

411. N. Zelinsky und N. Schlesinger: Über das Verhalten des Trimethylenbromids Zinkstaub und Essigsäure gegenüber.

[Aus dem Labor. für organische und analytische Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 19. Juni 1908).

Bekanntlich¹⁾ besteht eine der wichtigsten Methoden zur Bestimmung der relativen Lage der beiden Bromatome eines Dibromids in der Reduktion mittels Eisessig und Zinkstaub, wobei nur aus den α, β -Dibromiden die ungesättigten Verbindungen sich regenerieren, dagegen in anderen Fällen die Bromatome durch Wasserstoff ersetzt werden. Da nun aber Eisessig nur äußerst träge auf Zinkstaub einwirkt, so wird der Mechanismus dieser von Baeyer²⁾ in seinen klassischen Arbeiten über hydroaromatische Säuren viel benutzten Reduktion im Falle nicht α, β -substituierter Dibromide wenig begreiflich; andererseits aber basiert die eben angeführte Regel auf verhältnismäßig wenigen Beobachtungen. Folgende Versuche hatten zum Ziel, ihre Anwendbarkeit auf den einfachsten Fall eines α, γ -Dibromids zu prüfen und gleichzeitig den Reaktionsverlauf zu klären.

Es ist eine wohlbekannte Tatsache, daß in Abwesenheit von Wasser der Säurecharakter der Säuren zuweilen garnicht erkennbar ist, wozu man schöne Beispiele u. a. auch bei Pelouze³⁾ findet. Dementsprechend fanden wir, daß Eisessig auf Zinkstaub garnicht einwirkt; aber auch im Falle wäßriger 50-prozentiger Essigsäure ist die Wasserstoffentwicklung sehr schwach, indem z. B. 100 g Säure und 5 g Zinkstaub in 17 Stunden bei Zimmertemperatur nur 96.6 ccm Gas lieferten; bei 100° erhielten wir im selben Versuche 8.2 ccm in 5 Minuten.

Als wir nun 1.5 g nach Gustavson⁴⁾ sorgfältig gereinigten Trimethylenbromids mit 1 g Zinkstaub und 10 g Eisessig in einem Lunge-schen Gasvolumeter (mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit) zusammenbrachten, erhielten wir in 15 Tagen bei Zimmertemperatur nur 37 ccm Gas, wobei zu bemerken ist, daß unser Eisessig trotz der Fraktionierung sicherlich noch Spuren von Wasser enthielt. Das Gas erwies sich als Wasserstoff. Selbst beim Erhitzen im Wasserbade auf 80—90° erhielten wir bei derselben Versuchsanordnung nur 0.5 ccm Gas in $\frac{3}{4}$ Stunden.

¹⁾ Vgl. Victor Meyers und Jacobsons Lehrb. d. Org. Chem., Bd. II, T. I, S. 770.

²⁾ Baeyer, Ann. d. Chem. 245, 103 und 251, 257.

³⁾ Pelouze, Ann. d. Chem. 5, 260 [1833].

⁴⁾ Gustavson, Journ. f. prakt. Chem. 59, 302 und 76, 512.

Ganz andere Resultate erhält man bei Anwendung von wäßriger 50-prozentiger Essigsäure, obschon auch hier die Reaktion in der Kälte nur äußerst langsam verläuft: 20 g 50-prozentiger Essigsäure und 1.5 g Trimethylenbromid lieferten mit 1 g Zinkstaub in zwei Wochen bei Zimmertemperatur etwa 105 ccm Gas, das bei der Verbrennung viel Kohlensäure lieferte. Folgender Versuch bewies, daß sich in diesem Falle Trimethylen bildet.

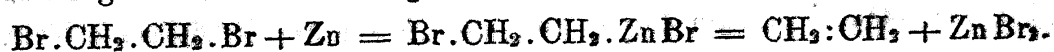
In einen mit Rückflußkühler versehenen Kolben wurden Trimethylenbromid und ein großer Überschuß von Zinkstaub und verdünnter Essigsäure gebracht und das Ganze auf einem Wasserbade erwärmt. Die ausströmenden Gase wurden in einem Gasometer gesammelt, aus dem sie nach Beendigung der Reaktion in ein mit flüssiger Luft gekühltes Rohr eingeleitet wurden, nachdem sie vorher mit einer $\frac{1}{2}$ -prozentigen Permanganatlösung gewaschen und mit Chlorcalcium, Phosphorsäureanhydrid und Natronkalk getrocknet waren. Da sich unser Gas im Rohr sofort zu einem weißen, festen Körper kondensierte, ohne daß auch noch so kleine Mengen einer Flüssigkeit hinterblieben, und da von den drei Gasen: Propan, Propylen und Trimethylen nur das letztere bekanntlich in flüssiger Luft erstarrt, so kann es keinem Zweifel unterliegen, daß wir tatsächlich Trimethylen erhalten hatten, und nicht Propan, wie es nach der Baeyerschen Regel zu erwarten war. Auch bestätigte die Vergleichung unseres Gases mit reinen, speziell dazu bereiteten Präparaten von Propan, Propylen und Trimethylen (letzteres nach Gustavson¹⁾ bereitet), durchaus die Richtigkeit unseres Schlusses.

Was nun die Ursache der Nichtbildung von Propan betrifft, so glaubten wir sie zuerst darin suchen zu müssen, daß bei der langsamen Wasserstoffentwicklung durch Zinkstaub und Essigsäure das sich bildende Trimethylen nicht die Zeit hatte, reduziert zu werden, ehe es als Gas das Reaktionsgemisch verließ. Daß diese Erklärung nicht zutrifft, beweist folgender Versuch: Es wurden 12 g Zinkstaub mit 10 g Trimethylenbromid und einem großen Überschuß von einem Gemisch gleicher Volumina Eisessig und rauchender Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure auf einem Wasserbade allmählich erhitzt. Das in großen Mengen ausströmende Gas erwies sich als reiner Wasserstoff, ohne jegliche Beimengung von Kohlenwasserstoff, und aus dem Reaktionsgemisch gelang es uns nach fast vollständiger Auflösung des Zinks über 8 g Trimethylenbromid zurückzugewinnen.

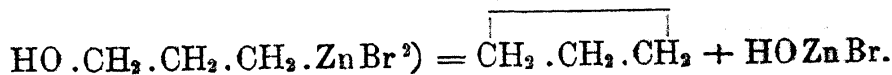
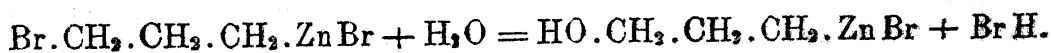
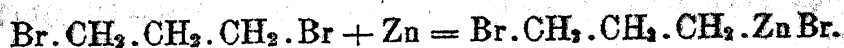
Fassen wir nun alle oben mitgeteilten Tatsachen zusammen, so sehen wir, daß die Reduktion des Trimethylenbromids einerseits nicht nach der am Anfang angeführten Regel verläuft, andererseits aber die

¹⁾ loc. cit.

Gegenwart von Wasser, und zwar in ziemlich großen Mengen, erfordert. Im Einklange damit steht die von Gustavson¹⁾ angegebene Tatsache, daß weder reines Trimethylenbromid für sich, noch seine absolut-alkoholische Lösung mit Zinkstaub in Abwesenheit von Wasser selbst bei 80—100° in Reaktion tritt, während Wasser und Zinkstaub aus ihm leicht Trimethylen bilden. Da nun Äthylenbromid, mit Zinkstaub und Eisessig zusammengebracht, sofort stürmisch Äthylen entwickelt, so sind wir geneigt zu glauben, daß die Reduktion des Äthylenbromids entweder in einer einfachen Abspaltung von Brom durch Zink besteht, oder nach folgenden Gleichungen unter intermediärer Bildung zinkorganischer Verbindungen verläuft:



Das Trimethylenbromid liefert jedenfalls zuerst zinkorganische Verbindungen, die aber vom anwesenden Wasser unter Bildung von Trimethylen sofort zersetzt werden, wie es etwa folgende Formeln veranschaulichen:



412. N. Zelinsky und J. Gutt: Über Äthyl-tetramethylen. [Aus dem Labor. für org. und analytische Chem. d. K. Universität Moskau.] (Eingegangen am 20. Juni 1908).

Die Tetramethylen-Kohlenwasserstoffe sind sehr wenig studiert worden³⁾; Versuche zu ihrer Darstellung aus den substituierten Glutarsäuren⁴⁾ sind infolge der geringen Ausbeuten an den entsprechenden Ketonen mit großen Schwierigkeiten verbunden. Allein ihre Eigenschaften, ihre möglichen Eigentümlichkeiten und Isomerieverhältnisse

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 19, 492.

²⁾ Vielleicht könnte man dann auch die von Mokiewsky (Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 30, 902 [1898]) beobachtete Bildung von Äthylen aus Äthylenbromhydrin, Zinkstaub und wäßrigem Alkohol durch Bildung einer analogen intermediären zinkorganischen Verbindung erklären.

³⁾ Colman, Perkin, Journ. Chem. Soc. 53, 201; Willstätter und Bruce, diese Berichte 40, 3979 [1907]; Kischner, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 37, 509.

⁴⁾ N. Zelinsky, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 29, 280 [1897].