach den bisher bekannten Methoden verbunden sind.

Die angeführte Methode der Glycoldarstellung ist eine außerordentlich einfache und rasch zum Ziele führende. Man kocht gleiche Mol. Gew. Aethylenbromür und essigsaures Kali mit dem doppelten Gewichte des letzteren an 80procentigem Alkohol 16 Stunden hindurch am Rückflaskühler, filtrirt und destillirt. Zwischen 80 und 140° geht unzersetztes Bromür über, welches man zur Trennung von noch etwa anhängendem Essigäther mit Wasser abscheidet und nochmals destillirt. Zwischen 140 und 190° erhält man eine geringe Menge Flüssigkeit, welche etwas Glycol einschließt und bei 190 bis 205° destillirt fast reiner Glycol.

Ich habe in der folgenden Tabelle die Quantitäten von Glycol, welche Henry und Würtz erhalten haben, mit der von mir erzielten Ausbeute verglichen.

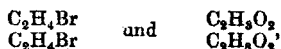
	Angewandtes $C_2H_4Br_2$	Ausbeute an Glycol	procentische Ausbeute
L. Henry	1000	80	8
Ad. Würtz	350	47	13,4
Neue Methode	195	23	11,7

Nach der gewöhnlich benutzten Darstellungsmethode des Glycols glaube ich nicht, daß man, wenn man nur *einen* Apparat in Anwendung bringt, in einer Woche mehr als 50

bis 60 Grm. Glycol darstellen kann (vorausgesetzt, daß man das Aethylenbromür schon hat), während man nach der neuen Methode in derselben Zeit leicht 180 bis 200 Grm. erreicht und außerdem noch 44 pC. des angewandten Bromürs wiedergewinnt.

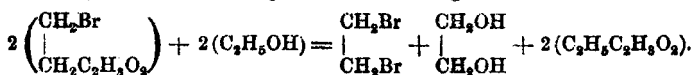
Die theoretische Erklärung der Glycolbildung bei diesem Proceß ist nicht ganz ohne Schwierigkeit. Warum bleibt die Hälfte des angewandten Bromürs unzersetzt? wenn sie nicht mit in Reaction tritt, so erscheint ihr Vorhandensein als nutzlos. Aber wir erhalten nicht mehr die gleichen Producte, wenn wir nur die Hälfte des Bromürs anwenden.

Ich habe mir nun die Lösung der Frage, welche Rolle die eine Hälfte des Bromürs spiele, zur Aufgabe gestellt. Lassen wir zwei Mol. $C_2H_4Br_2$ auf zwei Mol. $C_2H_5KO_2$ einwirken, dann könnten wir, da alles K an Br gebunden wird, folgende Reste erhalten:

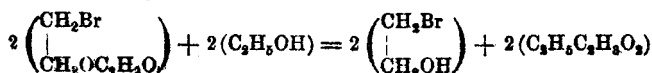


welche sich zu zwei Mol. Bromacetin $2 \left(\begin{array}{c} CH_2Br \\ | \\ CH_2OC_2H_5O \end{array} \right)$ vereinigen könnten.

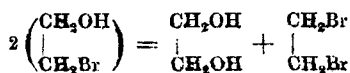
Durch lange andauerndes Kochen des Bromacetins mit wässerigem Alkohol könnte Aethylenbromür, Glycol und Essigsäureäthylester nach folgender Gleichung entstehen.



Das Bromacetin könnte auch in der Weise zersetzt werden, daß bei Gegenwart von Alkohol zuerst Bromhydrin und Essigsäureäthylester gebildet würde:



Bei der Destillation könnte dann das Bromhydrin zerfallen in Glycol und Aethylenbromür:



Um diese Vermuthungen zu prüfen, stellte ich mir zuerst Bromacetin dar. Simpson *) hat eine sehr rasch und leicht auszuführende Methode der Darstellung von Chloracetin angegeben, die darin besteht, dafs man Glycolmonacetin mit HCl sättigt. Ich wandte diese Methode an, indem ich HCl durch HBr substituirte. Die Sättigung von $\text{C}_2\text{H}_4\text{OHC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ durch HBr war schon nach $1\frac{1}{2}$ Stunden bei 100° vollendet. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein Oel ab, welches rasch mit Wasser gewaschen und dann mit CaCl_2 getrocknet wurde. Nach mehrmaliger Rectification erhielt ich eine constant bei 161 bis 163° (nicht corrigirt) siedende Flüssigkeit, deren Analyse folgende Zahlen ergab:

I. Angewandte Substanz 0,2591 Grm.; CO_2 0,2716; H_2O 0,1017.

II. Angewandte Substanz 0,6307 Grm.; AgBr 0,7136.

	Gefunden		Berechnet für $\begin{pmatrix} \text{CH}_2\text{Br} \\ \\ \text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \end{pmatrix}$
	I.	II.	
C	28,59	—	28,74
H	4,43	—	4,18
Br	—	48,13	47,90
O	—	—	19,16
			<hr/> 99,98.

Das Acetobromhydrin ist eine farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch, welche bei 161 bis 163° ohne Zersetzung siedet. Sie mischt sich mit Alkohol in jedem Verhältnifs, ist in Wasser wenig löslich, wird aber durch längere Berührung damit zersetzt, wahrscheinlich in Bromhydrin und Essigsäure. Erwärmt man das Bromacetin mit concentrirter Natronlauge, so entweicht ein brennbares Gas von den Eigenschaften des Aethylenoxyds.

*) Proceed. royal Society 9, 725.

Nun erhitzte ich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben Bromacetin mit überschüssigem 80procentigem Alkohol 16 Stunden hindurch auf 100° und destillirte dann den Kolbeninhalt. Ich erhielt als Destillationsproducte Essigsäureester und eine bei 140 bis 150° siedende, in Wasser lösliche bromhaltige Flüssigkeit, ohne Zweifel nichts anderes als Bromhydrin. Aethylenbromür und Glycol waren nicht entstanden.

Dieses ganz negative Resultat zeigt demnach, dafs bei der Einwirkung von verdünntem Alkohol auf Acetobromhydrin nicht Aethylenbromür, Glycol und Essigsäureäthylester, sondern neben diesem letzteren allem Anschein nach nur Bromhydrin gebildet wird und dafs auch bei der Destillation das Bromhydrin, falls es wirklich zugegen war, keine Zersetzung in dem obenangedeuteten Sinne erfährt.

Ich habe früher angegeben, dafs beim Erhitzen von $C_2H_4Br_2$ mit $C_2H_3KO_2$ ohne Alkoholzusatz Diacetin gebildet wird. Diese Beobachtung brachte mich auf den Gedanken, dafs sich das Diacetin auch bei Gegenwart von Alkohol bilde, aber wieder zersetzt werde, entweder in Glycol und Essigsäureäthylester oder in Monoacetin und Essigsäure, je nach der An- oder Abwesenheit von Aethylenbromür.

Beim Kochen von 23 Grm. Monoacetin mit 60 Grm. 80procentigem Alkohol während 18 Stunden am Rückflusskühler blieb das Monoacetin unverändert, es war kein Glycol entstanden.

Als ich aber 26 Grm. Monoacetin unter dergleichen Umständen wie im ersten Versuche 18 Stunden lang mit 60 Grm. Alkohol von 80 pC. unter Zusatz von 17 Grm. Aethylenbromür gekocht hatte, fand ich im Destillat Essigsäureester, Aethylenbromür und 13 Grm. Glycol (theoretische Menge 15 Grm.).

Der erste Versuch ergab nichts Erstaunliches, auch habe ich ihn eigentlich nur zur Beruhigung meines Gewissens gemacht. Das Resultat des zweiten Versuches scheint mir da-

gegen beachtenswerth. Wir ersehen daraus, daß durch die blofse Gegenwart von Aethylenbromür sich ein Ester mit gewöhnlichem verdünntem Alkohol in den entsprechenden Alkohol umwandelt *).

2. Ueber aromatische Hydroxäthylenamine;

von *Demselden*.

A. Darstellung von Aethylenoxyd.

a. *Aethylenbromür*.

Erlenmeyer und Bunte**) haben vor Kurzem eine ausgezeichnete Methode zur Darstellung von Aethylenbromür im Grofsen publicirt. Diese Methode modificirt die Methode von Mitscherlich nach zwei Richtungen. Für die Darstellung des Aethylens wird der Verbrauch an Alkohol sehr erniedrigt und die Absorption dieses Gases durch Brom wird in anderer Weise bewerkstelligt.

Wenn die erste Veränderung eine glückliche zu nennen ist, so scheint mir die zweite nur wenig Aufmerksamkeit zu verdienen. Die angewandte Röhre hat nothwendigerweise einen geringen Durchmesser, man muß dieselbe deshalb oft entleeren und mit einer neuen Portion Brom füllen. Ausserdem hat die Röhre, welche fast auf ihrer ganzen Länge abgekühlt

*) Friedel und Crafts haben nachgewiesen, daß die Ester gewisser Alkohole durch andere Alkohole zersetzt werden können (Bull. de la soc. chim. de Paris 1863, 597; diese Annalen **136**, 198).

Hier ist dieß nicht der Fall, denn nur bei Anwesenheit von $C_2H_4Br_2$ findet Zersetzung des Monoacetins durch Alkohol statt.

) Diese Annalen **168, 64.