

Zur Kenntnis des Vinyläthylalkohols

von

Theodora Zelinka.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Franz Josephs-Universität in Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1914.)

Der Vinyl-Äthylalkohol $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$, der mit dem von Lieben und Zeisel¹ durch Reduktion des Crotonaldehyds und Butyrchlorals dargestellten Crotonylalkohol $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ isomer ist, war bisher ein sehr schwer zugänglicher Körper. Demjanow² erhielt denselben zuerst in sehr schlechter Ausbeute durch Behandlung von salzsaurem Tetramethyldiamin mit Silbernitrit und Wasser. Ginsberg,³ der sich einige Jahre später mit diesem Alkohol beschäftigte, hat denselben nach der Wagner'schen Methode — Einwirkung von Jodalkyl und Trioxymethylen auf gekörntes Zink — dargestellt. Dieses Verfahren eignet sich jedoch wegen seiner Langwierigkeit und Kostspieligkeit ebenfalls nicht zur Gewinnung von nennenswerten Mengen des Vinyl-Äthylalkohols. Ginsberg digeriert Trioxymethylen 3 Monate lang mit Allyljodid und bringt das Gemisch dann erst zur Reaktion mit Zink. Der auf diese Weise erhaltene Alkohol ist noch jodidhaltig und muß behufs Reinigung auf dem Umwege über den Essigsäureester und Verseifung des letzteren gereinigt werden.

¹ Monatshefte für Chemie, I, 825.

² *J.*, 24, 350.

³ Wagner-Ginsberg, Berl. Ber., 27, 2436.

Auf Anregung des Herrn Prof. Pomeranz versuchte ich zu dem genannten Alkohol nach dem Verfahren von Grignard — Einwirkung von Paraformaldehyd auf Alkylmagnesiumtalogenide, in meinem Falle Allylmagnesiumbromid — zu gelangen. Das Ergebnis meiner Bemühungen nach dieser Richtung war jedoch anfangs ein wenig befriedigendes, denn ich erhielt bloß Spuren des gesuchten Alkohols. Da ich die Ursache des Mißerfolges in dem Umstande sehe, daß bei der Einwirkung von Allylbromid auf Magnesium* — wie bereits Grignard festgestellt hat — nicht das Allylmagnesiumbromid C_3H_5MgBr , sondern die Verbindung $C_3H_5MgBr \cdot C_3H_5Br$ entsteht, die viel weniger reaktionsfähig ist als die Alkylmagnesiumhalogenide im allgemeinen, habe ich mich bei meinen weiteren Versuchen des nahe liegenden Kunstgriffes bedient, Allylbromid auf das mit Äther überschichtete Gemisch von Magnesium und Paraformaldehyd einwirken zu lassen. Mit Hilfe dieser einfachen Modifikation des Grignard'schen Verfahrens — eigentlich ist es eine Kombination der Methoden von Wagner und Grignard — gelingt es in verhältnismäßig kurzer Zeit den Vinyläthylalkohol in recht guter Ausbeute 15 bis 20% der Theorie zu erhalten.

Im nachstehenden ist das Verfahren, dessen ich mich bediente, kurz skizziert:

In einem mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Rundkolben werden 30 g Magnesiumspäne und 50 g Paraformaldehyd mit 600 g alkohol- und wasserfreiem Äther überschichtet. In das Gemisch läßt man 150 g Allylbromid langsam tropfen und sorgt durch Erwärmen oder eventuelle Kühlung für einen regelmäßigen Gang der Reaktion. Nach etwa 12 Stunden ist das Magnesium fast vollständig verbraucht und am Boden des Kolbens hat sich ein dickes Öl abgeschieden, das nach mehrtägigem Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade in eine zähe braune Masse übergeht. Nach 3 bis 4 Tagen wird die Hälfte des Äthers abdestilliert, der Rückstand noch einige Tage weiter erwärmt und hierauf das Reaktionsgemisch nach vorheriger Abkühlung unter öfterem Umschütteln mit 400 cm^3 Wasser versetzt. Man

trennt die ätherische von der wässrigen Schicht und leitet in letztere Wasserdampf ein, um die Reste des Vinyläthylalkohols der in Wasser leicht löslich ist, aus derselben zu entfernen. Aus der ätherischen Lösung und dem wässrigen Destillat wird der Alkohol in der üblichen Weise abgetrennt und schließlich durch mehrtägiges Stehenlassen über frisch geglühter Pottasche getrocknet.

Der Alkohol zeigt die von Ginsberg angegebenen Eigenschaften und siedet bei gewöhnlichem Drucke bei 113 bis 114° C.

Die Elementaranalyse desselben ergab:

0·1227 g Substanz lieferten 0·2995 g CO₂ und 0·1230 g H₂O.

In 100 Teilen der Substanz:

	Gefunden	Berechnet für C ₄ H ₈ O
C.....	66·58	66·67
H.....	11·13	11·11

Zum Vergleich dieses Alkohols mit Crotonylalkohol eignet sich das bisher noch nicht bekannte Vinyläthylbromid — das entsprechende Crotonylbromid beschreibt Caron in seiner Abhandlung über den Crotonylalkohol (Ann. chim. e. phys. [7], 17, 223) — welches ich nach dem von Tollens für die Darstellung von Allylbromid angegebenen Verfahren (durch Einwirkung von PBr₃ auf Vinyläthylalkohol) erhalten habe.

Das Vinyläthylbromid siedet bei einem Drucke von 750 mm, bei 98·4 bis 98·6° C. und riecht ähnlich wie Allylbromid.

Da ich durch äußere Verhältnisse gezwungen bin, meine Arbeit für einige Monate zu unterbrechen, erlaube ich mir, die bisherigen Ergebnisse derselben mitzuteilen.