Ueber die Nichtbildung von Propylen bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf Tri- methylenbromid;

von

G. Gustavson.

In einer vor Kurzem erschienenen Arbeit¹⁾ sind A. A. Wolkoff und B. N. Menschutkin zu den Resultaten gekommen, dass man bei der Darstellung von Trimethylen nach meiner Methode ein Gas bekommt, welches ausser Trimethylen noch 15%—30% Propylen enthält. Um die Bildung solcher Mengen von Propylen aus Trimethylenbromid zu erklären, haben die genannten Forscher eine besondere Hypothese vorgeschlagen.

Die angeführten Resultate stehen weder im Einklang mit Untersuchungen von G. Wagner, welcher gefunden hatte, dass nach meiner Methode dargestelltes Trimethylen so wenig Propylen enthält, dass bei der erschöpfenden Einwirkung von Permanganat auf dasselbe die Verminderung des Gasvolums fast unmerklich bleibt²⁾, noch mit Untersuchungen von H. Tornøe³⁾, aus denen hervorgeht, dass überhaupt kein Unterschied zwischen dem Trimethylen von Freund und dem nach meiner Methode dargestellten Trimethylen existirt. Um diese und einige andere Widersprüche zwischen den Resultaten von A. A. Wolkoff und B. N. Menschutkin einerseits und Beobachtungen anderer Forscher andererseits zu erklären habe ich einige Versuche in dieser Richtung ausgeführt. Ich bin dabei zu ganz anderen Folgerungen gekommen, als A. A. Wolkoff und B. N. Menschutkin, und diese Folgerungen lassen sich in folgenden Sätzen ausdrücken:

1. Bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf Trimethylenbromid bildet sich aus letzterem nur Trimethylen und kein Propylen.

¹⁾ Journ. d. Russ. Chem. Ges. **30**, 559; Ber. **31**, 3067.

²⁾ Zur Oxydation der ungesättigten Kohlenstoffverbindungen von G. Wagner. Warschau 1888 (russisch). S. 129.

³⁾ Ber. **21**, 1282.

2. Bei der Einwirkung von reinem Trimethylen auf Brom bildet sich ausser Trimethylenbromid auch Propylenbromid.

Im Folgenden werde ich hauptsächlich nur über die Nichtbildung von Propylen bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf Trimethylenbromid berichten. Die Frage aber über die Einwirkung von Brom auf Trimethylen beabsichtige ich in einer besonderen Abhandlung zu erörtern.

Um eine bestimmte Antwort auf die Frage zu erhalten, ob bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf das Trimethylenbromid Propylen sich bildet, musste man entweder reines Trimethylenbromid, oder wenigstens Trimethylenbromid mit genau bekanntem Gehalt an Propylenbromid als Ausgangsmaterial für die Versuche verwenden. Zu dem Zwecke der Darstellung von reinem Trimethylenbromid habe ich Versuche gemacht, reines, nicht auf Permanganat einwirkendes Trimethylen in grossen Mengen mit Brom zu verbinden. Es zeigte sich aber, dass unter den Produkten der Reaction ansehnliche Mengen von Propylenbromid anwesend waren, und zwar einerlei, ob ich die Reaction unter Mitwirkung des Lichts in mit reinem Trimethylen gefüllten Flaschen ausführte, oder nach der Art von A. A. Wolkoff und B. N. Menschutkin mittelst des Broms gereinigtes Trimethylen durch das Brom streichen liess. Obgleich die gewonnenen Resultate von grosser Wichtigkeit waren für die Interpretation der Versuche von A. A. Wolkoff und B. N. Menschutkin, weil diese Forscher aus der Bildung von Propylenbromid beim Leiten von Trimethylen durch Brom einen Schluss auf die Anwesenheit von Propylen in dem untersuchten Trimethylen gezogen haben, so war ich nichtsdestoweniger genöthigt, nach einer anderen Darstellungsmethode von reinem Trimethylenbromid zu suchen. Ich habe dazu die Beobachtung benutzt, dass das Propylenbromid von Zinkstaub und Alkohol viel leichter angegriffen wird, als Trimethylenbromid. Man konnte voraussetzen, dass die partielle Zerlegung des unreinen Trimethylenbromids mit ungenügenden Mengen von Zinkstaub daraus alles Propylenbromid wegführen und ein reines Präparat erzeugen werde.

Auf diese Voraussetzung fussend, führte ich die Darstellung des reinen Trimethylenbromids, wie folgt, aus.

120 Grm. Trimethylenbromid, welches constant bei $164,5^{\circ}$ bis 165° siedete¹⁾, wurde in Alkohol von 95 % gelöst und 20 Grm. Zinkstaub zugegeben. Nachdem 4 Lit. Gas im Gasometer gesammelt worden waren, filtrirte ich die alkoholische Lösung von Trimethylenbromid durch ein mit Alkohol benetztes Filter vom Zinkstaub ab. Als ich nach einem Tage eine Probe der Flüssigkeit nahm, um nach der Addition von Zinkstaub das sich entwickelnde Trimethylen auf seine Reinheit zu prüfen, versagte die Reaction: es fehlte an Wasser, da es durch das entstehende Zinkbromid gebunden war. Nach Hinzutröpfeln von etwas Wasser begann die Reaction, und das Gas, mit verdünnter Permanganatlösung zusammengebracht, entfärbte letztere nicht, nur die Farbe der Lösung änderte sich nach einigen Tagen etwas vom Violett nach Roth. Es war also Propylenbromid, welches ich durch die fractionirte Destillation aus Trimethylenbromid nicht entfernen konnte, durch den Zinkstaub zerstört. Nachdem ich eine neue Menge von 130 Grm. Trimethylenbromid ($164,5^{\circ}$ – 165°) mit Zinkstaub, wie oben beschrieben, behandelt hatte, habe ich die vereinigten alkoholischen

¹⁾ Das in Arbeit genommene Trimethylenbromid entstammte der Fabrik C. A. F. Kahlbaum. Nach 6–7 Destillationen habe ich aus käuflichem Präparat (1120 Grm.) folgende constant siedende Portionen erhalten: 1. bis 140° 6 Grm., 2. 140° – 150° 35 Grm., 3. 150° – 161° 31 Grm., 4. 161° – $164,5^{\circ}$ 170 Grm., 5. $164,5^{\circ}$ – 165° 370 Grm., 6. 165° 400 Grm., 7. 165° – 166° 68 Grm. Das aus allen Portionen dargestellte Trimethylen wirkte mehr oder weniger schnell auf Permanganatlösung. Am schwächsten wirkte das Trimethylen der Portion 165° bis 166° . Die letzten Antheile des Trimethylens, welche aus Portionen 5, 6 und 7 dargestellt wurden, wirkten fast gar nicht auf sehr verdünnte Permanganatlösung. Um einen Anhaltspunkt für die etwaige Wiederholung meiner Versuche zu geben, führe ich hier das spec. Gew. für die Portion 165° an: bei $\frac{17^{\circ},8}{0^{\circ}} = 1,9778$; Zander hat gefunden für die Portion 165° bei $\frac{16^{\circ},7}{0^{\circ}} = 1,9736$ (Ann. Chem. 214, 176); Reboul hat gefunden für die Portion 164° – 165° , bei $\frac{13^{\circ},5}{0^{\circ}} = 1,9835$ (Ann. Chim. 5. Série, 14, 472). Spec. Gewicht von Propylenbromid bei $\frac{16^{\circ},7}{0^{\circ}} = 1,9807$ (Zander a. a. O.).

Flüssigkeiten mit Wasser ausgefällt, und das ausgeschiedene Trimethylenbromid mit verdünnter Salzsäure und darauf mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus 250 Grm. Ausgangsmaterial habe ich 170 Grm. gereinigtes Trimethylenbromid erhalten, welches ganz constant bei $165\frac{1}{4}^{\circ}$ (755 Mm.) siedete.

Das spec. Gew. wurde = 2,017 bei $\frac{0^{\circ}}{0^{\circ}}$, 1,987 bei $\frac{17^{\circ},5}{0^{\circ}}$, 1,984 bei $\frac{17^{\circ},5}{4^{\circ}}$ gefunden. Die Analyse ergab für 0,157 Grm. 0,2916 AgBr, d. h. 79,03 % Br; die Theorie fordert für $C_3H_6Br_2$ 79,2 % Br.

Man kann leicht mit Hülfe des gereinigten Trimethylenbromids die Hauptresultate meiner Untersuchung auf folgende Weise wieder erlangen. Man zerlegt etwa 20 Grm. Trimethylenbromid mit Zinkstaub nach meiner Methode, sammelt das sich entwickelnde Gas in einem Gasometer und lässt daraus das Gas anfangs durch 3—4 Ccm. stark verdünnter Lösung von Permanganat und dann durch Brom sehr langsam streichen. Permanganat entfärbt sich nicht, aus Brom aber kann man auf gewöhnliche Weise die Bromide ausscheiden; wenn man Letztere mit Zinkstaub und Alkohol zerlegt, so bekommt man ein Gas, welches die Permanganatlösung schnell und stark reducirt. — Bei einem Versuche habe ich aus 2 Liter des reinen Trimethylens 5,4 Grm. Oel erhalten, indem das Leiten des Gases durch Brom 3 Stunden lang dauerte. Die Volumverminderung des aus Oel dargestellten Gases nach der Behandlung des Letzteren mit Permanganatkrystallen und wenig Wasser belief sich auf $9\frac{1}{2}\%$.¹⁾

Eine andere Portion von 30 Grm. gereinigten Trimethylenbromids wurde mit Zinkstaub und Wasser, nicht aber mit Alkohol zerlegt. Das erhaltene Gas erwies sich auch frei von Propylen. 2500 Ccm. des nach dieser Methode dargestellten Trimethylens wurden getrocknet und durch Schwefelsäure geleitet; die Gewichtszunahme der letzteren beläuft sich bis auf 4,25 Grm. Es waren 70 Ccm. des Gases unabsorbirt durchgegangen, welche zum Theil aus Luft bestanden.

¹⁾ Bei der Einwirkung von zerkleinerten Permanganatkrystallen und wenig Wasser auf das Gemisch von Trimethylen und Propylen oxydirt sich das Letztere sehr rasch und vollständig, während Trimethylen unangegriffen bleibt. Ich habe dieses Verhalten benutzt, um Propylen bei Gegenwart von Trimethylen annähernd zu bestimmen.

Um die Anwendung der von mir benutzten Methode, welche man Methode der fractionirten Zerlegung resp. Vergasung nennen kann, weiter zu prüfen, habe ich das käufliche Trimethylenbromid (C. A. F. Kahlbaum, Januar 1898) ohne es zu fractioniren, direct mit kleinen Mengen von Zinkstaub behandelt. Zu dem Zwecke wurden 300 Grm. Trimethylenbromid in Alkohol von 95 % gelöst und nach Hinzufügen von nur 20 Grm. Zinkstaub im Wasserbade sehr gelinde erwärmt. Von den zuerst entwickelten 4 Liter Gas wurden die zwei ersten Liter für sich gesammelt. Diese 2 Liter Gas waren sehr reich an Propylen. Als ich 1700 Ccm. dieses Gases durch abgekühltes Brom sehr schnell streichen liess, habe ich 10,1 Grm. Oel erhalten, welches bei 140° — 145° siedete, also Propylenbromid war. Bei der Behandlung einer Probe des Gases mit zerkleinerten Permanganatkrystallen und wenig Wasser konnte man eine Verminderung des ursprünglichen Gasvolums bis auf 73,8 % beobachten. Der Gehalt an Propylen betrug also im Gas etwa 73,8 %. Wenn ich aber, nachdem 4 Liter Gas schon entwickelt waren, aus dem Entwicklungsapparat die letzten Antheile von Gas auffing, so fand ich darin annähernd nur 32 % Propylen. Nach Entweichen von weiteren 4 Liter Gas gab mir die Probe des Gases nur ganz schwache Reaction auf Permanganatlösung. Obgleich ich nicht ohne Weiteres die Anwendung des unfractionirten Trimethylenbromids zur Darstellung des reinen Präparats empfehlen kann, so zeigt doch das angeführte Beispiel klar genug, wie schnell Propylenbromid vermittelst Zinkstaub und Alkohol eliminirt wurde und wie hoch der Gehalt an Propylen in den ersten Antheilen des Gases sein kann. Da man aber bei dem Auffangen von Gas gewöhnlich die ersten Portionen entfernt, weil dieselben Luft enthalten, so glaube ich, dass nach meiner Methode aus fractionirtem Trimethylenbromid dargestelltes Trimethylen nur ganz unbedeutende Mengen von Propylen enthalten hat, welches jedenfalls nur von dem im Trimethylenbromid gebliebenen Propylenbromid herrührte.

Die oben angeführten Untersuchungen von G. Wagner und H. Tornøe liefern die Beweise dafür. Andere können in meinen Untersuchungen über Trimethylen und seine Derivate weitere Beweise dafür finden.

Es bildet sich folglich bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf Trimethylenbromid kein Propylen, und die Erklärungen der Entstehungsweise von Propylen aus Trimethylenbromid, welche A. A. Wolkoff und B. N. Menschutkin angegeben haben, können keine Anwendung finden. Das Propylenbromid aber bildet sich wirklich aus Trimethylen und Brom und wahrscheinlich nach den Gleichungen:

Diese Bildung von Propylenbromid durch Einwirkung von Brom auf Trimethylen war früher mir und auch anderen Forschern unbemerkt geblieben, weil man immer nur mit kleinen Mengen von synthetischem Trimethylenbromid arbeitete, in welchem Trimethylenbromid stark prävalirte.

In einer folgenden Abhandlung werde ich die Bedingungen erörtern, unter welchen die Bildung von Propylenbromid aus Trimethylen und Brom erfolgt.

Laboratorium der Frauenhochschule in St. Petersburg,

27. Januar
8. Februar 1899.