

Über die Bildung und Darstellung von Trimethylen- alkohol aus Glycerin.

Von August Freund.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1881.)

Als ich bald nach dem Erscheinen der zweiten Mittheilung des Herrn Fitz über Schizomycetengährungen¹ nach dessen Methode normalen Butylalkohol durch Gährung von Glycerin darzustellen versuchte, machte ich, entgegen der Angabe des Herrn Fitz, die Beobachtung, dass die einmal vergohrene Flüssigkeit, trotz dem Vorhandensein von anscheinend unverändertem Glycerin, nicht wieder in Gährung zu bringen war, auch wenn der gebildete Butylalkohol abdestillirt wurde. Ich glaubte diesen Umstand dem Vorhandensein der bei der Gährung entstandenen Kalksalze der fetten Säuren zuschreiben zu müssen und habe deshalb den, nach Abdestilliren des Alkohols, gebliebenen Rückstand mit der dem Kalkgehalte gerade entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt, nach Entfernung des schwefelsauren Kalks die flüchtigen Säuren abdestillirt und nun den Destillationsrückstand, nach vorherigem Neutralisiren des geringen Säuregehaltes auf die ursprüngliche Concentration gebracht und zur Gährung hingestellt. Allein auch jetzt, trotzdem ich ein frisches, sonst gut wirkendes Ferment zur Aussaat benützte, wollte es mir durchaus nicht gelingen, die Flüssigkeit abermals zur Gährung zu bringen, ja selbst dann nicht, als ich das vermeintliche unvergohrene Glycerin durch Destillation mittelst überhitzten Wasserdampfes gereinigt hatte.

Da nun mit frischem Glycerin bereitete Lösungen mittelst desselben Ferments leicht in Gährung zu bringen waren, ja selbst die Destillationsrückstände der vergohrenen Flüssigkeiten nach Hinzuthun frischen Glycerins ohne Anstand vergohren, so musste ich die Ueberzeugung gewinnen, dass hier ein dem Glycerin zwar

¹ Berichte d. d. chem. Gesellsch. in Berlin. X, 276.

äusserlich ähnlicher, damit jedoch nicht identischer Körper vorliege — vielleicht ein bis dahin unbekanntes, isomeres, gährungsunfähiges Glycerin.

Da mir seinerzeit hauptsächlich darum zu thun war, in den Besitz einer grösseren Menge normalen Butylalkohols zu gelangen, ich zudem glaubte, Herr Fitz werde im Laufe seiner Untersuchungen vielleicht selbst auf diesen Gegenstand zurückkommen, so habe ich die Gährungsrückstände vorläufig durch Eindampfen concentrirt und bei Seite gestellt. Später jedoch, als ich aus den folgenden Mittheilungen des Herrn Fitz ersah, dass derselbe auf die Glyceringährung nicht wieder zurückzukommen beabsichtige, nahm ich deren Untersuchung wieder auf.

Zunächst wurde ein Theil der genannten Rückstände mit der zur Zersetzung der Kalksalze gerade ausreichenden Menge Schwefelsäure versetzt, und nach Entfernen des schwefelsauren Kalkes so lange unter Erneuerung des Wassers destillirt, bis nahezu die ganze Quantität der flüchtigen Säuren entfernt war. Der Destillationsrückstand wurde hierauf im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz verdunstet und alsdann das vermeintliche Glycerin mittelst überhitztem Wasserdampf destillirt. Es wurde auf diese Weise eine dickliche, farblose, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit von süsslichem Geschmacke erhalten.

Da gerade einer meiner Schüler mit der Darstellung von Glycerinsäure nach der Methode von Debus beschäftigt war, so wurde eine kleine Menge meines vermeintlichen Glycerins einer analogen Behandlung mit Salpetersäure unterzogen.

Es zeigte sich hierbei, dass bei Einhaltung des für die Darstellung der Glycerinsäure vorgeschriebenen Verhältnisses von Wasser zu Glycerin ein Ueberschichten mit Salpetersäure bei dem fraglichen Körper unmöglich war, wegen der äusserst energischen, fast explosionsartigen Einwirkung der Salpetersäure. Nach stärkerer Verdünnung unter gleichzeitiger Kühlung gelang zwar das Ueberschichten, allein nach mehreren Stunden war statt einer völligen Durchmischung, wie das bei Anwendung von Glycerin der Fall ist, eine schwere, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit abgeschieden worden, welche unter fortwährender Ausstossung salpetriger Dämpfe sich nach und nach zerlegte.

Dieses Verhalten, ganz verschieden von jenem des Glycerins, musste die Meinung, dass der fragliche Körper möglicherweise ein isomeres, gährungsunfähiges Glycerin sein könnte, unhaltbar erscheinen lassen.

Eine nähere Untersuchung des bei der Gährung von Glycerin erhaltenen Rückstandes ergab denn auch, dass derselbe weder unverändertes noch etwa ein isomeres Glycerin enthielt.

Als nämlich die aus diesem Rückstande mit überhitztem Wasserdampfe destillirte Flüssigkeit für sich der Destillation unterworfen wurde, zeigte es sich, dass der grösste Theil davon zwischen 210° — 220° C. ohne Zersetzung überging, und demnach kein Glycerin sein konnte. Durch wiederholte Destillation wurde alsbald eine constant zwischen 216° — 216.5° C. (Thermometer ganz in Dampf) bei einem Drucke von 736 Mm. siedende Flüssigkeit erhalten. Dieser Siedepunkt sowie die sonstigen Eigenschaften der Verbindung deuteten auf das Vorliegen von Trimethylenalkohol, was denn auch durch die Analyse der Substanz, sowie durch die Eigenschaften der daraus dargestellten Derivate (Chlortür, Bromtür, Jodtür) constatirt wurde.

I. 0.32 Grm. gaben 0.551 Grm. CO_2 und 0.3144 Grm. H_2O .
 II. 0.3701 „ „ 0.6442 „ CO_2 „ 0.3622 „ H_2O .

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$
C. 46.97	47.47	47.37
H. 10.91	10.86	10.53

Das specifische Gewicht wurde bei 18.6° zu 1.0536 gefunden gegen Wasser von 4° C. E. Reboul¹ gibt das s. G. bei 19° zu 1.053 an, den corr. Siedep. 216° .

Zur weiteren Charakterisirung wurde das

Trimethylen-Chlorür

dargestellt. Zu diesem Behufe wurde der Alkohol mit Salzsäuregas gesättigt, mit dem doppelten Volum rauchender Salzsäure vermischt und in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Das auf diese Weise erhaltene rohe Chlortür wurde durch

¹ Compt. rend. 79, 169.

Schütteln mit reiner, rauchender Salzsäure vom unveränderten Glycol, respective Chlorhydrin, befreit, mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Der grösste Theil wurde als eine leicht bewegliche, farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit erhalten, welche unter einem Drucke von 740 Mm., constant bei 119.5° C. siedete und ein specifisches Gewicht von 1.1896 bei 17.6° gegen Wasser von 4° zeigte.

E. Reboul¹ gibt als Siedepunkt 117° C. an und das specifische Gewicht bei $15^{\circ} = 1.201$.

0.3814 Grm. gaben 0.4406 Grm. CO_2 und 0.1860 Grm. H_2O .

0.2964 " " 0.3399 " " " 0.1416 " "

0.3449 " " 0.8646 " Ag. Cl.

Gefunden :			Berechnet für:
I.	II.	III.	$\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$
C. 31.52	31.27	—	31.85
H. 5.42	5.30	—	5.31
Cl. —	—	62.02	62.83

Trimethylen-Bromür

wurde in ähnlicher Weise wie das Chlorür dargestellt. Da jedoch beim Einleiten von Bromwasserstoff zu dem trockenen Alkohol eine feste krystallinische Verbindung entsteht², welche die fernere Absorption von HBr hindert, so wurde der Alkohol zuvor mit dem gleichen Volum destillirter wässriger Bromwasserstoffsäure vermischt und hierauf mit Bromwasserstoffgas gesättigt. Die auf diese Weise erhaltene rauchende Flüssigkeit, wurde weiter wie bei $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ erwähnt, behandelt. Das Trimethylenbromür stellte eine farblose, schwere, aber leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch dar, welche unter einem Drucke von 731 Mm. bei 164.5° — 165.5° C. siedete und bei 17.6° C. ein specifisches Gewicht von 1.9228 gegen Wasser von 4° C. zeigte. Geromont³ gibt den Siedepunkt bei 160 — 163° (719 Mm. n. corr.) und das specifische Gewicht bei $0^{\circ} = 2.0177$ an.

¹ Compt. rend. 76, 1271.

² Eine nähere Untersuchung dieser Substanz ist bisher unterlassen worden. Wahrscheinlich ist dieselbe ein Additions-Product v. HBr und Glycol.

³ Berichte d. d. chem. Gesellsch. in Berlin. IV, 549.

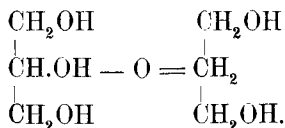
Bei der Brombestimmung wurde als Mittel zweier untereinander gut übereinstimmender Analysen 77·1% Brom gefunden, das ist etwa 2% weniger, als die Formel verlangt, es mag dies wohl daher rühren, dass dem Bromür noch etwas Bromhydrin beigemischt war. Trotz diesem zu gering gefundenen Bromgehalt kann in Anbetracht der sonstigen Eigenschaften meines Bromürs im Zusammenhang mit den Analysen des Alkohols selbst und dessen Chlortürs kein Zweifel an dessen Identität mit dem von Geromont beschriebenen Trimethylenbromür obwalten.

Trimethylen-Jodür.

Diese bis dahin unbekannte Verbindung wurde in gleicher Weise wie das Bromür dargestellt.¹ Es stellt eine schwere, bei etwa 227° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit dar. Zum Zwecke der Reinigung wurde es im luftverdünnten Raume destillirt. Unter einem Drucke von 170 Mm. siedete dasselbe bei 168—170° und zeigte bei 19° ein specifisches Gewicht = 2·5631 gegen Wasser von 4° C. Der Geruch ist jenem des Bromürs ähnlich, doch schwächer.

0·8474 Grm. gaben 1·3405 Grm. AgJ entsprechend 85·50% Jod, die Theorie verlangt 85·81% Jod.

Bei der durch Schizomyceten verursachten Gährung des Glycerins entsteht demnach ausser den bereits von Herrn Fitz bekanntgegebenen Verbindungen noch Trimethylenglycol, und kann derselbe auf diesem Wege bequem und in jeder beliebigen Menge erhalten werden. Derselbe entsteht aus dem Glycerin durch Abgabe von einem Atom Sauerstoff:



Ob nun der Sauerstoff durch den bei der Gährung auftretenden Wasserstoff dem Glycerin entzogen wird, oder zur Bildung der gleichzeitig auftretenden Fettsäuren verwendet wird, oder endlich durch den Schizomyceten respirirt wird, muss in Anbetracht des äusserst complicirten Processes der Gährung vorläufig dahin-

¹ Durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf den trockenen Alkohol entsteht ebenso wie bei Einwirkung von HBr eine feste Verbindung.

gestellt bleiben. Interessant ist die Thatsache, dass während rein chemisch wirkende Agentien, wie z. B. Jodwasserstoff oder Natriumamalgam, entweder sämmtlichen Sauerstoff oder den an eines der äusseren ¹ Kohlenstoffatome gebundenen eliminiren, bei diesem vitalen Desoxydationsprocesse gerade der an das mittlere Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoff entfernt wird.

Was nun die Ausbeute an Glycol anbelangt, so schwankt dieselbe zwischen 10—20%, doch habe ich häufig bis 27% nahezu reinen, das ist bei 215—220° siedenden Productes erhalten. Der Glycol ist demnach eines der Hauptproducte der Glyceeringährung.

Reflectirt man nicht auf die bei der Gährung entstehenden Fettsäuren, so kann der nach Abdestilliren des Butylalkohols bleibende Rückstand ohne Weiteres im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft und dann mittelst überhitztem Wasserdampf der Alkohol destillirt werden. Ich habe es indessen bei den späteren Aufarbeitungen der Gährungsrückstände vorgezogen, folgenden Gang einzuhalten.

Die Rückstände wurden mit der gerade nöthigen Menge Schwefelsäure zerlegt,² und, nachdem der Gyps entfernt war (ohne Erneuerung des Wassers), mit eingesenktem Thermometer destillirt. Bis 115° C. destilliren mit dem Wasser fast ausschliesslich Fettsäuren, von 115—200° destillirt Wasser mit etwas Glycol. Bei 200° wurde die Vorlage gewechselt und der zwischen 200 bis 220° C. übergegangene Antheil gesondert aufgefangen, ebenso der zwischen 220—250° C. Das bei 115—200° Aufgefangene (wässriger Glycol) wurde im Wasserbade concentrirt und hierauf mit dem zwischen 200—220° C. Destillirenden vereinigt und fractionirt. Durch ein- bis zweimal wiederholtes Fractioniren kann der Glycol leicht rein erhalten werden.

¹ Böhlohoubeck (Berl. Berichte) XII, 1872) hat bekanntlich durch Natriumamalgam, resp. NaOH, gewöhnlichen Propylglycol erhalten.

² Es ist durchaus nothwendig, einen Ueberschuss sorgfältig zu vermeiden. In einem Falle, wo ein nur unbedeutender Schwefelsäureüberschuss zur Verwendung kam, wurde bei der nachherigen Destillation der syrupdicken Flüssigkeit der grösste Theil des Glycols in eine theerartige Masse verwandelt.