

Lösung wurde nun mit 10-proz. Salzsäure ausgeschüttelt, wobei eine größere Menge von sehr schwachen, noch nicht näher untersuchten Basen erhalten wurde. Man kann sicher annehmen, daß sich unter diesen Verbindungen das schwach basische, noch nicht aufgeklärte Cusparein<sup>5)</sup> vorfinden wird. Die abgeschiedenen Chlorhydrate haben wir mit Hilfe des schwer löslichen Cusparin-Oxalates in Cusparin und Galipin zerlegen können. Dieses Verfahren haben schon Körner und Böhringer<sup>6)</sup> benutzt, und später hat es Tröger<sup>7)</sup> neuerlich verwendet. Das Cusparin-Oxalat wurde durch Umkrystallisieren aus kalt gesättigter Oxalsäure gereinigt und die daraus in Freiheit gesetzte Base durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Petroläther bis zum konstanten Schmp. 91.5–92° gereinigt. Aus dem leicht löslichen Oxalat wurde das rohe Galipin abgeschieden und durch Umlösen aus Petroläther in Form einer bei 113.5° schmelzenden Krystallmasse erhalten. Aus 1 kg Angostura-Rinde bekamen wir 10.6 g Cusparin und 3.5 g Galipin. Der Gehalt der Rinde an Galipin dürfte aber ein weitaus größerer sein. Da das Galipin-Chlorhydrat in verd. Salzsäure viel löslicher ist als das Cusparin-Chlorhydrat, bleibt ein größerer Teil der ersteren Verbindung in den Mutterlaugen. Wenn man die daraus erhaltenen Basen in die Jodmethylate überführt und dieselben durch Umlösen aus Wasser reinigt, so erhält man unschwer das Galipin-Jodmethylat, das durch die Überführung in das Methyl-galipin sicher erkannt werden konnte. Unter den leicht löslichen Chlorhydraten befinden sich anscheinend noch andere Basen, die durch verschiedene Reagenzien intensive Blau- oder Violettfärbungen geben.

### 334. J. Salkind und A. Rosenfeld: Über Acetylen-magnesiumbromid.

(Eingegangen am 8. August 1924.)

Wie bekannt, hat Jocitsch gezeigt, daß bei der Einwirkung von Acetylen auf Äthyl-magnesiumbromid Äthan entweicht und Acetylen-dimagnesiumdibromid leicht erhalten wird. Diese Verbindung ist dann von ihm zur Synthese zahlreicher Acetylen-glykole, die auf diesem Wege leicht zugänglich wurden, ausgenutzt worden. Um aus Acetylen in ähnlicher Weise auch monosubstituierte Derivate zu bekommen, müßte man nur eines der Acetylen-Wasserstoffatome durch Magnesium ersetzen können. Nun gibt Jocitsch<sup>1)</sup> in einer kurzen Protokoll-Mitteilung allerdings an, daß man ein Gemisch von Acetylen-glykol und Acetylenalkohol erhält, wenn man schon beim Bereiten des Äthyl-magnesiumbromids mit dem Durchleiten von Acetylen beginnt und die Reaktion dann auch weiter, beim Zugeben von Aldehyd oder Keton, in einer Acetylen-Atmosphäre durchführt; es fehlen jedoch nähere Mitteilungen über die Bedingungen der Reaktion, und auch über die Ausbeuten ist nichts angegeben.

Da dem einen von uns verschiedene monosubstituierte Acetylen-Derivate für seine Versuche erwünscht waren, sahen wir uns veranlaßt, Jocitschs Versuche zu wiederholen, um die Bedingungen der Bildung des Acetylen-

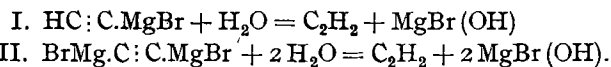
<sup>5)</sup> Tröger u. Runne, Ar. 249, 176 [1911].

<sup>6)</sup> G. 13, 363.

<sup>7)</sup> Ar. 250, 503 [1912].

<sup>1)</sup> Z. 1906, 251.

monomagnesiumbromids festzustellen und die Verwendung dieser Verbindung zu Synthesen zu prüfen. Um den Gang der Reaktion besser verfolgen zu können, nahmen wir anstatt des Äthyl-magnesiumbromids die Phenyl-magnesiumverbindung, da die letztere beim Zersetzen mit Wasser kein Gas bildet. Die Reaktion wurde in einem Kolben ausgeführt, der mit einem Tropftrichter, einem Rückflußkühler und einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr, das bis zum Boden reichte und zur Zuführung von Acetylen diente, versehen war. Das Acetylen wurde so lange durchgeleitet, bis es nicht mehr absorbiert wurde. Dann kochte man die Lösung auf, um das gelöste Acetylen zu verjagen, leitete noch kurze Zeit Luft oder Stickstoff hindurch, ließ die Lösung erkalten und zersetzte dann die magnesiumorganischen Verbindungen sehr vorsichtig und langsam durch Zutropfen von angesäuertem Wasser. Die Reaktion verlief nach folgenden Gleichungen:



Das sich bildende Gas wurde mittels eines Gasableitungsrohres, das mit dem Rückflußkühler verbunden war, in einem Meßzylinder aufgefangen und sein Volumen bestimmt. Auf eine bestimmte Menge von Magnesium bildet sich nach Gleichung I 2-mal soviel Acetylen wie nach Gleichung II. Man konnte also leicht berechnen, wieviel Acetylen-monomagnesiumbromid in der Mischung enthalten war. Natürlich ist die Methode nicht streng quantitativ, und man kann leicht begreifen, daß das gemessene Volumen ein wenig zu groß ist, da ja etwas gelöstes Acetylen noch zurückbleiben konnte und auch andere kleine Fehlerquellen möglich sind. Aber die Fehler sind nicht bedeutend.

Die Versuche zeigten, daß man auch wirklich das Acetylen-monomagnesiumbromid zu nahezu dem ausschließlichen Produkt der Reaktion machen kann. Zu diesem Zwecke muß man nicht nur schon beim Bereiten der Phenyl-magnesiumverbindung Acetylen durchleiten, sondern auch die Reaktionsmischung die ganze Zeit der Sättigung mit Acetylen bis zum lebhaften Sieden des Äthers erwärmen.

Um zu sehen, ob die gebildete Verbindung zu den üblichen Synthesen geeignet ist, ließen wir auf dieselbe Acetophenon einwirken und erhielten dabei in ziemlich guter Ausbeute den entsprechenden Alkohol, Phenyl-3-butanol-3,  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{C(OH).C:CH}$ , als fast farbloses Öl von schwachem Geruch, das sich bei 25 mm Druck nicht unzersetzt destillieren ließ, aber über die Kupferverbindung leicht gereinigt werden konnte.

### Beschreibung der Versuche.

Versuch 1: Es wurde aus 1 g Magnesium und 6.5 g Brom-benzol in üblicher Weise die magnesiumorganische Verbindung dargestellt und dann Acetylen bis zur Sättigung durchgeleitet. Beim Zersetzen mit Wasser wurden 640 ccm Gas (15°, 752 mm) erhalten. Berechnet 497 bzw. 994 ccm. Die Ausbeute an Acetylen-monomagnesiumbromid war also nicht mehr als 35.8%.

Versuch 2: 0.8 g Magnesium und 5.2 g Brom-benzol. Acetylen wurde schon während der Bereitung des Phenyl-magnesiumbromids und noch 30 Stdn. nachher durchgeleitet. Es resultierten 600 ccm Gas (16°, 758 mm). Berechnet 396 bzw. 792 ccm. Ausbeute ca. 51%.

Versuch 3: 0.7 g Magnesium, 4.6 g Brom-benzol. Dieselben Beingungen wie in Versuch 2, nur wurde die Lösung die ganze Zeit bis zum lebhaften Sieden des Äthers erwärmt. Beim Zersetzen mit Wasser wurden 745 ccm Gas (17°, 740 mm) erhalten. Berechnet 356 bzw. 712 ccm. Es war also nur Acetylen-monomagnesiumbromid entstanden.

Versuch 4 und 5 waren ebenso wie 3 durchgeführt und ergaben ähnliche Resultate (erhalten 750 und 700 ccm Gas, berechnet 713 und 708 ccm).

Versuch 6: Das Acetylen-magnesiumbromid wurde ebenso wie in Versuch 3 aus 8 g Magnesium, 52.5 g Brom-benzol und Acetylen dargestellt und dann unter Kühlen, Mischen und fortwährendem Durchleiten von Acetylen 40 g Acetophenon in ätherischer Lösung zugegeben. Nach 3 Tagen wurde die Reaktionsmischung mit Eiswasser zersetzt, mit verd. Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Äther ausgezogen. Nach Trocknen und Absaugen des Äthers wurde ein gelbes Öl erhalten, das beim Stehen etwa 3 g Krystalle ausschied. Diese Krystalle erwiesen sich als ein Gemisch der stereoisomeren Glykole (Schmp. 125–127° und 163°), 2,5-Diphenyl-3-butin-2,5-diole,  $(C_6H_5)(CH_3)C(OH).C \equiv C.C(OH)(CH_3)(C_6H_5)$ , die aus Acetophenon und Acetylen-dimagnesiumdibromid erhalten waren<sup>2)</sup>. Die Krystalle wurden abfiltriert und das Öl mit ammoniakalischer Lösung von Kupferchlorür tüchtig durchgeschüttelt. Der braune Niederschlag, der sich dabei gebildet hat, wurde abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Das Filtrat, mit Äther ausgezogen, ergab ein Öl, welches bei der Destillation fast ganz bei 195° überging und dabei allen Eigenschaften nach reines Acetophenon (8 g) lieferte. Der Niederschlag wurde mit 5-proz. Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen zersetzt; es resultierte ein gelbes Öl, welches sich bei 25 mm Druck beim Erwärmen stark bräunte, ohne dabei zu sieden. Die Destillation wurde deswegen unterbrochen und das Öl nochmals in die Kupferverbindung übergeführt. Beim Zersetzen des Kupferderivats wurde die Verbindung als fast farbloses Öl von schwachem Geruch, in allen organischen Lösungsmitteln löslich, erhalten. Ausbeute 10 g oder ca. 26% d. Th., auf das verbrauchte Acetophenon berechnet. Die Analyse bestätigte die Formel des Phenyl-butin-diols.

0.2538, 0.3461 g Sbst.: 0.7626, 1.0387 g CO<sub>2</sub>, 0.1577, 0.2271 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 82.19, H 6.85. Gef. C 81.94, 81.85, H 6.95, 7.34.

Leningrad, den 1. August 1924.

<sup>2)</sup> Ж. 48, 688.