

Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Butan-1, 3-diol

von

Friedrich Bauer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1903.)

Einer Aufforderung des Herrn Hofrates Ad. Lieben entsprechend, untersuchte ich die Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Konzentration auf das dem Wurtz'schen Acetaldol entsprechende Butan-1, 3-diol. Da dieser Körper zu jenen 1, 3-Diolen gehört, in denen die beiden alkoholischen Ketten durch eine zwischen ihnen eingeschobene Kohlenwasserstoffgruppe voneinander getrennt sind, so darf man nach den von Lieben¹ aufgestellten Regeln erwarten, daß er durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure zunächst in Butan-1, 2-diol und weiterhin in *n*-Butyraldehyd und Methyläthylketon übergeführt werden würde. Außerdem konnte sich aus zwei Molekülen des 1, 3-Diols ein Doppeloxyd bilden.

Ich stellte das Acetaldol dar, indem ich in eine wässrige Lösung des Acetaldehyds (1:1) trockenes, gepulvertes Kaliumcarbonat eintrug, wobei sorgfältig geachtet wurde, daß die Temperatur nicht über $+3^{\circ}$ stieg; dann ließ ich das Ganze 12 bis 18 Stunden stehen, neutralisierte mit Salzsäure, zog die Flüssigkeit mit Äther aus und destillierte das Aldol nach Abdampfen des Äthers auf dem Wasserbade zwischen 75 bis 85° im Vakuum bei einem Drucke von 20 mm ab (Ausbeute zirka

¹ Monatshefte für Chemie 23, p. 69 bis 70.

50 % des Acetaldehyds). Die Reduktion des Aldols zum Glykol erfolgte durch Eintragung der zweifachen berechneten Menge amalgamierten Aluminiumbleches in die wässrige Lösung des Aldols. Nachdem das Aluminium in das Hydroxyd verwandelt war, ließ ich von der Tonerde absaugen, dampfte die stark verdünnte Lösung im Vakuum zwischen 40 bis 50° ein und destillierte dann unter einem Drucke von 18 mm bei 114° das Glykol in einer Ausbeute von 50 bis 60 % des angewandten Aldols.

Versuche über die Art der Einwirkung von Schwefelsäure auf β -Butylenglykol.

10 g Glykol wurden mit der zirka vierfachen Menge 20prozentiger Schwefelsäure 10 Stunden am Rückflußkühler auf 100° erhitzt. Die ursprünglich farblose Flüssigkeit färbte sich stark gelb, während sich eine Schichte eines schwarzen, dickflüssigen, an den Wänden haftenden Öls, dessen Menge jedoch ganz und gar nicht der des aufgewandten Glykols entsprach, abschied. Dieselbe äußere Veränderung, nur der Quantität nach verschieden, erlitt das Glykol bei Behandlung mit Schwefelsäure im geschlossenen Rohre, wobei ich, um die günstigsten Bedingungen der Einwirkung festzustellen, die Temperatur von 100°, 120°, 140° mit einer Konzentration der Säure von 14%, 16%, 20%, 24% und einer Einwirkungsdauer von 3, 6, 10 Stunden variierte. Die Aufarbeitung erfolgte bei jedem Rohrinhalte besonders. Zuerst versuchte ich etwa vorhandene leicht flüchtige Öle durch Wasserdampfdestillation abzuscheiden. Tatsächlich gingen einige wenige Tropfen eines angenehm riechenden, schwach gelblichen, flüchtigen Öles über. Die wässrige Lösung, in welcher das harzige, dunkel gefärbte Öl ungelöst geblieben war, neutralisierte ich mit Ätzbaryt und schüttelte sie dann mit Äther aus, wobei sich die harzigen Teile außerordentlich leicht lösten. Zur vollständigen Ausätherung wurde die wässrige Lösung im Schacherlapparate 48 Stunden behandelt, und der Äther mit der durch Schütteln gewonnenen ätherischen Lösung der harzigen Bestandteile vereinigt. Der wässrige Rückstand ergab bei fraktionierter Destillation eine

geringe Menge eines hoch siedenden Körpers, welcher sich mit dem später aus der Ätherlösung gewonnenen als identisch erwies und, wie sich schließlich herausstellte, unverändertes Glykol war. Die Ätherlösung wurde nach Vertreibung des Äthers auf dem Wasserbade einer sorgfältigen Fraktionierung unterworfen. Hierbei gingen zwischen 75 bis 85° einige Tropfen eines Öles, welches durch seinen Geruch an das bei der Destillation mit Wasserdampf erhaltene erinnerte, sowie eine größere Menge eines gelblichen, dickflüssigen Öles zwischen 200 bis 210°, bei der Destillation in einem Vakuum von 14 *mm* bei 112° über. Als Rückstand verblieben schwarze Harze in nicht unbeträchtlicher Menge, auf deren Untersuchung ich, da ich sie nicht destillieren konnte, verzichten mußte.

Bei der Elementaranalyse des bei 200° siedenden Körpers erhielt ich folgende Zahlen:

- I. 0.2575 g Substanz ergaben 0.5007 g Kohlensäure und 0.2531 g Wasser.
 II. 0.2887 g Substanz ergaben 0.5636 g Kohlensäure und 0.2923 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	(C ₄ H ₁₀ O ₂)
C	52.99	53.24	53.33
H	10.93	11.25	11.11

Diese Resultate, der naheliegende Siedepunkt, sowie Farbe und Geruch zeigten hinlänglich, daß der vorliegende Körper mit dem Ausgangsprodukte, dem β -Butylenglykol, identisch ist.

Um eine vollständigere Einwirkung zu erhalten, ließ ich bei einer Temperatur von 180 bis 200° 15prozentige Säure 6 Stunden lang im Einschmelzrohr auf Glykol einwirken. Es schied sich diesmal eine dem in Reaktion getretenen Glykol annähernd gleiche Schichte eines schwarzbraunen Öls ab; die Röhren zeigten beim Öffnen einen nicht unbeträchtlichen Druck. Die oben schwimmende Schichte wurde von der Säurelösung im Scheidetrichter getrennt, mit sodahaltigem Wasser sorgfältig

gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Es ging eine geringe Menge unter 100° über; da bei weiterem Erhitzen heftiges Stoßen und, wie an einem brenzlichen Geruch erkennbar war, eine geringe Zersetzung eintrat, so setzte ich die Destillation unter vermindertem Drucke fort. Nach langwieriger, genauer Fraktionierung gelang es mir, außer der angeführten geringen Menge bei gewöhnlichem Drucke unter 100° siedenden Öls, eine Fraktion zu erhalten, die bei einem Vakuum von 20 *mm* zwischen 98 und 105° , sowie eine, die bei demselben Drucke zwischen 195 und 200° überging. Es blieb noch ein ziemlich bedeutender Rückstand einer harzartigen schwarzen Masse zurück, welche ich auch bei einem Vakuum von 11 *mm* nicht destillieren konnte und auf deren Untersuchung ich daher verzichten mußte.

Um eine günstigere Ausbeute an niedrig siedendem Produkte zu erhalten, variierte ich die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Glykol in der Weise, daß ich eine nur 8 Gewichtsprozent enthaltende Säure und zwar das dreifache Volumen des angewandten Glykols, 6 Stunden bei einer Temperatur von 190° zur Einwirkung brachte. Und diese Kombination erwies sich tatsächlich als die günstigste, indem bei sonst gleichbleibendem Verlaufe der Reaktion eine größere Menge niedrig siedender Produkte erhalten wurde.

Untersuchung der niedrig siedenden Produkte.

Dieselben wurden über Chlorcalcium getrocknet und sorgfältigst fraktioniert. Aber trotz aller Bemühungen gelang es mir nicht, innerhalb 75 und 85° einen konstanten Siedepunkt zu erhalten. Der Körper war wasserhell, dünnflüssig, leicht flüchtig und hatte einen scharfen, beinahe unangenehmen Geruch. Er war in Wasser wenig, in Äther leicht löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

- I. 0.091 g Substanz gaben 0.2212 g Kohlensäure und 0.0935 g Wasser.
- II. 0.1441 g Substanz gaben 0.3509 g Kohlensäure und 0.1471 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	(C_4H_8O)
C	66·3	66·41	66·67
H	11·41	11·34	11·11

Prof. Lieben vermutete, daß hier ein Gemenge zweier oder mehrerer im Siedepunkte nahestehender, isomerer Körper vorliege, und zwar könnten Normalbutyraldehyd, Methyläthylketon und der entsprechende Alkohol der Allylreihe, welchen allen dreien die Formel C_4H_8O entspricht, in Betracht kommen.

Ein Versuch über das Verhalten gegen Brom zeigte jedoch, daß hier nur gesättigte Verbindungen vorlagen. Denn sowohl bei der Eintragung von Brom in eine Schwefelkohlenstofflösung des Körpers als auch bei äußerst vorsichtigem Zusatze von Bromwasser trat in der Kälte bei dem ersten Tropfen bleibende Braunfärbung ein. Ein ungesättigter Alkohol war also nicht vorhanden.

Über die Anwesenheit von Normalbutyraldehyd und Methyläthylketon konnte die Oxydation Aufschluß geben.

Oxydation des Gemenges C_4H_8O .

Falls die Annahme, daß ein Aldehyd und ein Keton vorliege, richtig war, konnte die Eigenschaft des Silberoxydes, Aldehyde leicht zu oxydieren und mit der entstandenen Säure ein Silbersalz zu geben, Ketone jedoch wenig oder gar nicht anzugreifen, bei der Trennung der beiden Körper große Vorteile bieten.

Es wurden 5 g Substanz mit der ungefähr fünffachen berechneten Menge Silberoxyd und zirka 100 g Wasser versetzt und 3 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erhitzt. Schon äußerlich zeigte es sich, daß wenigstens ein Teil der Substanz oxydiert worden war, indem eine reichliche Ausscheidung reduzierten Silbers einen schönen Metallspiegel an der Kolbenwand bildete. Ich destillierte direkt bis auf ungefähr die Hälfte der Flüssigkeitsmenge ab; im Destillat konnte man deutlich einen ketonartigen Geruch wahrnehmen. Der Destillationsrückstand wurde auf dem Wasserbade noch

ein wenig eingeengt, heiß filtriert und dann in einer großen Krystallisierschale auskrystallisieren gelassen. Die sich auscheidenden Silbersalzkryrstalle wurden auf einer Tontasse und hierauf im Vakuum getrocknet und dann analysiert.

I. 0·1214 g Silbersalz gaben 0·0675 g Silber.

II. 0·1955 g Silbersalz gaben 0·1085 g Silber.

In 100 Teilen:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_4H_7O_2Ag$
Ag	55·57 55·49	55·38

Aus der Bildung von buttersaurem Silber geht hervor, daß das Gemenge Normalbutyraldehyd enthielt, der durch die Oxydation in Buttersäure verwandelt worden war.

Um auch das Methyläthylketon nachzuweisen, unterzog ich das erste Destillat vom Silberoxyd einer Oxydation durch Chromsäure, durch welche Methyläthylketon glatt in 2 Moleküle Essigsäure gespalten wird. Nachdem 8 Stunden mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure erhitzt worden war, destillierte ich die gebildete organische Säure mit Wasserdampf über. Es war ein deutlicher Essigsäuregeruch wahrnehmbar. Das Destillat wurde eine Stunde mit Silbercarbonat gekocht und heiß in eine Krystallisierschale filtriert. Sofort beim Erkalten schieden sich ziemlich reichlich weiße Krystalle aus, welche ich nach dem Trocknen analysierte.

I. 0·1053 g Silbersalz gaben 0·0676 g Silber.

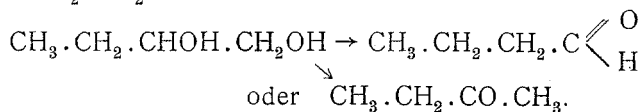
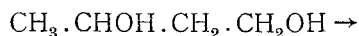
II. 0·1887 g Silbersalz gaben 0·1214 g Silber.

In 100 Teilen:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_2H_3O_2Ag$
Ag	64·18 64·13	64·67

Aus vorstehenden Oxydationsversuchen kann man wohl mit sehr großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß das zwischen 75 und 85° übergehende Gemenge aus Normalbutyraldehyd und Methyläthylketon besteht, welche beide im Sinne der

Lieben'schen Regeln, wie schon eingangs angedeutet, aus dem β -Butylenglykol $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—CH}_2\text{(OH)}$ unter Austritt von je einem Molekül Wasser entstanden sind.



Untersuchung der im Vakuum zwischen 98 und 105° siedenden Substanz.

Dieser Körper, der die Hauptmenge der Endprodukte bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glykol bildete, ist gelb gefärbt, besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch, ist in Wasser schwer, in Äther leicht löslich und geht im Vakuum von 20 mm zwischen 98 und 105°, bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung bei 175 bis 185° über.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0·1147 g Substanz ergaben 0·321 g Kohlensäure und 0·1139 g Wasser.
- II. 0·1265 g Substanz ergaben 0·3541 g Kohlensäure und 0·1246 g Wasser.
- III. 0·1905 g Substanz ergaben 0·5327 g Kohlensäure und 0·1927 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$)
	I.	II.	III.	
C	76·34	76·34	76·27	76·19
H	11·03	10·94	11·24	11·11

Nach diesen Resultaten konnte dem Körper die Molekularformel $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_2$ u. s. w. zukommen.

Bei der Bestimmung der Dampfdichte nach dem Verfahren von Bleier und Kohn fand ich bei der Vergasung einer Substanzmenge von 0·0579 g im evakuierten Raume in einem Apparate, dessen Konstante 885 betrug, bei Benützung von Xylol (Siedepunkt 140°) als Heizflüssigkeit eine Druckerhöhung

von 400 *mm* unter Anwendung eines Paraffindifferentialmanometers. Dies entspricht nach der Formel $M = \frac{s}{p} C$ (wobei M = Molekulargewicht, s = Substanz, p = Druckerhöhung, C = Konstante bedeutet) einem Molekulargewichte von 129. Berechnet für $C_8H_{14}O \rightarrow 126$.

Dieser Körper war also aus β -Butylenglykol durch Zusammentreten zweier Moleküle unter Austritt von 3 Molekülen Wasser entstanden.

Über die genaue Konstitution geben folgende Versuche Aufschluß.

Verhalten des Körpers $C_8H_{14}O$ gegen Brom.

Ein mit einer geringen Menge in Schwefelkohlenstoff gelöster Substanz ausgeführter Versuch zeigte eine lebhaft Bromaddition. Um zu erkennen, ob eine oder zwei doppelte Bindungen vorhanden sind, ließ ich zu 0.2749 g Substanz aus einer gewogenen Brompipette vorsichtig Brom bis gerade zur Sättigung zufließen. Durch Rückwägen der Pipette fand ich, daß 0.3501 Br addiert worden waren. Entsprechend der Addition von 2 Br wurde für die angewandte Substanzmenge eine Addition von 0.3489 Br berechnet. Der Körper $C_8H_{14}O$ ist also ungesättigt und enthält eine doppelte Bindung.

Verhalten des Körpers $C_8H_{14}O$ gegen Zinkäthyl.

Da nach der in demselben Laboratorium ausgeführten Arbeit von Granichstädten und Werner Zinkäthyl auf Verbindungen, in denen der Sauerstoff in Form eines Brücken-O gebunden ist, nicht einwirkt, konnte der Verlauf der Reaktion zwischen Zinkäthyl und meinem Körper lehrreich für die Art der Sauerstoffbindung sein.

Ich brachte also zirka 2 g der Substanz in ein sorgfältig getrocknetes Einschmelzrohr und fügte in einer Kohlensäureatmosphäre ungefähr 5 g Zinkäthyl hinzu, worauf das Rohr zugeschmolzen wurde. Es zeigte sich sofort durch eine reichliche Ausscheidung eines festen weißen Körpers, daß eine Einwirkung stattfand. Nach 48 Stunden wurde das Rohr unter Zuleitung von Kohlensäure geöffnet, ein bereit gehaltener,

doppelt gebohrter Kork aufgesetzt, in dessen einer Öffnung ein Tropftrichter, in der anderen ein Abzugrohr befestigt war. Beim Eintropfen von Wasser trat nun eine geringe Bildung von Äthan ein, ein Zeichen, daß der größte Teil des Zinkäthyls in Reaktion getreten war. Das gebildete Zinkhydroxyd wurde durch verdünnte Schwefelsäure gelöst, die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben, getrocknet und am Wasserbade vom Äther befreit. Es blieb eine geringe Menge eines dunkelgelb gefärbten, übelriechenden Öls übrig, welches bei ungefähr 170° überging und das Einwirkungsprodukt von Zinkäthyl auf den Körper $C_8H_{14}O$ darstellte, auf dessen Untersuchung ich wegen der schlechten Ausbeute jedoch verzichten mußte. So viel ging aber aus diesem Versuche mit Sicherheit hervor, daß eine Bindung des Sauerstoffatoms an zwei C ausgeschlossen ist.

Darstellung des Oxims.

Da der Körper eine ammoniakalische Silbernitratlösung reduzierte und einen Silberspiegel lieferte, lag die Vermutung nahe, daß er ein Aldehyd sei. Ich versuchte also, sein Oxim darzustellen.

Zu diesem Zwecke löste ich die berechnete Menge Hydroxylaminchlorhydrat mit der doppelten Menge Natriumcarbonat in möglichst wenig Wasser, fügte zu dieser Lösung zirka 4 g des Aldehyds unter Zusatz von etwas Alkohol hinzu, ließ über Nacht stehen und erhitzte dann noch ungefähr 6 Stunden unter Rückflußkühler. Aus der wässrigen Lösung wurde dann das gebildete Oxim mittels Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Oxim, welches bei 180° überging, bildete eine gelbe, stark riechende Flüssigkeit.

Eine Stickstoffbestimmung, welche nach Dumas vorgenommen wurde, ergab:

Substanzmenge $= s = 0.1733 \text{ g.}$

Barometerstand $= b = 746 \text{ mm.}$

Temperatur $= t = 17^{\circ}/_0.$

Stickstoffvolumen, abgelesen bei t° und $b \text{ mm} = v = 14.3 \text{ cm}^3.$

Diesem Stickstoffvolumen entspricht unter den angeführten Verhältnissen ein Prozentgehalt an Stickstoff: $p = 9.4\%$ N. Berechnet wurde für das Oxim $C_8H_{14}N.OH$ $p = 9.93\%$ N.

Über die Konstitution des Körpers $C_8H_{14}O$ sich auszusprechen, wäre verfrüht. Er könnte aus 2 Molekülen Butan-1,3-diol unter Austritt von 3 Molekülen Wasser, oder durch Kondensation aus Normalbutyraldehyd oder aus Methyläthylketon entstanden sein. Erst weitere Versuche könnten darüber entscheiden.

Untersuchung des bei 200° (im Vakuum von 20 mm) siedenden Körpers.

Der Körper bildet eine grünlich gefärbte Flüssigkeit, ist fast geruchlos, dickflüssig, in Wasser unlöslich, in Äther und Alkohol hingegen leicht löslich und kann bei gewöhnlichem Drucke nicht ohne Zersetzung destilliert werden.

Durch seine Verbrennung erhielt ich folgende Zahlen:

- I. 0.1219 g Substanz ergaben 0.3591 g Kohlensäure und 0.1191 g Wasser.
- II. 0.1544 g Substanz ergaben 0.4543 g Kohlensäure und 0.1567 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{12}H_{20}O$
C	80.34	80.25	80
H	10.85	11.28	11.11

Der Körper könnte also durch Vereinigung von 3 Molekülen des Glykols unter Austritt von 5 Molekülen Wasser oder vielleicht durch Kondensation aus Normalbutyraldehyd oder aus Methyläthylketon entstanden sein.

Um den Grad der Sättigung festzustellen, ließ ich unter Kühlung vorsichtig einen Tropfen Brom zufließen. Es trat sofort bleibende Braunfärbung auf, die Verbindung ist also eine gesättigte.

Der Versuch, ein Oxim darzustellen, führte zu einem negativen Resultate.

Wegen der geringen Materialmenge, die mir zur Verfügung stand, mußte ich auf anderweitige Versuche, die zur Klärstellung der Konstitution führen konnten, verzichten.

Am Schlusse meiner Arbeit erfülle ich eine angenehme Pflicht, indem ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Prof. Adolf Lieben für die Teilnahme und freundliche Unterstützung meinen tiefgefühlten Dank ausspreche sowie Herrn Dr. Cäsar Pomeranz für die lebenswürdige Förderung meiner Arbeit bestens danke.
