

Über das Chlorhydrin und Oxyd des Pentan-1, 4-diols

von

Bruno Possanner v. Ehrenthal.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Adolf Lieben an der k. k. Universität zu Wien.

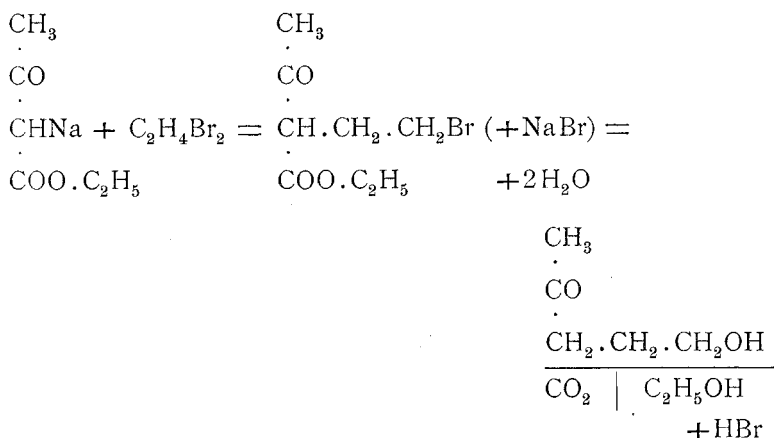
(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1903.)

Über Aufforderung des Herrn Prof. Adolf Lieben unterzog ich mich der Aufgabe, zu prüfen, ob das aus dem bisher unbekannten Chlorhydrin zu gewinnende Oxyd mit dem direkt aus dem Glykol durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure erhaltenen identisch sei. Bevor ich auf diese Aufgaben genauer eingehe, sei es mir gestattet, einige Worte über den Acetopropylalkohol und das Pentan-1, 4-diol zu sagen, deren Darstellung mir nach den vorliegenden Literaturangaben¹ einige Schwierigkeiten machte.

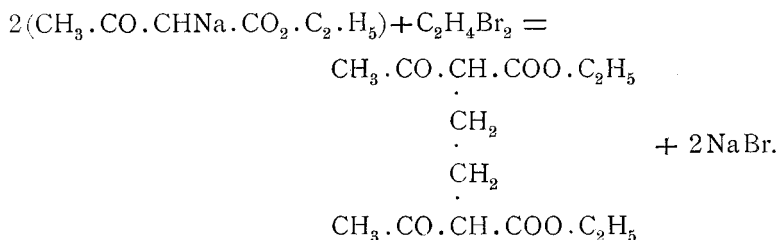
Darstellung des Acetopropylalkohols und des Pentan-1, 4-diols.

Bei der Darstellung des Acetopropylalkohols aus Natriumäthylat, Acetessigester und Äthylenbromid hat schon Lipp festgestellt, daß zwei Reaktionen stattfinden. Einerseits entsteht bei der Einwirkung von Natriumacetessigester auf ein Molekül Äthylenbromid Brompropylacetessigester, der durch Behandeln mit Salzsäure unter Abspaltung von Kohlensäure, Äthylalkohol und Bromwasserstoff Acetopropylalkohol gibt:

¹ Lipp, Über Normalacetopropylalkohol. Berl. Ber., 22, 1192.



Anderseits wirken gleichzeitig zwei Moleküle Natriumacetessigester auf ein Molekül Äthylenbromid so ein, daß Diacetadipinsäureester entsteht:



Nach den von mir gemachten Erfahrungen läßt sich diese Nebenreaktion teilweise unterdrücken. Ich ließ nämlich Natriumacetessigester in kochendes Äthylenbromid in geringem Überschuß zutropfen, so daß die Bedingungen für die Bildung von Diacetadipinsäureester ungünstig waren, da während des ganzen Vorganges das Äthylenbromid im Überschuß war. Das auf diesem Wege erhaltene rohe Bromid wurde durch Kochen mit Salzsäure zum größten Teile zersetzt und enthielt nur eine geringe Menge Diacetadipinsäureester, ein schweres Öl, das durch die Salzsäure nicht angegriffen wird. Auf diese Weise erhielt ich aus 650 g Acetessigester 150 g destillierten reinen Acetopropylalkohol, d. i. 29·4% der theoretischen Ausbeute, gegen 20%, die Lipp erzielte.

Die Reduktion des Acetopropylalkohols versuchte ich zuerst mit Natriumamalgam in wässriger Lösung;¹ dabei machte sich jedoch der Übelstand bemerkbar, daß wegen der großen Menge entstandenen freien Ätznatrons leicht Verharzung eintritt. Auch durch Zusatz von Salzsäure bis zur neutralen Reaktion erzielte ich keine zufriedenstellende Ausbeute. Bei dem Versuch, mit Aluminiumamalgam in alkoholischer Lösung zu reduzieren, ließ sich das Glykol nur schwer rein gewinnen. Ich griff also auf die Reduktion mit Natriumamalgam zurück und zwar wurde pulverisiertes vierprozentiges Amalgam (das Fünffache der berechneten Menge) in die Lösung des Alkohols in der zwanzigfachen Menge Wasser in kleinen Portionen unter Durchleiten eines raschen Kohlensäurestromes eingetragen; die Lösung wurde dann mit viel Alkohol geschüttelt, mit Pottasche übersättigt und die beiden Schichten im Scheidetrichter getrennt. Nach zweimaliger Destillation erhielt ich aus 40 g Acetopropylalkohol 32 g des Glykols (Siedepunkt 123 bis 126° bei 16 mm Druck), d. i. 78·6% der theoretischen Ausbeute.

Darstellung des Chlorhydrins.

Um das bisher unbekannte Chlorhydrin $\text{—C}_5\text{H}_{11}\text{OCl—}$ darzustellen, wurden 25 g reines Glykol mit 50 g Salzsäure (1·19), d. i. das Doppelte der berechneten Menge, im kochenden Wasserbade 2 bis 3 Stunden erhitzt. Sofort nach Zusatz der Salzsäure färbte sich das Reaktionsgemisch dunkelbraun. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit, in der sich das Chlorhydrin schon zum Teile abgeschieden hatte, wurde mit K_2CO_3 übersättigt, dann mit Äther extrahiert, über geglühtem K_2CO_3 getrocknet und destilliert. Das Chlorhydrin siedete bei 12 mm Druck bei 70 bis 80° und wurde durch wiederholte fraktionierte Destillation gereinigt. Dichlorid konnte bei der Destillation keines wahrgenommen werden, dagegen erhielt ich etwas unverändertes Glykol zurück, sowie harzige Rückstände. Die Ausbeute betrug aus 25 g Glykol 10 g reines Chlorhydrin, d. i. 34% der theoretischen Ausbeute.

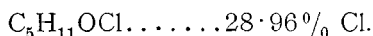
¹ Perkin und Freer, Berl. Ber., 19, 2561.

Das Chlorhydrin lieferte bei der Halogenbestimmung nach Carius folgende Resultate:

0·2692 g Substanz gaben 0·3202 g AgCl, d. i. 29·4% Cl.

0·2060 g Substanz gaben 0·2517 g AgCl, d. i. 30·0% Cl.

Die Theorie fordert für:



Das Chlorhydrin ist eine wasserhelle, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, die sich unzersetzt aufbewahren läßt. Nur muß das zur Darstellung verwendete Glykol zuverlässig rein sein und darf insbesondere keinen Acetopropylalkohol enthalten. Ein aus nicht ganz reinem Glykol hergestelltes Chlorhydrin gab zwar denselben Siedepunkt und destillierte auch als wasserhelle Flüssigkeit, verfärbte sich jedoch schon nach 2 bis 3 Stunden und wurde bei längerem Stehen tiefbraun; weder die mit dieser Substanz vorgenommenen Cariusbestimmungen noch die Verbrennungsanalyse lieferten Zahlen, aus denen man auf einen einheitlichen Körper hätte schließen können.

Darstellung des γ -Pentylenoxydes aus dem Chlorhydrin.

10 g reines Chlorhydrin wurden über pulverisiertes Ätzkali, das zur Verdünnung mit geglühtem Sand gemischt wurde, aus dem Silberkolben destilliert und gingen bei 80 bis 100° über. Das Destillat wurde in einer sehr gut gekühlten Vorlage aufgefangen und über Chlorcalcium scharf getrocknet; dann wurde es bei gewöhnlichem Drucke wiederholter fraktionierter Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit siedete bei 77 bis 79° ohne nennenswerten Rückstand und ergaben 10 g Chlorhydrin 4·5 g Oxyd, d. i. 64·3% der theoretischen Ausbeute. Die höher siedenden Fraktionen enthielten noch etwas unverändertes Chlorhydrin.

Bei der Verbrennung lieferten 0·2261 g Oxyd 0·5759 g Kohlensäure und 0·2305 g Wasser, d. i. auf 100 Teile gerechnet:

| | Gefunden | Berechnet auf $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ |
|---------|----------|--|
| C..... | 69·47 | 69·8 |
| H | 11·55 | 11·6 |

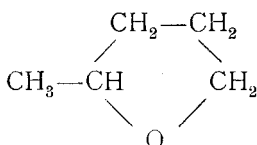
Zwei Molekulargewichtsbestimmungen nach V. Meyer gaben folgende Resultate:

0·0980 g Oxyd gaben ein Gasvolumen von $28\cdot5\text{ cm}^3$ bei einer Temperatur von $18\cdot3^\circ$, Barometerstand $749\cdot3\text{ mm}$; das gibt ein Molekulargewicht $83\cdot57$.

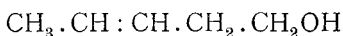
0·1220 g Oxyd gaben bei 15° und 745 mm ein Gasvolumen von $36\cdot6\text{ cm}^3$; das entspricht einem Molekulargewichte von $80\cdot4$. Das theoretische Molekulargewicht für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ ist 86.

Dieses Oxyd ist eine leicht bewegliche und sehr leicht flüchtige, wasserhelle Flüssigkeit, spezifisch leichter als Wasser, und hat einen angenehmen ätherischen Geruch.

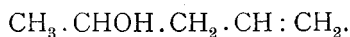
Aus dem Chlorhydrin könnten durch Ätzkali drei isomere Körper entstehen, und zwar das Oxyd:



und je nach der Stellung des Chlors im Chlorhydrin zwei einwertige ungesättigte Alkohole:



und



Im vorliegenden Falle entstand das Oxyd, da der Körper kein Brom addiert.

Das Oxyd wurde mit der zehnfachen Menge Wasser durch 6 Stunden im geschlossenen Rohre auf 120 bis 130° erhitzt, doch ergab sich keine Rückbildung von Glykol; das Oxyd konnte unverändert zurückgewonnen werden. Dieses Verhalten des Oxydes kann als charakteristisch angenommen werden, da die 1,2-Oxyde einerseits, die 1,4- und 1,5-Oxyde andererseits in ihrem Verhalten gegen Wasser einen durchgreifenden Unterschied aufweisen. Propylenoxyd gibt, mit Wasser im Rohre erhitzt, Glykol, Isobutylenoxyd schon bei gewöhnlicher

Temperatur unter Erwärmen, Dimethyläthylenoxyd bei 100°, Isopropyläthylenoxyd bei 100°, Trimethyläthylenoxyd beim Schütteln mit Wasser, Methylpropyläthylenoxyd bei 100°.¹ Dagegen wird γ -Pentilenoxyd, das aus Glykol durch Erhitzen mit 60prozentiger Schwefelsäure dargestellt wurde, durch Erhitzen mit Wasser bis 200° im Rohre nicht geändert;² ganz analog verhalten sich Pentamethylenoxyd,³ δ -Hexylenoxyd⁴ und Hexylenpseudoxyd.⁵ In den angeführten Beispielen sind es durchaus α -Oxyde, die mit Wasser zum Teil bei gewöhnlicher, zum Teil bei höherer Temperatur Glykol zurückbilden. Die γ - und δ -Glykole etc. entstehen dagegen aus den entsprechenden Oxyden und Wasser bis 200° nicht, sondern die Oxyde bleiben unverändert.

Somit dürfte die Identität dieses aus dem Chlorhydrin dargestellten Oxydes mit demjenigen, welches man aus dem Glykol durch Erhitzen mit Wasser oder besser mit 60prozentiger Schwefelsäure⁶ erhält, als erwiesen erscheinen und der Ring der Beziehungen zwischen Glykol, Chlorhydrin Dichlorid und Oxyd als geschlossen betrachtet werden.

Bevor ich meine Ausführungen schließe, drängt es mich, meinem verehrten Lehrer, Herrn Hofrat Prof. Dr. Adolf Lieben, für seine Anregung zu dieser Arbeit sowie für seinen Rat bei der Durchführung und das Interesse, das er mir entgegenbrachte, meinen ergebensten Dank auszusprechen. Auch sei es mir gestattet, dem Herrn Privatdozenten Dr. A. Franke und dem Herrn Assistenten Dr. A. Hochstetter für ihre wertvollen Ratschläge und ihre werktätige Unterstützung an dieser Stelle herzlichst zu danken.

¹ Eltekow, Beilstein, 3. Aufl., I, 306.

² Hochstetter und Froebe, Monatshefte für Chemie, 1902, S. 1096.

³ Demjanow, Beilstein, 3. Aufl., I, 309.

⁴ Lipp, Berl. Ber., 18, 3283.

⁵ Würtz, Beilstein, 3. Aufl., I, 310.

⁶ Hochstetter und Froebe, Monatshefte für Chemie, 1902, S. 1096.