

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

70. Jahrg. Nr. 4. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 589–878 — 7. April.

111. W. Treibs: Über die Addition von Alkoholen an Doppelbindungen, II. Mittel.: Äther aus ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen und aus den beiden Pinenen.

(Aus Freiburg i. Br. eingegangen am 16. Februar 1937.)

Nach den bisherigen Erfahrungen¹⁾ gelingt die Darstellung von Äthern aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Alkoholen unter der katalytischen Wirkung von Schwefelsäure nur in Ausnahmefällen. Größere Additionsfähigkeit gegenüber Alkoholen zeigen Doppelbindungen dann, wenn sie mit einer benachbarten CO-, CN- oder tertiären Nitrogruppe ein konjugiertes System bilden. In allen Fällen wird jeweils ein Mol. Alkohol an eine Lückenbindung addiert. Wie kürzlich²⁾ gezeigt wurde, verhalten sich Carvon und Dihydro-carvon anomal, indem an ihre Isopropenyl-Seitenkette 2 Mol. Alkohole unter Wasser-Austritt angelagert werden.

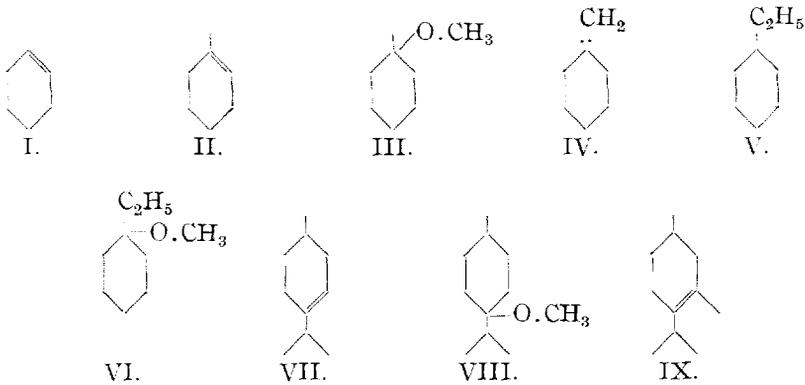
Zur Prüfung des Anwendungsbereichs der katalytischen Alkohol-Addition wurden zunächst die einfachsten cyclischen Kohlenwasserstoffe mit einer Doppelbindung der Einwirkung siedenden SO_4H_2 -haltigen Methanols ausgesetzt. Der Grundkörper, das Cyclohexen (I), blieb auch bei sehr langer Einwirkung unverändert. Beim nächsthöheren Homologen, dem *tert.* Methyl-cyclohexen (II), erfolgte normale Anlagerung eines Moleküls Methanol zum Methyläther des *tert.* Methyl-cyclohexanols (III) in einer Ausbeute von über 50%. Das mit II isomere Methylen-cyclohexan (IV) muß sich, da es durch heiße alkoholische Schwefelsäure in II übergeführt wird³⁾, ebenso verhalten. Aus dem *tert.* Äthyl-cyclohexen (V) wurde der Methyläther des *tert.* Äthyl-cyclohexanols (VI) gewonnen. Bei gleichen Reaktionsbedingungen ist hierbei die Ausbeute an Anlagerungsprodukt schlechter als bei II, was auf die geringere Löslichkeit des Kohlenwasserstoffs V in Methanol zurückzuführen ist. Vielleicht besteht auch ein Gleichgewicht: Kohlenwasserstoff + Alkohol \rightleftharpoons Äther. Von den Terpen-Kohlenwasserstoffen mit einer Doppelbindung wurde das aus Menthol erhaltene Mentho-menthen (VII) auf seine Additionsfähigkeit geprüft und durch heißes SO_4H_2 -haltiges Methanol erwartungsgemäß in den Methyläther des

¹⁾ Houben-Weyl, Die Methoden d. organ. Chemie (III. Aufl.) II, S. 1006; III, S. 162; H. Meyer, Lehrb. d. organ.-chem. Methodik (IV. Aufl.) I, S. 1119.

²⁾ Treibs, B. 70, 384 [1937].

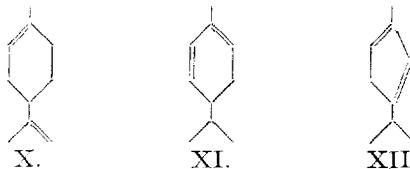
³⁾ Wallach, A. 359, 292 [1908].

tert. Menthols (VIII) übergeführt. Sämtliche beschriebenen Äther (III, VI und VIII) sind flüchtige Flüssigkeiten von durchdringendem Mentholgeruch.



Bei den isocyclischen Kohlenwasserstoffen läßt sich demnach Alkohol-Addition dann bewirken, wenn sie eine tertiär-sekundäre, nicht aber, wenn sie eine sekundär-sekundäre Doppelbindung enthalten. Das Homo-menthen (IX) mit tertiär-tertiärer Lückenbindung blieb ebenfalls gänzlich unangegriffen. Wahrscheinlich üben die beiden der Doppelbindung anstehenden Alkylgruppen eine Schirmwirkung aus.

Bei cyclischen Kohlenwasserstoffen mit 2 Doppelbindungen, wozu die natürlichen Terpene gehören, liegen die Verhältnisse verwickelter und ungünstiger. Bekanntlich zeigen deren Lückenbindungen, soweit sie nicht bereits zueinander konjugiert sind, die Neigung, sich unter dem Einfluß heißer alkoholischer Schwefelsäure zu reaktionsfähigen konjugierten Systemen zu verlagern, worauf Polymerisation erfolgt. So wurde beim Carven (X) nur in geringem Maße Übergang in einen Äther mit 2 Methoxygruppen, als Hauptreaktion aber Dimerisierung festgestellt. α -Phellandren (XI) ging völlig in ein Dimeres über. Der 5-Ring-Kohlenwasserstoff XII aus Piperitonoxyd⁴⁾ verwandelte sich schnell in ein Gemisch von Polymeren.



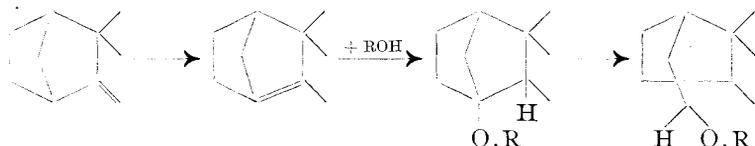
Die von Semmler⁵⁾ und später von Meerwein und Gérard⁶⁾ eingehend untersuchte, quantitativ verlaufende Darstellung von Isobornyläther (XIII), also dem Äther eines sekundären Alkohols, aus Camphen (XIV) und alkoholischer Schwefelsäure bei 200° ist als Sonderfall zu betrachten. Zweifellos liegt hierbei keine einfache Anlagerung von Alkohol an die Doppelbindung, gefolgt von Umlagerung vor, da dann ein tertiärer Alkohol erhalten werden müßte. Vielmehr dürfte zunächst unter der Wirkung der heißen

⁴⁾ Treibs, B. **66**, 617 [1933].

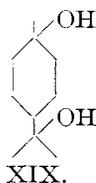
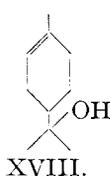
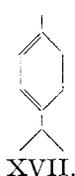
⁵⁾ B. **33**, 3429 [1900].

⁶⁾ A. **435**, 174 [1924].

alkoholischen Schwefelsäure Verlagerung der Doppelbindung in den Ring (vergl. oben bei IV), dann Addition des Alkohols und schließlich Umlagerung erfolgen.



In allen bisher erwähnten Fällen geschieht die Anlagerung des Alkohols an den Kohlenwasserstoff bei langandauernder Einwirkung in der Wärme. Gänzlich andere Reaktionsverhältnisse wurden bei den beiden Pinenen, dem α -Pinen (XV) und dem β -Pinen (XVI), angetroffen. Das Verhalten des α -Pinsens gegenüber heißem schwefelsäurehaltigen Alkohol wurde wiederholt und eingehend untersucht. Nach Wallach⁷⁾ wird es durch eintägige Einwirkung in α -Terpinen (XVII) umgelagert. Kalte, wasserhaltige alkoholische Schwefelsäure führt es in α -Terpineol (XVIII) und



Terpinhydrat (XIX) über⁸⁾. Die einzige Feststellung einer Anlagerung von Alkohol an l - α -Pinen machte Smirnow⁹⁾, der durch mehrstündiges Kochen mit wasserhaltiger alkoholischer Schwefelsäure überwiegend Kohlenwasserstoffe, daneben einen durch Hydratation gebildeten Alkohol $C_{10}H_{18}O$ und einen Äther $C_{10}H_{17}OC_2H_5$ erhielt. Die Bildung der Alkyläther (XX) kann sowohl beim α - wie beim β -Pinen zur Hauptreaktion gemacht werden, wenn man diese Terpenkohlenwasserstoffe in den siedenden, schwefelsäurehaltigen Alkohol entropfen läßt. Die Einwirkung erfolgt augenblicklich, und die Reaktionswärme des exothermen Prozesses genügt, um ohne äußeres Erhitzen große Pinenmengen umzusetzen. Bei geeigneter Reaktionsführung werden Ätherausbeuten von 60% erhalten. Die Anlagerung wird auch durch andere starke Säuren, wie Sulfonsäuren, durch säureabspaltende Mittel, wie die Phosphorchloride, und durch verschiedene wasserfreie Salze katalysiert.

Die beiden aus α - und β -Pinen auf obige Art erhaltenen Äther (XX) sind nach ihren Eigenschaften und ihrem chemischen Verhalten zweifellos identisch. Die nächstliegende Annahme, daß bei ihrer Bildung ein Übergang des Ringsystems des Pinsens in das des Camphers stattgefunden habe, wird durch die physikalischen Konstanten widerlegt:

Methyläther aus α -Pinen	Sdp. 212°	d^{15}_D 0.908	n_D 1.474
„ „ β -Pinen	„ 212°	„ 0.907	„ 1.471
„ des Borneols	„ 194°	„ 0.926	„ 1.462
„ „ Camphenhydrats .	„ 201,5°	„ 0.948	
„ „ Isoborneols	„ 191°	„ 0.925	

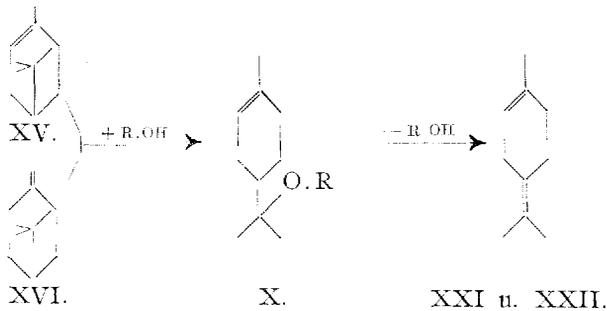
⁷⁾ A. **227**, 283 [1885]; **230**, 262 [1885].

⁸⁾ B. **12**, 1022, 1406, 2354 [1879]; B. **20**, 1957 [1887].

⁹⁾ C. **1910** I, 20.

Die Mol.-Refraktion der Äther (XX, $MRC_{11}H_{20}O_{11}$: Ber. 51.97, Gef. 51.96) beweist das Vorhandensein einer Doppelbindung, so daß sie unter Öffnung des Pinen-Vierlings entstanden sein müssen. Sie siedeten bei der gleichen Temperatur (212°) wie der Methyläther des α -Terpineols (XVIII)¹⁰. Heiße konz. Ameisensäure, heißer schwefelsäurehaltiger Eisessig sowie verschiedene wasserfreie Metallsalze bewirken leicht Abspaltung von Methanol. Die Alkoxygruppe der Äther hat demnach tertiären Charakter. Der dabei entstehende Terpen-Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (XXI) ist doppelt ungesättigt und äußerst unbeständig. Seine Konstanten sind von der Art des Katalysators und der Dauer der Einwirkung abhängig. Am reinsten wird er durch kurze Behandlung des Äthers XX mit heißer konz. Ameisensäure erhalten. Er zeigt dann hohen Siedepunkt und hohe Dichte wie das ebenso unbeständige Terpinolen (XXII), das auf die gleiche Art durch heiße, wasserfreie Ameisensäure aus α -Terpineol (XVIII) dargestellt wird¹¹.

Obige Versuchsergebnisse beweisen, daß die Einwirkung wäßriger alkoholischer Schwefelsäure, die unter Wasser-Anlagerung zum α -Terpineol (XVIII) führt⁸), und die Alkohol-Addition durch heißen schwefelsäurehaltigen Alkohol analoge Reaktionen sind. Letztere führt zweifellos zum Methyläther des α -Terpineols. Die beschriebenen Abwandlungen werden durch folgende Formelreihe veranschaulicht.



Beschreibung der Versuche.

Methyläther tertiärer monocyclischer Alkohole (III, VI, VIII).

Je 50 ccm Kohlenwasserstoff wurden mit einer Mischung von je 200 ccm reinem Methanol und 30 g konz. Schwefelsäure versetzt, 15 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, in Wasser gegossen, in Äther aufgenommen und mit Lauge und Wasser gewaschen. Durch wiederholte fraktionierte Destillation, zuletzt über Natrium, wurde der Äther-Rückstand in nicht umgesetzten Kohlenwasserstoff und den Äther zerlegt. Ersterer wurde erneut auf die gleiche Art behandelt.

Methyläther des *tert.* Methyl-cyclohexanols $C_8H_{16}O$ (III): Das Methyl-cyclohexen (II) wurde aus Cyclohexanon und CH_3MgJ dargestellt. Bei der Einwirkung des heißen schwefelsäurehaltigen Methanols trat kornblumenblaue Färbung auf. Der Äther III ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit

¹⁰) Baeyer, B. **26**, 826, 2560 [1893].

¹¹) Wallach, A. **291**, 361 [1896].

von starkem mentholartigen Geruch, die von 149—150° siedet. d_{15} 0.875; n_D 1.446.

0.162 g Sbst.: 0.282 g CO₂, 0.112 g H₂O. — 0.152 g Sbst.: 0.273 g AgJ (Zeisel).
 C₈H₁₆O. Ber. C 75.0, H 12.5, OCH₃ 24.2.
 Gef. „ 75.45, „ 12.3, „ 23.7.

Methyläther des *tert.* Äthyl-cyclohexanols C₉H₁₈O (VI): Das Äthyl-cyclohexen (V) wurde aus Cyclohexanon und C₂H₅MgBr gewonnen. Bei der Umsetzung mit heißem schwefelsäurehaltigen Methanol trat ebenfalls blaue Färbung auf. Der Äther VI zeigt den gleichen Geruch wie III und siedet bei 165—167°. d_{15} 0.877; n_D 1.452.

0.158 g Sbst.: 0.2595 g AgJ.
 C₉H₁₈O. Ber. OCH₃ 21.8. Gef. OCH₃ 21.7.

Methyläther des *tert.* Menthols C₁₁H₂₂O (VIII): Das Menthen (VII) wurde aus Menthol durch Einwirkung heißer Oxalsäure gewonnen. Der Äther VIII riecht anfangs cymolartig, dann durchdringend nach Menthol und siedet von 200—201°; d_{20} 0.876; n_D 1.454.

0.149 g Sbst.: 0.202 g AgJ (Zeisel).
 C₁₀H₂₀O. Ber. OCH₃ 18.2. Gef. OCH₃ 17.9.

Methyläther des α -Terpineols, C₁₁H₂₀O, (XX) aus α - und β -Pinen.

300 ccm reines Methanol wurden mit 20—30 g konz. Schwefelsäure versetzt und zum Sieden erhitzt; dazu ließ man 200 ccm α -Pinen (XII) oder β -Pinen (XVI) so schnell eintropfen, daß die Reaktionsflüssigkeit ohne äußeres Erhitzen schwach weitersiedete und erhitzte zum Schluß noch 2 Stdn. zum Sieden. Das mit Wasser abgeschiedene und gewaschene Reaktionsprodukt wurde bei 20 mm, zuletzt über Natrium, fraktioniert. Der Äther (XX) ging von 89—92° über. Bei Destillation unter Atmosphärendruck fand geringe Abspaltung von Methanol statt, die wahrscheinlich von einer Beimischung herrührte. In beiden Fällen wurde ein bei 212° einheitlich siedender Körper erhalten, der schwach nach Citronen und Campher roch (Konstanten s. Tab. im Text).

Äther aus α -Pinen: Die optischen Drehungen waren je nach dem Ausgangsmaterial verschieden. Aus Pinenen, die + 38°, + 6°, — 27° drehten, wurden Äther mit den entsprechenden Drehungen + 2°, + 2° und — 56° erhalten. Die übrigen Konstanten der verschiedenen Äther waren jedoch gleich.

0.0965 g Sbst.: 0.2765 g CO₂, 0.7043 g H₂O. — 0.163 g Sbst.: 0.2285 g AgJ (Zeisel).
 C₁₁H₂₀O. Ber. C 78.5, H 11.9, OCH₃ 18.45.
 Gef. „ 78.17, „ 12.1, „ 18.5.

Äther aus β -Pinen: Das Ausgangsterpen besaß die optische Drehung α_D : — 18.5°, der Äther α_D : — 64°.

0.157 g Sbst.: 0.216 g AgJ.
 C₁₁H₂₀O. Ber. OCH₃ 18.45. Gef. OCH₃ 18.16.

Abspaltung von Methanol: 30 g Äther (XX) wurden mit 30 ccm reiner konz. Ameisensäure kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich die anfangs homogene Mischung in 2 Schichten geteilt hatte. Das mit Lauge und Wasser gewaschene Kohlenwasserstoffgemisch wurde durch Fraktionieren bei 20 mm in 2 Teile zerlegt: a) einen Kohlenwasserstoff (75%)

von Cymolgeruch, der unter Atmosphärendruck bei 182—184° siedete; d_{15} 0.862; n_D 1.483. (Das aus α - oder γ -Terpineol durch heiße konz. Ameisensäure dargestellte Terpinolen¹²⁾ siedet von 183—185°; d_{20} 0.854; n_D 1.484.) Bei längerer Einwirkung heißer Ameisensäure und besonders heißen schwefelsäurehaltigen Nisessigs entstanden Kohlenwasserstoffe von niedrigem Siedepunkt (176°) und niedriger Dichte (d_{15} 0.851). b) 25% des Abspaltungsproduktes bestanden aus einem noch nicht untersuchten dimeren Kohlenwasserstoff, der bei 175—180°/20 mm übergang.

112. I. N. Nasarow: Alkylierung von Ketonen mittels Natriumamids. Propylierung von Ketonen.

[Aus d. Institut für organ. Chemie an d. Akad. d. Wissensch. d. U. d. S. S. R., Moskau.]
(Eingegangen am 31. Dezember 1936.)

Methylierung und Äthylierung von Ketonen mittels Natriumamids wurden von Haller und Bauer¹⁾ eingehend bearbeitet. Diese Reaktionen verlaufen manchmal, z. B. bei der Darstellung von Pentamethyl-aceton und von Diäthyl-pinakolin durch 2-fache Alkylierung des Pinakolins, so glatt, daß man fast quantitative Ausbeuten erlangt²⁾.

In der erwähnten Arbeit weisen die Verfasser auch auf die Möglichkeit der Einführung von Allyl, Benzyl und Isopropyl in das Pinakolin-Molekül hin, obwohl in diesen Fällen, besonders bei der Einführung des Isopropyls, die Reaktion bei weitem nicht so leicht und glatt verläuft wie bei der Methylierung und Äthylierung. Mit Ausnahme dieser Angabe bringt die Literatur nichts mehr über die Möglichkeit der Einführung von höheren Radikalen als Methyl und Äthyl in Ketone.

Um diese Lücke auszufüllen, untersuchte ich in der vorliegenden Arbeit die Propylierung von Ketonen, nämlich von Pinakolin, Isobutyron und Pentamethyl-aceton.

Während ich das Isopropyl lediglich in das Pinakolin und auch hier nur mit geringer Ausbeute einführen konnte, gelang die Einführung von *n*-Propyl in allen 3 Fällen ziemlich leicht und mit guter Ausbeute.

So stellte ich folgende neue Ketone dar: Propyl-pinakolin, Methylpropyl-pinakolin, Dipropyl-pinakolin, Propyl-isobutyron, Pentamethylpropyl-aceton, *symm.* Tetramethyl-dipropyl-aceton. Ferner wurden durch Äthylierung von Diäthyl-ke-ton zum erstenmal *symm.* Dimethyl-diäthyl-aceton und 3.5-Dimethyl-3-äthyl-heptanon-(4) und durch erschöpfende Methylierung von Äthyl-isobutyl-ke-ton Pentamethyl-isopropyl-aceton, schließlich durch 2-fache Methylierung von Isopropyl-isobutyl-ke-ton sowie andererseits durch Methylierung von Isopropyl-pinakolin Methyl-isopropyl-pinakolin dargestellt.

¹²⁾ Beilstein, Handb. d. Organ. Chem., Bd. V, S. 133 (IV. Aufl.).

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 582 [1910]; Ann. Chim. [8] **29**, 313 [1913].

²⁾ Kleine Ausbeuten erhält man gewöhnlich nur bei 1-maligem Alkylieren der Methylgruppe von Ketonen, z. B. bei der Darstellung von Methyl-, Äthyl-, Propyl-pinakolin aus Pinakolin, da nebenher häufig weitere Alkylierung eintritt.