

366. Paul Abelmann:

**Über die Einwirkung magnesium-organischer Verbindungen
auf Acet-Propionaldol (Methyl-3-butanolal-2.4).**

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 21. Juni 1909.)

Vor längerer Zeit erschien an dieser Stelle eine kurze Mitteilung über die Einwirkung magnesium-organischer Verbindungen auf Tiglinaldehyd¹⁾, deren Studium nun nahezu abgeschlossen ist; das Ergebnis soll demnächst in einer eingehenden Abhandlung in den »Berichten« bekannt gegeben werden.

Versuche, eine neue Darstellungsweise für den Tiglinaldehyd zu finden, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Grignard unternahm, führten uns auf eine neue, rasche und bequeme Weise zu dem Aldol²⁾ dieses Aldehyds, worüber in der Sitzung vom 26. Februar 1909 der Sektion Lyon der Soc. chim. de France³⁾ referiert wurde. Ich habe meine Untersuchungen auch auf das Acet-Propionaldol ausgedehnt und sein Verhalten zu magnesium-organischen Verbindungen zu untersuchen begonnen, dessen Studium ich mir durch die vorliegende Notiz reservieren möchte.

Ich ließ bisher die magnesium-organischen Verbindungen des Methyl-, des Äthyl- und des Propyl-Radikals auf das Methyl-3-butanolal-2.4 einwirken und gelangte so zu den entsprechenden β -Glykolen: Methyl-3-pentandiol-2.4, Methyl-3-hexandiol-2.4 und Methyl-3-heptandiol-2.4, die farblose, ölige, äußerst hygroskopische Flüssigkeiten von schwachem Geruche darstellen. Sie sind in Wasser, Alkohol und Äther löslich. Die Gewinnung dieser Produkte in analysenreiner Form bietet gewisse Schwierigkeiten, und zu ihrer Erzielung waren wiederholte sorgfältige Fraktionierungen mit gutem Aufsatz erforderlich. Die Ausbeuten waren ziemlich gering, was neben der Bildung hochsiedender Polymerisationsprodukte in der Instabilität des Acet-Propionaldols seine Ursache hat, das sich unter dem Einfluß der magnesium-organischen Verbindung teilweise deshydratiert und Tiglinaldehyd liefert, z. T. in seine Komponenten Äthanal und Propanal spaltet, die alle einzeln auf die Magnesiumverbindung einwirken und die entsprechenden gesättigten bzw. ungesättigten Alkohole liefern. Eine solche Spaltung liegt wohl zweifellos vor, was mit den von uns bei der Destillation bzw. bei der Des-

1) Diese Berichte **40**, 4590 [1907].

2) Schmalzhofer, *Monatsh. f. Chem.* **21**, 671 [1900].

3) *Bull. soc. chim. de France* **1909**, 312, Procès-verbaux.

hydratation dieses Aldols gemachten Beobachtungen ganz im Einklang steht, über die wir in allernächster Zeit nähere Mitteilung zu machen beabsichtigen. Eine weitere sekundäre Reaktion, die als sicher anzunehmen ist, ist die Reduktion des Aldols zu dem entsprechenden Glykol, dem Methyl-3-butandiol-2.4 Schmalzhofers; auf diese werde ich im experimentellen Teile zurückkommen.

Experimenteller Teil.

Einwirkung des Acet-Propionaldols auf Methylmagnesiumjodid.

Zu der in bekannter Weise dargestellten Grignard-Lösung ließ ich das Aldol im Verhältnis von 1 Molekül zu $2\frac{1}{4}$ Molekülen der Magnesiumverbindung, versetzt mit der 3-fachen Gewichtsmenge absoluten Äthers, langsam aus einem Tropftrichter unter ständigem Kühlen des Kolbens hinzufließen. Nach Addition der gesamten Menge Aldol wurde auf dem Wasserbade während ca. 2 Stunden erwärmt und hierauf das Reaktionsprodukt bis zum folgenden Tage sich selbst überlassen. Nach Zersetzung der Magnesiumdoppelverbindung durch Eiswasser und Schwefelsäure wurde die Ätherschicht abgehoben, mittels Natriumbicarbonat neutralisiert, über Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels der Ätherrückstand der fraktionierten Destillation im guten Vakuum unterzogen. Das gesamte Produkt ging zwischen $98-110^{\circ}$ unter 9 mm Druck über; durch eine Reihe von Destillationen mit gutem Fraktionieraufsatz (Vigreux) konnte daraus ein bei 105° unter 11 mm Druck konstant siedendes, wasserhelles Öl isoliert werden.

0.3345 g Sbst.: 0.7344 g CO_2 , 0.3446 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 61.01, H 11.86.

Gef. » 59.79, » 11.44.

Die Analysenwerte zeigen, daß das Produkt durch die in Folgenden besprochene Verbindung $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$ verunreinigt ist, von der eine Trennung kaum möglich erscheint.

In der Annahme, daß eine Separation leichter bei seinem Acetylderivat zu bewerkstelligen wäre, aus dem dann durch Verseifen das Glykol hätte gewonnen werden können, kochte ich das Produkt mit Essigsäureanhydrid im Überschuß (3 anstatt 2 Moleküle) und Natriumacetat am Rückflußkühler während ca. 30 Stunden. Ich erhielt ein Präparat, das bei $92-94^{\circ}$ unter 10 mm Druck überging und analysiert wurde.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 59.40, H 8.91.

Gef. » 58.88, » 8.64.

Die Analyse ergab also bessere Werte als die für das Glykol; immerhin war aus ihr zu entnehmen, daß dem Diacetat des Methylpentandiols das des

Pentaglykols beigemischt war; ich sah deshalb von einer Verseifung des unreinen Produkts ab und schritt zu einer neuen Reaktion, von der später die Rede sein wird.

In die beim Glykol abgetrennte wäßrige Schicht wurde Natriumcarbonat eingetragen; der Niederschlag wurde an der Pumpe abgesaugt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, der sirupöse Rückstand hierauf in gleichen Volumen Alkohol und Äther aufgenommen und das Lösungsmittel abdestilliert. Da der Rückstand immer noch Salze in Lösung zurückhielt, die die Destillation behinderten, so wurde aus dem Kolben mit unmittelbar abgegebener Destillationsröhre im Ölbad das flüssige Produkt im guten Vakuum vom Salzurückstande getrennt und das Destillat hierauf mit Fraktionieraufsatz rektifiziert; es ging dabei als farbloses, bei 98–99° unter 9 mm Druck konstant siedendes Öl über.

0.4000 g Sbst.: 0.8448 g CO₂, 0.4095 g H₂O.

C₆H₁₄O₂. Ber. C 61.01, H 11.86.

C₅H₁₂O₂. » » 57.69, » 11.53.

Gef. » 57.60, » 11.37.

Die prozentuale Zusammensetzung entspricht, wie ersichtlich, einem Körper der Bruttoformel C₅H₁₂O₂. Es hatte sich wahrscheinlich durch teilweise Reduktion des Aldols, das ihm korrespondierende Pentaglykol, CH₃.CH(OH).CH(CH₃).CH₂.OH von Schmalzhofer¹⁾ gebildet.

Für diese Annahme sprechen unter anderem auch die bei der Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf das Acet- bzw. Propionaldol von Thiel und Zwidner²⁾ und auf das Formisobutyraldol von Franke und Kohn²⁾ gemachten Beobachtungen; letzteren Autoren gelang es, das niedriger siedende Produkt als das durch Reduktion des Aldols gebildete Pentaglykol zu identifizieren.

Die Annahme, daß es sich etwa um das Hexen-2,4-diol von Thiel handle, das entstanden sein könnte infolge Verunreinigung des Acet-propionaldols durch Acetaldo, erscheint mir kaum stichhaltig, da meine zahlreichen Deshydratationsversuche am Äthyl-propionaldol, die ich mittels Alkalien unternahm, mir neben Tiglinaldehyd Crotonaldehyd hätte liefern müssen, was aber nicht der Fall war. Endlich findet meine Anschauung Bekräftigung in der Tatsache, daß der in Frage stehende Körper sich gleichfalls bei der Einwirkung des

¹⁾ Monatsh. f. Chem. **21**, 671 [1900]. Der im Vergleich mit dem von mir gefundenen etwas hoch erscheinende Siedepunkt, den Schmalzhofer angibt, kann leicht in der Anwesenheit höherer Produkte in der von ihm der Destillation unterzogenen Substanz seine Ursache haben.

²⁾ Monatsh. f. Chem. **27**, 1097 [1906].

Aldols auf Äthyl- bzw. Propylmagnesiumbromid, wenn auch in geringerer Menge bildete. Auf Grund dieser Erwägungen scheint es erlaubt, den Körper als das Methyl-3-butandiol-2.4 Schmalzhofers anzusehen; die geringe Substanzmenge, die mir zu Gebote stand, gestattete es mir leider nicht, einen präziseren Beweis für diese Anschauung zu erbringen.

Von der Voraussetzung ausgehend, daß, wenn das Aldol sich nicht in Gegenwart eines Überschusses der organischen Magnesiumverbindung befände, die reduzierende Wirkung dieser auf jenes vermieden, mithin die Bildung des Pentaglykols verhindert und die Ausbeute an Methylpentandiol wesentlich gebessert werden könnte, ließ ich bei einem anderen Versuche das in bekannter Weise dargestellte Methylmagnesiumjodid (2 Moleküle) direkt aus dem Kolben¹⁾, in dem es bereitet wurde, mittels eines Hebers mit Hahn²⁾ langsam zu dem in 8 Gewichtsteilen Äther gelösten Aldol (1 Molekül) hinzuffließen. Nach Einführung der gesamten Menge der Magnesiumverbindung ließ man das Reaktionsprodukt, das sich in zwei Schichten getrennt hatte, bis zum folgenden Tage stehen und verfuhr dann genau wie beim vorhergehenden Versuche.

Bei der Fraktionierung ging das Produkt nach unbedeutendem Vorlauf integral bei 103—110° unter 12 mm über und, rektifiziert, bei 104—105° unter 12.5 mm Druck. Im Destillationskolben blieben etwa $\frac{1}{3}$ von der Rehausbeute als höhere Produkte zurück.

Wie die Analyse zeigt, hat sich das erwartete Hexaglykol, das der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ entspricht, gebildet; die erhaltenen Zahlen sprechen für die Reinheit des Methyl-3-pentandiols-2.4, das dieses Mal nicht durch das Pentaglykol verunreinigt zu sein scheint.

0.3503 g Sbst.: 0.7802 g CO_2 , 0.3742 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 61.01, H 11.86.

Gef. » 60.74, » 11.86.

Aus der Wasserschicht, die in genau gleicher Weise wie bei Versuch I behandelt wurde, konnte dieses Mal nichts extrahiert werden.

Der zweite Versuch scheint nur zum Teil, d. h. was die Bildung des durch Reduktion entstehenden Glykols anbelangt, meine Annahme zu bestätigen; die Gesamtausbeute war noch geringer als bei der ersten Reaktion; sie betrug bei jener annähernd 50 %, bei dieser nur etwa 23 % von der Theorie.

¹⁾ In den ein trockner Wasserstoffstrom geleitet wurde.

²⁾ Grignard, Ann. Chim. Phys. [7] 27, 548 [1902].

Diacetat. Es wurde erhalten durch Erhitzen des Glykols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat während längerer Zeit im Ölbade auf 150°. Farbloses, dünnflüssiges Öl von schwachem Estergeruch, das bei 107—109° unter 19 mm siedet.

0.1710 g Subst.: 0.3733 g CO₂, 0.1359 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₄. Ber. C 59.40, H 8.91.

Gef. » 59.53, » 8.83.

Einwirkung des Acet-propionaldols auf Äthylmagnesiumbromid.

Methyl-3-hexandiol-2.4,

CH₃.CH(OH).CH(CH₃).CH(OH).CH₂.CH₃.

Auch diese Reaktion wurde auf beiderlei Art vorgenommen, d. h. einmal ließ ich das Aldol auf die magnesiumorganische Verbindung einwirken, das andere Mal wurde umgekehrt verfahren. Wie vorher gab das erste Verfahren zwar die bessere Ausbeute, es hatte sich aber nebenbei auch in geringer Menge der oben besprochene Körper C₈H₁₂O₂ gebildet, der beim zweiten Verfahren nicht nachzuweisen war.

Das Methylhexandiol ist ein farbloses, öliges Liquidum, das bei 112—113° unter 10 mm, bei 116—118° unter 16 mm Druck siedet.

0.1989 g Subst.: 0.4635 g CO₂, 0.2152 g H₂O.

C₇H₁₆O₂. Ber. C 63.64, H 12.12.

Gef. » 63.56, » 12.02.

Diacetat: Dünnflüssiges, farbloses Öl vom Sdp. 103—105° unter 10 mm Druck, das in gleicher Weise wie der Ester des Methylpentandiols dargestellt wurde.

0.3026 g Subst.: 0.6740 g CO₂, 0.2512 g H₂O.

C₁₁H₂₀O₄. Ber. C 61.11, H 9.25.

Gef. » 60.74, » 9.22.

Einwirkung des Acet-propionaldols auf Propylmagnesiumbromid.

Methyl-3-heptandiol-2.4,

CH₃.CH(OH).CH(CH₃).CH(OH).CH₂.CH₂.CH₃.

Diese Reaktion wurde in der allgemein üblichen Weise vorgenommen, d. h. ich ließ das in zwei Gewichtsteilen Äther gelöste Aldol aus einem Tropftrichter allmählich auf das mit 12 Gewichtsteilen absolutem Äther versetzte Propylmagnesiumbromid einwirken. Die Reaktion schien normal zu verlaufen; gegen Ende derselben bildete sich ein krystallinischer Niederschlag, der aber hier nicht, wie bei den vorhin besprochenen Fällen, vollständig in Lösung ging, trotzdem das Reaktionsprodukt bis zum folgenden Tage erhitzt wurde. Nach dem Abkühlen wurde die Magnesiumdoppelverbindung mit Eis und Schwefel-

säure zersetzt, dekantiert, die ätherische Lösung mit etwas Natriumbicarbonat ausgeschüttelt und über Kaliumcarbonat getrocknet. Die Wasserschicht wurde mehrmals mit Äther ausgezogen.

Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand unter vermindertem Druck der fraktionierten Destillation unterzogen. Das so erhaltene Methyl-3-heptandiol-2.4 ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch; ihr Siedepunkt ist 122—123° unter 15.5 mm Druck.

0.1807 g Sbst.: 0.4336 g CO₂, 0.1985 g H₂O.

C₈H₁₈O₂. Ber. C 65.75, H 12.32.

Gef. » 65.44, » 12.20.

Im Vorlauf konnte auch hier, wie bei den früheren Reaktionen, neben etwas »Reduktionsglykol« in den Fällen, in denen in gleicher Weise operiert wurde, ein ungesättigter, sekundärer Alkohol, hier das von mir schon vor längerer Zeit dargestellte, aber noch nicht beschriebene Methyl-3-heptenol-2.4, nachgewiesen worden, das sich gebildet hatte durch Deshydratation des Acetpropionaldols und Einwirkung des daraus resultierenden Tiglinaldehyds auf das Propylmagnesiumbromid. Ferner erhielt ich bei der Einwirkung des Aldols auf Äthyl- bzw. auf Propylmagnesiumbromid noch andere, niedrig siedende, bei normalem Druck unzersetzt destillierende Produkte, die, nach ihren Siedepunkten zu schließen, die gesättigten Alkohole Diäthylcarbinol und Äthylpropylcarbinol sind, die durch Spaltung des Aldols unter der Einwirkung der Magnesiumverbindung in seine Komponenten und Reaktion des Äthanals und des Propanals auf die betreffenden Magnesiumverbindungen entstanden wären. In analoger Weise hätten sich bei der Einwirkung des Aldols auf Äthylmagnesiumbromid noch das Methyläthylcarbinol, auf Methylmagnesiumjodid das Dimethylcarbinol und das Methyläthylcarbinol bilden müssen, die mir in Anbetracht ihrer niedrigen Siedepunkte, ihrer großen Löslichkeit in Wasser und der Behandlung, der ich die Wasserschicht unterzog, und des Umstandes, daß ich an die Möglichkeit ihrer Bildung vorher nicht gedacht hatte, natürlicherweise hatten entgehen müssen. Leider gelang es mir bisher nicht, einen dieser Alkohole, von denen ich nur sehr geringe Mengen besitze, analysenrein zu erhalten, doch hoffe ich noch den sicheren Nachweis ihrer Bildung erbringen zu können.

Das Diacetat ist eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit; es bildet sich durch Kochen des Methylheptandiols mit Essigsäureanhydrid im Überschuß und Natriumacetat. Es siedet bei 113—114° unter 10 mm Druck.

0.3500 g Sbst.: 0.8030 g CO₂, 0.2982 g H₂O.

C₁₂H₂₂O₄. Ber. C 62.60, H 9.56.

Gef. » 62.57, » 9.46.

Das weitere Studium der beschriebenen Glykole und eventuell der Einwirkung des Acetpropionaldols auf noch andere magnesiumorganische Verbindungen behalte ich mir vor.

Lyon, Chemisches Laboratorium der Universität.