

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.

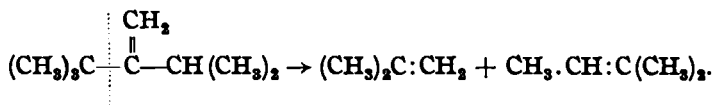
[Aus d. Institut für organ. Chem. d. Akad. d. Wissensch. d. U. d. S. S. R.]

(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:



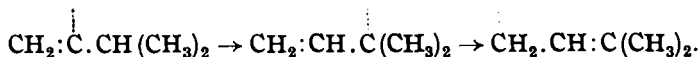
⁶⁾ nach Kaschirski, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 13, 84 [1881], ist der Schmp. des Tetramethyl-äthylen-dibromids 169—170°.

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

¹⁾ I. N. Nasarow, B. 69, 18 [1936].

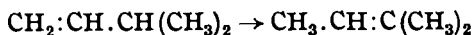
²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 55, 3732 [1933].

Nach dem früher vorgeschlagenen Schema würde die Isomerisation des α -Isopropyl-vinyl-Radikals sich folgendermaßen gestalten:



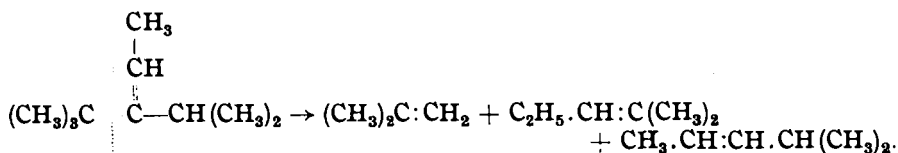
Die Hydrierung (auf Kosten des *tert.*-Butyls) des letzteren Radikals führt zu Trimethyl-äthylen, die des ersten und zweiten müßte zur Bildung von Isopropyl-äthylen führen, die jedoch nicht nachgewiesen wurde.

In Verbindung hiermit ist es interessant zu bemerken, daß das Isopropyl-äthylen nach den Untersuchungen von Ipatiew³⁾ sich bei 500° vollständig zu Trimethyl-äthylen isomerisiert:

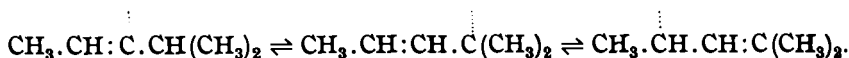


Auch hier dürfte wohl im Zwischenstadium das Isopropyl-vinyl-Radikal entstehen, das sich dann weiter nach dem obigen Schema isomerisiert.

Äthyl-isopropyl-*tert.*-butyl-carbinol wurde zum erstenmal dargestellt. Bei der Dehydratation mittels Jods lieferte es ein bei 153—158° siedendes Olefin; dieses muß als 1-Methyl-2-isopropyl-2-*tert.*-butyl-äthylen aufgefaßt werden, wenn man annimmt, daß die Dehydratation analog verläuft wie beim Methyl-isopropyl-*tert.*-butyl-carbinol (Wasser-Abspaltung auf Kosten des Hydroxyls und eines Wasserstoff-Atoms der Äthyl-Gruppe). Beim Erhitzen dieses Olefins mit 1-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(4) spaltet es sich bei 125° in Isobutylen und ein Gemisch niedriger Olefine, das anscheinend aus 1-Äthyl-2,2-dimethyl-äthylen und 1-Methyl-2-isopropyl-äthylen besteht:



Ihre Bildung läßt sich ausgehend von folgendem Gleichgewicht erklären:



Die Ergebnisse der an den übrigen oben aufgezählten Carbinolen mittels Jods ausgeführten Dehydratations-Versuche sowie das Verhalten der dabei erhaltenen Olefine bei der Destillation mit 1-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(4) sind aus der Tabelle (S. 23) zu ersehen.

Die Carbinole 1 und 2 sind zum erstenmal dargestellt worden. Die ihren Formeln beigefügten Zahlen bedeuten die ihnen entsprechenden Sdp., n_D^{15} und d_4^{15} . Das Carbinol 3 ist von Whitmore und Laughlin²⁾, das Carbinol 4 von Faworski und Opel⁴⁾ dehydratisiert worden.

³⁾ B. 36, 2004 [1903].

⁴⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 50, 67 [1920].

Carbinol	Olefin	Verhalten des Olefins zu 1-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(4)
1) $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ 170—172°; 1.4536; 0.8506	$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ 130—132°; 1.4312; 0.7493	Keine Spaltung bis 170°
2) $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 172—175°; 1.4438; 0.8491	$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ 124—132°; 1.4300; 0.7533	Keine Spaltung bis 170°
3) $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ 108—113°; 1.4277; 0.7473	Keine Spaltung bis 170°
4) $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}_2$ 77—79.5°; 1.4023; 0.7075	Keine Spaltung bis 105°

Beschreibung der Versuche.

Pentamethyl-aceton wurde durch 2-fache Methylierung von Äthyl-isopropyl-keton mit Methyljodid und Natriumamid in ätherischer Lösung dargestellt. Sdp. 133—136°.

Methyl-isopropyl-*tert.*-butyl-carbinol wurde aus Pentamethyl-aceton und Methyl-magnesiumbromid mit 71% Ausbeute erhalten. Sdp. 172—176°. Flüssigkeit von scharfem Campher-Geruch, die bereits bei etwa 15° zu krystallisieren beginnt; $n_D^{17} = 1.4495$; $d_4^{15} = 0.8622$.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$. Ber. C 75.00, H 13.88. Gef. C 74.64, H 14.17.

Das bei der Destillation dieses Carbinols mit einer Spur Jod erhaltene Olefin siedete bei 122—133°; $n_D^{17} = 1.4260$; $d_4^{15} = 0.7545$.

Spaltung und Isomerisation des *asymm. tert.*-Butyl-isopropyl-äthylens: 23 g Kohlenwasserstoff (Sdp. 122—133°) wurden mit 1 g 1-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(4) aus einem Wood-Metall-Bade destilliert. Bei 130° (Bad-Temperatur) setzte Gas-Entwicklung ein, zugleich destillierten bei 32—33° siedende Kohlenwasserstoffe. Gegen Ende des Versuches wurde die Bad-Temperatur auf 180° gesteigert. Gewonnen wurden 1.5 l Isobutylene, 10 g flüssige Kohlenwasserstoffe und 5 g Rückstand, der bei 125—240° und höher destillierte. Das Isobutylene ergab mit konz. Bromwasserstoffsäure 2 g *tert.*-Butylbromid, Sdp. 72—74°.

Die Kohlenwasserstoffe wurden durch Destillation in 2 Fraktionen geteilt (die Vorlage wurde dabei, wie auch bei anderen analogen Destillationen, mit einem Eis-Salz-Gemisch gekühlt).

1. Fraktion: 22—37°. 4.3 g. Lösung von Isobutylene in Trimethyl-äthylen.

2. Fraktion: 37—40°. 4 g. $n_D^{15} = 1.3890$; $d_4^{15} = 0.6634$. Trimethyl-äthylen.

Die bei 22—37° siedende Fraktion gab mit konz. Bromwasserstoffsäure 7.5 g bei 88—108° siedendes Bromid (Gemisch von *tert.*-Butylbromid und *tert.*-Amylbromid, letzteres siedet bei 108°). Isopropyl-äthylen (Sdp. 20.7°) war in dieser Fraktion nicht enthalten, da das entsprechende, mit konz. Bromwasserstoffsäure entstehende Bromid bei 116° siedet⁵⁾.

Das Trimethyl-äthylen, Sdp. 37—40°, wurde durch das Nitroschlorid charakterisiert. Letzteres schmolz (aus wäßrigem Alkohol) bei 71—73°.

⁵⁾ s. Michael u. Leupold, A. **379**, 296 [1911].

Bei 24-stdg. Aufbewahren der Nitroschlorid-Krystalle im Vakuum-Exsiccator über konz. Schwefelsäure isomerisierte es sich zum Chlor-ketoxim, das einen scharfen, zu Tränen reizenden Geruch aufwies und bei 45—48° (aus absol. Äther) schmolz⁶⁾.

Aus diesem Trimethyl-äthylen wurde ferner mit Bromwasserstoffsäure das *tert.*-Amylbromid vom Sdp. 105—108° dargestellt.

Die Dehydratation des Methyl-isopropyl-*tert.*-butyl-carbinols selbst mit 1-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(4) gibt analoge Resultate. Bei einem der Versuche wurden aus 10 g Carbinol 3 g Trimethyl-äthylen vom Sdp. 30—40° gewonnen.

Äthyl-isopropyl-*tert.*-butyl-carbinol wurde aus Pentamethyl-aceton mit Äthyl-magnesiumbromid synthetisiert; die Ausbeute betrug nur etwa 7%, da die Reaktion hauptsächlich in anderer Richtung verläuft; das Keton wurde zum Alkohol reduziert, wobei sich Äthylen entwickelte. Das Carbinol stellt eine scharf campher-artig riechende Flüssigkeit dar; Sdp. 188—191°; $n_D^{21} = 1.4481$; $d_4^{19} = 0.8628$.

$C_{16}H_{34}O$. Ber. C 75.95, H 13.92. Gef. C 76.08, H 13.90.

Beim Destillieren mit einer Spur Jod erhält man ein Olefin vom Sdp. 153—158°; $n_D^{20} = 1.4370$; $d_4^{20} = 0.7791$. Beim Destillieren von 10 g dieses Olefins mit 0.5 g 1-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(4) wurden ungefähr 300 ccm Isobutylen, 5 g flüssige Kohlenwasserstoffe und 2 g Rückstand erzielt.

Die Spaltung beginnt bei 125°. Beim Destillieren wurden die Kohlenwasserstoffe in 2 Fraktionen geteilt:

1. Fraktion: 38—57° 2 g.

2. Fraktion: 57—68° 2.5 g. $n_D^{21} = 1.3988$; $d_4^{19} = 0.6859$.

Die Konstanten sind:

beim 1-Methyl-2-isopropyl-äthylen: Sdp. 57—58°; $n_D^{20} = 1.3883$; $d_4^{20} = 0.6706$.

beim 1-Äthyl-2.2-dimethyl-äthylen: Sdp. 65—67°; $d_4^{20} = 0.687$.

Die erste Fraktion, Sdp. 38—57°, besteht anscheinend gleichfalls aus diesen Äthylen-Kohlenwasserstoffen mit einer Beimengung von Isobutylen. Es war jedoch in Anbetracht der Geringfügigkeit der Fraktion nicht möglich, sie in reinem Zustande zu isolieren und außer durch die Konstanten-Bestimmung noch weiter zu charakterisieren.

Die Methyl-propyl-, Diäthyl- und Methyl-äthyl-*tert.*-butyl-carbinole wurden mit 6—10-proz. Ausbeute aus den entsprechenden Ketonen mit *tert.*-Butyl-magnesiumchlorid dargestellt. Das Diäthyl-*tert.*-butyl-carbinol wurde außerdem aus Äthyl-*tert.*-butyl-keton und Äthyl-magnesiumbromid mit 5-proz. Ausbeute gewonnen.

⁶⁾ Schmidt, B. 85, 3727 [1902].