

Über eine kondensierende Wirkung des Magnesiumäthyljodides

von

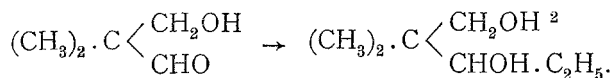
Adolf Franke und Moritz Kohn.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Nach den zahlreichen Beobachtungen, welche bei der Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Aldehyde und Ketone gemacht wurden, insbesondere aber im Hinblick auf die Angaben von A. Kling,¹ welcher bei der Einwirkung von Magnesiumäthyljodid auf das Acetol ein Glykol erhielt, schien es uns nicht unwahrscheinlich, daß auch β -Oxyaldehyde bei der Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen β -Glykole liefern könnten.

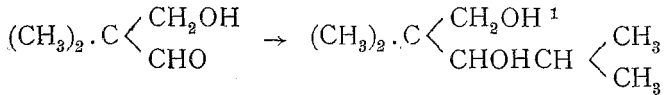
Wir wählten zu unseren Versuchen eines der am leichtesten zugänglichen Aldole, das Formisobutyraldol, um so mehr, als wir erwarteten, von demselben ausgehend die Reihe der Fossekschen Glykole zu erhalten. So sollte z. B. aus Formisobutyraldol und Magnesiumäthyljodid das Pentan-2, 2-dimethyl-1, 3-diol entstehen:



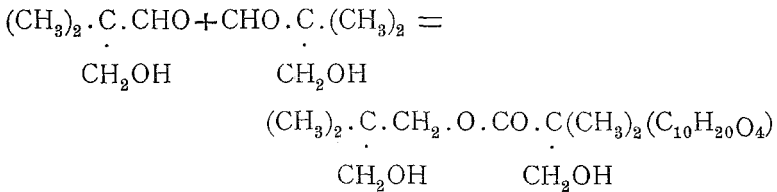
Aus Formisobutyraldol und Magnesiumisopropyljodid das Pentan-2, 2, 4-Trimethyl-1, 3-diol (Oktoglykol):

¹ Compt. rend. 137; 756 bis 758.

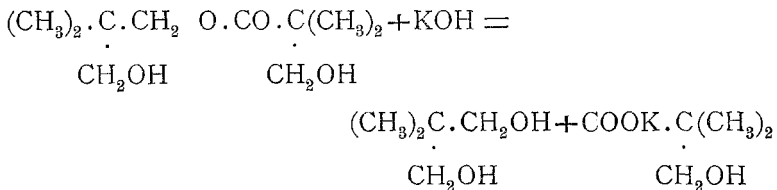
² Kohn Moritz (Monatshefte für Chemie, 1901) hat allerdings dieses Glykol aus Isobutyraldehyd und Propionaldehyd bei der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf das Aldehydgemenge nicht erhalten.



Wie aber die nachher zu beschreibenden Versuche ergeben haben, verläuft die Reaktion nicht oder vielleicht nur zum geringen Teil in diesem Sinne, es wirkt vielmehr das Magnesiumäthyljodid kondensierend auf das Aldol ein, und zwar so, daß sich durch Vereinigung von zwei Molekülen ein Ester, der Oxy-pivalinsäureester des Propan-2, 2-dimethyl-1, 3-diols, bildet:



Die Konstitution dieses Körpers wurde durch die Verseifung mit verdünnter Kalilauge erkannt, wobei er glatt in das Propan-2, 2-dimethyl-1, 3-diol und in die Oxy-pivalinsäure zerfällt:



Experimentelles.

Einwirkung von Magnesiumjodäthyl auf das Formisobutyraldol.

51 g Formisobutyraldol² (ein Molekül), erhalten durch Kondensation von Isobutyraldehyd und Formaldehyd, wurden

¹ Fossek, Monatshefte für Chemie, 1883, 663; Franke, Monatshefte für Chemie, 1896, 85.

² Da es uns nicht ausgeschlossen schien, daß das Rohaldol, wie es nach Wessely's Angabe (Monatshefte für Chemie 1900) erhalten wurde, höhere Kondensationsprodukte enthalten könne, haben wir nicht versäumt, uns durch eine Vakuumdestillation von der Reinheit des Ausgangsmaterials zu überzeugen.

zu einer ätherischen Lösung von Magnesiumjodäthyl (ein Molekül), bereitet aus 12 g blankem Magnesiumband und 78 g Jodäthyl, in kleinen Portionen durch den Rückflußkühler zugesetzt. Anfangs trat stürmische Reaktion ein, späterhin mäßigte sich dieselbe. Nach ungefähr einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade hatten sich zwei Schichten gebildet, ein dickflüssiges, schwach gelbes Öl und darüber eine leicht bewegliche, ätherische Schichte. Das ganze Reaktionsprodukt wurde in gekühlte, verdünnte Schwefelsäure gegossen und ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde mit geglühter Pottasche getrocknet und nach Entfernen des Äthers im Vakuum destilliert. Bei einem Drucke von 10 mm ging ein Teil um 110°, die Hauptmenge fast konstant bei 160° über; im Kolben blieb nur sehr wenig zurück.

Das Hauptprodukt (ungefähr 30 g) erstarrte allmählich in der Vorlage zu kugeligen, strahligen (wawellitähnlichen) Kristallaggregaten. Dieselben wurden auf der Tonplatte vom anhaftenden Öl befreit und durch Umkristallisieren aus Petroläther in schön ausgebildeten, sternförmig gruppierten, farblosen Kristallen erhalten, die allem Anschein nach rein waren.

Das nach Bleier-Kohn bestimmte Molekulargewicht (gefunden I. 212, II. 212·9) und die bei der Verbrennung erhaltenen Zahlen (H = 8·95%, 9·03%; C = 57·48%, 57·79%) legten den Gedanken nahe, daß ein noch vielleicht durch Trioxymethylen verunreinigtes, dimolekulares Aldol vorliege (Molekulargewicht = 204; C = 58·82%, H = 9·80% berechnet für $C_{10}H_{20}O_4$). Die Vermutung war richtig, denn nach andauerndem Kochen am Rückflußkühler, wobei Dämpfe von Formaldehyd entwichen, und nachheriger Destillation unter vermindertem Drucke wurde der Körper rein erhalten.

Bei der Analyse gaben:

0·2403 g Substanz 0·2093 g Wasser und 0·5150 g Kohlensäure, i. e. 0·02325 g H und 0·1404 g C.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_{10}O_2)_2$
H	9·68	9·80
C	58·45	58·82

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn gaben 0·0155 g Substanz, bei einem Anfangsdruck von ungefähr 12 mm im Naphthalindampf vergast, eine Druckerhöhung von 86·5 mm Paraffinöl (Konstante für Naphthalin 1147).

Daraus berechnetes Molekulargewicht 205·5.

Berechnet auf $C_{10}H_{20}O_4$ 204.

Der Körper ist demnach ein dimolekulares Aldol; er schmilzt bei 51° und siedet bei 156° (10 mm). In kleinen Mengen läßt er sich auch unter gewöhnlichem Druck destillieren, wobei er bei 260° (unkorr.) übergeht. Er ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich. Aus Petroläther läßt sich die Substanz umkristallisieren, kann aber dadurch, wie unsere Versuche zeigen, nicht von hartnäckig anhaftendem Trioxy-methylen befreit werden. Im reinen Zustand ist sie fast geruchlos.

Verseifung des Körpers $C_{10}H_{20}O_4$ mit Kalilauge.

Ungefähr 1 g (0·98 g) Substanz wurden mit 30 cm³ $\frac{1}{5}$ n. Kalilauge längere Zeit ($\frac{1}{2}$ Stunde) am Wasserbade erwärmt und nach dem Auskühlen mit Schwefelsäure zurücktitriert, wozu 5 cm³ $\frac{1}{5}$ n. Säure nötig waren. Es waren demnach bei der Reaktion 25 cm³ der Lauge verbraucht worden, was sehr annähernd der berechneten Menge entspricht (0·98 g Substanz verbrauchen nach der Gleichung $C_{10}H_{20}O_4 + KOH = C_5H_{12}O_2 + C_5H_9O_3K$ 24 cm³ $\frac{1}{5}$ n. Lauge), dann wurde überschüssige Kalilauge zugefügt (10 cm³ $\frac{2}{5}$ n.) und mit Äther im Schacherl-apparate extrahiert. Der ätherische Auszug hinterließ das Glykol $C_5H_{12}O_2$. Dasselbe wurde aus Benzol umkristallisiert und so in feinen, verfilzten Nadelchen erhalten, die im Vakuum getrocknet, den Schmelzpunkt 124°¹ zeigten.

Bei der Dampfdichtebestimmung nach Bleier-Kohn gaben 0·0193 g Substanz, im Anilindampf unter vermindertem Drucke (15 mm) vergast, eine Druckerhöhung von 192·5 mm

¹ Da das Glykol sehr hygroskopisch ist, findet man leicht den Schmelzpunkt etwas zu niedrig (Wessely, a. a. O.).

Paraffinöl, Konstante für Anilin = 1060. Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}O_2$
<i>M</i>	106·2	104

Der bei der Verseifung entstandene Neutralkörper erwies sich demnach als das schon vielfach beschriebene Pentaglykol¹ (Propan-2, 2-dimethyl-1, 3-diol).

Um die bei der Verseifung entstandene Säure zu gewinnen, wurde die durch Ausäthern vom Neutralprodukte befreite Lösung mit Schwefelsäure im Überschusse versetzt und wieder ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers verblieb eine kristallisierte Säure, die Oxy-pivalinsäure.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung durch Titration verbrauchten 0·4633 *g* Säure 19·6 *cm*³ einer genau $\frac{1}{5}$ n. Kalilauge (Indikator Phenolphthaleïn). Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet auf $C_5H_{10}O_3$
<i>M</i>	118·1	118

Das Molekulargewicht wurde auch nach Bleier-Kohn bestimmt. 0·0225 *g* Substanz gaben eine Druckerhöhung von 194 *mm* Paraffinöl, Heizflüssigkeit Anilin, Anfangsdruck ungefähr 15 *mm*, Konstante für Anilin = 1060.

	Gefunden	Berechnet auf $C_5H_{10}O_3$
<i>M</i>	122·9 ²	118

¹ Apel und Tollens, *Annalen*, 289, 36; Just, *Monatshefte für Chemie*, 1896, 76; Wessely, *Monatshefte für Chemie*, 1900.

² Die Säure ist demnach unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig, während sie sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt (Blaise und Marcilly, *Bull. Soc.*, 31, 308 bis 317). Die Oxy-pivalinsäure ist von Wessely aus dem Aldol auf verschiedenem Weg erhalten und beschrieben worden (*Monatshefte für Chemie* 1900 und 1901). Blaise erhielt sie später aus Bromisobuttersäureester und Trioxymethylen (*Compt. rend.*, 134, 551; Blaise und Marcilly, *Bull. Soc.*, 31, 110 bis 119; Marcilly, *Bull. Soc.*, 31, 119 bis 130); doch erwähnen diese Forscher Wessely's Arbeit nicht.

Der Schmelzpunkt wurde in Übereinstimmung mit den vorliegenden Angaben zu 123° gefunden.

Der bei der Einwirkung von Magnesiumjodäthyl in geringerer Menge entstehende Körper, ein dickflüssiges, farbloses Öl, welches unter Atmosphärendruck unzersetzt zwischen 200° und 220° übergeht, konnte bisher nicht rein erhalten werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß derselbe das eingangs erwähnte Glykol vorstellt.

Wir gedenken einerseits diesen Körper eingehend zu untersuchen, andererseits wollen wir den Ester der Oxydation unterwerfen.

Auch das Studium der Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf andere Aldole möchten wir uns vorbehalten.
