

515. A. I. Wolkoff und B. N. Menschutkin: Zur Umwandlung des Trimethylen in Propylen¹⁾.

(Eingegangen am 2. December.)

I.

Im Jahre 1896 ist eine Abhandlung des Hrn. S. Tanatar erschienen »Die Umwandlung des Trimethylen in Propylen²⁾«, in welcher er aus seinen Versuchen schliesst, dass Trimethylen beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in Propylen übergeht. Da uns solch eine leichte Sprengung des Trimethylen unter alleiniger Wirkung der Hitze zweifelhaft erschien, so wiederholten wir, durch Hrn. Prof. N. Menschutkin veranlassst, diese Arbeit.

Trimethylen wurde nach dem Verfahren von G. G. Gustavson, durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine alkoholische Lösung von Trimethylenbromid, bereitet. Da aber G. Wagner³⁾ zeigte, dass derart dargestelltes Trimethylen etwas Propylen enthält und reines Trimethylen von Permanganat nicht angegriffen wird, so leiteten wir das aus fractionirtem und bei 164—166° siedendem Trimethylenbromid bereitete Gas wiederholt durch 500 ccm 4-proc. Permanganatlösung. Dabei erwies es sich, dass selbst ein 10-maliges Durchleiten nicht alles Propylen entfernen konnte; Trimethylen kann man ganz frei von Propylen nur nach dem Durchleiten des Gases durch Brom erhalten.

Bei dem Ausführen obiger Versuche bemerkten wir, dass im Trimethylen, nach dem Verfahren von G. G. Gustavson bereitet, immer Propylen vorhanden ist. Der Prozentgehalt des Letzteren schwankte zwischen 39.5 pCt. und 13 pCt. des erhaltenen Gases; gewöhnlich sind 20—25 pCt. vorhanden; am wenigsten Propylen bildet sich bei Anwendung von 96 pCt. Alkohol für die Reaction des Zinkstaubs auf Trimethylenbromid. Freilich verbindet sich bei dem Durchleiten des Gases durch Brom mit diesem auch ein Theil des Trimethylen: Das Bromid enthält nebst Propylenbromid eine beträchtliche Menge von Trimethylenbromid. Die Quantität des Letzteren beträgt ungefähr 1 g pro L durchgeleiteten Trimethylen; damit sind die früheren Angaben von A. Freund⁴⁾ und G. G. Gustavson⁵⁾,

¹⁾ Mitgetheilt von den Verfassern in den Sitzungen der chemischen Abtheilung der Russischen phys.-chem. Gesellschaft am 4. December 1897 und 8. October 1898 und am 24. August 1898 auf dem X. Congress der Russischen Naturforscher und Aerzte in Kieff. Die ausführliche Arbeit ist in No. 6 d. s. Journals der Russischen phys.-chem. Gesellschaft, Jahrgang 1898, S. 559, veröffentlicht.

²⁾ Diese Berichte 29, 1297.

³⁾ Diese Berichte 21, 1236.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 26, 370.

⁵⁾ Journ. der Russischen chemischen Gesellschaft 19, 495.

die ein langsames Einwirken von Trimethylen und Brom im Dunkeln beobachteten, vollkommen bestätigt.

Demnach verfährt man folgendermaassen, um reines Trimethylen darzustellen: 10 g Trimethylenbromid, 12.5 g Zinkstaub und 20 ccm 96-procentiger Alkohol werden auf dem Wasserbade mit einem Rückflusskühler auf 70—80° erwärmt. Das ausströmende Gas wird durch zwei Waschflaschen mit Brom, dann durch eine Lösung von Aetznatron und endlich durch eine Waschflasche mit einer schwachen Lösung von Permanganat ($\frac{1}{2}$ proc.) geleitet; letztere soll sich nicht entfärben. — Mit auf diese Weise präparirtem und mit Permanganatlösung nicht reagirendem Trimethylen haben wir dann folgende Versuche ausgeführt.

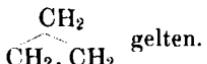
Zunächst untersuchten wir noch die Einwirkung von starker Schwefelsäure auf Trimethylen. Es erwies sich, dass bei dem Zersetzen der Propylschwefelsäure durch Schnee nur Propylalkohol entsteht; so war der Zweifel, den S. Tanatar bezüglich dieser Reaction ausgesprochen hat, gehoben, und die früheren Angaben von G. G. Gustavson¹⁾ völlig bestätigt.

Nach diesen vorbereitenden Versuchen gingen wir zum Durchleiten des Trimethylens durch ein glühendes Rohr über. Dabei hielten wir uns möglichst genau an die von S. M. Tanatar beschriebenen Vorschriften. Reines Trimethylen wurde durch ein großes Chlorcalciumrohr und ein U-Rohr mit Aetzkali (um etwaige Spuren von Salzsäure, die immer im Chlorcalcium vorhanden sind, zu entfernen) getrocknet und durch ein glühendes Rohr aus Jenaer Glas, auf einem Verbrennungsofen von Dr. Fuchs erhitzt, durchgeleitet. Die Geschwindigkeit des Durchleitens betrug $1\frac{1}{2}$ L Trimethylen in 1 Stunde (bei S. Tanatar 4 L in $1\frac{3}{4}$ Stunden). Das ausströmende Gas wurde in einem Gasometer gesammelt und dann untersucht. Dazu wurde es entweder in abgekühltes Brom oder in kalte Schwefelsäure geleitet. Die Ergebnisse mehrerer Versuche, in beiden Richtungen hin ausgeführt, waren absolut identisch: in dem einen Falle war nichts außer einigen Tropfen des bei 164°—166° siedenden Trimethylenbromids, im zweiten nur Propylschwefelsäure entstanden. Dadurch war bewiesen, dass reines Trimethylen beim Durchleiten durch ein bis zur dunklen Rothgluth erhitztes Rohr nicht in Propylen übergeführt werden kann.

Bei allen diesen Versuchen bemerkten wir, dass das aus dem glühenden Rohre entweichende Gas stets einen eigenthümlichen, dem Oxymethylen täuschend ähnlichen Geruch hatte; auch war die innere Oberfläche des Rohres mit einer braunen, theilweise auch weisslichen Substanz bedeckt. Diese Letztere zeigte alle Eigenschaften von Oxy-

¹⁾ Journ. der Russischen chemischen Gesellschaft 19, 495.

methylén. Da letzteres nur durch Luft, welche in den Trockenapparaten, dem Rohre u. s. w. vorhanden war, erzeugt sein konnte, so liessen wir durch ein glühendes Rohr ein Gemisch von Trimethylen und Luft streichen. Das entweichende Gas wurde dann durch eine Drechsel'sche Waschflasche mit Ammoniak geleitet; letzteres besitzt bekanntlich die Eigenschaft, Formaldehyd vollständig zu absorbiren; aus dieser Lösung wurde Hexamethylentetramin und später sein für Oxymethylen charakteristisches Tetrabromid gewonnen. Solch' ein Uebergang eines Kohlenwasserstoffes in Oxymethylen steht nicht vereinzelt da; Schützenberger¹⁾ bemerkte dessen Entstehen beim Durchleiten einer Mischung von Aethylen und Sauerstoff durch ein glühendes Rohr. In beiden Fällen kann man den Uebergang erklären, wenn man annimmt, dass ein Molekül Aethylen oder Trimethylen unter Wirkung der Hitze in CH₂-Gruppen zerfällt, die Oxymethylen liefern; dies kann als ein weiterer Beweis für die Constitution des Trimethylen:



Da S. M. Tanatar sein Trimethylen nur einmal durch eine Permanganatlösung streichen liess, und da oben gezeigt ist, dass sogar ein 10-maliges Durchleiten durch 4-procentige Permanganatlösung nicht genügend ist, um alles Propylen zu entfernen, so ist anzunehmen, dass das von ihm nachgewiesene Propylen im Trimethylen von vornherein enthalten war; nimmt man an, dass die ganze Quantität der bei 82°—96° siedenden von ihm erhaltenen Flüssigkeit Isopropylalkohol war, was wohl der Wirklichkeit nicht entspricht, da Isopropylalkohol bei 82.5° siedet, so kann man leicht ausrechnen, dass das Trimethylen Tanatar's im Maximum 21.4 pCt. Propylen enthielt, was unseren Zahlen entspricht.

In der Sitzung der Russischen chemischen Gesellschaft, wo wir über diese Arbeit berichteten, wurde hervorgehoben, dass vielleicht das Erhitzen nicht genügend war, um die Isomerisation zu bewirken. Darum machten wir noch Versuche, indem wir reines Trimethylen durch ein möglichst stark erhitztes Rohr durchleiteten. Die Hitze, in einem grossen Erlenmeyer'schen Ofen erzeugt, war so gross, dass nicht nur das Rohr, sondern auch die Kacheln bis auf Orangeglut erhitzt waren. Das ausströmende Gas wurde in einem Gasometer gesammelt und später durch Brom geleitet; das so erhaltene Bromid, von welchem eine beträchtliche Menge gebildet war, erwies sich nach dem Schmelzpunkt (+ 9°), Siedepunkt (131°) und Analyse (Br gefunden 85.04 pCt., für C₂H₄Br₂ berechnet 85.10 pCt.) als Aethylenbromid. Das noch zurückbleibende Gas leiteten wir dann durch Schwefelsäure, die nichts aufnahm; somit konnte es nur Kohlen-

¹⁾ Bull. de la Société chim. de Paris 31, 482.

wasserstoffe der Grenzreihe und Wasserstoff enthalten. Durch ein Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd durchgelassen, zeigte es ein Verhältniss zwischen Kohlenstoff zu Wasserstoff wie $C_1 : H_5$; also kann man schliessen, dass ein Gemisch von Wasserstoff und wahrscheinlich Methan, den Zersetzungspredicte des Aethylen, vorhanden war. Ausserdem muss hinzugefügt werden, dass die ganze innere Oberfläche des Rohres, durch welches Trimethylen durchgeleitet war, mit einer glänzenden Schicht graphitartiger Kohle bedeckt, und das Glas des Rohres undurchsichtig und porzellanartig geworden war. Selbst bei dieser Hitze wurden also keine Spuren von Propylen gebildet.

II.

Die Ergebnisse all' dieser Versuche kann man somit in folgender Weise zusammenfassen:

1. Beim Erhitzen zur dunklen Rothgluth bleibt reines Trimethylen unverändert und giebt nur ein wenig Oxymethylen.
2. Beim Erhitzen zur Orangegelbgluth zerfällt das Trimethylen vollständig in Aethylen und in die Zersetzungspredicte desselben.

II. Da, wie wir gesehen haben, im Trimethylen, welches nach dem Verfahren von G. G. Gustavson bereitet ist, immer beträchtliche Mengen von Propylen vorhanden sind, so richteten wir zunächst unsere Aufmerksamkeit auf die Ursache der Entstehung des Propylen.

Erst dachten wir, dass hier eine Isomerisation von Trimethylenbromid in Propylenbromid unter Einwirkung von Zinkbromid eintritt, wie die von G. G. Gustavson beobachtete Isomerisation bei der Einwirkung von Aluminiumbromid auf Trimethylenbromid. Bekanntlich¹⁾ geht hierbei Trimethylenbromid in der Kälte während des Verlaufes von 24 Stunden vollständig in Propylenbromid über. Allein alle Versuche in dieser Richtung blieben erfolglos: Trimethylenbromid ging nicht in Propylenbromid über.

Da wir aber auch bei der Destillation der Rückstände nach der Bereitung des Trimethylen aus Trimethylenbromid in alkoholischer Lösung und Zinkstaub kein Propylenbromid finden konnten, sondern nur einige Tropfen einer eigenthümlich riechenden, bei 146—152° siedenden Flüssigkeit erhielten, so untersuchten wir die Einwirkung von Zinkbromid auf Trimethylenbromid in alkoholischer Lösung. Bei diesen Versuchen glückte es uns, dieselbe Substanz in fast theoretischer Ausbeute zu bereiten, von welcher wir vorher nur wenige Tropfen erhalten hatten.

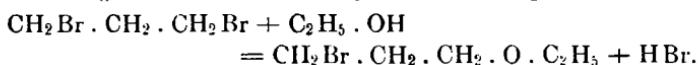
Dazu wird folgendermaassen verfahren: 1 Gewichtstheil Zinkbromid, 10 Theile Trimethylenbromid und 10 Theile Aethylalkohol (96-proc.) werden in Röhren eingeschmolzen und 7 Tage lang in einem Wasserbade bis 100° erhitzt; nach beendigter Erhitzung waren in den

¹⁾ Journ. der Russischen chem. Gesellschaft 19, 497.

Röhren 2 Schichten bemerkbar. Der Inhalt derselben wird in Wasser gegossen und die untersinkende schwere Flüssigkeit von letzterem getrennt, mit Calciumchlorid getrocknet und destillirt. Zuerst geht Aethyläther über und dann die neue Substanz, die anfangs bei 146—150° und bei wiederholter Destillation bei 147—148° siedet und das spec. Gewicht 1.2597 bei 0° besitzt.

$C_5H_{11}OBr$. Ber. C 35.9, H 6.58, Br 47.9.
Gef. » 35.8, » 6.59, » 47.8, 47.75.

Die Dampfdichtebestimmung (gef. Mol.-Gew. 169 und 178.8, berechnetes 167) und die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure (wobei Trimethylenbromid und Aetylbenzylbromid entstanden) haben gezeigt, dass es 1-Brompropyläethyläther, $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, ist. Seine Bildung kann man durch folgende Gleichung ausdrücken:



Da es sich um eine Abspaltung von Bromwasserstoff handelt, so war es klar, dass diese Reaction auch durch Zinkoxyd hervorgerufen werden kann. Der Versuch bestätigte diese Annahme: Der Bromäther bildet sich auch unter denselben Umständen wie früher, wenn man statt Zinkbromid Zinkoxyd nimmt. Demnach ist es nicht zweifelhaft, dass dieselbe Reaction auch bei der Darstellung von Trimethylen aus Trimethylenbromid sich abspielt, denn bekanntlich enthält Zinkstaub bis 8 pCt. Zinkoxyd¹⁾.

Es lag jetzt nahe, zu ermitteln, ob der 1-Brompropyläethyläther Propylen liefern kann. Bei der Dampfdichtebestimmung des Bromäthers nach dem Verfahren von Victor Meyer in Dämpfen von Nitrobenzol hatten wir schon bemerkt, dass bei dieser Temperatur der Bromäther schon ganz zersetzt ist, da der gefundene Wert für die Dichte nur die Hälfte des berechneten betrug (2.83 statt 5.79). Aber das Erhitzen in eingeschmolzenen Röhren bis 200° blieb ohne Erfolg; der Bromäther verwandelte sich in eine schwarze Masse, ohne dass Propylen entstand; letzteres wurde nur gebildet, wenn wir Dämpfe des Bromäthers durch ein bis 250—300° erhitzen Rohr streichen liessen; dabei entstand eine kleine Menge von Propylen, das durch sein Bromid identifiziert wurde. Offenbar konnte aber diese Reaction nicht bei der Gewinnung von Trimethylen stattfinden; darum gingen wir zur Wirkung von Zinkstaub auf eine alkoholische Lösung des Bromäthers über.

Der Versuch zeigte, dass diese Reaction vorzüglich verläuft. Der Bromäther liefert fast die theoretische Menge Propylen beim Erhitzen bis auf 60—70°. Die Rückstände dieser Reaction wurden sorgfältig destilliert. Dabei erhielten wir eine kleine Fraction 64—76°; dann

¹⁾ Vergl. Steger, Sammlung chem. und chem.-technischer Vorträge 1, 80.

ging Alkohol und zuletzt einige Tropfen des noch vorhandenen Bromäthers über. Die erste Fraction siedete bei wiederholter Destillation bei 67—72°; aber ihre Menge war so gering, dass wir mit dieser Substanz nur einige qualitative Versuche machen konnten. Namentlich entfärbt diese Substanz Brom, reagirt mit Permanganatlösung und zeigt prachtvoll die Reaction von W. Solonina¹⁾. Bekanntlich zeigt diese die Anwesenheit von Aethern des Allylalkohols an, indem sich mit einer wässrigen Lösung von Schwefigsäure ein weisser Niederschlag bildet. Die bei 69—70° siedende Flüssigkeit konnte dem zu Folge nur Allyläthyläther sein.

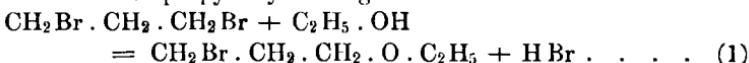
Demnach kann man sich die Bildung des Propylens aus 1-Brompropyläthyläther erklären, wenn wir annehmen, dass zuerst Allyläthyläther gebildet wird,



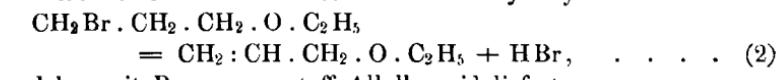
Denn N. Kijner²⁾ hat gezeigt, dass Allyläthyläther unter Einwirkung von Bromwasserstoff Allylbromid liefert; letzteres musste bei unseren Versuchen bei der Einwirkung von Zinkstaub Propylen geben.

In der Literatur konnten wir keine Angaben über die Einwirkung von Zink auf Allylbromid finden; man konnte nur denken, dass sie ähnlich der Wirkung von Zinkstaub auf Allyljodid sein muss. Der Versuch zeigte uns, dass dies der Fall ist. Allylbromid giebt in alkoholischer Lösung theoretische Quantitäten von Propylen bei Einwirkung von Zinkstaub. Man verfährt folgendermaßen: eine Mischung von 16 g Allylbromid, 30 g 95-prozentigem Alkohol und 40 g Zinkstaub wird auf einem Wasserbade mit Rückflusskühler auf 60—70° erhitzt. Die Entwicklung von Propylen geht so regelmässig, dass man dieses Verfahren zur Darstellung desselben für Vorlesungszwecke empfehlen kann.

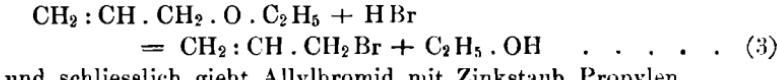
Die Zusammenfassung aller dieser Reactionen giebt uns einen Einblick in die »Isomerisation« von Trimethylen in Propylen. Diese Umwandlung vollzieht sich so, dass zuerst Trimethylenbromid mit Alkohol 1-Brompropyläthyläther giebt:



Letzterer zerfällt wahrscheinlich in Allyläthyläther:



welcher mit Bromwasserstoff Allylbromid liefert:



und schliesslich giebt Allylbromid mit Zinkstaub Propylen.

¹⁾ Journ. d. Russ. chem. Gesellsch. **19**, 306.

²⁾ Journ. d. Russ. chem. Gesellsch. **22**, 29.

Wir beabsichtigen jetzt 1. einige physikalische Eigenschaften des reinen Trimethylens von Neuem zu ermitteln, da alle Forscher bis jetzt Trimethylen, aus Trimethylenbromid und Zinkstaub dargestellt, für rein hielten; 2. die angegebene Darstellungsmethode auch zur Darstellung anderer gebromter Aether zu erweitern; 3. die gebromten Aether zu verschiedenen Synthesen zu verwenden, womit wir gegenwärtig beschäftigt sind.

St. Petersburg, Chemisches Universitätslaboratorium.

516. Franz Sachs: Ueber das Condensationsproduct aus Flavindulin und Desoxybenzoin als Vertreter einer neuen Farbstoffklasse.

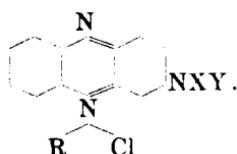
(Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. December.)

In einer Reihe von Patentschriften der Actiengesellschaft für Anilinfabrication¹⁾ und von Kehrmann²⁾ und in Arbeiten des letzteren Forschers und Witt's³⁾ sind Reactionen beschrieben worden, nach denen sich Azoniumbasen mit Ammoniak, primären und secundären Aminen der aliphatischen wie aromatischen Reihe, sowie deren Substitutionsproducten condensiren lassen, indem bei gleichzeitiger Oxydation, z. B. durch den Luftsauerstoff, das Amin in *p*-Stellung zum Azinstickstoff in einem Benzolkern eingreift, wie Kehrmann bewiesen hat.

Es entstehen dabei also Verbindungen vom Typus



Herr Geh.-Rath Ehrlich hat nun bei seinen Untersuchungen, die die histologische und mikrochemische Verwerthung der Kehrmann'schen Reaction bezweckten, eine Färbung erhalten, die sich nicht auf einen Amidorest zurückführen liess, sondern auf eine Reaction der Methylengruppe hinwies. Auf seine Anregung bin ich seit Anfang dieses Semesters mit dem Studium dieser Reaction be-

¹⁾ D. R.-P. 97118, 97365, 97395, 97396.

²⁾ D. R.-P. 97639. Diese Berichte 29, 2317.

³⁾ Diese Berichte 25, 2003.