

328. W. Krestinski und W. Marjin:
Über das Isopropyl-acetylenyl-carbinol und zwei stereoisomere
Formen des Diisopropyl-butindiols¹⁾.

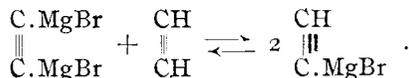
[Aus d. Chem. Laborat. d. Forstinstituts in Leningrad.]

(Eingegangen am 9. Juli 1927.)

In einer meiner letzten Arbeiten²⁾ gelangte ich auf neuem Wege zu einem sekundären Alkohol der Acetylen-Reihe, der schon vor längerer Zeit erhalten, bis jetzt aber noch nicht beschrieben wurde. Es scheint mir jedoch nunmehr angebracht zu sein, das bei mir noch vorhandene ältere Material zu veröffentlichen, um einen Vergleich mit dem neuerhaltenen zu ermöglichen.

Es handelt sich um die Synthesen des 1,4-Diisopropyl-butin-(2)-diols-1,4, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, das durch Einwirkung von Isobutyraldehyd auf Acetylen-di-magnesiumbromid nach Jozitsch gewonnen wird, sowie des Isopropyl-acetylenyl-carbinols, das bei dieser Synthese neben dem genannten Glykol entsteht. Dieses Glykol wurde von Jozitsch nur in einer Form (Schmp. 67–69°) dargestellt und beschrieben. Uns ist es gelungen, dasselbe zum erstenmal in den beiden möglichen stereoisomeren Modifikationen (Schmp. 107–108° und 69–70°) und daneben den monosubstituierten Acetylen-Alkohol als Produkt der Einwirkung des Isobutyraldehyds auf Acetylen-mono-magnesiumbromid zu erhalten.

Die Bildung der letztgenannten Magnesium-Verbindung erklären wir durch Bestehen des folgenden Gleichgewichts:



Wenn also die Di-magnesium-Verbindung des Acetylen auf carbonylhaltige Verbindungen bei großem Überschuß von freiem Acetylen zur Einwirkung gelangt, so wird sie zum Teil in Acetylen-mono-magnesiumbromid übergehen, und in den Reaktionsprodukten wird demgemäß eine gewisse Menge der entspr. Acetylen-Alkohole enthalten sein. Eine Bestätigung dieser Auffassung finden wir bereits bei Jozitsch³⁾, der schreibt: „Es stellte sich heraus, daß die besten Bedingungen zur Darstellung des Acetylen-mono-magnesiumbromids unter gewöhnlichem Druck die folgenden sind: man muß schon bei der Darstellung der magnesium-organischen Verbindung mit dem gesättigten Alkyl Acetylen einleiten und die entstandene Magnesium-Verbindung des Acetylen in einer Acetylen-Atmosphäre stehen lassen.“

Bei unseren zahlreichen Synthesen verschiedener Acetylen-Glykole beobachteten wir in der Tat sehr oft auch die Bildung von Acetylen-Alkoholen, wenn wir das Doppelte oder Dreifache der theoretischen Menge Acetylen einleiteten. In Einzelfällen erreichte die Ausbeute an Alkoholen sogar 50% der Gesamtmenge; leider setzten aber gewisse, bis jetzt noch nicht aufgeklärte

¹⁾ Die vorliegende Arbeit wurde noch vor dem Kriege ausgeführt und zum Teil der Russischen Chemischen Gesellschaft mitgeteilt (Sitz.-Protokoll d. Russ. Phys.-chem. Ges. vom 10./23. April 1914; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 601 [1914]), blieb aber bis jetzt unveröffentlicht.

²⁾ vergl. die auf S. 1869 folgende Abhandlung.

³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 253 [1906].

Einflüsse manchmal die Ausbeute an Alkohol wesentlich herab. Ein zweiter Mangel der Methode ist die gelegentliche Beimengung gesättigter Alkohole, die sich aus unzersetzt gebliebenem gesättigtem Alkylmagnesiumhalogenid bilden können. Wenn sich nun die Siedetemperaturen der verschiedenen Alkohole nur wenig unterscheiden, so wird die Isolierung der Acetylen-Alkohole erheblich erschwert, und man muß sie dann über ihre Silber-Verbindungen reinigen. Hierbei sind fast immer bedeutende Substanzverluste zu beklagen, da beim Fällen mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung sich ein Teil des Alkohols in Acetylen und Keton bzw. Aldehyd zersetzt. Diese Frage wird von uns gegenwärtig näher untersucht; sie soll den Gegenstand einer besonderen Mitteilung bilden.

Das von uns bei dem beschriebenen Versuch isolierte Isopropyl-acetylenyl-carbinol (2-Methyl-pentin-[4]-ol-[3]), siedet, über die Silber-Verbindung gereinigt, bei $131-132^{\circ}$ und besitzt einen unangenehmen, fuselartigen Geruch; es bildet auch eine Kupfer-Verbindung.

Die beiden Glykole dagegen, die annähernd in gleichen Mengen erhalten wurden (von jedem Isomeren ca. 25 g), konnten leicht durch einfache Krystallisation aus Benzol getrennt werden; das bei $107-108^{\circ}$ schmelzende Isomere ist schwerer löslich und fällt in breiten, tafelförmigen Krystallen aus; das bei $69-70^{\circ}$ schmelzende Isomere ist leichter löslich und scheidet sich nach mehreren Stunden in kleinen nadelförmigen Krystallen ab.

Interessant ist die verschiedene Beständigkeit beider Formen beim Aufbewahren. Die Präparate stehen bei mir schon 13 Jahre in gewöhnlichen Gläsern, die mit Korkstopfen keinesfalls luftdicht verschlossen sind. Das erste Isomere (Schmp. $107-108^{\circ}$) hat sein Aussehen nicht im geringsten geändert, die Krystalle sind farblos, trocken und haben ihren früheren Schmelzpunkt behalten; das zweite Isomere war schon nach 4-5 Jahren halboxydiert, und stellt nun eine dicke, dunkelgelbe, zähe Flüssigkeit dar, unter der auf dem Glasboden viel unverändertes Glykol liegt; die flüssige Masse riecht stark nach Säuren, der Stopfen ist durchgeätzt. Die dem Glasboden entnommenen Krystalle, abgepreßt und aus Benzol umkrystallisiert, schmolzen normal bei $69-70^{\circ}$.

Beschreibung der Versuche.

Zur Reaktion wurden verwendet: 43 g Magnesium, 210 g Äthylbromid, $\frac{1}{2}$ l trocknen Äthers; das gereinigte und getrocknete Acetylen (etwa 45 l) wurde in langsamem Strom durchgeleitet. Die Bildung des Acetylen-dimagnesiumbromids wird äußerlich dadurch charakterisiert, daß sich der Kolbeninhalt in zwei Schichten teilt, und daß beim Schütteln kein Aufschäumen infolge Äthan-Bildung beobachtet wird. Hierauf wurde noch eine Zeitlang unter Kühlung mit Schnee und Salz Acetylen eingeleitet, dann allmählich 135 g Isobutyraldehyd eingefügt und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Dann wurde mit Eiswasser zersetzt, mehrmals mit Äther extrahiert und mit Pottasche getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers krystallisierte die Hauptmenge des Rückstandes. Die flüssige Phase, von den Krystallen abgossen und einer fraktionierten Destillation unterworfen, lieferte niedrig siedende Fraktionen, aus denen nicht in Reaktion getretener Aldehyd und etwa 15 g Acetylen-Alkohol isoliert wurden, und hoch siedende Fraktionen, $242-251^{\circ}$, die schon während der Destillation krystallisierten

und mit der Hauptmenge des krystallinischen Produktes vereinigt wurden. Die noch einmal destillierte krystallinische Fraktion ging bei 248—250° über.

Durch Krystallisation aus Benzol wurden leicht ausfällbare Krystalle, im ganzen 26 g, bei 107—108° schmelzende Täfelchen erhalten, während aus der Mutterlauge nach einigen Stunden nadelförmige, bei 69—70° schmelzende Krystalle sich abzusetzen begannen; von diesen wurden 24 g gesammelt.

Untersuchung des bei 107—108° schmelzenden Produktes.

0.1938 g Sbst.: 0.4984 g CO₂, 0.1881 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.53, H 10.66. Gef. C 70.13, H 10.85.

Darstellung des Acetats: 3 g Glykol vom Schmp. 107—108° wurden im zugeschmolzenen Rohr mit 10 g Acetanhydrid 6 Stdn. auf 100° erhitzt. Durch Fraktionierung des Reaktionsproduktes wurde der Ester vom Sdp. 257—258° isoliert.

0.1531 g Sbst.: 0.3737 g CO₂, 0.1200 g H₂O.

C₁₄H₂₂O₄. Ber. C 66.10, H 8.72. Gef. C 66.56, H 8.77.

Brom-Anlagerung an das bei 107—108° schmelzende Glykol: Durch direkte Einwirkung von Brom auf das Glykol in einem Reagensglase bis zum Schluß der Absorption wurde ein krystallinisches Bromid erhalten. Überschüssiges Brom wurde durch Durchblasen von Luft entfernt. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther schmolz das Bromid bei 145—146°.

0.1257 g Sbst.: 0.1433 g AgBr (nach Carius).

C₁₀H₁₈O₂Br₂. Ber. Br 48.48. Gef. Br 48.52.

Untersuchung des bei 69—70° schmelzenden Produktes.

0.4132 g Sbst.: 1.0625 g CO₂, 0.3934 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.53, H 10.66. Gef. C 70.12, H 10.65.

Darstellung des Acetats: 3 g Glykol vom Schmp. 69—70° wurden wie das Isomere mit 10 g Acetanhydrid auf 100° erhitzt. Der in diesem Fall isolierte Ester siedet etwas tiefer, bei 253—256°.

0.1812 g Sbst.: 0.4428 g CO₂, 0.1428 g H₂O.

C₁₄H₂₂O₄. Ber. C 66.10, H 8.72. Gef. C 66.66, H 8.81.

Brom-Anlagerung an das bei 69—70° schmelzende Glykol: Die Anlagerung von Brom wurde in analoger Weise wie beim ersten Isomeren durchgeführt; es wurden Krystalle vom Schmp. 156—157° erhalten.

0.1641 g Sbst.: 0.1863 g AgBr (nach Carius).

C₁₀H₁₈O₂Br₂. Ber. Br 48.48. Gef. Br 48.31.

Man sieht also, daß auch dieses Glykol, analog den anderen Acetylen-Glykolen, nur zwei Atome Brom addiert; es entsteht hierbei das dibromsubstituierte Glykol der Äthylen-Reihe (CH₃)₂CH.CH(OH).CBr:CBr.CH(OH).CH(CH₃)₂ in zwei stereoisomeren Formen.

Untersuchung des Isopropyl-acetylenyl-carbinols

(CH₃)₂CH.CH(OH).C≡CH.

Wie schon oben erwähnt, isolierten wir beim Fraktionieren der niedriger siedenden Anteile eine Fraktion (ca. 15 g) vom Sdp. 131—133°, die mit Silber- und Kupfer-Reagenzien Niederschläge lieferte.

Ihre Analyse ergab keine völlig befriedigenden Resultate:

0.1866, 0.1733, 0.1165 g Sbst.: 0.4856, 0.4512, 0.3036 g CO₂, 0.1729, 0.1618, 0.1074 g H₂O.

C₆H₁₀O. Ber. C 73.41, H 10.28. Ge^r. C 70.9, 71.01, 71.07, H 10.29, 10.30, 10.24.

Ein Teil des Alkohols wurde der Reinigung über seine Silber-Verbindung unterworfen. Zu einer 10-proz. Lösung von 10 g AgNO_3 wurde tropfenweise Ammoniak bis zum völligen Verschwinden der Trübung zugegeben; zu dieser Lösung wurden dann 4 g des zu reinigenden Alkohols hinzugefügt, der Niederschlag abgetrennt, mit Alkohol und Äther gewaschen und unter Wasser durch 2-proz. Salzsäure zersetzt, die tropfenweise bis zum Auftreten freier Chlor-Ionen in der Lösung zugegeben wurde. Der Alkohol wurde nun aus der Lösung durch Pottasche ausgesalzen. Von den 4 g wurden 1.5 g vom Sdp. $131-132^0$ wiedergewonnen.

0.0949 g Subst.: 0.2542 g CO_2 , 0.0866 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$. Ber. C 73.41, H 10.28. Gef. C 73.05, H 10.21.

Molekular-Refraktion: Subst. bei 20^0 : 0.8761 g, Wasser bei 20^0 : 0.9964 g; $d_4^{20} = 0.8779$.

$n_D^{20} = 1.43320$, $n_D^{20} = 1.43569$, $n_D^{20} = 1.44158$, $n_D^{20} = 1.44656$; $n_D^{20} - n_D^{20} = 0.01336$.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} \left \overline{\text{I}} \right. \dots$	29.25	29.43	29.82	30.10	0.85
Gef.	29.05	29.19	29.54	29.94	0.89
EM	-0.20	-0.24	-0.28	-0.16	+0.04

329. W. Krestinski und F. Ssolodki:

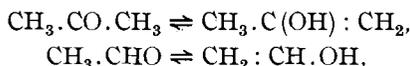
Versuch der Übertragung der Merlingschen Reaktion auf Aldehyde. Synthese des Isopropyl-acetylenyl-carbinols.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Forstinstituts in Leningrad.]

(Eingegangen am 9. Juli 1927.)

Vor ungefähr 30 Jahren zeigte Paul C. Freer¹⁾, daß bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Aceton in indifferenten Lösungsmitteln, speziell in trockenem Äther, Wasserstoff-Entwicklung eintritt und neben Kondensationsprodukten des Acetons u. dgl. das sog. Natrium-Aceton entsteht, das als Na-Salz des Isopropenylalkohols $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{ONa}) : \text{CH}_2$ formuliert wurde. Auch andere aliphatische Ketone lieferten entsprechende Natrium-Derivate. Bei Abwesenheit eines Lösungsmittels blieben die Bildung dieser Verbindungen und die Wasserstoff-Entwicklung aus. Dagegen verlief die Einwirkung des Natriums auf Acetaldehyd ebenfalls unter Wasserstoff-Entwicklung, und zwar mit großer Heftigkeit; infolge außerordentlicher Kondensations-Neigung des Acetaldehyds führte die Reaktion zwar nicht zum Natrium-Aldehyd selbst, wohl aber zu gut definierbaren Derivaten desselben²⁾.

Es liegen also schon seit ziemlich langer Zeit Angaben über Enolisierung der einfachsten Ketone und Aldehyde (allerdings nur in Lösung), d. h. über die Existenz tautomerer Systeme:



¹⁾ C. 1890, II 46, 869, 1894, I 69; A. 278, 116 und 283, 380; 283, 380—391.

²⁾ C. 1896, II 473; Amer. chem. Journ. 18 552—562.