

568. A. Wohl und M. S. Losanitsch: Über α -Methyl-allyl-alkohol (3-Buten-2-ol).

(Eingegangen am 12. Oktober 1908.)

Die Mitteilung von Johann Reif¹⁾ im letzten Heft der Berichte über die Einwirkung von Magnesiumjodalkylen auf den Crotonaldehyd veranlaßt uns über die folgenden schon vor längerer Zeit ausgeführten Versuche zu berichten, die mit der Beschaffung des Ausgangsmaterials für die Merochinsynthese im Zusammenhang stehen. Es sollte das damals noch nicht beschriebene einfachste, ungesättigte Keton $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3$ ²⁾ aus dem entsprechenden sekundären Alkohol $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_3$ durch Oxydation gewonnen werden. Dieser Alkohol, das 3-Buten-2-ol, ist bisher nicht bekannt, zu seiner Gewinnung wurde die Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf das Acrolein untersucht. Da im Acrolein $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}:\text{O}$ ausgesprochene

$\begin{array}{cccc} & 4 & 3 & 2 & 1 \\ & | & | & | & | \\ & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \end{array}$

konjugierte Doppelbindung besteht, lagen eine Reihe Reaktionsmöglichkeiten vor, je nachdem die Addition von Methyl und MgJ in 1.2, in 3.4 oder in 1.4 erfolgte. Der Versuch hat gezeigt, daß das Acrolein mit Magnesiumjodmethyl als normaler Aldehyd reagiert, also den entsprechenden sekundären Alkohol liefert, geradeso wie es Grignard³⁾ bereits für den Crotonaldehyd festgestellt hat.

Das 3-Buten-2-ol wird erhalten durch Eintropfen eines Gemisches von 67 g Acrolein (1.2 Mol.) und 75 ccm absol. Äthers in das mit Eis gekühlte ätherische Magnesiumjodmethyl, welches aus 24.5 g Magnesium und ca. 180 g Jodmethyl in 250 ccm absol. Äther erhalten ist. Die ersten Tropfen reagieren unter Zischen, dann nimmt die Reaktion einen ruhigen Verlauf. Nach 12-stündigem Stehen wird das Reaktionsgemisch noch 4 Stunden zum Sieden erhitzt, vorsichtig mit Eis und Wasser, dann mit Ammoniumchlorid (60—80 g) versetzt, der Äther abdestilliert und der entstandene Alkohol mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat (800—1000 ccm) mit Kaliumcarbonat fast gesättigt und ausgeäthert. Die mit Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung hinterläßt beim Abdestillieren des Äthers ein Öl, das ohne nennenswerten Vorlauf zwischen 88° und 98°, die Hauptportion zwischen 94° und 98° übergeht, stellt aber kein wasserfreies Produkt dar. Erst nachdem der Alkohol mit Bariumoxyd getrocknet ist, wird ein unter

¹⁾ Diese Berichte **41**, 2739 [1908].

²⁾ Inzwischen von Blaise und Maire, Bull. Soc. Chim. [4] **3**, 271 beschrieben.

³⁾ Ann. chim. phys. [8] **24**, 465 [1901].

756 mm Druck bei 96—97° siedendes Produkt erhalten, das die richtige Zusammensetzung besitzt.

0.2134 Sbst.: 0.5190 CO₂, 0.2139 H₂O.

C₄H₈O. Ber. C 66.67, H 11.11.

Gef. » 66.33, » 11.14.

3-Buten-2-ol ist farblos, wird bei —80° dick wie Glycerin, reduziert weder die Fehlingsche noch die ammonikalische Silberlösung, siedet unter 35 mm Druck bei 28—31° und ist in Wasser nicht unbeträchtlich löslich.

Es gelang nicht, diesen Alkohol durch Permanganat, das sofort entfärbt wird, zum entsprechenden Keton zu oxydieren; es bilden sich vielmehr beträchtliche Mengen Kohlensäure, und der größte Teil des Alkohols bleibt unverändert zurück. Bei der Einwirkung von Chromsäure in sehr verdünnter Schwefelsäure auf den überschüssigen Alkohol (2 Mol. Alkohol auf $\frac{2}{3}$ CrO₃) scheinen ebenfalls kohlenstoffärmere Oxydationsprodukte zu entstehen.

Berichtigungen.

Jahrgang 41, Heft 12, S. 2534, 117 mm v. o. lies: »in einem Anthrachinonkomplexe« statt »im Anthrachinonkomplexe«.

» 41, » 12, » 2536, 7 mm v. o. lies: »Vorstufe« statt »Versuche«.

» 41, » 13, » 2729, 28 mm v. o. lies: »α-Phenoxy-« statt »α-Oxy-«.

» 41, » 13, » 3016, 40 mm v. o. lies: »Dakin« statt »Dakkin«.

» 41, » 13, » 3043, 12 mm v. o. lies: »Boyd« statt »Byk«.

» 41, » 13, » 3101, 122 mm v. o. lies: »bei —40°« statt »bei 40°«.

» 41, » 13, » 3101, 172 mm v. o. lies: »CH₂:CH.CH₂.CH₂.CH₂.CH₃« statt »CH₂:CH.CH₂.CH₂.CH₃«.

» 41, » 13, » 3101, 176 mm v. o. lies: »CH₂:CH.CH₂.CH(CH₃)₂« statt »CH₂:CH.CH(CH₃)₂«.

» 41, » 13, » 3187, 15 mm v. o. lies: »Reduktion« statt »Reaktion«.