

4-*n*-Propyl-chinolin-Pikrat: Nadeln, Schmp. 205° (unt. Zers.).
26.47 mg Sbst.: 52.31 mg CO₂, 9.24 mg H₂O. — 17.30 mg Sbst.: 2.15 ccm N (21°, 738 mm).

C₁₃H₁₃N, C₆H₅O₇N₃ (400). Ber. C 54.0, H 4.0, N 14.0.
Gef. „ 53.9, „ 3.9, „ 14.0.

4-*n*-Butyl-chinolin-Pikrat: Nadeln, Schmp. 185—189° (unt. Zers.).
24.56 mg Sbst.: 49.37 mg CO₂, 9.74 mg H₂O. — 19.72 mg Sbst.: 2.36 ccm N (21°, 738 mm).

C₁₃H₁₅N, C₆H₅O₇N₃ (414). Ber. C 55.1, H 4.3, N 13.5.
Gef. „ 54.8, „ 4.4, „ 13.5.

College of Technology, Manchester.

4. I. N. Nasarow: Dehydratation von Methyl-di-*tert.*-butyl-carbinol. Spaltung und Isomerisation von Di-*tert.*-butyl-äthylen.

[Aus d. Institut für organ. Chem. d. Akad. d. Wissensch. d. U. d. S. S. R.]
(Eingegangen am 30. Oktober 1935.)

Bei der Dehydratation von Di-*tert.*-alkyl-carbinolen mittels 1-Chlor- oder 1-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(4) findet Spaltung des Carbinol-Moleküls an der Bindungsstelle des tertiären Radikals statt¹⁾. Wenn man aber diese Carbinole unter milderer Bedingungen dehydratisiert, so kann man die Spaltung des Alkohol-Moleküls vermeiden und „normale“ Äthylen-Kohlenwasserstoffe erhalten. Diese letzteren spalten sich bei der Einwirkung von 1-Halogen-naphthalin-sulfonsäure-(4) in dieselben niederen Äthylen-Kohlenwasserstoffe, zu denen auch die Carbinol-Spaltung führt.

Leider war in keinem der bisherigen Fälle die Struktur dieser „normalen“ Äthylen-Kohlenwasserstoffe bekannt, so daß man nicht über ihren Einfluß auf den Spaltungs-Vorgang urteilen konnte. Es war nur anzunehmen, daß die Hauptmasse der „normalen“ Dehydratations-Produkte der Di-*tert.*-alkyl-carbinole, R₃C.CH(OH).CR₂ die Struktur R₃C.CR:CR₂ besitzt. Die vorhandenen Angaben sprechen jedoch mit Bestimmtheit dafür, daß die Reaktion niemals nur in einer Richtung verläuft, sondern daß stets komplizierte Gemische verschiedener Isomeren entstehen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Spaltung von ein tertiäres Radikal enthaltenden Äthylen-Kohlenwasserstoffen bestimmter Struktur zu untersuchen. Als erster solcher Äthylen-Kohlenwasserstoff wurde das *asymm.* Di-*tert.*-butyl-äthylen gewählt, das nach Whitmore und Laughlin²⁾ bei der Dehydratation von Methyl-di-*tert.*-butyl-carbinol mittels β-Naphthalin-sulfonsäure mit ungefähr 90% Ausbeute erhalten wird. Irgend eine Spaltung dieses Kohlenwasserstoffs haben die Verfasser unter ihren Reaktionsbedingungen nicht beobachtet.

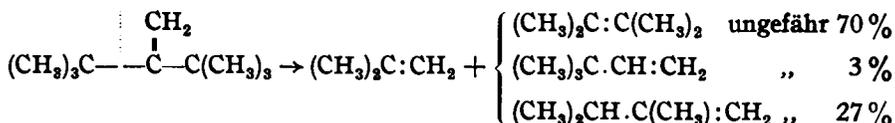
Ich dehydratisierte dasselbe Carbinol durch Destillation mit Jod und stellte gleichfalls fest, daß dabei nur die normale Dehydratation stattfindet und Äthylen-Kohlenwasserstoffe mit den von Whitmore und Laughlin gegebenen physikalischen Konstanten entstehen.

¹⁾ Whitmore u. Stahly, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4153 [1933]; I. N. Nasarow, Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S. **2**, 82 [1934], **3**, 609 [1934].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3732 [1933].

Als aber diese Äthylen-Kohlenwasserstoffe mit 1-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(4) erhitzt wurden, erwies es sich, daß sie bei 85° sich glatt zu spalten beginnen, wobei Isobutylen und niedrige, bei 40—72° destillierende Äthylen-Kohlenwasserstoffe entstehen. Deren Analyse ergab, daß sie zu etwa 70% aus Tetramethyl-äthylen und zu etwa 30% aus *asymm.* Methyl-isopropyl-äthylen und *tert.*-Butyl-äthylen bestanden.

Die Spaltung und Isomerisation des Di-*tert.*-butyl-äthylens erfolgt demnach folgendermaßen:

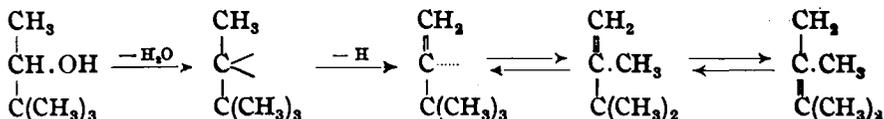


Um dieses Ergebnis zu erklären, muß man annehmen, daß das *tert.*-Butyl-vinyl-Radikal im Augenblick seines Entstehens unter Bildung folgenden Gleichgewichts-Zustandes isomerisiert wird: $\text{CH}_2:\overset{\cdot}{\text{C}}\text{C}(\text{CH}_3)_3 \rightleftharpoons \text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3):\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2 \rightleftharpoons \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2:\text{C}(\text{CH}_3):\text{C}(\text{CH}_3)_2$. Die Hydrierung (auf Kosten des *tert.*-Butyls) der durch Punktlinien bezeichneten Kohlenstoffe führt beim ersten Radikal zu *tert.*-Butyl-äthylen, beim zweiten zu *asymm.* Methyl-isopropyl-äthylen, beim dritten zu Tetramethyl-äthylen.

Es ist sehr interessant, die Resultate der Spaltung und Isomerisation des Di-*tert.*-butyl-äthylens mit der Dehydratation des Pinakolinalkohols zu vergleichen. Nach Whitmore und Neunier³⁾ gibt der Pinakolinalkohol bei der Dehydratation dieselben Äthylen-Kohlenwasserstoffe und ungefähr in den gleichen Verhältnis-Mengen wie die Spaltung des Di-*tert.*-butyl-äthylens. Ferner zeigten Whitmore, Nash und Laughlin in einer späteren Arbeit⁴⁾, daß jeder dieser Äthylen-Kohlenwasserstoffe, rein dargestellt und einer dem Pinakolinalkohol analogen Behandlung (Phosphor-pentoxyd auf Silica-Gel bei 300°) unterworfen, zum Gemisch aller drei Kohlenwasserstoffe, wie bei der Dehydratation des Pinakolinalkohols, und auch in demselben Verhältnis isomerisiert wird.

Anscheinend ist der Mechanismus dieser Isomerisationen mit dem der Spaltung und der Isomerisation des Di-*tert.*-butyl-äthylens identisch.

Demnach kann man, wie es scheint, den Mechanismus der Dehydratation des Pinakolinalkohols analog dem oben für die Spaltung und Isomerisation des Di-*tert.*-butyl-äthylens gegebenen Schema darstellen:

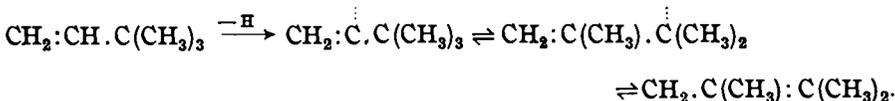


Wenn die Reste $\text{CH}_3.\overset{\cdot}{\text{C}}.\text{C}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{CH}_2:\text{C}.\text{C}(\text{CH}_3)_3$ sich leicht spontan isomerisieren, so sind für die Isomerisation der Olefine mehr oder weniger starke Beeinflussungen (höhere Temperatur, Katalysator) erforderlich. Diese

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 55, 3721 [1933].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 56, 1395 [1934].

Einwirkung ist notwendig, um aus dem stabilen Olefin-Molekül den Wasserstoff zu entfernen und so ein isomerisations-fähiges Radikal zu bilden:



Beschreibung der Versuche.

Hexamethyl-aceton wurde durch Methylierung des Pinakolins mit Methyljodid und Natriumamid dargestellt. Sdp. 150—152°.

Methyl-di-*tert.*-butyl-carbinol ließ sich aus Hexamethyl-aceton und Methyl-magnesiumjodid mit 55-proz. Ausbeute gewinnen. Farblose Krystalle; Sdp. 188—193°.

45 g wurden mit einer Spur (ungefähr 0.2 g) Jod langsam destilliert; sie lieferten 38 g Roh-Olefin, das nach Trocknen und Destillation über Natrium in 2 Fraktionen geteilt wurde:

1. Fraktion: 6 g. Siedet bei 80—147°; $n_D^{20} = 1.4250$.
2. „ 28 g. „ „ 147—155°; $n_D^{20} = 1.4374$; $d_4^{19} = 0.7820$.

Die zweite Fraktion besteht vorwiegend aus *asymm.* Di-*tert.*-butyl-äthylen (nach Whitmore und Laughlin ist sein Sdp. 149.5°; $n_D^{20} = 1.4364$; $d_4^{20} = 0.770$).

Spaltung und Isomerisierung des *asymm.* Di-*tert.*-butyl-äthylens.

28 g Kohlenwasserstoff (Sdp. 147—155°) wurden im Wurtz-Kolben im Wood-Metall-Bade mit 1.0 g 1-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(4) destilliert. Die Versuchs-Bedingungen sind bereits veröffentlicht worden⁵⁾. Bei 85° (Bad-Temp.) begann die Masse zu sieden, es wurden Gas-Bläschen entwickelt, und es destillierten bei 40—70° Kohlenwasserstoffe. Gegen Ende des Versuches wurde die Bad-Temperatur bis 180° gesteigert. Es wurden insgesamt 3 l Gase und 15 g flüssige Kohlenwasserstoffe bei 1.5 g Rückstand gewonnen. Die durch konz. Bromwasserstoffsäure geleiteten gasförmigen Produkte gaben beim Kühlen mit Eis und Salz 5 g Bromid vom Sdp. 70—74°, $n_D^{20} = 1.4223$ (*tert.*-Butylbromid siedet bei 73°).

Durch fraktionierte Destillation des Kohlenwasserstoff-Gemisches wurden folgende Fraktionen erhalten:

- 1) 40—50°...0.7 g, $n_D^{20} = 1.3850$. *tert.*-Butyl-äthylen; Sdp. 41°; $n_D = 1.3766$; $d_4^{18} = 0.6549$.
- 2) 52—56°...2 g, $n_D^{20} = 1.3912$; $d_4^{20} = 0.6874$. *asymm.* Methyl-isopropyl-äthylen; Sdp. 54.7°; $n_D^{20} = 1.3904$.
- 3) 60—68°...2 g, $n_D^{20} = 1.4010$.
- 4) 69—73°...7 g, $n_D^{20} = 1.4086$; $d_4^{20} = 0.70608$. Tetramethyl-äthylen; Sdp. 71°; $n_D = 1.4055$; $d_4^{20} = 0.6984$.

Identifizierung des Tetramethyl-äthylens: 4 g der Kohlenwasserstoff-Fraktion vom Sdp. 69—73° wurden in 20 ccm Chloroform gelöst; unter Kühlung mit Eis und Salz wurde eine Lösung von 8 g Brom in 30 ccm Chloroform tropfenweise hinzugefügt. Nach Entfernung des Chloroforms im Vakuum wurde das Bromid in farblosen Krystallen gewonnen, die, mit absol.

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S. 8, 610—611 [1934].

Äther gewaschen und über konz. Schwefelsäure getrocknet, bei 168—173° schmolzen⁶⁾. Ausbeute 8.5 g. Nach Verseifen des Bromids durch 5-stdg. Kochen mit 50 ccm Wasser am Rückfluß-Kühler wurden 1.5 g Pinakolin vom Sdp. 104—107° erhalten; das Semicarbazon schmolz bei 155—158°.

Aus demselben Tetramethyl-äthylen wurde noch das Nitroschlorid dargestellt. Blaue, campher-artig riechende Krystalle, die nach Umlösen aus wäßrigem Alkohol und Äther bei 115—118° schmolzen⁷⁾.

Das *tert.*-Butyl-äthylen und das *asymm.* Methyl-isopropyl-äthylen wurden, da ihre Menge sehr gering war, nur durch ihre Konstanten identifiziert.

5. I. N. Nasarow: Spaltung und Isomerisation von Olefinen, die ein tertiäres Radikal enthalten.

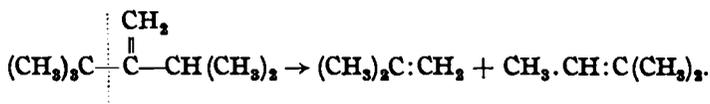
[Aus d. Institut für organ. Chem. d. Akad. d. Wissensch. d. U. d. S. S. R.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1935.)

In der voranstehenden Arbeit¹⁾ wurde nachgewiesen, daß das *asymm.* Di-*tert.*-butyl-äthylen beim Erhitzen mit 1-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(4) auf 85° glatt in Isobutylen und ein Gemisch von Tetramethyl-äthylen (etwa 70%), *asymm.* Methyl-isopropyl-äthylen und *tert.*-Butyl-äthylen gespalten wird. In der gleichen Arbeit wurde für den Mechanismus dieser Spaltung und Isomerisation ein Schema vorgeschlagen, dem eine Radikal-Isomerisation zu Grunde liegt.

Nunmehr habe ich die Untersuchung dieses Prozesses am Beispiel weiterer Äthylen-Kohlenwasserstoffe fortgesetzt, und zwar derjenigen, die bei der Dehydratation folgender tertiärer Alkohole entstehen: Methyl-isopropyl-*tert.*-butyl-carbinol, Äthyl-isopropyl-*tert.*-butyl-carbinol, Methyl-*n*-propyl-*tert.*-butyl-carbinol, Diäthyl-*tert.*-butyl-carbinol, Methyl-äthyl-*tert.*-butyl-carbinol und Dimethyl-*tert.*-butyl-carbinol.

Das Methyl-isopropyl-*tert.*-butyl-carbinol wurde vor kurzem von Whitmore und Laughlin²⁾ mittels β -Naphthalin-sulfonsäure und Jod dehydratisiert. Durch Ozonisierung der erhaltenen Olefine wiesen die Verfasser nach, daß diese vorwiegend aus *asymm.* Isopropyl-*tert.*-butyl-äthylen bestanden. Die Verfasser beobachteten keine Spaltung des Äthylens bei der Dehydratation. Erhitzt man jedoch den genannten Kohlenwasserstoff oder auch das Carbinol, aus dem er dargestellt wurde, mit 1-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(4), so werden sie bei 130° glatt in Isobutylen und Trimethyl-äthylen gespalten:



⁶⁾ nach Kaschirski, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 13, 84 [1881], ist der Schmp. des Tetramethyl-äthylen-dibromids 169—170°.

⁷⁾ Schmp. nach Thiele, B. 27, 456 [1894]: 121°.

¹⁾ I. N. Nasarow, B. 69, 18 [1936].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 55, 3732 [1933].