

113. I. N. Nasarow: Synthese von tertiären Alkoholen der allgemeinen Formeln $R_3C.C(OH)(CH_3).CHR_2$ und $R_3C.C(OH)(CH_3).CR_3$. Einwirkung von Methyl-magnesiumbromid auf verzweigte Ketone.

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

In Verfolg meiner, der Untersuchung der Spaltung und Isomerisation von Olefinen mit tertiären Radikalen gewidmeten Arbeiten¹⁾ ergab sich die Notwendigkeit, tertiäre Alkohole mit 2 tertiären Radikalen oder mindestens mit 1 tertiären und 1 sekundären Radikal zu synthetisieren.

Von solchen Alkoholen sind trotz ihres bedeutenden Interesses bis jetzt nur die von Whitmore und Laughlin²⁾ durch Einwirkung von Methyl-magnesiumbromid auf Hexa- und Penta-methyl-aceton dargestellten, das Methyl-di-*tert.*-butyl-carbinol und das Methyl-isopropyl-*tert.*-butyl-carbinol, bekannt geworden.

In der vorliegenden Arbeit untersuchte ich die Einwirkung von Methyl-magnesiumbromid auf 15 neue Ketone der allgemeinen Formeln $R_3C.CO.CHR_2$ und $R_3C.CO.CR_3$, wo $R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7$ oder *i*- C_3H_7 ist. Diese Grignard-Reaktion verläuft stets nach dem gewöhnlichen Schema und liefert hohe, oft über 70-proz. Ausbeuten an den entsprechenden tertiären Alkoholen. Dabei finden keine Nebenprozesse statt, so daß sich das nicht in Reaktion getretene Keton verlustlos zurückgewinnen läßt. Die Ausbeute an Alkoholen wurde jedoch von 2 Faktoren stark beeinflusst: 1) von dem Grad der Verzweigung der mit dem Carbonyl verbundenen Radikale, 2) von der Dauer der Einwirkung und des Erhitzens. Wenn man, von Penta- und Hexa-methyl-aceton, $(CH_3)_3C.CO.CH(CH_3)_2$ und $(CH_3)_3C.CO.C(CH_3)_3$, ausgehend, allmählich die Methyl- durch Äthyl-Gruppen ersetzt, sinkt die Geschwindigkeit der Grignard-Reaktion und infolgedessen auch die Alkohol-Ausbeute bei sonst gleichbleibenden Bedingungen ununterbrochen. Noch rascher sinkt die Reaktions-Geschwindigkeit beim Ersatz von Methyl durch Isopropyl, während die Einführung von *n*-Propyl die Geschwindigkeit der Grignard-Reaktion gar nicht herabsetzt. Ebenso sinkt die Reaktions-Geschwindigkeit beim Übergang von den Ketonen des Typus $R_3C.CO.CHR_2$ zu denen des Typus $R_3C.CO.CR_3$ ³⁾. Die Zunahme der Gesamt-Einwirkungszeit und besonders der Erhitzungsdauer des Grignard-Reagens mit den Ketonen ist gewöhnlich mit steigender Alkohol-Ausbeute verbunden, was bei den im Versuchsteile beschriebenen Alkoholen 2, 3, 4, 9, 15 zu sehen ist. Es gibt aber Ketone, so das Triäthyl-pinakolin (vergl. Darstellung des Alkohols 12 im Versuchsteil), mit denen das Methyl-magnesiumbromid so schwer und langsam reagiert, daß die genannten Faktoren keinen wesentlichen Einfluß auf die Alkohol-Ausbeute ausüben, so daß fast das gesamte Keton zurückgewonnen wird. Es ist interessant, daß mit allen Ketonen des erwähnten Typus die Grignard-Reaktion nur mit Methyl-magnesiumhalogenid gelingt, daß es unmöglich ist, irgendein anderes Radikal außer Methyl in diese Ketone einzuführen. So liefern z. B. Pentamethyl-aceton und Diäthyl-pina-

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S. **10**, 75, 317 [1936]; B. **69**, 18, 21 [1936].

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

³⁾ Die bei Grignard-Reaktionen mit den einfachsten Ketonen häufig zu beobachtenden geringen Alkohol-Ausbeuten sind Nebenreaktionen, in erster Linie Keton-Kondensationen zuzuschreiben. Diese Keton-Kondensationen sind im vorliegenden Falle ausgeschlossen.

kolin mit Äthyl- oder *n*-Propyl-magnesiumbromid fast gar kein normales Grignardsches Reaktionsprodukt, sondern sie werden lediglich zu den entsprechenden sekundären Alkoholen reduziert, während diese Ketone mit Methyl-magnesiumbromid den tertiären Alkohol in mehr als 70-proz. Ausbeute liefern. Alles oben Gesagte deutet, wie mir scheint, darauf hin, daß die Geschwindigkeit und die Richtung der Grignard-Reaktion in diesem Falle durch den Grad der räumlichen Behinderung der Carbonyl-Gruppe der reagierenden Ketone bestimmt werden. Das Vorliegen räumlicher Behinderung in ganz gleicher Art bei den Ketonen dieses Typus ist von mir schon früher beim Studium ihrer Reaktionen mit metallischem Natrium⁴⁾ festgestellt worden. Zweifellos ist auch der Umstand, daß diese Ketone keine Carbonyl-Reaktionen geben, räumlicher Behinderung zuzuschreiben.

Beschreibung der Versuche.

Alle für die Grignard-Synthesen verwendeten Ketone vom Typus $R_3C.CO.CHR_2$ und $R_3C.CO.CR_3$ wurden durch Alkylierung einfacherer Ketone mittels Natriumamids dargestellt. Ein Teil dieser Ketone ist schon früher von Haller und Bauer⁵⁾ synthetisiert worden, den Rest stellte ich selbst dar⁶⁾.

Die Grignard-Reaktion wurde in der üblichen Apparatur, bestehend aus einem mit Tropftrichter, mechanischem Quecksilberschluß-Rührer und Rückflußkühler versehenen Rundkolben, ausgeführt. In den Kolben wurden Magnesiumspäne, absol. Äther⁷⁾ und einige g Methyljodid, dann in kleinen Portionen die Lösung von Methylbromid in absol. Äther⁷⁾ eingetragen und etwa 2 Stdn. bis zum Verschwinden des Magnesiums gerührt.

Zu dem überschüssigen Grignard-Reagens (meist 1.5 Mol.) wurde 1 Mol. Keton unter ständigem Rühren tropfenweise (2—3 Tropfen je Sek.) hinzugefügt. Bei den einfachsten Ketonen erwärmte sich die Reaktionsmasse dabei ein wenig. Unter dauerndem Rühren wurde auf dem Wasserbade (70—80°) erhitzt, bis die Reaktion beendet war. Dann zersetzte man das Produkt mit 10-proz. Salzsäure⁸⁾ und extrahierte die wäßrige Schicht 2-mal mit Äther. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden mit wenig Thiosulfat-Lösung zwecks Entfernung der Jodspuren gewaschen⁹⁾ und mit Pottasche getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand unter normalem oder vermindertem Druck aus einem Claisen-Kolben mit tannenförmigem Dephlegmator fraktioniert.

Alle im folgenden beschriebenen Alkohole stellen farblose, campherartig riechende Flüssigkeiten dar; die unter 5, 7, 13, 14 beschriebenen sind besonders dickflüssig.

⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S. 1, 123 [1934]; 11, 67 [1936].

⁵⁾ Ann. Chim. [8] 29, 313 [1913].

⁶⁾ s. die vorangehende Abhandlung.

⁷⁾ Auf 1 Raumteil Keton wurden 3 Raumteile Äther verwendet; mit der Hälfte wurde das Magnesium übergossen, die andere Hälfte diente zum Lösen des Methylbromids.

⁸⁾ Es wurde die zur Lösung des basischen Magnesiumsalzes berechnete Salzsäuremenge verwendet.

⁹⁾ Wenn Jod noch spurenweise vorhanden ist, so wirkt es bei der folgenden Destillation des Alkohols dehydratisierend, und man erhält an Stelle von Alkoholen Kohlenwasserstoffe.

1) 2.2.3.4-Tetramethyl-hexanol-(3), $(CH_3)_3C.C(OH)(CH_3).CH(CH_3).C_2H_5$.

Das für die Synthese dieses Alkohols notwendige Methyl-äthyl-pinakolin wurde durch aufeinanderfolgende Behandlung von Pinakolin mit Natriumamid, dann mit Methyl- und schließlich mit Äthyljodid dargestellt⁵⁾. Es hatte den Sdp. 156—160°.

Für die Grignard-Reaktion wurden verwendet: 13 g Magnesium, 150 ccm Äther, 55 g Methylbromid, 52 g Keton. Die Reaktion erforderte 1 vollen Tag; davon dauerte das Erwärmen auf dem Wasserbade unter stürmischem Sieden des Äthers 8 Stdn. Das Reaktionsprodukt wurde zuerst im Vak. destilliert, dann unter normalem Druck über etwas Natrium fraktioniert: I. Frakt., 156—185°, 18 g; II. Frakt., 185—190°, 2 g; III. Frakt., 190—193°, 30 g. Die beiden ersten Fraktionen enthalten Gemische des ursprünglichen Ketons und des synthetisierten Alkohols, die dritte den gesuchten Alkohol. Sdp. 190—193°; d_4^{10} 0.867; n_D^{17} 1.4480. Ausb. 35—38 g, d. i. 62—65%.

0.1576 g Sbst.: 0.4360 g CO_2 , 0.1970 g H_2O .

$C_{10}H_{22}O$. Ber. C 75.95, H 13.92. Gef. C 75.45, H 13.98.

2) 2.3.4.4-Tetramethyl-hexanol-(3), $C_2H_5.C(CH_3)_2.C(OH)(CH_3).CH(CH_3)_2$.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Isopropyl-*tert.*-amyl-ke-ton wurde durch Äthylierung von Isobutyron dargestellt⁵⁾. Es hatte den Sdp. 159—163°.

a) Angewandt: 10 g Magnesium, 200 ccm Äther, 45 g Methylbromid, 48 g Keton. Die Reaktion dauerte 1 Tag, davon wurde 6 Stdn. erwärmt. Die Fraktionierung unter gewöhnlichem Druck ergab: I. Frakt., 157—171°, 16 g; II. Frakt., 197—199°, 28 g. Die letzte Fraktion ist der gesuchte Alkohol. Sdp. 197—199°; d_4^{16} 0.876; n_D^{16} 1.4586. Ausb. 55%.

0.1236 g Sbst.: 0.3418 g CO_2 , 0.1534 g H_2O .

$C_{10}H_{22}O$. Ber. C 75.95, H 13.92. Gef. C 75.41, H 13.88.

b) In einem anderen Versuch wurden verwendet: 13 g Magnesium, 150 ccm Äther, 50 g Methylbromid, 60 g Keton. Reaktionsdauer 2 Tage, Erhitzungsdauer 10 Stdn. I. Frakt., 155—166°, 11 g; II. Frakt., 197—199°, 48 g. Ausb.: 72%.

3) 2.2.3-Trimethyl-4-äthyl-hexanol-(3), $(CH_3)_3C.C(OH)(CH_3).CH(C_2H_5)_2$.

Das für die Synthese benötigte Diäthyl-pinakolin wurde durch 2-fache Äthylierung des Pinakolins dargestellt. Es hatte den Sdp. 175—179°.

a) Angewandt: 10 g Magnesium, 200 ccm Äther, 45 g Methylbromid, 58 g Keton. Die Reaktion dauerte 1 Tag, das Erhitzen 6 Stdn. Die Fraktionierung unter gewöhnlichem Druck ergab: I. Frakt., 177—190°, 33 g; II. Frakt., 208—211°, 24 g. Die letzte Fraktion ist der gesuchte Alkohol. Sdp. 208—211°; d_4^{16} 0.862; n_D^{17} 1.4530. Ausb. 40%.

0.1381 g Sbst.: 0.3867 g CO_2 , 0.1718 g H_2O .

$C_{11}H_{24}O$. Ber. C 76.74, H 13.95. Gef. C 76.37, H 13.92.

b) In einem zweiten Versuch wurden verwendet: 13 g Magnesium, 150 ccm Äther, 50 g Methylbromid, 66 g Keton. Die Reaktion dauerte 2 Tage, das Erhitzen 16 Stdn. I. Frakt., 173—180°, 14 g; II. Frakt., 208—211°, 52 g. Ausb. 71%.

4) 3.4.5-Trimethyl-3-äthyl-heptanol-(4),
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

a) In einem Versuch wurden verwendet 12 g Magnesium, 150 ccm Äther, 50 g Methylbromid, 57 g 3.5-Dimethyl-3-äthyl-heptanon-(4), Sdp. 204—207° (Darstellung s. d. vorangehende Abhandl. unter 10). Die Reaktion dauerte 2 Tage, das Erhitzen 20 Stdn. Nach einer Destillation im Vak. wurde unter gewöhnlichem Druck fraktioniert und dabei 52 g unverändertes Keton (Sdp. 203—207°) und 5 g eines zwischen 208 und 230° siedenden Gemisches des Ketons mit dem neuen Alkohol erhalten. Alkohol-Ausbeute etwa 3—4 %.

b) In einem zweiten Versuch wurden verwendet 13 g Magnesium, 150 ccm Äther, 55 g Methylbromid, 68 g Keton. Die Reaktion dauerte 10 Tage, das Erhitzen 80 Stdn. Mitten im Versuche verdickte sich die Reaktionsmasse so sehr, daß weitere 50 ccm Äther hinzugefügt werden mußten. Die letzten 20 Stdn. wurde die Reaktionsmasse auf siedendem Wasserbade erhitzt. Nach einer Vakuumdestillation ergab die Fraktionierung unter gewöhnlichem Druck: I. Frakt., 200—226°, 31 g; II. Frakt., 226—235°, 10 g; III. Frakt., 235—238°, 16 g. Die dritte Fraktion war der gesuchte Alkohol. Sdp. 235° bis 238°; d_4^{20} 0.885; n_D^{20} 1.4625. Ausb. etwa 26 g (35 % d. Th.).

0.1457 g Sbst.: 0.4126 g CO_2 , 0.1804 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$. Ber. C 77.42, H 13.98. Gef. C 77.23, H 13.85.

5) 2.2.3-Trimethyl-4-propyl-heptanol-(3),
 $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$.

Verwendet wurden 18 g Magnesium, 200 ccm Äther, 75 g Methylbromid, 90 g Dipropyl-pinakolin, Sdp. 210—213° (Darstellung s. d. vorangehende Abhandlung unter 2). Die Reaktion dauerte 2 Tage, das Erhitzen 20 Stdn. Das Reaktionsprodukt wurde 2-mal im Vak. und 1-mal unter gewöhnlichem Druck über wenig Natrium fraktioniert und lieferte: I. Frakt., 210—233°, 20 g; II. Frakt., 234—237.5°, 65 g. Die letzte Fraktion stellte den gesuchten Alkohol dar. Sdp. 234—237.5°; Sdp.₁₀ 103—103.5°; d_4^{20} 0.859; n_D^{20} 1.4510. Ausb. 75 g, d. i. 80 %.

0.1268 g Sbst.: 0.3618 g CO_2 , 0.1594 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}$. Ber. C 78.00, H 14.00. Gef. C 77.82, H 14.06.

6) 2.2.3.4-Tetramethyl-heptanol-(3),
 $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$.

Verwendet wurden 6 g Magnesium, 100 ccm Äther, 36 g Methyljodid, 32 g Methyl-propyl-pinakolin, Sdp. 178—181° (Darstellung s. d. vorangehende Abhandlung unter 3). Dauer der Reaktion 4 Tage, des Erhitzens 25 Stdn. Fraktioniert wurde zuerst im Vak., dann unter gewöhnlichem Druck über Natrium: I. Frakt., 185—212°, 7 g; II. Frakt., 212—215°, 23 g. Die letzte Fraktion war der gesuchte Alkohol. Sdp. 212—215°; d_4^{20} 0.866; n_D^{20} 1.4530. Ausb. 27 g (77 % d. Th.).

0.1146 g Sbst.: 0.3224 g CO_2 , 0.1426 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}$. Ber. C 76.74, H 13.95. Gef. C 76.68, H 13.92.

7) 2.3.4.4-Tetramethyl-heptanol-(3),
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Verwendet wurden: 9.7 g Magnesium, 150 ccm Äther, 60 g Methylbromid, 54 g 2.4.4-Trimethyl-heptanon-(3), Sdp. 178—181° (Darstellung

s. d. vorangehende Abhandlung unter 4). Dauer der Reaktion 3 Tage, des Erhitzens 17 Stdn. Nach 2-maliger Fraktionierung unter gewöhnlichem Druck wurden erhalten: I. Frakt., 177—215°, 7 g; II. Frakt., 215—217°, 49 g. Die II. Fraktion war der gesuchte Alkohol. Sdp. 215—217°; d_4^{15} 0.874; n_D^{20} 1.4580. Ausb. 52 g (87% d. Th.).

0.1779 g Sbst.: 0.4982 g CO₂, 0.2160 g H₂O.

C₁₁H₂₄O. Ber. C 76.74, H 13.95. Gef. C 76.38, H 13.60.

8) 2.2.3.4.5-Pentamethyl-hexanol-(3),
(CH₃)₃C.C(OH)(CH₃).CH(CH₃).CH(CH₃)₂.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Methyl-isopropyl-pinakolin, Sdp. 170—174°, wurde aus Isopropyl-pinakolin⁵⁾ durch Methylierung dargestellt (s. die vorangehende Abhandlung unter 7a).

Für die Grignard-Reaktion wurden verwendet: 6 g Magnesium, 100 ccm Äther, 40 g Methyljodid, 24 g Keton. Dauer der Reaktion 3 Tage, des Erhitzens 30 Stdn. Während der Destillation des Reaktionsproduktes unter Normaldruck trat Dehydratisierung des Alkohols ein (Folge vorhandener Jod-Spuren). Es wurden 13 g Kohlenwasserstoff (Sdp. 165—171°; d_4^{12} 0.787; n_D^{17} 1.4400) erhalten. Die Alkohol-Ausbeute betrug etwa 14—15 g (55% d. Th.).

b) Im zweiten Versuch wurde Methyl-isopropyl-pinakolin, Sdp. 170—173°, verwendet, das durch 2-fache Metylierung von Isopropyl-isobutyl-keton dargestellt worden war (s. vorangehende Abhandlung unter 7b).

Die zur Grignard-Reaktion verwendeten Mengen waren: 8 g Magnesium, 120 ccm Äther, 48 g Methyljodid, 42 g Keton. Die Reaktion dauerte 4 Tage, das Erhitzen 25 Stdn. Das Fraktionieren, zuerst im Vak., dann unter gewöhnlichem Druck über etwas Natrium, lieferte: I. Frakt., 170—206°, 22 g; II. Frakt., 207—210°, 15.5 g. Die letzte Fraktion war der gesuchte Alkohol. Sdp. 207—210°; d_4^{12} 0.868; n_D^{13} 1.4535. Ausb. etwa 26 g (56% d. Th.).

0.1720 g Sbst.: 0.4836 g CO₂, 0.2136 g H₂O.

C₁₁H₂₄O. Ber. C 76.74, H 13.95. Gef. C 76.68, H 13.89.

9) 2.2.3.4.4-Pentamethyl-hexanol-(3), (CH₃)₃C.C(OH)(CH₃).C(CH₃)₂.C₂H₅.

Das für die Synthese benötigte *tert.*-Butyl-*tert.*-amyl-keton wurde durch Äthylierung von Pentamethyl-aceton dargestellt⁵⁾. Es hatte den Sdp. 174—178°.

a) Im ersten Versuch wurden verwendet: 18 g Magnesium, 250 ccm Äther, 75 g Methylbromid, 115 g Keton. Die Reaktion dauerte 1 Tag, das Erhitzen 6 Stdn. Die Fraktionierung, zuerst im Vak., dann unter gewöhnlichem Druck, ergab: I. Frakt., 173—180°, 55 g; II. Frakt., 180—218°, 10 g; III. Frakt., 219—222°, 50 g. Die III. Fraktion war der gesuchte Alkohol: Sdp. 219—222°; d_4^{16} 0.886; n_D^{17} 1.4673. Ausb. etwa 55 g (44% d. Th.).

0.1378 g Sbst.: 0.3856 g CO₂, 0.1713 g H₂O.

C₁₁H₂₄O. Ber. C 76.74, H 13.95. Gef. C 76.36, H 13.91.

b) Im zweiten Versuch wurden verwendet: 9 g Magnesium, 125 ccm Äther, 40 g Methylbromid, 55 g Keton. Die Reaktion dauerte 3 Tage, das Erhitzen 20 Stdn. Nach Fraktionieren wurden erhalten: I. Frakt., 170—180°, 10 g; II. Frakt., 180—218°, 10 g; III. Frakt., 218—221°, 35 g. Ausb. etwa 40 g (67% d. Th.).

10) 2.2.3.4-Tetramethyl-4-äthyl-hexanol-(3),
 $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$.

Das für die Synthese benötigte Methyl-diäthyl-pinakolin wurde durch Methylieren von Diäthyl-pinakolin dargestellt¹⁰⁾. Es hatte den Sdp. 193—198°.

Verwendet wurden: 13 g Magnesium, 150 ccm Äther, 65 g Methylbromid, 70 g Keton. Die Reaktion dauerte 3 Tage, das Erhitzen 40 Stdn. Die letzten 20 Stdn. wurde die Reaktionsmasse auf siedendem Wasserbade erhitzt; zum Schluß des Versuches verwandelte sie sich in einen dicken Brei. Die Fraktionierung unter gewöhnlichem Druck ergab: I. Frakt., 190—222°, 15 g; II. Frakt., 222—236°, 15 g; III. Frakt., 237—240°, 38 g. Die beiden ersten Fraktionen waren Keton-Alkohol-Gemische, die III. der gesuchte Alkohol. Sdp. 237—240°; d_4^{18} 0.892; n_D^{20} 1.4702. Ausb. etwa 53 g (70% d. Th.).

0.1226 g Sbst.: 0.3466 g CO_2 , 0.1532 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$. Ber. C 77.42, H 13.98. Gef. C 77.10, H 13.98.

11) 3.3.4.5.5-Pentamethyl-heptanol-(4),
 $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Das für die Synthese dieses Alkohols benötigte Di-*tert.*-amyl-keton wurde durch 2-faches Äthylieren von Isobutyron dargestellt⁹⁾. Es hatte den Sdp. 195—200°.

Verwendet wurden 14 g Magnesium, 200 ccm Äther, 65 g Methylbromid, 90 g Keton. Die Reaktion dauerte 3 Tage, das Erhitzen 20 Stdn. Die Fraktionierung unter gewöhnlichem Druck ergab: I. Frakt., 195—210°, 32 g; II. Frakt., 210—225°, 21 g; III. Frakt., 225—242°, 20 g; IV. Frakt., 243° bis 246°, 21 g. Die II. und III. Fraktion waren Keton-Alkohol-Gemische, die IV. der gesuchte Alkohol. Sdp. 243—246°; d_4^{16} 0.9004; n_D^{20} 1.4720. Ausb. etwa 45 g (46% d. Th.).

0.1364 g Sbst.: 0.3852 g CO_2 , 0.1698 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$. Ber. C 77.42, H 13.98. Gef. C 77.02, H 13.93.

12) 2.2.3-Trimethyl-4.4-diäthyl-hexanol-(3),
 $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Das für die Synthese dieses Alkohols benötigte Triäthyl-pinakolin wurde durch 3-faches Äthylieren von Pinakolin dargestellt⁹⁾. Es hatte den Sdp. 213—218°.

Verwendet wurden: 15 g Magnesium, 150 ccm Äther, 65 g Methylbromid, 60 g Keton. Sogar bei raschem Zugießen des Triäthyl-pinakolins zum Grignard-Reagens war kein thermischer Reaktionseffekt festzustellen, während in den anderen Fällen, wenn es sich um weniger verzweigte Ketone handelte, eine Erwärmung der Reaktionsmasse beobachtet worden war. Die Reaktion dauerte 6 Tage, das Erhitzen 60 Stdn. Nach 2-maligem Fraktionieren, zuerst im Vak., dann unter gewöhnlichem Druck, wurden erhalten: I. Frakt., 210° bis 220°, 44 g; II. Frakt., 220—252°, 13 g; III. Frakt., 252—256°, 3 g. Die letzte Fraktion war der gesuchte Alkohol. Sdp. 252—256°; d_4^{10} 0.906; n_D^{14} 1.4762. Ausb. etwa 8 g (12% d. Th.).

0.0963 g Sbst.: 0.2737 g CO_2 , 0.1187 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$. Ber. C 78.00, H 14.00. Gef. C 77.51, H 13.79.

¹⁰⁾ s. auch *Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S.* 3, 610 [1934].

Bei einem zweiten Versuch wurde die Reaktionsdauer auf 12 Tage, das Erhitzen auf 85 Stdn. ausgedehnt; es konnte aber keine bessere Ausbeute erzielt werden.

13) 4.4.5.6.6-Pentamethyl-nonanol-(5),
 $CH_3.CH_2.CH_2.C(CH_3)_2.C(OH)(CH_3).C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CH_3$.

Verwendet wurden: 9.7 g Magnesium, 150 ccm Äther, 60 g Methylbromid, 65 g 4.4.6.6-Tetramethyl-nonanon-(5), Sdp. 228—232° (Darstellung s. d. vorangehende Abhandlung unter 5). Die Reaktion dauerte 3 Tage, das Erhitzen 20 Stdn. Als mitten im Versuch die Masse dick geworden war, wurden weitere 70 ccm Äther zugegeben. Die Fraktionierung ergab: I. Frakt., 224—240°, 14 g; II. Frakt., 240—266°, 12 g; III. Frakt., 266—269°, 40 g. Die letzte Fraktion war der gesuchte Alkohol. Sdp. 266—269°; d_4^{15} 0.8876; n_D^{20} 1.4700. Ausb. etwa 45 g (64% d. Th.).

0.1724 g Sbst.: 0.4924 g CO₂, 0.2142 g H₂O.

C₁₄H₃₀O. Ber. C 78.5, H 14.02. Gef. C 77.9, H 13.95.

14) 2.2.3.4.4-Pentamethyl-heptanol-(3),
 $(CH_3)_3C.C(OH)(CH_3).C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CH_3$.

Verwendet wurden: 10 g Magnesium, 200 ccm Äther, 50 g Methylbromid, 63 g 2.2.4.4-Tetramethyl-heptanon-(3), Sdp. 193—196° (Darstellung s. d. vorangehende Abhandlung unter 6). Die Reaktion dauerte 1 Tag, das Erhitzen 10 Stdn. Die Fraktionierung lieferte: I. Frakt., 192—233°, 14 g; II. Frakt., 233—235°, 50 g. Die II. Fraktion war der gesuchte Alkohol. Sdp. 233—235°, d_4^{15} 0.885; n_D^{17} 1.4640. Ausb. etwa 52 g (76% d. Th.).

0.1336 g Sbst.: 0.3788 g CO₂, 0.1667 g H₂O.

C₁₂H₂₆O. Ber. C 77.42, H 13.98. Gef. C 77.33, H 13.96.

15) 2.2.3.4.4.5-Hexamethyl-hexanol-(3),
 $(CH_3)_3C.C(OH)(CH_3).C(CH_3)_2.CH(CH_3)_2$.

a) In einem Versuch wurden verwendet: 13 g Magnesium, 150 ccm Äther, 60 g Methylbromid, 70 g 2.2.4.4.5-Pentamethyl-hexanon-(3), Sdp. 193—197° (Darstellung s. d. vorangehende Abhandlung unter 8). Die Reaktion dauerte 3 Tage, das Erhitzen 22 Stdn. Nach dem Fraktionieren, zuerst im Vak., dann unter gewöhnlichem Druck, wurden erhalten: I. Frakt., 193—202°, 36 g; II. Frakt., 202—235°, 17 g; III. Frakt., 235—238°, 10 g. Die II. Frakt. stellte ein Gemisch des Ketons und des Alkohols, die dritte den gesuchten Alkohol dar. Sdp. 235—238°; d_4^{15} 0.893; n_D^{17} 1.4680. Ausb. etwa 20 g (26% d. Th.).

0.1726 g Sbst.: 0.4865 g CO₂, 0.2155 g H₂O.

C₁₂H₂₆O. Ber. C 77.42, H 13.98. Gef. C 76.88, H 13.97.

b) In einem zweiten Versuch wurden verwendet: 10 g Magnesium, 120 ccm Äther, 40 g Methylbromid, 40 g Keton. Die Reaktion dauerte 7 Tage, das Erhitzen 60 Stdn. Es wurden erhalten: I. Frakt., 190—235°, 26 g; II. Frakt., 235—238°, 8 g. Ausb. etwa 20 g (45% d. Th.).

15. August 1936.