

Bei der Ausführung dieser Arbeit hat mir der Student des Forst-Instituts Petrograd, Hr. S. Kadyschewitsch, wertvolle Hilfe geleistet; ihm dafür auch an dieser Stelle zu danken, ist mir eine gern erfüllte Pflicht.

### 302. W. Krestinsky: Untersuchungen aus dem Gebiet der Olefin-Magnesiumverbindungen (III. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Forst-Instituts Petrograd.]

(Eingegangen am 19. Juni 1922.)

#### I. Synthese des Phenyl-isocrotyl-carbinols.

Bei der Reaktion des Isocrotyl-magnesiumbromids<sup>1)</sup> mit Benzaldehyd ergab sich eine Fraktion vom Sdp. 122–125° als klare Flüssigkeit von starkem, eigenartigem Geruch, die auf Grund der Analysen:

0.2478 g Sbst.: 0.7329 g CO<sub>2</sub>, 0.1965 g H<sub>2</sub>O. — 0.1952 g Sbst.: 0.5756 g CO<sub>2</sub>, 0.1567 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 81.48, H 8.64,  
Gef. » 80.68, 80.42, » 8.87, 8.98,

sowie der optischen Untersuchung:

$d_4^{20} = 0.9861$ ;  $n_D^{20} = 1.53516$ ; Mol.-Refrakt. ber. für C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O 50.45,  
gef. 52.38, Differenz + 1.93

als Phenyl-isocrotyl-carbinol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(OH).CH:C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, anzusprechen ist.

#### II. Einwirkung von Magnesium auf $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -brom- $\beta$ -butylen ( $\alpha, \beta, \beta$ -Trimethyl-vinylbromid, » $\alpha$ -Methyl-isocrotylbromid«).

In den beiden voranstehenden Abhandlungen ist gezeigt worden, daß sich bei der Umsetzung des Isocrotylbromids, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH.Br, mit Magnesium neben den normalen Reaktionsprodukten große Mengen Isobutylen bilden, während andere Kohlenwasserstoffe nicht auftreten. Die Magnesiumverbindung (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH.MgBr selbst besitzt reduzierende Eigenschaften; ihre Umwandlungen wurden durch entsprechende Schemata erläutert.

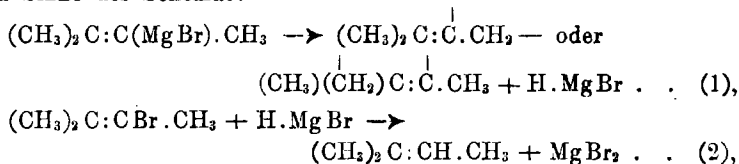
Die Untersuchung wurde dann auf das  $\alpha$ -Methyl-Homologe des Isocrotylbromids, des  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -brom- $\beta$ -butylen, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CBr.CH<sub>2</sub>, ausgedehnt. Die Umsetzung mit Magnesium ver-

<sup>1)</sup> vergl. die beiden voranstehenden Mitteilungen.

läuft in ganz analoger Weise wie beim Isocrotylbromid selbst, sie tritt jedoch meist etwas schwerer ein; es ist deshalb ratsam, das Gemisch nicht allzu stark mit Äther zu verdünnen (am besten 1:1) und ein durch Jod frisch aktiviertes Metall zu verwenden.

Auch in diesem Fall ist die Reaktion von der Bildung großer Mengen eines Kohlenwasserstoffs begleitet. Letzterer bestand aus Trimethyl-äthylen ( $\beta$ -Methyl- $\beta$ -butylen),  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_3$ , während sich Kohlenwasserstoffe von der an 2 H-Atome ärmeren Formel  $\text{C}_3\text{H}_4$ , wie etwa *gem.*-Dimethyl-allen, Dimethyl-*cyclo*-propen oder Derivate der Acetylen-Reihe, nicht nachweisen ließen. Kohlenwasserstoffe von der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  oder von noch komplizierterer Zusammensetzung waren ebenfalls nicht einmal in Spuren aufzufinden.

Auch bei der Zersetzung des sich zunächst bildenden Mg-Derivates  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{MgBr}).\text{CH}_3$  durch Wasser traten, der Erwartung gemäß, größere Mengen Trimethyl-äthylen auf; neben diesem ließen sich in den flüssigen Produkten der Reaktion, ähnlich wie beim Isocrotylmagnesiumbromid, sauerstoff-haltige Verbindungen von bisher noch nicht aufgeklärtem chemischen Charakter nachweisen, die vermutlich irgend welche Anlagerungsprodukte des Äthers an die ungesättigten Reste darstellen, welche bei der Entstehung des Trimethyl-äthylens im Sinne des Schemas:



intermediär anzunehmen sein dürften.

Warum sich gerade Substanzen der erwähnten Art und nicht Stoffe wie das Dimethyl-allen bilden, die man nach obigem Schema noch am ehesten erwarten sollte, ist schwer zu verstehen, entspricht aber den Tatsachen.

Das zu den Versuchen verwendete  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -brom- $\beta$ -butylen wurde aus *tert.* Dimethyl-äthyl-carbinol,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_3$ , dargestellt. Letzteres verwandelte sich bei direkter Einwirkung von Brom (nach Ipatiew) in das Dibromid  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}.\text{CHBr}.\text{CH}_3$ , und dieses lieferte dann bei der Behandlung mit methylalkoholischer Ätzelauge das ungesättigte Monobromid (Sdp. 117–120°). Der Methylalkohol wurde deshalb benutzt, weil bei Anwendung von Äthylalkohol gleichzeitig ein ungesättigter Äther auftrat, der wegen der nahe bei einander liegenden Siedepunkte von dem ungesättigten Bromid nicht abzutrennen war.

Als 200 g  $\alpha$ -Methyl-isocrotylbromid und 30 g Magnesium + 5 g Jod mit einander zur Reaktion gebracht wurden, blieb ein Teil des

Metalls unangegriffen. Nach beendigter Umsetzung wurde der Äther noch vor der Zersetzung des Kolbeninhaltes mit Wasser aus dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand im Kolben dann mit frischem, trockenem Äther übergossen.

Der abdestillierte Äther entfärbte Brom momentan. Zur Feststellung der chemischen Natur des in ihm gelösten Kohlenwasserstoffs wurde, da die Siedepunkte aller hier in Betracht kommenden Kohlenwasserstoffe dicht bei einander liegen, die ätherische Lösung unter Kühlen durch Schnee und Kochsalz mit Brom versetzt, bis die Farbe des Halogens nicht mehr verschwand, und dann das Lösungsmittel abdestilliert. So ergaben sich 146 g eines Rohproduktes, das unter 17 mm Druck bei 61–65° überging.

0.7346 g Sbst.: 1.2040 g AgBr.

$C_5H_{10}Br_2$ . Ber. Br 69.56. Gef. Br 69.74.

Analyse und Siedepunkt zeigen, daß hier das gleiche Dibrompentan vorliegt, welches zur Darstellung des Monobrom-Derivates gedient hatte.

Bei einem anderen Versuch wurde der abdestillierte Äther auf das Verhalten der in ihm gelösten Stoffe gegen gasförmige Jodwasserstoffsäure und gegen metallisches Natrium beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr untersucht. Im ersteren Fall ergaben sich Äthyljodid und *tert.*-Amyljodid,  $(CH_3)_2CJ.CH_2.CH_3$ ; das Äthyljodid verdankt seine Entstehung dem Äther, während das Amyljodid aus Trimethyl-äthylen hervorgegangen ist. Beim Verseifen durch Kochen mit Kalilauge löste es sich innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stde. völlig auf, und beim Aussalzen schied sich dann Dimethyl-äthyl-carbinol,  $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_3$ , ab, das bei 101–103° siedete.

Das Erhitzen mit Natrium, bei welchem zunächst im Laufe von 10 Stdn. auf 100°, dann nach 4 Stdn. auf 160–170° erwärmt wurde, ergab keine Andeutung für die Bildung von Natrium-Derivaten des Isopropyl-acetylen. Da sich somit weder Dimethyl-allen noch Isopropyl-acetylen nachweisen ließen, muß man annehmen, daß in der Äther-Lösung keine anderen Kohlenwasserstoffe als Trimethyl-äthylen vorhanden waren.

Die nach dem Abdestillieren des Äthers im Reaktionskolben enthaltene Masse wurde (unter starkem Abkühlen) mit Wasser zersetzt, der Äther abgehoben und das übrige mit Dampf destilliert.

Der nach der Zersetzung mit Wasser abgehobene Äther enthielt ebenfalls nur Trimethyl-äthylen; die im Kolben zurückgebliebene Substanz wog nach dem Trocknen 55 g; sie siedete von 70–250° bezw. bei noch höherer Temperatur. Durch vielfaches Fraktionieren gelang schließlich die Zerlegung in folgende Anteile:

Fraktion 1: Sdp. 120—125° (die Probe nach Beilstein ließ einen starken Halogen-Gehalt erkennen); Fraktion 2: Sdp. 141—144° (ist die Hauptfraktion); Fraktion 3: Sdp.<sub>16</sub> 91—96°.

Fraktion 1: 0.2700 g Sbst.: 0.2223 g AgBr, entspr. 35.03% Br.

Fraktion 2: 0.2378 g Sbst.: 0.6163 g CO<sub>2</sub>, 0.2526 g H<sub>2</sub>O, entspr. 70.68% C, 11.99% H. — 0.2102 g Sbst. in 19.24 g Benzol gaben 0.42° Depression des Siedepunktes, entspr. einem Mol.-Gew. von 133.

Fraktion 3: 0.3054 g Sbst.: 0.9010 g CO<sub>2</sub>, 0.3316 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O. Ber. C 80.00, H 12.36.

Gef. » 80.46, » 12.06.

Hinsichtlich der chemischen Natur dieser Stoffe lassen sich nur Vermutungen aussprechen. Alle drei sind ungesättigte Verbindungen, riechen angenehm und enthalten Sauerstoff. Anscheinend handelt es sich um Kondensationsprodukte — möglicherweise vom Oxonium-Typus —, die aus den S. 2771 formulierten ungesättigten Resten unter Beteiligung des Äthers entstanden zu denken sind.

## II. Einwirkung von Acetaldehyd auf [ $\alpha$ -Methyl-isocrotyl]-magnesiumbromid.

Bei dieser Reaktion trat unter anderem ein Alkohol von sehr angenehmem Geruch auf, der die Formel (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:C(CH<sub>3</sub>).CH(OH).CH<sub>3</sub> eines Methyl- $[\alpha,\beta$ -dimethyl- $\alpha$ -propenyl]-carbinols haben dürfte, wie die Analyse:

0.1469 g Sbst.: 0.3933 g CO<sub>2</sub>, 0.1606 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 73.68, H 12.28,

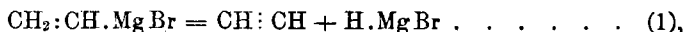
Gef. » 73.02, » 12.29,

zeigt, der aber nicht näher untersucht wurde.

## III. Einwirkung von Magnesium auf Vinylbromid.

Die bisher ausgeführten Vorversuche haben gezeigt, daß bei der Einwirkung einer ätherischen Vinylbromid-Lösung auf aktiviertes Magnesium die Reaktion sehr schnell beginnt und unter Gasentwicklung verläuft. Das Gas erzeugte beim Durchleiten durch ammoniakalische Kupferchlorid-Lösung einen reichlichen Niederschlag von Kupferacetylen, während der nicht absorbierte Teil sich leicht mit Brom unter Bildung eines bei 130—133° siedenden Dibromids verband, das sich auch durch den Geruch als Äthylendibromid zu erkennen gab.

Das zunächst entstehende Vinyl-magnesiumbromid hatte sich demnach unter den Bedingungen des Versuchs augenscheinlich im Sinne des Schemas:



alsbald wieder unter Bildung von Acetylen und Äthylen zersetzt.

Weitere Versuche werden zu zeigen haben, ob es möglich ist, zum mindesten einen erheblichen Teil der ungesättigten magnesiumorganischen Verbindung vor einem Zerfall in dieser Richtung zu bewahren; ferner bleibt zu ermitteln, ob die Reaktion teilweise in der Richtung verläuft, daß nach Jozitsch Magnesium-Verbindungen des Acetylens entstehen; schließlich soll noch eine Entscheidung darüber gesucht werden, in welchem Umfange dieser einfachste ungesättigte Organomagnesium-Komplex synthetisch verwertbar ist, z. B. zum künstlichen Aufbau des Linalools unter Verwendung von Methyl-heptenon, Vinylbromid und Magnesium.

---

**303. Karl W. Rosenmund u. F. Zetzsche:  
Über Katalysator-Beeinflussung und spezifisch  
wirkende Katalysatoren. Schlußwort an Hrn. E. Abel.**

(Eingegangen am 24. Juni 1922.)

Zu dem »Schlußwort« des Hrn. Abel<sup>1)</sup> über das obengenannte Thema wollen wir uns kurz fassen, um die Diskussion zu beenden. Wir haben nämlich nicht die Absicht, Hrn. Abel auf das Gebiet der persönlichen Angriffe zu folgen, weil dadurch wissenschaftliche Auseinandersetzungen nicht gefördert werden.

Soweit Hr. Abel sich sachlich äußert, glaubt er, aus einer Anzahl von Beispielen katalytischer Vorgänge die Ansicht vertreten zu müssen, daß Katalysen über Zwischenreaktionen, nicht aber über Komplexe, also Anlagerungsverbindungen, verlaufen. Abgesehen davon, daß der »Komplex«-Begriff nach der von uns gegebenen Definition nicht immer mit dem landläufigen Begriff »Anlagerungsverbindung« identisch ist, erscheint es zweifelhaft, ob sich die Abelschen Anschauungen stets auf komplizierte Reaktionen zwischen Molekülen übertragen lassen. Jedenfalls finden zahlreiche Reaktionen in der organischen Chemie z. Z. noch ihre beste Deutung durch Annahme von Anlagerungsverbindungen. Von diesem Standpunkt aus haben wir die katalytischen Vorgänge betrachtet und halten ihn auch jetzt noch aufrecht. Im übrigen nähert sich Hr. Abel unserer Auffassung zum Schluß recht bedeutend, indem er zugibt, daß Zwischenreaktions-Katalysen vielfach über additionelle Zwischenverbindungen zustande kommen.

---

<sup>1)</sup> B. 55, 322 [1922].