

351. C. A. Rojahn: Über die Darstellung von β -Chlor- und β -Brom-propionsäure aus Trimethylenglykol.

[Aus dem Pharmazeut. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1921.)

Während des Krieges wurden bei der Destillation von Dynamit-Glycerin, das durch Vergärung von Zucker nach dem Verfahren von Connstein und Lüdecke erzeugt wurde, vor allem in mangelhaft oder unsauber arbeitenden Betrieben größere Mengen Trimethylenglykol als Abfallprodukt erhalten. Infolgedessen war dieses Glykol hauptsächlich in Form des sogenannten »Süßwasser-Konzentrats« leicht zugängig, und auch jetzt dürften noch größere Bestände in Deutschland vorhanden sein. Da mir letztthin wieder genügende Mengen »Süßwasser-Konzentrat« zugängig waren¹⁾), konnten die bereits während des Krieges angestellten Versuche, durch Oxydation des Trimethylenglykol-chlorhydrins die β -Chlor-propionsäure herzustellen, wieder aufgenommen und auf β -Brom-propionsäure ausgedehnt werden. Es dürfte hier ein Weg vorliegen, der einfacher und billiger als nach den bisher bekannten Methoden zu diesen beiden Körpern führt.

Reinigung des Ausgangsmaterials.

Das als Ausgangsmaterial dienende »Süßwasser-Konzentrat« wird in den Destillationsbetrieben durch Eindampfen des »Süßwassers« im Vakuum erhalten. Das »Süßwasser« enthält die bei der Destillation leichter flüchtigen Anteile des Roh-glycerins, vor allem Wasser, Trimethylenglykol, verschiedene Ester, Amine, Schwefelverbindungen und etwas übergerissenes Glycerin. Zur Reinigung des stark und unangenehm riechenden, braunen, viskosen »Konzentrats« wird es zunächst destilliert und der zwischen 170° und 230° übergehende Teil zur weiteren Verarbeitung mit 25—30% Wasser verdünnt. Zur Entfernung des Glycerins und eines großen Teils der Schwefelverbindungen erhitzt man mit 10% gelbem Bleioxyd und zur Verseifung der Ester mit 3—5% gepulvertem Barythydrat 6—8 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rühren und Einblasen von Luft. Hierdurch wird der größte Teil der flüchtigen Amine abgeblasen. Zur leichteren Filtration bringt man den Wassergehalt wieder auf 30% und ver-

¹⁾ Der Fa. Hugo Fürst & Co. Berlin, die mir größere Mengen »Konzentrat« zur Verfügung stellte, sei für ihr freundliches Entgegenkommen auch an dieser Stelle bestens gedankt. Das Material hatte das spez. Gew. 1.095 mit einem Gehalt von 70—80% Trimethylenglykol (vgl. Rojahn, Fr. 58, 440 [1919]).

setzt das Filtrat zur Ausfällung des gelösten Bleis und des überschüssigen Bariums mit Schwefelsäure bis zur schwachen Kongo-Bläbung. Nach dem Absetzen wird wiederum abgesaugt, aus dem erwärmt Filtrat durch Einpressen von Luft ein großer Teil der flüchtigen organischen Säuren entfernt und dann neutralisiert. Nach mehrmaliger Destillation, zuletzt im Vakuum, war das Trimethylen-glykol fast farb- und geruchlos, hatte den richtigen Sdp. 210° und das spez. Gew. (15/15°) 1.0573.

0.1767 g Sbst.: 0.3090 g CO₂, 0.1684 g H₂O.

C₃H₆O₂. Ber. C 47.34, H 10.60.

Gef. » 47.71, » 10.66.

3-Chlor-propanol.(1)

wurde unter Modifikation der Angaben von Reboul¹⁾ bzw. James F. Norris und Rob. S. Mulliken²⁾ in der Weise dargestellt, daß in das auf dem Wasserbade erhitzte Trimethylen-glykol Salzsäuregas eingeleitet wurde, bis etwa 2/3 der berechneten Gewichtszunahme erreicht war. Leitet man bis zur Erreichung der theoretischen Zunahme ein, dann entsteht bedeutend mehr Dichlor-propan.

Bei der nun folgenden Destillation fängt man folgende Fraktionen auf:

- I. bis 150° (Wasser und Dichlor-propan),
- II. 150—175° (Chlor-propanol),
- III. 175—220° (unverändertes Trimethylen-glykol),
- IV. Rückstand.

Aus Fraktion I kann man nach dem Sättigen mit Kochsalz durch Aussäubern ω, ω' -Dichlor-propan vom Sdp. 119° erhalten (20—25% vom angewandten Trimethylen-glykol). Fraktion II ergibt nach nochmaligem Destillieren das Chlor-propanol vom Sdp. 160—162° in einer Ausbeute von etwa 60—65% der Theorie. (Aus 100 g Trimethylen-glykol etwa 75—80 g.)

Der Rückstand IV betrug bei der Verarbeitung von 5 kg Trimethylen-glykol etwa 250 g. Über die Untersuchung dieses Anteils wird in der folgenden Abhandlung berichtet.

β -Chlor-propionsäure.

Zu 500 g eisgekühlter 30-proz. Salpetersäure läßt man im Verlaufe von 5 Stdn. unter heftigem Turbinieren 100 g Chlor-propanol zutropfen. Um eine zu stürmische Oxydation und ein Herausschleudern des Gemisches zu vermeiden, wird die Temperatur 24 Stdn. unter 5° gehalten. Nach Ablauf dieser Zeit steigert man unter dauerndem Rühren die Temperatur langsam bis auf 30—35° und überläßt das Gemisch 8 Stdn. sich selbst. Kurzes Erhitzen auf

¹⁾ A. ch. [5] 14, 491 [1878]. ²⁾ C. 1921, I 144.

70—75° vollendet hernach die Oxydation. Alsdann wird das Reaktionsgemisch ausgeäthert; der ätherischen Lösung, die noch etwas unverändertes Chlor-propanol enthält, entzieht man mit kalter Natronlauge die Säuren, versetzt die wäßrige Lösung bis zur Kongo-Bläuing mit Phosphor- oder Schwefelsäure und entzieht ihr die leicht in Wasser lösliche Chlor-propionsäure durch 6-maliges Ausschütteln mit je 100 ccm Äther. Der größte Teil des Äthers wird abdestilliert, der Rest mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Die β -Chlor-propionsäure destilliert im Vakuum unzersetzt und bildet weiße verfilzte Nadeln vom Schmp. 37—38°.

Die Ausbeute wechselt und beträgt im Durchschnitt 30—40% vom Gewicht des angewandten Chlor-propanols.

0.1528 g Sbst.: 0.2015 g AgCl.

$C_2H_5O_2Cl$. Ber. Cl 32.68. Gef. Cl 32.62.

3-Brom-propanol-(1)

wurde nach der Vorschrift von Fröhling¹⁾ durch Erhitzen von Trimethylenglykol mit Bromwasserstoffsäure am Rückflußkühler dargestellt (Erhitzen im Rohr steigert die Ausbeute). Das Reaktionsgemisch wird neutralisiert und ausgeäthert. Dem Rückstand entzieht man durch Schütteln mit der 5-fachen Menge Wasser das Brom-propanol (Löslichkeit 1:6) und dieses wieder mit Äther dem Wasser. Ausbeute 50—60% der Theorie oder 90—100% vom Gewicht des angewandten Glykols. Der wasser-unlösliche Teil stellt das ω, ω' -Dibrom-propan dar (30—40% vom angewandten Glykol).

Sowohl dieses, als auch das Brom propanol rektifiziert man im Vakuum.

β -Brom-propionsäure.

Bei der Oxydation des Brom-propanols brauchten nicht dieselben Vorsichtsmaßregeln wie beim Chlor-propanol beachtet zu werden, da sie bedeutend gelinder verlief.

Zu 300 g 45-proz. Salpetersäure werden unter Kühlung mit Leitungswasser und Umschwenken oder Turbinieren im Verlaufe von etwa 1 Stde. 100 g Brom-propanol gebracht. Es entsteht eine klare Lösung, die nach etwa 1 Stde. einen Teil der Brom-propionsäure als hellgelbes Öl ausscheidet. Nach dem Trennen im Scheidetrichter, Trocknen mit Natriumsulfat und Impfen erstarrt dieser Teil zu einer farblosen Krystallmasse. Die vom ausgeschiedenen Teil abgetrennte wäßrige Flüssigkeit bleibt zur Beendigung der Oxydation bis zum nächsten Tage stehen und wird dann wie bei der Chlor-propionsäure

¹⁾ M. 3, 697 [1882].

angegeben, weiter verarbeitet. Da die Brom-propionsäure beim Erhitzen durch Bromwasserstoff-Abspaltung in Acrylsäure übergeht muß sie durch Destillation im Vakuum gereinigt werden: Sdp.₄₅ 140—142°, Schmp. 62—63°.

Ausbeute wechselnd 50—80% vom Gewicht des Brom-propanols.

0.1520 g Sbst.: 0.1863 g Ag Br.

$C_3H_5O_2Br$. Ber. Br 52.25. Gef. Br 52.16.

352. C. A. Rojahn: Über Polyäther des Trimethylenglykols.

(Eingegangen am 29. Oktober 1921.)

Bei der Destillation des rohen 3-Chlor-propanols-1, das zur Darstellung von β -Chlor-propionsäure diente (vergl. voranstehende Abhandlung), wurden aus rd. 5 kg Trimethylenglykol 250 g Destillationsrückstand mit einem Siedepunkt von über 220° (mit IV. bezeichnet) erhalten. Da in ihm Polyäther des Trimethylenglykols vermutet werden konnten, wurde er einer eingehenden Untersuchung unterzogen:

In der Literatur finden sich nur Angaben über Polyäther des Äthylen-glykols, die Lourenco¹⁾ durch Erhitzen von Glykol mit Äthylchlorid im Rohr erhielt. Er beschreibt Di- bis Hexa-äther vom Typus $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$. Ferner bekam er bei höherem Erhitzen Polyglykoläther-chlorhydrine neben obigen Verbindungen.

Zwecks Entwirrung des in dem Destillationsrückstand IV. offenbar vorliegenden Gemisches wurde zunächst versucht, eine Trennung durch wiederholte Destillation unter vermindertem Druck zu erreichen. Das gelang aber nur unvollständig, da bei erneuter Destillation der niedrig siedenden Fraktionen stets wieder höher siedende Anteile neben Verharzungsprodukten entstanden. Auch hielten die Destillate hartnäckig geringe Mengen Halogen fest (4% bei den niedrigen Fraktionen absteigend zu 0.4% bei der höchsten Fraktion). Auf diese Weise war also keine Reinigung zu erzielen.

Um aber ein ungefähres Bild über die Art der Destillate zu bekommen, wurde das Molekulargewicht derselben nach der Landsbergerschen Methode der Siedepunkts-Erhöhung in Alkohol bestimmt und gefunden, daß die Molekulargewichte einiger Fraktionen mit denen der Di- bis Hexa-äther einigermaßen übereinstimmten. Beispielsweise zeigten die von 10° zu 10° aufgefangenen Anteile:

¹⁾ A. ch. [3] 67, 275.