

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

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

0.1520 g Sbst.: 0.1863 g AgBr.

$C_3H_5O_2Br$ . 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  $\beta$ -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 Äthylenglykols, die Lourenco<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Glykol mit Äthylenchlorid 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° aufgefundenen Anteile:

<sup>1)</sup> A. ch. [3] 67, 275.

Sdp. <sub>12</sub>	130—160°, Mol.-Gew. 138.3—142.06 . . . . .	D <sup>17.5</sup> / <sub>17.5</sub>	1.0646 (theoret. Wert für den Diäther 134.1)
»	180—210°, Mol.-Gew. 191.5—208.3 . . . . .	D <sup>17.5</sup> / <sub>17.5</sub>	1.0526 (theoret. Wert für den Triäther 192.16)
»	210—230°, Mol.-Gew. 245.0 . . . . .	D <sup>17.5</sup> / <sub>17.5</sub>	1.0473 (theoret. Wert für den Tetraäther 250.0)
»	270—320°, Mol.-Gew. 365.1 (theoret. Wert für den Hexaäther 367.0).		

Die Fraktionen 230—270°, deren Molekulargewicht wahrscheinlich dem Werte des Pentaäthers 294.0 nahe gekommen wäre, gingen leider verloren.

Da in den Glykoläthern neben indifferent gebundenem Sauerstoff noch solcher in den Hydroxylgruppen vorhanden ist und daher aus der Elementaranalyse kein zwingender Schluß auf die Konstitution gezogen werden kann, wurde versucht, durch Charakterisierung dieser Gruppen die Verhältnisse klarzustellen:

1. durch Überführung in Carbamidsäure-ester,
2. durch Acetylierung und quantitative Verseifung dieser Acetate,
3. durch Aufspaltung der Äther.

Die Versuche zur Darstellung der Urethane mittels Phenylisocyanats hatten jedoch nur bei den Fraktionen, deren Molekulargewichte dem der Di-äther entsprachen und die dieselben Ester lieferten, Erfolg. Auch mit Naphthylisocyanat gelang es vorläufig nicht, von den übrigen Destillaten krystalline Produkte zu erhalten. Die

#### Darstellung der Urethane

geschah in der üblichen Weise durch Erhitzen mit der berechneten Menge Phenylisocyanat. Aus verd. Alkohol umkrystallisiert, bildete das erhaltene Urethan farblose Nadelchen vom Schmp. 104—105°. Nach der Analyse ist es das Di-urethan des Di-trimethylenglykol-äthers.

0.1498 g Sbst.: 10.3 ccm N (22.5°, 760 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (372.21). Ber. N 7.52. Gef. N 7.75.

#### Darstellung der Acetate.

Zur Acetylierung wurden die Fraktionen, die nach den Ergebnissen der Molekulargewichts-Bestimmungen zusammengehörten, vereinigt und durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat acyliert. Die in der üblichen Weise isolierten Acetate wurden durch zweimalige Destillation im Vakuum gereinigt.

Acetat der Fraktionen vom Sdp.<sub>12</sub> 130—170°,

farblose, fast geruchlose, etwas dickliche Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.0864 (<sup>17.5/17.5</sup>°). Sie destillierte unzersetzt unter 52—54 mm Druck bei 181—183°, fast unzersetzt unter gewöhnlichem Druck bei 265—270°. Nach der Analyse liegt das Diacetat des Di-trimethylen-glykol-äthers von der Formel  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  vor.

0.1339 g Subst.: 0.2644 g  $\text{CO}_2$ , 0.1032 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$  (218.14) Ber. C 55.0, H 8.3.

Gef. » 54.9, » 8.64.

Verseifung des Diacetats des Di-trimethylen-glykol-äthers.

1.0356 g wurden mit  $\frac{1}{2}$ -alkoholischer Kalilauge verseift. Verbraucht wurden 517.5 mg KOH. Ber. für das Diacetat des Di-trimethylen-glykol-äthers 532.7 mg KOH.

Acetat der Fraktion vom Sdp.<sub>12</sub> 180—210°.

Ebenfalls farb- und fast geruchlose, sirupöse Flüssigkeit vom Sdp.<sub>30</sub> 238°. D<sup>17.5/17.5</sup> 1.0546.

Verseifung dieses Acetates.

1.0214 g verbrauchten 390.0 mg KOH. Ber. für das Diacetat des Tri-trimethylen-glykol-äthers,  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_4$ : 415 mg.

Darstellung des Di-äthers aus dem Acetat.

Da die Acetate leicht durch Vakuum-Destillation rein zu erhalten waren, wurde wenigstens in einem Falle ein Äther durch Verseifen des Diacetats und Ausschütteln des neutralisierten, vom Alkohol durch Abdestillieren befreiten Reaktionsgemisches mit Chloroform isoliert. Er hat den Sdp.<sub>15</sub> 155—160° und bildet eine farblose, sirupöse Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.064 (<sup>17.5/17.5</sup>°).

Zur

Aufspaltung des Di-trimethylen-glykol-äthers

wurden einige Gramm mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig 10 Stdn. am Rückfluß gekocht, das Reaktionsgemisch stark alkalisiert und durch 6-stündiges Erhitzen das eingetretene Brom gegen Hydroxyl ausgetauscht. Nach dem Konzentrieren entfernt man etwas unverändertes Trimethylenbromid durch Äther und schüttelt die wäßrige Flüssigkeit mit Benzoylchlorid. Die ölige Ausscheidung erstarrte nach dem Verreiben mit Natriumcarbonat-Lösung und kristallisierte aus verd. Alkohol in Nadeln vom Schmp. 60—61°. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Trimethylen-glykol-dibenzoat vom

Schmp. 60° zeigte keine Depression. Hiermit dürfte die Konstitution als Di-trimethylenglykol-äther zur Genüge sichergestellt sein.

Zum Schlusse sei noch die bemerkenswerte Tatsache mitgeteilt, daß sich die oben beschriebenen Polyäther auch schon durch längeres Kochen von Trimethylenglykol bilden. Bei öfterem langsamen Destillieren des Glykols unter gewöhnlichem Druck entstand stets eine größere Menge über 220° siedender Rückstand, in dem durch Molekulargewichts-Bestimmungen höher molekulare Glykole, vor allem der Di-äther, festgestellt wurden.

Bei den Arbeiten hat mir Frl. Johanna Schmidt wertvolle Hilfe geleistet, für die ihr hiermit bestens gedankt sei.

### 353. G. Raddelien: Über die gegenseitige Verdrängung der Aminreste bei Anilen.

(Eingegangen am 18. Oktober 1921.)

Die Darstellung der Keton-anile  $R_2C:N.C_6H_5$  kann, wie ich gezeigt habe<sup>1)</sup>, vorteilhaft in der Weise geschehen, daß man dem Gemisch von Keton und Anilin bei höherer Temperatur eine kleine Menge eines geeigneten Katalysators, Zinkchlorid-Anilin oder Halogenwasserstoffsäure, hinzusetzt. Die Wasser-Abspaltung erfolgt dann meistens glatt in wenigen Minuten. Bei höhermolekularen Ketonen und bei manchen substituierten Anilinen gibt das Verfahren jedoch wegen deren Reaktionsträgheit nur schlechte Ausbeuten. Zum Studium der Beeinflussung der C:N-Bindung durch Substituenten waren aber solche Verbindungen sehr erwünscht. Die gesuchten Anile ließen sich nun glatt erhalten, wenn man statt von den Ketonen von den einfachen Keton-anilen ausging und diese mit dem betreffenden Amin erhitzte, wobei folgende Umsetzung eintrat:



Führt man diese Reaktion im Vakuum bei geeigneter Temperatur aus<sup>2)</sup>, so destilliert das abgespaltene Anilin meist quantitativ ab. So läßt sich Benzophenon- $\beta$ -naphthil aus Benzophenon und  $\beta$ -Naphthylamin nur schwierig gewinnen. Erhitzt man aber Benzophenon-anil mit  $\beta$ -Naphthylamin, so entsteht die Verbindung glatt.

Dieser neue Weg zur Darstellung von Keton-anilen läuft auf eine gegenseitige Verdrängung der Aminreste in diesen Substanzen

<sup>1)</sup> B. 42, 4759 [1909]; 46, 2718 [1913].    <sup>2)</sup> B. 53, 340 [1920].