

Halogens in III sehr hoch ist. Diese Vermutung wurde bestärkt durch die Angaben, die Z. Pogorshelski⁴⁾ über die Verseifung des Chlorids zum Isobutenylalkohol (V) macht. Er „verbesserte“ die Verseifungs-Methodik von Scheschukow²⁾, die darin bestand, daß Isobutenylchlorid mit 7.5-proz. Kaliumcarbonat-Lösung erwärmt wurde und bei der alle näheren Angaben, wie Zeitdauer der Umsetzung und Ausbeute, fehlen, auf folgende Weise. Das Chlorid wurde mit 10-proz. Kalilauge in einen birnenförmigen Behälter eingeschmolzen und unter gelegentlichem Umschütteln bei Zimmertemperatur belassen. Nach 2 Mon. (!) hatte sich die obere Schicht, die aus III besteht, etwa auf die Hälfte verringert. Erwärmen bis auf 80° (1 Mon. lang) brachte keine weitere Umsetzung. Man kann, da Pogorshelski keine Ausbeute angibt, nur indirekt schließen, daß nicht mehr als 50% des Chlorids verseift wurden. Er erhielt Isobutenylalkohol, der, nachdem er 1 Jahr über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet war, bei 114° siedete und der sich durch Behandlung mit Schwefelsäure zu Isobutyraldehyd (VI) unlagern ließ²⁾.

Die Ermittlungen von Pogorshelski und Przybytek mit dem praktischen Endergebnis einer, im Vergleich zu den Allylhalogeniden, stark verringerten Beweglichkeit des Halogenatoms im Isobutenylchlorid, sind theoretisch nicht zu stützen. Ich sah mich deshalb veranlaßt, die Reaktionsfähigkeit von 3-Chlor-2-methyl-propen erneut zu prüfen, um zu Aussagen über seine Verwendbarkeit für synthetische Zwecke zu gelangen.

Zur orientierenden Ermittlung der Reaktionsfähigkeit wurde Isobutenylchlorid mit methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei wurde nach wenigen Min. bereits Ausscheidung von Kaliumchlorid beobachtet. Durch 1-stdg. Reaktion wurden hierbei 90% des Chlorids umgesetzt, wie sich aus der Menge des entstandenen Kaliumchlorids ergab. Eine Nachprüfung der Verseifung nach Pogorshelski zeigte, daß nach 200-stdg. Schütteln eines Gemisches von Isobutenylchlorid und Kalilauge bei Zimmertemperatur noch 95% des 3-Chlor-2-methyl-propens zurückgewonnen werden können, so daß dieses Verfahren praktisch unbrauchbar ist. Dagegen konnte durch 8-stdg. Erwärmen des Chlorides mit einer 10-proz. Kaliumcarbonat-Lösung, entsprechend den Angaben von Scheschukow, Isobutenylalkohol erhalten werden. Die Ausbeute betrug etwa 50% d. Th.

Versuche zur Darstellung von 2.5-Dimethyl-hexadien (IV) zeigten, daß man wesentlich einfacher zum Ziele gelangt, als Przybytek angibt. Isobutenylchlorid reagiert bereits in ätherischer Lösung mit Magnesium in derart stürmischer Reaktion, daß die Umsetzung durch Kühlen verlangsamt werden muß. Bereits nach wenigen Min. ist die Reaktion beendet, die nach Przybytek Monate in Anspruch nimmt. Die Ausbeute an diesem Kohlenwasserstoff beträgt 80% d. Th.

Meine Feststellungen, daß 3-Chlor-2-methyl-propen durch kurze Behandlung mit Kaliumcarbonat-Lösung verseift wird und daß es sich sehr lebhaft mit Magnesium umsetzt, zeigen, daß man nicht von einer reaktions-trägen Substanz sprechen kann. Weitere Umsetzungen bestätigten diesen Befund.

⁴⁾ Z. Pogorshelski, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **36**, 1129 [1904] (C. 1905 I, 667).

Beschreibung der Versuche.

1) Verseifung von Isobutenylchlorid (III).

a) Orientierender Versuch in methylalkohol. Kalilauge: 10 g Isobutenylchlorid werden mit 50 ccm 25-proz. methylalkohol. Kalilauge versetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abgesaugt, mit Methylalkohol nachgewaschen und das Salz 2 Stdn. bei 110° getrocknet. Erhalten 7.4 g = 90% d. Th.

Die Aufarbeitung des Filtrats ist langwierig und soll hier, da sie praktisch ohne Interesse ist, nicht beschrieben werden. Isobutenylalkohol bildet sowohl mit Methylalkohol als auch mit Wasser konstant siedende Gemische (Sdp. Gemisch Wasser/Isobutenylalkohol 92—93°), so daß man mehrfache umständliche Fraktionierungen in Spezial-Rückflußkolonnen vornehmen muß. In Wasser ist Isobutenylalkohol beträchtlich löslich, man kann ihn teilweise durch Sättigen der wäbr. Lösung mit Kaliumcarbonat aussalzen.

b) Verseifung nach Pogorshelski⁴⁾: 5 ccm Isobutenylchlorid und 20 ccm 25-proz. Kalilauge werden auf der Maschine bei 20° geschüttelt. Nach 200 Stdn. hat sich das Volumen der oberen Schicht um 0.4 ccm verringert. Bei der Aufarbeitung werden 4.5 ccm = 90% des eingesetzten Chlorids zurückerhalten.

c) Verseifung nach Scheschukow²⁾: 10 g Isobutenylchlorid werden zu einer Lösg. von 20 g Kaliumcarbonat in 200 ccm Wasser gegeben und 8 Stdn. unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt. Die obere Schicht ist dann weitgehend verschwunden, 1.9 g Chlorid können abgetrennt werden; Sdp. 71.5°. Die wäßrige Phase bleibt, nach Sättigung mit Kaliumcarbonat, über Nacht stehen. Es scheiden sich 3.3 g Öl aus (51% Rohausbeute, bezogen auf verbrauchtes Chlorid), die über Kaliumcarbonat getrocknet werden. Bei der Destillation erhält man 2.8 g Isobutenylalkohol vom Sdp. 112—114°, d. s. 43.5% d. Th.

2) 2.5-Dimethyl-hexadien-(1.5) (IV).

Zu 6.1 g Magnesiumspänen läßt man unter Umschütteln anteilweise 46 g Isobutenylchlorid fließen, die in 100 ccm Äther gelöst sind. Die stürmische Reaktion mildert man durch Kühlen. Zuweilen verzögert sich der Beginn der Umsetzung hartnäckig. Durch Zugabe von etwas Jod kann die Reaktion dann ausgelöst werden. Wenn alles Chlorid zugeflossen ist und die Umsetzung sich mildert, erhitzt man noch 1 Stde. unter Rückfluß auf dem Wasserbade und fraktioniert dann den Äther mit Kolonne ab. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, das ölig ausgeschiedene Di-isobutenyl abgetrennt und über CaCl₂ getrocknet. Die Destillation ergibt 22.1 g des Kohlenwasserstoffes. Sdp.₇₆₀ 136—137°, entspr. den Angaben von Harries und Türk⁷⁾. Ausbeute 80% d. Th.

3) Phenol- β -methyl-allyl-äther (VII).

Eine Mischung von 45.25 g Isobutenylchlorid, 52 g Phenol, 75 g Kaliumcarbonat und 200 ccm Aceton wird 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann destilliert man die Hauptmenge des Acetons auf dem Wasserbade ab,

7) C. Harries u. H. Türk, A. **343**, 365 [1905].

nimmt den Rückstand mit Wasser auf, wobei sich ein Öl ausscheidet, und äthert aus.

Die Äther-Lösung wird zur Entfernung unverbrauchten Phenols 3-mal mit 2-n. Natronlauge gewaschen, dann noch 2-mal mit Wasser durchgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleiben 56 g hellgelbes Rohprodukt. Die Destillation ergibt ohne Vorlauf 53.2 g farblosen Phenoläther vom Sdp.₁₀ 89°, d. s. 72% d. Th.

4.920 mg Sbst.: 14.590 mg CO₂, 3.595 mg H₂O.

C₁₀H₁₂O (148.1). Ber. C 81.03, H 8.17. Gef. C 80.88, H 8.18.

4) *o*-[β-Methyl-allyl]-phenol (VIII).

Durch eine Mischung von 30 g Phenol-β-methyl-allyl-äther und 15 g Diäthyl-anilin, die im Sandbade zum Sieden erhitzt wird, leitet man Kohlendioxyd in langsamem Strom. Der Sdp. steigt innerhalb von 2½ Stdn. von 200 auf 215°; dann ist die Umlagerung beendet. Man läßt abkühlen, nimmt in Äther auf, wäscht 4-mal mit 2-n. Schwefelsäure zur Entfernung des Diäthyl-anilins und entzieht dem Äther das entstandene *o*-[β-Methyl-allyl]-phenol durch 3-maliges Ausschütteln mit 20-proz. Natronlauge. Die Lösg. des Phenolates säuert man mit 2-n. Schwefelsäure an, äthert erschöpfend aus und trocknet die Äther-Lösg. über Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein hellgelbes Rohprodukt, dessen Vakuumdestillation nach wenigen Tropfen Vorlauf 24.6 g = 82% d. Th. *o*-[β-Methyl-allyl]-phenol vom Sdp.₁₁ 102—103° ergibt.

5.370 mg Sbst.: 15.895 mg CO₂, 3.940 mg H₂O.

C₁₀H₁₂O (148.1). Ber. C 81.03, H 8.17. Gef. C 80.73, H 8.21.

5) *o*-Methoxy-β-methyl-allyl-benzol.

10 g *o*-[β-Methyl-allyl]-phenol werden in einer Schliffstopfenflasche in 120 ccm 25-proz. Natronlauge gelöst. Die Anwendung derart hochkonzentrierter Lauge ist notwendig, weil das entstehende Phenolat in verd. Natronlauge stark dissoziiert, und infolgedessen dann keine klare homogene Lösung erhalten wird. Zu der Phenolat-Lösg. gibt man innerhalb von 5 Min. unter Umschütteln anteilsweise 12 ccm Dimethylsulfat, wobei sich das Reaktionsgemisch erwärmt und schlagartig trübt. Man schüttelt dann noch 15 Min. und läßt noch 12 Stdn. bei 20° stehen. Dann wird ½ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, abkühlen gelassen, das oben schwimmende Öl abgetrennt und die Lauge 3-mal mit Äther extrahiert. Die mit dem zuerst abgetrennten Öl vereinigten Äther-Auszüge werden über CaCl₂ getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand ergibt bei der Vakuumdestillation 9.5 g des Methyläthers, d. s. 87% d. Th. Sdp.₁₁ 92.5—94°; kein Vorlauf, Rückstand 0.2 g.

5.135 mg Sbst.: 15.320 mg CO₂, 3.905 mg H₂O.

C₁₁H₁₄O (162.1). Ber. C 81.43, H 8.70. Gef. C 81.37, H 8.71.

6) Versuche zur Darstellung von 2.2-Dimethyl-dihydro-cumaron (IX).

a) Nach der Vorschrift von Claisen und Tietze⁶⁾: 10 g *o*-[β-Methyl-allyl]-phenol werden in 40 ccm Eisessig gelöst, mit 20 ccm Bromwasserstoff-Lösg. (48-proz.) versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Die Lösg. färbt sich rot; es scheidet sich ein intensiv rot gefärbtes Öl ab, das oben schwimmt und beim Erkalten zähflüssig wird. Man gibt Wasser zu,

äthert aus, wobei das Öl mit brauner Farbe in den Äther geht und schüttelt die Äther-Lösg. $\frac{1}{4}$ Stde. mit 2-n. Natronlauge, dann mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat; der rote sirupkonsistente Äther-Rückstand wird im Vak. destilliert. Nach wenigen Tropfen Vorlauf geht eine Fraktion bei 240—260°/12 mm als gelbes Öl (3.1 g) über, das zu einer durchsichtigen gelben Masse erstarrt. Es verbleiben 6.3 g Rückstand, die sich nicht mehr unzersetzt destillieren lassen. Die Farbe ist in der Hitze orange, in der Kälte rubinrot. Der Rückstand erhärtet beim Erkalten und bleibt durchsichtig. Das gesuchte Cumarin wird nicht erhalten.

b) Versuch unter milderer Bedingungen: 5 g *o*-[[β -Methylallyl]-phenol, gelöst in 20 ccm Eisessig, werden $\frac{1}{4}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten setzt man 10 ccm 48-proz. Bromwasserstoff-Lösg. zu. Es scheidet sich ein farbloses Öl aus, das oben schwimmt. Bei $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen unter Rückfluß färbt sich die obere Schicht hellviolett. Zum erkalteten Reaktionsgemisch gibt man Wasser, wobei Trübung eintritt. Nach kurzem Stehenlassen wird ausgeäthert. Die Äther-Lösg. schüttelt man $\frac{1}{4}$ Stde. mit 2-n. Natronlauge, wäscht dann zur Entfernung noch vorhandenen Phenols mit 25-proz. Natronlauge und mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der Rückstand destilliert. Sdp.₇₅₅ 198—204° unt. Zers., so daß von 4.4 g Rohprodukt nur 1.5 g überdestilliert werden können. Ein zweiter Ansatz, auf die gleiche Weise aus 10 g des Phenols bereitet, ergibt 9.9 g Rohprodukt. Bei der Destillation gehen 3.5 g (35% d. Th.) bei 82—83°/16 mm über, der Rückstand, 5.3 g, zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. Beim Erkalten geht er in ein klares, orange gefärbtes Harz über, das nach kurzem Aufbewahren glashart wird. Der Geruch des niedrig siedenden Destillates ist fruchtartig süßlich.

7) 5.5-Di- β -isobutenyl-barbitursäure (X).

Zu einer Lösung von 24.9 g Barbitursäure in 200 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol, die auf dem Wasserbade (in einem mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Schliffkolben) bei 70—73° gehalten wird, läßt man im Verlauf von 3 Stdn. eine wäbr.-alkohol. Lösg. von Isobutenylchlorid, bestehend aus 36 g Chlorid, 53 g kryst. Natriumacetat, 245 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser, zutropfen. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung einer rosafarbenen Substanz. Wenn alles Chlorid eingetroppft ist, beläßt man noch 4 Stdn. auf dem Wasserbade, kühlt dann auf 20° ab und saugt vom Nd. ab, der auf Ton getrocknet wird. Man erhält 10.2 g der rosafarbenen Substanz, die beim Erhitzen bis 250° nicht schmilzt. Aus dem wäbr.-alkohol. Filtrat scheiden sich über Nacht farblose Nadeln aus. Man engt im Vak. auf 250 ccm ein, läßt einige Stdn. stehen, isoliert die ausgeschiedenen Krystalle durch Absaugen und trocknet sie im Vakuumexsiccator. Schmp. des Rohproduktes 215—220°. Nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol steigt der Schmp. auf 222°, die Ausbeute an analysenreinem Produkt beträgt 15.9 g, d. s. 35% d. Th.

Zur Analyse wird 4 Stdn. im Vak. bei 80° über P₂O₅ getrocknet.

4.874 mg Sbst.: 10.880 mg CO₂, 2.980 mg H₂O. 6.595 mg Sbst.: 0.686 ccm N₂ (21°, 752 mm).

C₁₂H₁₆O₆N₂ (236.14). Ber. C 60.98, H 6.83, N 11.86.

Gef. „ 60.88, „ 6.84, „ 11.95.