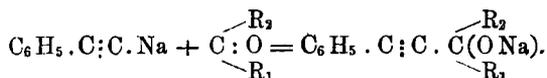


85. K. Heß und H. Munderloh: Notiz über die Einwirkung des Acetylen-natriums auf Aldehyde und Ketone.

[Aus dem Chem. Inst. der naturw.-mathem. Fakultät d. Univ. Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 7. November 1917.)

J. V. Nef¹⁾ hat zum ersten Male auf eine außerordentlich große Reaktionsfähigkeit des Phenylacetylen-natriums carbonylhaltigen Körpern gegenüber hingewiesen und die Reaktionsfähigkeit in Analogie mit der des Zinkäthyls hervorgehoben. Nef ließ Acetophenon und Benzophenon auf Phenylacetylen-natrium einwirken und erhielt die entsprechenden tertiären Alkohole. Diese Reaktion wurde dann von Moureu und Desmots²⁾ weiter verfolgt, indem Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Benzaldehyd zur Einwirkung gebracht wurden. Während im ersten Falle tertiäre Alkohole der Acetylenreihe entstehen, erhalten die letztgenannten Forscher die entsprechenden primären bzw. sekundären Alkohole:



Weiterhin konnten Moureu und Delange diese Reaktion auch noch auf andere substituierte Acetylen-Kohlenwasserstoffe ausdehnen, wie auf das Önanthyliden usw.

Dieser Reaktion stellte Favorsky³⁾ eine andere zur Seite, nach der durch Einwirkung von verdünnten Alkalien auf tertiäre Alkohole der Acetylenreihe diese in den betreffenden Acetylen-Kohlenwasserstoff und das entsprechende Keton gespalten werden. Die Reaktion bedeutet die Umkehr der erstgenannten.

Es war nun von Interesse, festzustellen, ob das Natriumsalz des Acetylen eine ähnliche Reaktionsfähigkeit wie das der substituierten Acetylen-Kohlenwasserstoffe aufweist. Die bekannte überaus große Reaktionsfähigkeit des Acetylennatriums, das sich ja schon Luft-sauerstoff gegenüber bis zur Entflammbarkeit empfindlich zeigt, mochte wohl das Acetylennatrium für bestimmte synthetische Zwecke als ein willkommenes Ausgangsmaterial erscheinen lassen.

Daß Acetylen bei Gegenwart eines Kondensationsmittels mit einem Keton, z. B. Aceton, zu reagieren vermag, zeigt das D. R.-P. Nr. 208226 der Farbenfabriken vormals Friedr. Baeyer & Co.⁴⁾,

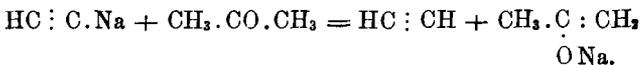
¹⁾ A. 308, 264 [1899].

²⁾ C. r. 132, 1224; 134, 355; C. 1901, II 25; 1902, I, 629.

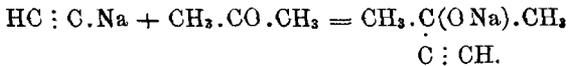
³⁾ C. 1905, II 1018. ⁴⁾ C. 1914, II 1370.

nach dem Acetylen mit Aceton bei Gegenwart von Natriumamid zum 3-Methyl-butinol zusammentritt. Diese Reaktion ist aber nicht auf die intermediäre Bildung von Acetylen-natrium zurückzuführen, sondern, wie in dem Patent ausführlich begründet wird, auf das zuvor entstehende Aceton-natrium, das bekanntlich bei dieser Gelegenheit zum ersten Male in reiner krystallisierter Form erhalten worden war.

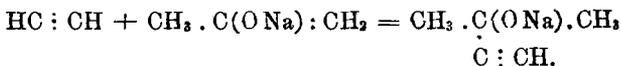
Wir haben das Acetylnatrium mit Aceton, Acetaldehyd, Formaldehyd und Benzaldehyd in Reaktion gebracht. Die Reaktion des feingepulverten Salzes auf Aceton verlief ungeheuer stürmisch und konnte nur durch Abkühlung auf -15° so geleitet werden, daß eine weitgehende Verharzung vermieden blieb. Während dieser Reaktionen waren bedeutende Mengen Acetylgas entwickelt worden, die trotz Anwendung vollkommen wasserfreier Materialien, z. B. im Falle des Acetons etwa 60 % derjenigen Menge betrug, die dem in Reaktion gebrachten Acetylnatrium entspricht. Dies deutete schon auf eine Umsetzung hin, die nach dem Verhalten von Phenylacetylen-natrium Ketonen gegenüber nicht zu erwarten war. Zwischen Aceton und Acetylen-natrium war zum weitaus größten Teil in doppelter Umsetzung Natrium-aceton und Acetylen gebildet worden:



Nur zu einem geringen Teil war das erwartete 3-Methyl-butinol entstanden. Hierfür kann die Reaktion in folgender Weise aufgefaßt werden:



Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß das sich in großer Menge bildende Acetonnatrium in der Weise mit dem hierbei frei werdenden Acetylen reagiert, wie das Elberfelder Patent es vorsieht:



Während dieser Reaktion ist das Aceton außerdem recht weitgehend verändert worden. Es konnten nicht weniger als drei Polymerisations- bzw. Kondensationsprodukte des Acetons isoliert werden: Diacetonalkohol, Mesityloxyd und Isophoron. Als ein fünftes Reaktionsprodukt erschien das Anlagerungsprodukt von Acetylen an Isophoron. Auch für die Bildungsweise dieses Isophoron-acetylens kommt einmal die Anlagerung von Acetylnatrium direkt an das Keton in Betracht; außerdem ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen,

deckten Acetylnatriums anstellte, angibt, ist dieser Körper gegen oxydierende Substanzen — sogar gegen Luftsauerstoff — äußerst empfindlich. Der fein verteilte Staub, auf Filtrierpapier ausgeschüttet, entflammt auf dieser Unterlage sofort. In Chlorgas und in Acetaldehyd-Dampf verbrennt das feine Pulver sehr leicht. Mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure benetzt, läßt sich das Acetylnatrium sofort zur Entzündung bringen. Da es zerfließlich ist, zerkleinert man es zweckmäßig in einer Reibschale unter trockenem Äther. Nach Abdunsten des Äthers im Vakuumexsiccator erhält man ein trocknes Pulver. In dieser Form haben wir das Acetylnatrium zu den nachstehend beschriebenen Reaktionen verwandt.

Acetylen-natrium stellten wir uns nach der Methode von Henri Moissan¹⁾ dar. Moissan schlägt für das Einleiten von Acetylen in eine Lösung von Natrium in Ammoniak ein U-Rohr vor. Dies empfiehlt sich bei der Darstellung größerer Mengen nicht, da leicht beim Einleiten von Acetylen das Ableitungsrohr durch Abscheidung von Acetylnatrium aus mitgerissener Reaktionsmasse verstopft wird. Wir benutzten einen Kjeldahl-Kolben mit gekürztem Hals, in den das Gas durch ein T-Rohr eingeleitet wurde, und durch dessen zweiten Schenkel ein mit einem Stück Gummischlauch abgeschlossener Glasstab führte, dessen Bewegung ein etwaiges Verstopfen des Rohres während der Reaktion leicht beseitigte. Die Gase waren scharf getrocknet, der Kolben durch Äther-Kohlensäure gekühlt. Er wurde mit 60 g erbsengroßen Stücken Natrium beschickt. Dann wurde Ammoniakgas eingeleitet, bis alles Natrium zu einer blauen, leicht beweglichen Flüssigkeit, etwa 600 ccm, gelöst war. In diese Masse wurde Acetylen so lange eingeleitet, bis Entfärbung das Ende der Reaktion anzeigte. So erhielten wir eine weiße milchige Flüssigkeit, aus der wir das überschüssige Ammoniak bei Zimmertemperatur abdunsten ließen. Das Acetylnatrium schied sich dabei in blattartigen, weißen Gebilden ab. Ausbeute 124 g, d. i. nahezu die theoretisch mögliche. Durch vorsichtiges Zersprengen des Kolbens wurde das Salz aus diesem entfernt und sofort in einen Exsiccator gebracht.

Einwirkung von Acetylen-natrium auf Aceton.

In 150 g reinstes Aceton (über Kaliumpermanganat destilliert), das auf -12 bis -15° gekühlt war, wurde in Portionen von 3–4 g 50 g gepulvertes Acetylnatrium eingetragen. Dabei trat unter Acetylen-Entwicklung Temperaturerhöhung bis auf 5° ein. Wir haben die entbundene Menge Acetylen gas genauer bestimmt:

¹⁾ C. r. 127, 913; C. 1899, I, 174.

1 g Acetylnatrium entwickelt dabei 335 ccm bei 19° und 739 mm, d. i. 64 % derjenigen Acetylgas-Menge, die 1 g Salz gebunden enthält.

Durch häufiges Umschütteln und Nachfügen von Aceton bis zur Gesamtmenge von 320 g erreichten wir, daß die in dem zähflüssigen Brei zusammengeballten, unveränderten Anteile des Acetylnatriums der Einwirkung des Acetons ausgesetzt wurden. War die Hauptreaktion vorüber, so wurde die Reaktionsmasse unter Rückflußkühlung langsam auf Zimmertemperatur gebracht. Hierbei stieg die Reaktionstemperatur auf 40°, während die Mischung sich bräunlich verfärbte. Nach vierstündigem Stehen wurde diese dann mit 50 ccm Wasser aufgenommen und mit 190 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach dem Aussalzen mit Kochsalz schied sich ein rotes Öl ab. Dieses wurde abgehoben und der wäßrige Anteil noch mehrere Male ausgeäthert. Nach dem vorsichtigen Abdunsten des Äthers und des Acetons wurde das Rohöl (85 g) im Vakuum fraktioniert destilliert. Durch oft wiederholte Destillation erhielten wir folgende Reaktionsprodukte in reinem Zustande:

I. 3-Methyl-butinol Sdp. 24 $\frac{1}{2}$ —25°, Wasserbad 29°, bei 12 mm Ausbeute 4.2 g. — II. Mesityloxyd. Dieses konnte nur als Semicarbazon rein erhalten werden. — III. Diacetonalkohol Sdp. 67—68°, Ölbad 90—95°, bei 19 mm Ausbeute ca. 2 g. — IV. Isophoron Sdp. 86—87°, Ölbad 105—110°, bei 11 mm Ausbeute 55.4 g. — V. Isophoron-acetylen Sdp. 115—116°, Ölbad 140—145°, bei 12 mm Ausbeute 3.4 g.

Außerdem waren 4 g eines höher siedenden Öles erhalten worden, Sdp. 130—175° bei 20 mm, das aber nicht näher untersucht wurde, sowie 17 g dunkler sirupöser Kolbenrückstand.

I. 3-Methyl-butinol, Sdp. 102—103° bei 745 mm.

0.0904 g Sbst.: 0.2359 g CO₂, 0.0756 g H₂O. — 0.1167 g Sbst.: 0.3066 g CO₂, 0.1030 g H₂O.

C₈H₈O (84.06). Ber. C 71.37, H 9.59.
Gef. » 71.17, 71.65, » 9.36, 9.88.

Die Substanz ist ein wasserklares, leicht flüssiges, scharf riechendes Öl, das leicht flüchtig ist. Es löst sich leicht in den organischen Solvenzien und ist in Wasser schwer löslich. Gegen Kaliumpermanganat-Lösung ist es sehr empfindlich und gibt mit ammoniakalischer Silberlösung ein unlösliches Silbersalz. Mit Quecksilberchlorid gibt es einen weißen, unlöslichen Niederschlag, aus dem durch Kochen mit Salzsäure Trimethylketol erhalten werden konnte.

4.3 g Substanz wurden mit 800 ccm einer 10-prozentigen Quecksilberchlorid-Lösung versetzt und der entstehende weiße Niederschlag

nach dem Abnutschen und Auswaschen mit kaltem Wasser in bekannter¹⁾ Weise mit Salzsäure zerlegt. Das Reaktionsprodukt wurde aus der verdünnten salzsauren Lösung mit Äther gesammelt. Der Ätherrückstand (ca. 1 g) wurde mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumhydroxyd in wäßriger Lösung in das Semicarbazon umgewandelt, Schmp. 164°. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit den in der Literatur²⁾ gemachten Angaben genau überein.

0.0832 g Sbst.: 19.55 ccm N (16°, 728 mm).

$C_6H_{13}N_3O_2$ (159.13). Ber. N 26.41. Gef. N 26.59.

II. Mesityloxyd.

Durch Destillation haben wir das Mesityloxyd nicht analysenrein gewinnen können. Es war aber in geringer Menge in dem Nachlauf der Fraktion enthalten, die das analysenreine 3-Methylbutinol ergeben hatte. Wir haben es durch sein Semicarbazon nachgewiesen.

Die Mischung von 3-Methyl-butinol und Mesityloxyd wurde in alkoholischer Lösung mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat in der üblichen Weise behandelt. Nach dem Umlösen des erhaltenen Semicarbazons aus Äthylalkohol zeigte dieses den in der Literatur³⁾ für das Semicarbazon des Mesityloxyds angegebenen Schmelzpunkt von 129°.

III. Diacetonalkohol.

Dieses Kondensationsprodukt des Acetons erhielt W. Heintz⁴⁾ beim Behandeln rohen Acetons mit Kalilauge. Wir bekamen es zumal, wenn die Reaktion von Acetylnatrium auf Aceton in dem Augenblick unterbrochen wurde, als das Reaktionsgemisch sich auf 10° erwärmt hatte. Zerlegten wir dann mit Wasser und arbeiteten in der üblichen Weise auf, so erhielten wir aus 50 g Acetylnatrium und 300 g Aceton 4 g Diacetonalkohol, Sdp. 67—68° (Ölbad 90—95°) bei 19 mm.

0.0942 g Sbst.: 0.2138 g CO₂, 0.0860 g H₂O. — 0.1303 g Sbst.: 0.2962 g CO₂, 0.1180 g H₂O.

$C_6H_{12}O_2$ (116.10). Ber. C 62.02, H 10.42.

Gef. » 61.90, 62.00, » 10.22, 10.13.

IV. Isophoron, Sdp. 86—87° (Ölbad 105—110°) bei 11 mm.

Als Hauptprodukt entstand dieses Kondensationsprodukt des Acetons.

¹⁾ z. B. W. Manchot und M. Haas, A. 399, 123 [1913].

²⁾ J. Schmidt und P. Austin, B. 35, 3725 [1902].

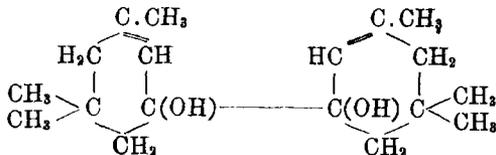
³⁾ M. Scholtz, B. 29, 612 [1896].

⁴⁾ A. 169, 114 [1873].

0.0897 g Sbst.: 0.2584 g CO₂, 0.0832 g H₂O. — 0.1021 g Sbst.: 0.2935 g CO₂, 0.0948 g H₂O.

C₉H₁₄O (138.11). Ber. C 78.20, H 10.22.
Gef. » 78.56, 78.40, » 10.38, 10.39.

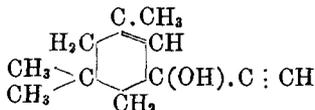
Das Isophoron wurde durch das Semicarbazon¹⁾, Schmp. 186°, und das Oxim¹⁾, Schmp. 74°, identifiziert. Wir haben außerdem noch das bisher unbekannte ungesättigte Pinakon von folgender Konstitution dargestellt:



10 g Substanz wurden in 200 ccm 50-prozentigem Methylalkohol gelöst und mit 70 g 2¹/₂-prozentigem Natriumamalgam geschüttelt. Nach 2 Stdn. war die Reaktion beendet. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wurde abgenutscht, mit Wasser ausgewaschen und aus Aceton umgelöst. Schmp. 162°.

0.0929 g Sbst.: 0.2646 g CO₂, 0.0887 g H₂O.
C₁₈H₃₀O₂ (278.24). Ber. C 77.63, H 10.87.
Gef. » 77.68, » 10.68.

V. Isophoron-acetylen, Sdp. 115—116° (Ölbad 140—145°) bei 12 mm.



0.0978 g Sbst.: 0.2888 g CO₂, 0.0877 g H₂O. — 0.0888 g Sbst.: 0.2610 g CO₂, 0.0772 g H₂O.

C₁₁H₁₆O (164.13). Ber. C 80.42, H 9.83.
Gef. » 80.54, 80.16, » 10.03, 9.73.

Die Substanz ist ein dickflüssiges Öl von scharfem Geruch und ist etwas gelblich gefärbt. Es löst sich leicht in den organischen Solvenzien, schwer dagegen in Wasser. Als Acetylderivat gibt es mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag. Gegen Kaliumpermanganat ist es sehr empfindlich.

Einwirkung von Acetylen-natrium auf Acetaldehyd.

In 20—25 g absoluten Aldehyd, der auf —30° gekühlt war, wurden 2 g ätherfeuchtes, fein zerriebenes Acetylen-natrium einge-

¹⁾ Knoevenagel und C. Fischer, A. 297, 186 [1897].

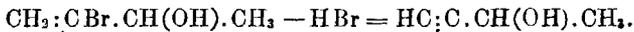
tragen. Sodann wurde die Mischung auf -5° gebracht, wobei die Reaktion einsetzte. Die Reaktionstemperatur steigerte sich schnell bis zum Siedepunkt des Acetaldehyds. Durch zweckmäßiges Abkühlen wurde diese Temperatur beibehalten. Die gelbe, zähflüssige Masse zerlegten wir unmittelbar nach Beendigung der Reaktion mit Wasser, säuerten mit verdünnter Salzsäure an, salzten mit Kochsalz aus, hoben das abgeschiedene Öl mit Äther ab und trockneten die ätherische Lösung über Pottasche. So wurden 12 g Acetylnatrium verarbeitet. Nach dem vorsichtigen Abdestillieren des Äthers und Acetaldehyds wurden 1.4 g Butin-2-ol erhalten. Sdp. $105-106^{\circ}$ bei 742 mm.

0.1554 g Sbst.: 0.3888 g CO_2 , 0.1178 g H_2O . — 0.1092 g Sbst.: 0.2738 g CO_2 , 0.0829 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ (70.05) Ber. C 68.52, H 8.63.
Gef. » 68.23, 68.38, » 8.48, 8.50.

Die Substanz ist ein wasserklares, stechend riechendes, zu Tränen reizendes Öl, das ein weißes Quecksilbersalz bildet.

Lespieau und Pariselle¹⁾ haben es schon durch folgende Umsetzungen dargestellt:



Auf diesem Wege ist es nicht ganz wasserfrei erhalten worden, wie Lespieau angibt.

Einwirkung von Acetylen-natrium auf Benzaldehyd.

12 g Acetylnatrium wurden in 80 g auf -5° gekühlten Benzaldehyd in ätherischer Lösung eingetragen und die Mischung dann auf Zimmertemperatur gebracht. Das Reaktionsprodukt erstarrte zu einem gelben Brei, der sich weiterhin bis auf 40° spontan erwärmte. Es wurde dann mit Wasser zerlegt, ausgeäthert und das Reaktionsprodukt durch fraktionierte Destillation im Vakuum isoliert. Dieses bestand aus Benzylbenzoat, Sdp. $178-179^{\circ}$ (Ölbad $205-215^{\circ}$) bei 14 mm (Ausbeute 9.5 g).

Seine Zusammensetzung ermittelten wir durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure, wobei es in Benzoesäure und Benzylchlorid gespalten wurde.

¹⁾ C. r. 146, 1036 [1908]; C. 1910, I 1001.