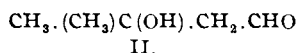
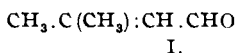


112. F. Gottwalt Fischer: β -Methyl-acetaldol. (Über Aldolkondensationen, VI. Mitteilung*.)

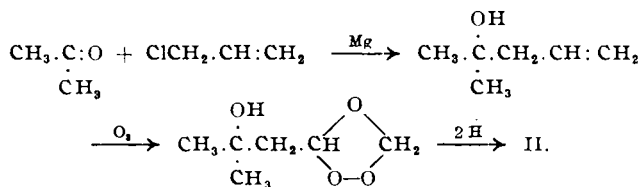
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. Juni 1943.)

Schon bei der Synthese des β -Methyl-crotonaldehyds (I) wurde versucht, auch den zugehörigen Oxyaldehyd, das β -Methyl-acetaldol (II), darzustellen; denn die Kenntnis beider Aldehyde schien wichtig, um ihre Kondensationsreaktionen zum Aufbau carotinoider Stoffe zu untersuchen¹⁾. Doch der Weg, der zum substituierten Crotonaldehyd führte (Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Acetal des α -Brom-isovaleraldehyds), gestattete nicht, das methylierte Acetaldol zu gewinnen, und andere Versuche zu seiner Darstellung aus Aceton, z. B. durch Umsetzung mit Bromacetal, schlugen damals fehl.



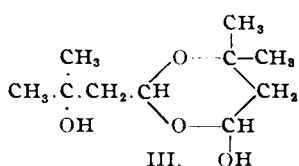
Es hat sich gezeigt, daß die Synthese des β -Methyl-acetaldols (II) einfach und mit guter Ausbeute durchzuführen ist nach der Reaktionsfolge:



Die Darstellung des Dimethyl-allyl-carbinols nach W. Jaworsky²⁾ läßt sich durch Berücksichtigung der Erfahrungen von H. Gilman³⁾ über die Bildung von Allylmagnesiumhalogeniden mit 70- bis 75-proz. Ertrag erreichen, wenn das Gemisch aus Aceton und Allylchlorid zu einer stark gerührten Aufschlämmung von Magnesiumpulver in Äther getropft wird. Auch die Ozonisation des Allylcarbinols und die Reduktion des Ozonids, entweder mit Zinkstaub-Essigsäure oder mit katalytisch angeregtem Wasserstoff, verlaufen bei Einhaltung bestimmter Bedingungen sehr befriedigend (70- bis 75-proz. Ausbeute).

Diese Reaktionsfolge der Anlagerung von Allylmagnesiumhalogenid an Carbonylverbindungen und der oxydativen Aufspaltung der Allylgruppe zum Aldehyd bewährt sich auch zur Darstellung anderer β -Oxy-aldehyde.

Das β -Methyl-acetaldol siedet im Wasserstrahlvakuum, gleich dem nicht substituierten Acetaldol, völlig unzersetzt (Sdp.₁₃ 66—67°). Sofort nach der Destillation ist es ein dünnflüssiges Öl; im Laufe weniger Stunden erstarrt es aber völlig zu einer Krystallmasse, die, aus Äther umgelöst, farblose prismatische Nadeln vom Schmp. 91—92° ergibt. Es hat Dimerisation des Oxyaldehyds stattgefunden, wie die Bestimmung des Molekulargewichts in siedendem Chloroform zeigte.



Die Konstitution des festen Methylacetaldols wird, analog jener des Paraldots, die durch Versuche von E. Späth und H. Schmid⁴⁾ ermittelt ist, nach III wiederzugeben sein.

*) V. Mittel.: B. 75, 1467 [1942].

1) F. G. Fischer, L. Ertel u. K. Löwenberg, B. 64, 30 [1931].

2) B. 42, 436 [1909].

3) Bull. Soc. chim. France [4] 48, 1322 [1928].

4) B. 74, 859 [1941].

Bei der Destillation im Wasserstrahlvakuum spaltet sich das dimere Aldol und destilliert unzersetzt, unter Rückbildung der leichtflüssigen, monomeren Form, die wiederum in kurzer Zeit vollständig fest wird. Die Verhältnisse gleichen also denen beim Acetaldol vollkommen.

Beim schnellen Erhitzen von wenigen Gramm β -Methyl-acetaldol siedet dieses auch unter Atmosphärendruck nahezu unzersetzt (Sdp. 158—162°). Selbst bei langsamer Destillation im Kolben mit hoch angesetztem Abflußrohr ist die Wasserabspaltung nicht vollständig. Beschleunigt man sie durch saure Zusätze (besonders geeignet sind Weinsäure und Aluminiumphosphat), dann entsteht mit 60- bis 65-proz. Ausbeute β -Methyl-crotonaldehyd (I).

Auf diesem Wege sind, von Aceton ausgehend, kleinere Mengen dieses Aldehyds bequemer herzustellen als nach dem früher angegebenen Verfahren mit Isovaleraldehyd als Ausgangsstoff.

Das Semicarbazon des β -Methyl-acetaldols ist zu leicht wasserlöslich, um isoliert werden zu können. Beim längeren Stehenlassen oder Erwärmen einer Lösung des Aldols mit Semicarbazidacetat scheidet sich das schwer lösliche Semicarbazon des Methylcrotonaldehyds aus (Schmp. 221°). Sofort fällt hingegen das *p*-Nitro-phenylhydrazon des Oxyaldehyds aus (Schmp. 140—142°).

Über die Kondensationsreaktionen des β -Methyl-acetaldols wird noch berichtet werden.

Beschreibung der Versuche ⁵⁾.

1) Darstellung von Dimethyl-allyl-carbinol.

In einem 2-*l*-Drehalskolben mit aufgesetztem Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 50 g Magnesium-Pulver (2 g-Atome) mit 250 ccm Äther übergossen und mit einigen Gramm Allylbromid angeätzt. Zu der sehr schnell gerührten, mit Eiswasser gekühlten Suspension werden im Laufe von 1½ Stdn. 2 Mol Allylchlorid (153 g) und 2 Mol reines Aceton (116 g) in 250 ccm Äther zugetropft. Die Umsetzung soll gleichmäßig und lebhaft sein. Das Magnesium wird bis auf 3—4 g verbraucht. Nach dem Zersetzen der dickflüssig gewordenen Reaktionsmischung durch vorsichtige Zugabe von Eis wird die äther. Lösung abgetrennt, die Hauptmenge des Magnesiumhydroxyds durch 20-proz. Schwefelsäure gelöst und die wäßr. Schicht erneut mit wenig Äther ausgeschüttelt. Aus den mit Kaliumcarbonat getrockneten, vereinigten Ätherauszügen lassen sich durch Fraktionieren 140—150 g (70—75% d. Th.) Dimethyl-allyl-carbinol vom Sdp. 117—119° gewinnen. d_4^{20} 0.8335; n_D^{20} 1.43017.

W. Jaworsky²⁾ erhielt ein Rohprodukt mit 72-proz. Ausbeute, das reine Carbinol jedoch nur mit 39-proz. Ertrag.

Hydrierung: Mit Pd + BaSO₄ in Äthanol verbr. 69.0 mg Sbst. 19.67 ccm H₂ (red.). Ber. 15.46. Außer der Absättigung der Äthylenbindung wird also in einem Drittel des Carbinols auch das tertiäre Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt.

2) Darstellung von β -Methyl-acetaldol [3-Methyl-butanol-(3)-al-(1)].

Die Lösung von 0.2 Mol Dimethylallylcarbinol (20 g) in 80 ccm reinem Essigester wird bei —60° bis —80° (Kühlung mit festem Kohlendioxyd in Aceton) ozonisiert. Sobald Ozon unverbraucht durch die Lösung geht (Jod-

⁵⁾ Mit Hilfe von Frl. G. Kaufmann.

ausscheidung in einer nachgeschalteten Waschflasche mit KJ-Borsäure) und diese gegen Brom beständig geworden ist, wird der Versuch unterbrochen, um eine Überozonisation zu vermeiden. (Bei einem Sauerstoffstrom von 25 l/Stde. und 4 % Ozon dauert die Absättigung etwa 5 Stdn.)

Die Reduktion des Ozonids wird sofort an seine Herstellung angeschlossen: Nach dem Verdünnen mit dem doppelten Vol. Äther wird die noch kalte Lösung in einem mit Eiswasser gekühlten Kolben unter lebhaftem Rühren zunächst mit 20 g Zinkstaub, dann vorsichtig anteilsweise mit 70 ccm 50-proz. Essigsäure versetzt. Die Geschwindigkeit der Säurezugabe richtet sich nach der Temperatur der Reaktionsmischung, die zwischen 10—20° gehalten werden soll. Nach beendigter Reduktion (negative Jodwasserstoff-Probe) wird der Zink- und Zinksalzschlamm abgesaugt oder abgeschleudert und mit Äther nachgewaschen. Falls die Auszüge Zinkacetat enthalten, werden sie mit einigen ccm Wasser ausgeschüttelt. Durch Destillation der äther. Lösungen (Widmer-Kolonne), zuletzt im Vak., erhält man 14—15 g β -Methyl-acetaldol (70—75% d. Th.), vom Sdp.₁₃ 66—67° (72—73°/18 mm).

$C_5H_{10}O_2$. Ber. C 58.78, H 9.87. Gef. C 58.48, H 9.72.

Die Ozonisation von 0.4 Mol Carbinol oder mehr ergibt geringere Ausbeuten (50 % und niedriger), wohl infolge der längeren Ozonisationsdauer, in der eine Umlagerung oder Weiteroxydation des Ozonids stattfinden kann. Zur Herstellung größerer Mengen Oxyaldehyd ist es daher vorteilhafter, mehrere Ansätze von 0.2 Mol zu ozonisieren und nach der Reduktion vereinigt aufzuarbeiten.

Sofort nach der Destillation ist Methylacetaldol ein dünnflüssiges Öl; seine Zähigkeit nimmt jedoch rasch zu und erreicht bei 20° in 2—3 Stdn. etwa die von wasserfreiem Glycerin. Gleichzeitig findet unter Volumverminderung eine Zunahme der Refraktion statt, und zwar von n_D^{20} 1.429 in frisch destillierten Proben bis zu n_D^{20} 1.450 im zähflüssig gewordenen Öl. In diesem Öl bilden sich alsbald Büschel von prismatischen Nadeln, die schnell zusammenwachsen. Zuweilen schon nach 2, manchmal erst nach 12 Stdn. sind die Destillate vollkommen wachsartig erstarrt. Der unscharfe Schnmp. liegt bei 78—85°. Durch Umkrystallisieren aus Äther erhält man glitzernde, farblose, trikline Prismen, bei langsamer Krystallisation Tafeln, die etwas unscharf bei 91—92° schmelzen (Zers., Bad auf 88° vorerhitzt). Erhitzt man nur wenig über den Schmelzpunkt und kurz, dann erstarrt die Schmelze beim Abkühlen in einigen Minuten wieder.

Das feste Methylaldol ist in Wasser, Methanol und Äthanol spielend löslich, in Chloroform leicht, in Petroläther ziemlich schwer löslich. Zur Umkrystallisation eignet sich am besten Äther, in dem es bei 20° etwa in der 15-fachen Menge löslich ist.

$C_5H_{10}O_2$. Ber. C 58.78, H 9.87. Gef. C 58.76, H 9.97.

Molekulargewicht des Methylaldols vom Schmp. 91—92°: 0.4782 g Sbst. in 22.159 g Chloroform: $\Delta = 0.360^\circ$ (sofort nach der Auflösung bestimmt).

$C_{10}H_{20}O_4$. Ber. Mol.-Gew. 204. Gef. Mol.-Gew. 219.

Weder das monomere, noch das dimere Methylaldol nimmt in äthylalkohol. Lösung mit Pd-BaSO₄-Katalysator Wasserstoff auf.

Beim Vermischen einer wäßr.-methylalkohol. Lösung des monomeren oder des dimeren Methylaldols mit einer solchen von Semicarbazidacetat tritt Erwärmung ein. Doch scheidet sich erst im Laufe mehrerer Tage das schwer lösliche, gut krystallisierende Semicarbazon des β -Methyl-crotonaldehyds vom Schmp. 221° aus.

Das gelbrote *p*-Nitro-phenylhydrazon, das sofort ausfällt, schmilzt bei 140° bis 142° unter Zers. (sintert ab 132°). Das gleiche Derivat des Methylcrotonaldehyds ist violettrot und schmilzt bei 161—162°.

$C_{11}H_{15}O_3N_3$. Ber. N 17.72. Gef. N 17.97.

Die Aldehyd-Reaktionen mit Fuchsin-schwefliger Säure, nach Tollens und nach Angeli und Rimini, sind positiv. Einige Farbreaktionen des Methylcrotonaldehyds werden auch von Methylaldol gegeben: Eine Lösung in Eisessig färbt sich beim Zusatz von konz. Schwefelsäure zunächst weingelb, dann braun und schließlich moosgrün. Mit Acetanhydrid und Schwefelsäure tritt sofort die moosgrüne Färbung auf. Antimontrichlorid in Eisessig gibt erst in der Wärme eine rotbraune, nicht charakteristische Färbung.

Bei der Einwirkung wäbr. Lauge entsteht zunächst etwas Methylcrotonaldehyd, in der Hauptmenge aber Aceton, das sich nach Neutralisation abdestillieren und nachweisen läßt, und Acetaldehyd-Harz.

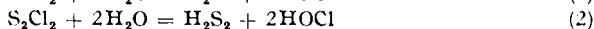
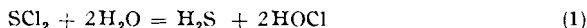
Wasserabspaltung: Bei schneller Destillation von 2—3 g geht Methylaldol auch bei Atmosphärendruck nahezu unzersetzt über (Sdp. 158—162°). Es bildet sich nur so wenig Methylcrotonaldehyd, daß die Hauptmenge des Destillats nach einigen Stdn. wieder erstarrt. Auch bei sehr langsamer Destillation in einem Kolben mit hochangesetztem Abflußrohr ist die Wasserabspaltung nicht vollständig.

Durch sauer wirkende Zusätze wird sie, wie bei anderen analogen Stoffen, erheblich beschleunigt. Mit Kaliumbisulfat ($1/50$ — $1/100$ des Aldolgewichts) wird schon von 130° (Badtemp.) an Wasser gebildet; doch nicht ganz die Hälfte destilliert als ungesättigter Aldehyd über, der Rest bildet ein dunkelbraunes, festes Harz. Auch nach Zugabe von wenig Jod⁶⁾ ist die Dehydratation wenig befriedigend, da ein großer Teil ebenfalls verharzt. Mit Weinsäure-Zusätzen ($1/10$ — $1/20$ des Aldols) läßt sich die Methylcrotonaldehyd-Bildung zu 60—65% erzielen (nach dem Trocknen mit Calciumchlorid: Sdp. 130—132°); der Rest verharzt. Aluminiumphosphat⁷⁾ wirkt langsamer, läßt aber noch weniger verharzen (Badtemp. 160—170°).

113. Hellmuth Stamm und Margot Goehring: Zur Hydrolyse der Schwefelhalogenide.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Halle.]
(Eingegangen am 27. Mai 1943.)

In einer soeben erschienenen Mitteilung von H. Böhme und E. Schneider¹⁾ mit dem Titel „Struktur und Hydrolyse der Schwefelchloride“ wird der Versuch gemacht, eine neue Theorie der Hydrolyse von Schwefeldichlorid, von Dischwefeldichlorid und von Organoschwefelchloriden zu begründen. Böhme und Schneider fassen nämlich SCl_2 als Dichlorsulfid und S_2Cl_2 als Dichlordisulfid auf; Schwefel soll der negative, Chlor der positive Bestandteil dieser Verbindungen sein. Bei der Hydrolyse der beiden Verbindungen sollen infolgedessen „in erster Phase Schwefelwasserstoff bzw. Hydrodisulfid und Unterchlorige Säure entstehen“:



⁶⁾ Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 352 [1914].

⁷⁾ L. P. Kyriakides, Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 1758 [1915].

¹⁾ B. **76**, 483 [1943].