

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. $131-132^\circ$ 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° : 0.8761 g, Wasser bei 20° : 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:

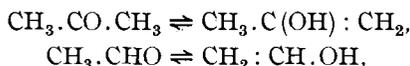
Versuch der Übertragung der Merlingschen Reaktion auf Aldehyde. Synthese des Isopropyl-acetylenyl-carbinols.

[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⁾.

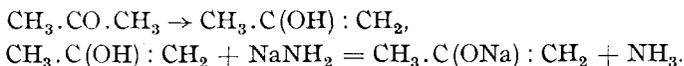
Es liegen also schon seit ziemlich langer Zeit Angaben über Enolisierung der einfachsten Ketone und Aldehyde (allerdings nur in Lösung), d. h. über die Existenz tautomerer Systeme:



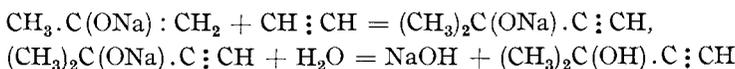
¹⁾ C. 1890, II 46, 869, 1894, I 69; A. 278, 116 und 283, 380; 283, 380—391.

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

vor. Später wurde dann die Existenz des Natrium-Acetons von Millicent Taylor³⁾ in Zweifel gezogen; Merling⁴⁾, der das Natrium durch Natriumamid ersetzte, zeigte jedoch 1914, daß man auf diesem Wege ohne Schwierigkeiten ein in Äther, Ligroin usw. ausgezeichnet lösliches und gut krystallisierbares Natrium-Aceton erhalten kann. Die Reaktion, bei welcher die starke kondensierende Wirkung des metallischen Natriums abgeschwächt ist, verläuft nach anfänglicher Enolisierung des Acetons unter Ausscheidung von Ammoniak:



Beim Arbeiten im Acetylen-Strom erhielt Merling nach dem Schema:

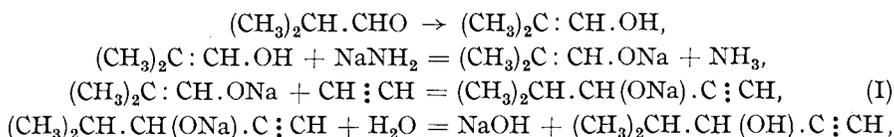


Dimethyl-acetylenyl-carbinol (3-Methyl-butin-[1]-ol-[3]), welches durch partielle Hydrierung und Abspaltung eines Mol. Wassers in Isopren übergeführt wurde. So war das Problem einer Synthese des Isopren-Kautschuks schon damals zum Teil gelöst.

Das Merlingsche Verfahren gab dann, auf andere Ketone übertragen, ausgezeichnete Resultate, so daß mit seiner Hilfe bereits eine ganze Reihe tertiärer Alkohole der Acetylen-Reihe synthetisiert worden ist; vergl. die Arbeiten von Ruzicka und Fornasir⁵⁾, Scheibler und Fischer⁶⁾, Locquin und Wouseng⁷⁾, sowie von Rupe⁸⁾.

Wir unternahmen nunmehr den Versuch, dieses Verfahren auf Aldehyde zu übertragen, um zu prüfen, ob auch in diesem Falle eine Enolisierung eintritt, und auf diesem Wege eine Synthese von sekundären mono-substituierten Acetylen-Alkoholen möglich ist. Hierbei interessierte uns hauptsächlich die theoretische Seite der Frage, da in Anbetracht der außerordentlichen Kondensations-Neigung der Aldehyde, auch beim Ersatz von Natrium durch Natriumamid, auf eine gute Ausbeute nicht zu rechnen war.

Bei Verwendung von Isobutyraldehyd war folgender Reaktionsverlauf anzunehmen:



und als Endprodukt das Isopropyl-acetylenyl-carbinol zu erwarten, welches wir schon mittels des Acetylen-mono-magnesiumbromids dargestellt hatten (s. voranstehende Abhandlung). Eine zweite Möglichkeit des Verlaufs der Reaktion bestand darin, daß die Anlagerung des Acetylens in anderem

³⁾ C. 1906, II 1042; Proceed. chem. Soc. London 22, 173; Journ. chem. Soc. London 89, 1258—1267.

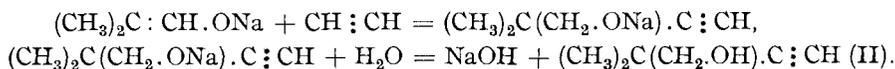
⁴⁾ C. 1914, II 1370; Deutsch. Reichs-Pat. 208266.

⁵⁾ Helv. chim. Acta 2, 182—188 [1919]. ⁶⁾ B. 55, 2903 [1922].

⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 174, 1427—1429 [1922].

⁸⁾ C. 1925, I 1709; A. 442, 72—92.

Sinne erfolgen würde, was die Bildung eines primären Acetylen-Alkohols erwarten ließ:



Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Reaktion nach dem Schema I verläuft; sie liefert allerdings den Alkohol in nur sehr geringer Ausbeute, da er, auch noch nicht über die Silber-Verbindung gereinigt, nur etwa 20% des gesamten Rohproduktes ausmacht. Als Hauptprodukte der Reaktion erscheinen das Glykol 2.2.4-Trimethyl-pentandiol-(1.3), $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, und das es in geringer Menge begleitende Aldol 2.2.4-Trimethyl-pentanol-(3)-al-(1), $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHO}$, d. h. die beiden Produkte, die gewöhnlich bei der Kondensation des Isobutyraldehyds unter Einwirkung von Alkalien entstehen.

Ein Vergleich der optischen und anderen Konstanten des so synthetisierten Alkohols mit denen des mittels der magnesium-organischen Synthese erhaltenen Isopropyl-acetylenyl-carbinols ergab deren völlige Identität und bestätigte somit gleichzeitig seine Natur als sekundärer Alkohol.

Beschreibung der Versuche.

Die von uns benutzte Apparatur war die gleiche wie bei Scheibler und Fischer⁹⁾, auch die Reaktionsbedingungen waren annähernd die gleichen, jedoch mit folgenden Änderungen: 1. die Reaktions-Temperatur betrug bei uns +20—25°; 2. die Zugabe der ätherischen Aldehyd-Lösung wurde langsam und gleichmäßig gehandhabt, so daß mit dem Ende der Zugabe auch das Ende der Ammoniak-Entwicklung zusammenfiel; die Gesamtdauer des Versuches betrug 6 Stdn.

Zur Reaktion wurden verwendet: Isobutyraldehyd (Sdp. 63—65°) 46 g, Natrium-amid 25 g (die Theorie verlangt 24.9 g; das scheint aber nicht zu genügen); an Acetylen wurden 30 l durchgeleitet; als Medium diente trockner Äther.

Als die Ammoniak-Entwicklung aufhörte (nach 6 Stdn.), wurde die Temperatur durch ein Schnee-Salz-Gemisch auf -15° gesenkt und unter starkem Rühren viel Wasser zugegossen. Zum Neutralisieren wurde die berechnete Menge 20-proz. Essigsäure verwendet; sie wurde tropfenweise zugefügt, zum Schluß wurde bei gelöster Apparatur unter Lackmusprobe neutralisiert. Dann wurde ausgesalzen, mit entwässerter Pottasche getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wog 31 g.

Beim Fraktionieren wurden folgende Anteile aufgesammelt:

unter gewöhnl. Druck		im Vakuum (15 mm)	
1. 40—60°	2.5 g	5. 50—60°	3.0 g
2. 60—70°	0.3 g	6. 115—123°	2.5 g
3. 70—80°	0.7 g	7. 123—130°	12.2 g
4. 80—130°	4.2 g	8. 130—150°	3.0 g

Die ersten drei Fraktionen enthalten Äther und unverändert gebliebenen Aldehyd. Die 3. Fraktion zeigte eine nur schwache Reaktion mit Silber-Reagens; die 4. und 5. Fraktion gaben einen schönen Niederschlag mit ammoniakalischer Silber-Lösung; die drei letzten Fraktionen gaben keinen Niederschlag.

⁹⁾ B. 55, 2903 [1922].

Die 4. und 5. Fraktion lieferten bei wiederholter Fraktionierung gewisse Mengen einer bei 108° siedenden Substanz (anscheinend Isobutylalkohol), die mit ammoniakalischer Silber-Lösung nicht reagierte, und mehr als 3 g einer bei 133–145° siedenden Fraktion, die einen reichlichen Niederschlag gab, aber keinen einheitlichen Siedepunkt aufwies; beim Stehen nahm sie eine grüne Farbe an. Sie wurde in die Silber-Verbindung übergeführt, mit Alkohol und Äther gewaschen, dann mit verd. Salzsäure zersetzt; es wurde auf diese Weise 1 g eines Alkohols vom sich nicht mehr ändernden Sdp. 131^o bis 131.5^o erhalten.

Untersuchung der Fraktion Sdp. 131–131.5°.

0.0969 g Sbst.: 0.2605 g CO₂, 0.0882 g H₂O.

C₆H₁₀O. Ber. C 73.41, H 10.28. Gef. C 73.32, H 10.18.

Molekular-Refraktion: Sbst. bei 20°: 0.8760 g, Wasser bei 20°: 0.9964 g;
 $d_4^{20} = 0.8778$.

$n_a^{20} = 1.43290$, $n_D^{20} = 1.43539$, $n_s^{20} = 1.44128$, $n_\gamma^{20} = 1.44626$; $n_\gamma^{20} - n_a^{20} = 0.01336$.

	M _x	M _D	M _s	M _γ	M _γ —M _x
Ber. für C ₆ H ₁₀ O $\overline{\text{I}}$. . .	29.25	29.43	29.82	30.10	0.85
Gef.	29.03	29.18	29.52	29.81	0.78
EM	—0.22	—0.25	—0.30	—0.29	—0.07

Die 6., 7. und 8. Fraktion, durch festes CO₂ in Äther auf — 35° abgekühlt, erstarrten beim Umrühren, am besten die 7. Fraktion, die auch bei gewöhnlicher Temperatur fest blieb. Sie wurde einer näheren Untersuchung unterzogen. Beim Umkrystallisieren aus Benzol gab sie schöne, große Tafeln vom Schmp. 51–52°, einige Einzelkrystalle bis zu 0.2 g. Insgesamt wurden 9 g erhalten.

Untersuchung der bei 51–52° schmelzenden Krystalle.

Sie sind in Wasser schwer, in Äther, Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich. Brom wird nicht entfärbt. Durch Permanganat lassen sie sich nur schwierig oxydieren.

0.1287 g Sbst.: 0.3100 g CO₂, 0.1410 g H₂O.

C₈H₁₆O₂. Ber. C 65.69, H 12.41. Gef. C 65.69, H 12.26.

0.3299 g Sbst. in 21.4 g Äther: Δ = 0.23°. Konstante: 21.6.

Ber. Mol.-Gew. 146. Gef. Mol.-Gew. 144.8.

Die Werte stimmen gut auf 2.2.4-Trimethyl-pentandiol-(1.3).

Untersuchung der flüssigen Phase, die nach Abscheidung der Krystalle von der 7. Fraktion zurückbleibt:

Sdp.₁₄ 118–120°.

0.2340 g Sbst.: 0.5722 g CO₂, 0.2394 g H₂O.

C₈H₁₆O₂. Ber. C 66.61, H 11.19. Gef. C 66.69, H 11.37.

Molekular-Refraktion: $d_4^{20} = 0.94821$; $n_a^{20} = 1.44769$, $n_D^{20} = 1.45014$,
 $n_\beta^{20} = 1.45540$, $n_\gamma^{20} = 1.46003$.

C₈H₁₆O₂. Ber. M_D²⁰ 40.68. Gef. M_D²⁰ 40.86.

Die Werte passen auf das Aldol 2.2.4-Trimethyl-pentanol-(3)-al-(1).

Die Arbeit wird auf weitere Aldehyde ausgedehnt. Vielleicht wird es möglich sein, durch geeignete Änderungen der Versuchsbedingungen die Alkohol-Ausbeute zu heben. Bisher ist es nicht gelungen, eine gleichzeitige Bildung von Acetylen-Glykolen nachzuweisen.

Lesnoj (bei Leningrad), 4. Juli 1927.

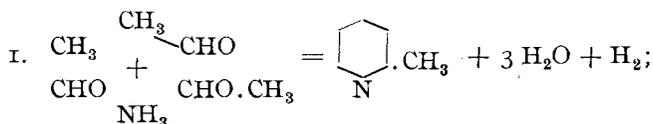
330. A. E. Tschitschibabin und M. P. Oparina: Kondensation des Acetaldehyds und Paraldehyds mit Anilin bei Gegenwart von Aluminiumoxyd als Kontaksubstanz.

(Eingegangen am 30. Juni 1927.)

In seiner vorläufigen Mitteilung über katalytische Kondensationen des Acetylens und der Aldehyde mit Ammoniak, Schwefelwasserstoff u. a.¹⁾ hat der eine von uns mitgeteilt, daß beim Überleiten von Acetylen und Anilindämpfen über Aluminiumoxyd bei 360—420°, wie bei der Reaktion nach Döbner und v. Miller, Chinolin-Homologe erhalten werden, daß als Hauptprodukt sich hierbei jedoch nicht Chinaldin, sondern Lepidin bildet. In derselben Mitteilung wurde bereits erwähnt, daß auch in dem nach Döbner und v. Miller erhaltenen Reaktionsprodukt die Gegenwart einer kleinen Menge Lepidin nachgewiesen werden konnte²⁾. Die durch die Arbeiten unseres Laboratoriums festgestellte Analogie zwischen Acetylen und Acetaldehyd bei den Kondensationsreaktionen ließ erwarten, daß die Kondensation des Acetaldehyds mit Anilin bei Gegenwart von Aluminiumoxyd bei höheren Temperaturen ebenfalls mit mehr oder weniger guten Ausbeuten Lepidin ergeben würde.

Diese Voraussetzung wurde durch die im Folgenden beschriebenen Versuche bestätigt, welche zeigten, daß sich die Reaktion unter diesen Bedingungen, wie bei den Kondensationen der Aldehyde mit dem Ammoniak, zugunsten der Bildung des γ -substituierten Homologen, d. h. des Lepidins, verschiebt.

Die Bildung des Lepidins aus Acetaldehyd und Anilin bestätigt die Analogie zwischen den Kondensationsreaktionen der Aldehyde mit Ammoniak und mit Anilin. Wie sich bei der Kondensation des Acetaldehyds mit Ammoniak α - und γ -Picolin bilden:



¹⁾ Tschitschibabin, Synthesen mit Hilfe des Acetylens, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 703 [1915].

²⁾ Die 2-malige Wiederholung des Versuchs ergab uns leider kein positives Resultat. Wie es scheint, bildet sich das Lepidin unter den Reaktionsbedingungen nach Döbner und v. Miller nicht immer, oder — wahrscheinlicher — es bildet sich in so kleiner Menge, daß nur irgend ein günstiger Zufall gestattete, bei dem oben erwähnten Versuch durch fraktionierte Fällung der Pikrate und Krystallisieren das reine Lepidin-Pikrat abzuscheiden.