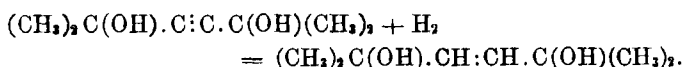


24. Jul. Salkind: Über die Bildung von geometrischen Isomeren bei der Reduktion der Acetylen-Derivate.

(Eingegangen am 20. November 1922.)

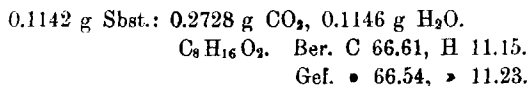
Vor einigen Jahren wurde von mir gezeigt¹⁾, daß Tetramethylbutindiol (β, ϵ -Dimethyl- β, ϵ -dioxy- γ -hexin) in Gegenwart von kolloidalem Palladium glatt 2 Atome Wasserstoff addiert unter Bildung des entsprechenden Glykols der Äthylen-Reihe, des Tetramethylbutendiols (β, ϵ -Dimethyl- β, ϵ -dioxy- γ -hexens):



Das Tetramethylbutenglykol bildete feine Nadeln (Schmp. 76.5—77°). Schon damals wurde aber bemerkt, daß die Mutterlaugen auch andere Krystalle von niedrigerem Schmp. enthielten. Es wurden nun neue Versuche angestellt, um größere Mengen dieser Produkte fassen und näher untersuchen zu können.

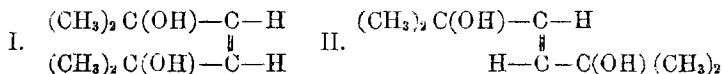
Nachdem die Hydrogenisation des Acetylen-glykols unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen war, stellte sich heraus, daß nach glatter Addition von zwei Atomen Wasserstoff stets zwei Produkte entstehen: die oben erwähnten Krystalle des Tetramethylbutendiols vom Schmp. 76.5—77°, die wir α -Form nennen wollen, und andere Krystalle (β -Form), die sich durch relativ leichte Löslichkeit in kaltem Petroläther von den ersten gut trennen lassen und nach 2—3 Krystallisationen aus siedendem Petroläther bei 69—69.5° schmelzen.

Die Analyse zeigte, daß die β -Form dieselbe Zusammensetzung hat wie die α -Verbindung:



In Gegenwart von Platinmohr werden leicht 2 weitere Atome Wasserstoff addiert; dabei ergibt die β -Form quantitativ das Tetramethylbutandiol, welches schon früher in derselben Weise aus der α -Form dargestellt worden ist. Die Bildung aus dem Glykol der Methan-Reihe und der leichte Übergang in das Glykol der Äthylen-Reihe zeigen, daß der β -Form dieselbe Formel wie der α -Verbindung, und zwar die des Tetramethylbutendiols, zukommt. Es entstehen also bei der Hydrogenisation des Acetylen-glykols beide möglichen geometrischen Isomeren des Tetramethylbutendiols:

¹⁾ ж 45, 1875



Die Isomeren unterscheiden sich scharf durch ihre Krystallform und Löslichkeit in Petroläther. Die α -Form krystallisiert in sehr kleinen, feinen Nadeln, die β -Form bildet monokline Prismen, die leicht 1.5—2 cm lang werden. 100 Tle. Petroläther (spez. Gew. 0.64—0.66) lösen bei 16° 0.55 Tle. der α - und 5.14 Tle. der β -Form. Beide Körper entfärben alkalische Permanganat-Lösung und addieren 2 Atome Brom.

Die Brom-Anlagerung wurde in Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff oder trockenem Äther bei 0° ausgeführt. Die ersten Tropfen des Halogens entfärbten sich rasch, dann ließ die Reaktion etwas nach, und die Lösung blieb schwach gelb gefärbt. Das Lösungsmittel mußte im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abgedampft werden, da sonst Verharzung eintrat. Jedes der Isomeren lieferte bei der Bromierung dieselben beiden Dibromide: ein flüssiges und ein krystallinisches. Die Krystalle schieden sich beim Stehen über Nacht im Exsiccator aus dem Gemisch ab, wurden abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Lange, dünne Prismen, Schmp. 98.5—99°.

Die Brom-Bestimmung wurde nach der Stepanoffschen Methode ausgeführt:

0.1683 g Sbst. brauchten 23.5 ccm Silbernitrat-Lösung (Titer 0.0050546).
 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 52.60. Gef. Br 52.29.

Das flüssige Dibromid ließ sich nicht weiter reinigen, entsprach aber derselben Formel, wenn es auch nicht ganz rein war; beim Aufbewahren färbte es sich allmählich rot.

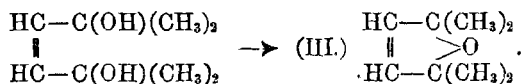
0.1310 g Sbst. brauchten 17.2 ccm Silbernitrat-Lösung (von demselben Titer).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 52.60. Gef. Br 49.16.

Obleich beide isomere Glykole die beiden Dibromide bildeten, so waren die Ausbeuten doch recht verschieden. Die α -Form liefert bedeutend weniger des festen Dibromids. Wenn man 0.9 g in ätherischer Lösung bromiert und nach beendeter Reaktion und Absaugen des Äthers das Produkt mit kochendem Wasser auszieht, scheiden sich beim Erkalten der abfiltrierten wäßrigen Lösung 0.3 g vom krystallinischen Dibromid (etwa 17 % der theoretischen Ausbeute) ab. Derselbe Versuch mit 0.9 g der β -Form lieferte 0.8 g Krystalle (44 % der Theorie).

Die Frage nach der Konfiguration der isomeren Glykole wäre eigentlich durch das Studium der Bildung des entsprechenden γ -Oxy-

des (III.) zu lösen, da ja dieses Oxyd nur aus der malenoiden Form entstehen kann:



Es scheint aber, daß unter den Bedingungen, unter denen sich das Oxyd bildet, auch beide Isomere ineinander übergehen können. Wenigstens bilden beide isomeren Glykole in guter Ausbeute nach 1—2-stündigem Kochen mit 15-proz. Schwefelsäure oder Erwärmen mit Kaliumbisulfat auf 140—160° dasselbe γ -Oxyd. Dieses Oxyd bildet sich ferner leicht auch beim Erwärmen des Glykols mit einer minimalen Menge von Jod: wenn man das Glykol zum Schmelzen bringt und dann ein Kryställchen Jod einwirft, so fängt die Flüssigkeit zu sieden an. Nach einigen Minuten läßt die Reaktion nach; wenn man aber gelinde weiter erwärmt, so destillieren Wasser und Oxyd über, und es bleibt nur ein ganz kleiner, dunkel gefärbter Rückstand (Jodid?) zurück. Beim Lösen des Glykols in Benzol oder Petroläther tritt die Reaktion mit Jod auch nach 2-stündigem Erwärmen nicht ein.

Das erhaltene γ -Oxyd stellt eine Flüssigkeit von angenehmem, campher-artigem Geruch dar, die in Wasser schwer, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist und bei 102—102.5° (755 mm Druck) siedet.

0.1636 g Sbst.: 0.4560 g CO₂, 0.1636 g H₂O.
C₈H₁₄O. Ber. C 76.12, H 11.45.
Gef. » 76.00, » 11.32.

$d_4^{20} = 0.8226$, $d_4^{17.5} = 0.8093$, $n_D^{17.5} = 1.40926$.
C₈H₁₄O |[—]. Ber. M.-R. 33.11. Gef. M.-R. 38.55.

Obgleich das γ -Oxyd von beiden isomeren Glykolen gebildet wird, konnte die Frage nach der Konfiguration des letzteren doch in der Weise gelöst werden, daß geprüft wurde, welches der Isomeren leichter Wasser abspaltet. Nach einigen Vorversuchen wurde folgende Methode gewählt:

0.3 g Glykol wurden in einen Wurtzchen Kolben gebracht, in einigen Tropfen Äther gelöst und dazu eine bestimmte Menge einer ätherischen Jodlösung, die genau 1 mg Jod in 1 cem enthält, zugegeben. Der Äther wurde bei gewöhnlicher Temperatur abgesaugt und dann der Kolben tief in ein vorgewärmtes Glycerin-Bad eingetaucht und 30 Min. bei 120° gehalten. Das Reaktionsprodukt wurde nun in Äther gelöst, in eine Krystallisierschale gebracht und nach Verdampfen des Äthers und des gebildeten γ -Oxydes gewogen. So konnte die Menge des zurückgebliebenen Glykols bestimmt werden. Die Resultate waren folgende:

| Angewandte Jodmenge | Rückstand bei der α -Form | Rückstand bei der β -Form |
|---------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 1 mg | 0.21 g, gelb (Schmp. 66–74°) | 0.28 g (Schmp. 69.5°) |
| 2 mg | 0.13 g, gelb und harzig | 0.27 g, weiße Krystalle |
| 3 mg | 0.08 g, harzig | 0.21 g, Krystalle |

Man konnte leicht bemerken, daß, z. B. bei 3 mg Jod, das α -Isomere sofort Oxyd zu bilden anfing und die Flüssigkeit ins Sieden geriet; bei der β -Form wurde dagegen die Oxydbildung erst nach 15 Min., und auch dann nur schwach, bemerkbar.

Somit scheint das α -Isomere viel leichter Wasser abzuspalten: es kommt ihm also die malenoide Konfiguration zu, während das β -Isomere die fumaroide Form darstellt.

Weitere Versuche hatten zum Ziel aufzuklären, wie weit die relative Ausbeute an beiden isomeren Äthylen-glykolen von den Bedingungen der Hydrogenisation des Acetylen-glykols abhängt. Da bemerkt wurde, daß in dieser Hinsicht die Geschwindigkeit der Reaktion, die vor allem von der Menge des Katalysators abhängt, ganz besonders ausschlaggebend ist, wurden die Versuche so ange stellt, daß nur diese eine Bedingung geändert wurde. Je zwei ver gleichende Versuche mit 5 g Acetylen-glykol, in 100 ccm Alkohol gelöst, wurden stets an demselben Tage, bei derselben Temperatur und dem gleichen Druck mit Palladium aus derselben Lösung ausge führt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel sofort im Vakuum abgesaugt, der Rückstand in Äther gelöst, vom koagulierten Palladium abfiltriert und nach Abdampfen des Äthers mit 20 ccm Petroläther behandelt, wobei die α -Form ungelöst blieb und nach dem Trocknen gewogen werden konnte. Der in Petroläther gelöste Teil ergab bei einer zweiten fraktionierten Krystallisation aus Petroläther noch eine gewisse Menge des α -Isomeren, die ebenfalls gewogen wurde. So konnte die Ausbeute an dem α -Isomeren, wenn auch nicht ganz genau, so doch genügend gut zum Vergleichen der Resultate bestimmt werden.

Die Versuche zeigten ganz unzweideutig, daß, je schneller die Anlagerung von Wasserstoff vor sich geht, desto größer die Ausbeute an dem α -Isomeren (also an der malenoiden Form) ist.

So wurden bei 2 Versuchen auf je 5 g Acetylen-glykol 10 mg resp. 2 mg kolloidales Palladium genommen, wobei die Reaktion 20 resp. 115 Min. gedauert hat. Bei der schnell verlaufenden Reaktion wurde 1 g vom α -Isomeren in der oben beschriebenen Weise erhalten; bei der lang samer verlaufenden Reaktion dagegen wurde überhaupt kein α -Isomeres isoliert, und nur unter der Lupe konnte man neben zahlreichen Prismen auch wenige Nadeln der α -Form bemerken. Bei 2 anderen Versuchen wurden in einem Falle 20 mg Palladium genommen, im anderen 1 mg und nach 10 Min. noch

1 mg zugegeben. Die Reaktion dauerte 8 bzw. 150 Min., und die Ausbeuten an dem α -Isomeren waren 1.5 g bzw. 0.2 g.

Die Resultate dieser Versuche könnte man entweder so deuten, daß beide Isomeren des Tetramethyl-butendiols primäre Produkte der Reduktion darstellen, oder so, daß nur eine Form primär entsteht, die andere aber sekundär durch Isomerisation der ersten erhalten wird. Im letzteren Falle könnte die Isomerisation nur durch Alkohol oder kolloidales Palladium hervorgerufen werden, da keine anderen Körper anwesend sind. Als primäres Produkt müßte dann das α -Isomere angesehen werden, da diese Form in größerer Menge bei schneller verlaufender Reaktion aufgefunden wird. Nun wurde aber experimentell nachgewiesen, daß weder die α -, noch die β -Form sich im geringsten verändern, wenn man sie mit Alkohol allein oder mit Alkohol und Palladium stehen läßt oder auch auf dem Wasserbade erwärmt.

So wurde z. B. 0.1 g des α -Isomeren 75 Min. mit 2 ccm Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt und dann der Alkohol abgedampft; der Schmp. der Krystalle hatte sich aber garnicht verändert und blieb ebenso scharf, wie früher. Ebenso wenig veränderten sich die Krystalle, als sie über Nacht mit 2 ccm Alkohol und 0.5 mg kolloid. Palladium stehen blieben und zum Schluß noch 2 1/2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Die Versuche mit dem β -Isomeren ergaben dieselben Resultate.

Somit scheint mir bewiesen zu sein, daß bei der katalytischen Reduktion des Glykols der Acetylen-Reihe beide möglichen geometrischen Isomeren des Glykols mit der doppelten Bindung als primäre Produkte der Reaktion erhalten werden, und zwar in wechselnder Ausbeute, je nachdem die Reaktion schnell oder langsam durchgeführt wird¹⁾.

Diese Resultate scheinen mir theoretisch nicht ohne Interesse zu sein. Wie bekannt, meinte Joh. Wislicenus²⁾, daß beim Übergange einer dreifachen Bindung in eine Äthylen-Bindung nur plan-symmetrische Isomere entstehen können. A. Michael³⁾ konnte aber an Hand vieler Beispiele zeigen, daß bei der Anlagerung von Brom oder Halogenwasserstoffsäuren an Acetylen-Derivate oft fumaroide Formen oder Gemische von beiden geometrischen Isomeren gebildet wurden. J. H. van 't Hoff⁴⁾ hält es für unbewiesen, daß in diesen

¹⁾ Zu ähnlichen Resultaten führte auch das Studium der Reduktion des Tetraphenyl-butindiols, bei welcher ebenfalls 2 Isomeren des Äthylen-Derivates in verschiedener Ausbeute (je nach der Menge des Katalysators) erhalten wurden. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

²⁾ Über die räumliche Anordnung der Atome, 2. Ausg., Leipzig 1889.

³⁾ J. pr. [2] 43, 587; 46, 209, 381; 52, 289, 346.

⁴⁾ Lagerung der Atome im Raume. 2. Ausg., S. 77—80.

Fällen die Produkte der Reaktion wirklich primär entstehen und nicht durch Isomerisation unter dem Einflusse des Halogens resp. Halogenwasserstoffs erhalten wurden. A. Werner¹⁾ und E. Fischer²⁾ haben sich andererseits für die Möglichkeit der primären Bildung beider Isomere ausgesprochen, und E. Fischer konnte auch solche Fälle anführen, in welchen kein Halogen bei der Reaktion zugegen war und doch verschiedene Isomere entstanden. So bekommt man gewöhnliche Zimtsäure bei der Reduktion der Phenyl-propionsäure mit Zinkstaub und Essigsäure³⁾ oder durch Kochen mit Zink und Alkohol⁴⁾, ferner beim Behandeln des Acetylen-Derivats mit verdünnter Essigsäure und Zink in Gegenwart von Spuren Platin bei gewöhnlicher Temperatur⁵⁾. In letzterem Fall muß nach E. Fischer die Zimtsäure als primäres Reaktionsprodukt betrachtet werden, da Allozimtsäure sich unter diesen Bedingungen nur sehr wenig verändert und kaum 3 % Zimtsäure bildet. Andererseits haben C. Paal und Hartmann⁶⁾ bei der Anlagerung von Wasserstoff an Phenyl-propionsäure in Gegenwart von kolloidalem Palladium nur Allo- oder Isozimtsäure erhalten. Es wurden also die beiden möglichen Raumisomeren der Zimtsäure bei der Reduktion der Phenyl-propionsäure gewonnen, aber nicht zusammen in einer Reaktion, sondern bei Anwendung von verschiedenen Reduktionsmitteln. Die Anlagerung von Wasserstoff an das Tetramethyl-butindiol stellt mithin den ersten Fall dar, in welchem unter sehr milden Reaktionsbedingungen bei gewöhnlicher Temperatur, ohne starke chemische Reagenzien, wie Säuren oder Alkali, in glatter Reaktion beide möglichen Raumisomeren der Äthylen-Reihe aus einem Acetylen-Derivat als primäre Reaktionsprodukte erhalten wurden. Wie es scheint, verläuft die Bildung jedes Isomeren ganz unabhängig von dem anderen; nicht nur die Bildungsgeschwindigkeit ist eine andere, sondern auch die Abhängigkeit dieser Geschwindigkeit von der Menge des Katalysators ist für jedes Isomere verschieden. Daher rührt auch das Wechseln der relativen Ausbeuten unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

1) Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904, S. 206.

2) A. 386, 374.

3) Aronstein und Holleman, B. 22, 1181 [1889].

4) Liebermann und Trucksäb, B. 42, 4659 [1909]

5) E. Fischer, A. 386, 385.

6) B. 42, 3930 [1909].
