

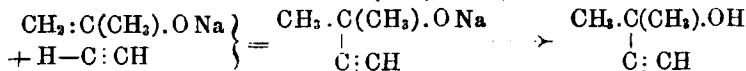
316. Helmut Scheibler und Artur Fischer: Synthetische Versuche mit Äthinyl-carbinolen, I. Mitteilung: Überführung von 3-Methyl-butinol in 3-Methyl-butenin, 3-Methyl-butanolon und dessen Kondensationsprodukte.

[Aus d. Organ. Laboratorium d. Technischen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 8. Juli 1922.)

Den Arbeiten über künstlichen Kautschuk, die während des Krieges außerordentliches Interesse beanspruchten, verdanken wir auch eine elegante Synthese des Isoprens. Diese wurde im Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. von G. Merling ausgearbeitet und führt über 3-Methyl-butin-(1)-ol-(3), $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}:\text{CH}$, das dann durch partielle Hydrierung und Abspaltung von 1 Mol. Wasser den zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff liefert¹⁾. Das 3-Methyl-butinol, ein Vertreter der tertiären Äthinyl-carbinole, ist bisher nur in der Patentliteratur beschrieben. Es schien hier ein Körper vorzuliegen, der infolge mehrerer reaktionsfähiger Gruppen in hervorragendem Maße zu verschiedenen Synthesen geeignet ist.

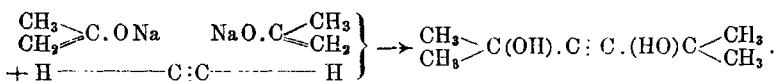
Das Verfahren zur Darstellung von Methyl-butinol besteht in der Einwirkung von Acetylen auf die Natriumverbindung des Acetons, die mit Hilfe von Natrium-amid in ätherischer Lösung bei niedriger Temperatur dargestellt wird:



Das so gewonnene Produkt enthält noch als Verunreinigung ein bei Gegenwart alkalischer Agenzien sich leicht bildendes Kondensationsprodukt des Acetons, das Mesityloxyd. Da beide Körper auch durch wiederholte fraktionierte Destillation nicht restlos voneinander getrennt werden können — 3-Methyl-butinol siedet bei 103—104°, Mesityloxyd bei 129.5—130° —, so wurde die Reinigung des tertiären Alkohols der Acetylen-Reihe über die Silberverbindung vorgenommen. Das Wasserstoffatom der Methingruppe ist nämlich durch Silber ersetzbar, und die entstandene schwer lösliche Verbindung wird leicht durch verd. Salzsäure wieder zersetzt. Das so zum ersten Male in völlig reinem Zustande dargestellte 3-Methyl-butinol haben wir benutzt, um die physikalischen Konstanten, vor allem die refraktometrischen Werte, zu ermitteln.

¹⁾ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D. R. P. 280 226, 285 770, 286 920, 288 271.

Neben der Hauptreaktion, die zum 3-Methyl-butinol führt, findet bei der Einwirkung von Acetylen auf Natrium-aceton auch noch in untergeordnetem Maße die Bildung von 2,5-Dimethyl-hexin-(3)-diol-(2,5) statt, indem 2 Mol. Natrium-aceton sich mit 1 Mol. Acetylen kondensieren:



Der leicht krystallisierende Körper konnte bei der Destillation aus dem Nachlauf isoliert werden. Er ist bereits von Jozitsch¹⁾ aus Acetylen-dimagnesiumbromid und Aceton dargestellt worden^{2).}

Durch eine auch bereits in einem Patent der Farbenfabriken vorm. F. Bayer³⁾ beschriebene Methode gelingt es, aus 3-Methylbutinol durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser zu dem stark ungesättigten Kohlenwasserstoff, dem Isopropenyl-acetylen oder 3-Methyl-but-en-(3)-in-(1), $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3).\text{C}:\text{CH}$, zu gelangen. Die Dämpfe von 3-Methyl-butinol werden zu diesem Zweck über Magnesiumsulfat geleitet, das auf 250° erhitzt worden ist. Wir haben einen für die Bedürfnisse des Laboratoriums geeigneten Apparat konstruiert, mit dessen Hilfe der empfindliche, bereits bei 31° siedende Kohlenwasserstoff, der einen sehr intensiven und unangenehmen Geruch hat, bequem dargestellt werden kann. Wie zu erwarten war, weist das Brechungsvermögen eine erhebliche Exaltation auf; so ist $E\Sigma\alpha = + 2.68$, $E\Sigma\beta = + 2.88$, während v. Auwers und Westermann⁴⁾ beim Methyl-butadien (Isopren) $E\Sigma\alpha = + 1.48$, $E\Sigma\beta = + 1.53$ fanden. Der bedeutend höhere Wert der spezif. Exaltation ist also durch den Ersatz der einen Doppelbindung des Isoprens durch die dreifache Bindung zu erklären.

Nach zwei Richtungen hin ist das Isopropenyl-acetylen für synthetische Zwecke geeignet. Zunächst lassen sich seine Metallverbindungen mit Säurechloriden zu Ketonen kondensieren — bei der Reaktion muß für intensive Kühlung Sorge getragen werden, da sonst starke Verharzung eintritt —; dann setzt sich der Kohlenwasserstoff ebenso wie Acetylen selbst mit Magnesium-halogenalkylen, z. B. mit Äthyl-magnesiumbromid, in der Weise um, daß unter Entwicklung von Äthan eine Halogenmagnesiumverbindung des Isopropenyl-acetylens gebildet wird, die dann in bekannter Weise

¹⁾ Jozitsch, Bl. [3] 30, 210 [1903].

²⁾ Über synthetische Versuche mit diesem Glykol der Acetylen-Reihe werde ich demnächst gemeinsam mit W. Bleymann berichten.

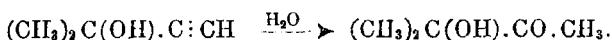
H. Scheibler.

³⁾ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D. R. P. 290558.

⁴⁾ v. Auwers und Westermann, B. 54, 2998 [1921].

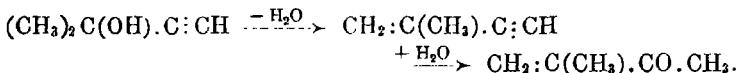
mit Aldehyden und Ketonen in Reaktion gebracht werden kann. So konnte durch Kondensation mit Isobutyraldehyd der sekundäre Alkohol, $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_2).\text{C}:\text{C}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{CH}_2)_2$, von ausgesprochenem Riechstoff-Charakter erhalten werden.

Weitere mit 3-Methyl-butinol ausgeführte Synthesen beruhen darauf, daß die dreifache Bindung befähigt ist, unter der Einwirkung gewisser Katalysatoren 1 Mol. Wasser anzulagern. Wir haben nun gefunden, daß je nach der Wahl des Katalysators man zu verschiedenen Körpern gelangen kann. Benutzt man Quecksilbersulfat, das in überschüssiger verd. Schwefelsäure gelöst ist, so entsteht mit fast quantitativer Ausbeute 3-Methyl-butanol-(3)-on-(2) oder Methyl- α -oxyisopropyl-keton:



Derselbe Körper entsteht auch, wie K. Heß und Munderloh¹⁾ gefunden haben, wenn man den auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu einer wäßrigen Lösung von 3-Methyl-butinol erhaltenen weißen, unlöslichen Niederschlag mit Salzsäure kocht. Das Methyl-butanolon, das bereits auf anderem Wege, z. B. von Diels²⁾, hergestellt wurde, ist nun ein leicht zugänglicher Körper geworden.

Bei Abwesenheit von Quecksilbersalzen, also z. B. beim Kochen von 3-Methyl-butinol mit verd. Schwefelsäure, konnte die Bildung von Isopropenyl-acetylen durch den charakteristischen Geruch und durch die Cuproverbindung nachgewiesen werden. Im weiteren Verlauf der Reaktion entsteht wahrscheinlich Methyl-isopropenyl-keton:



Dagegen bildet sich keine Spur von 3-Methyl-butanolon. Während aber dieses Oxy-keton in Gegenwart von Quecksilbersalzen in glatter Reaktion aus 3-Methyl-butinol gebildet wird, verfällt hier der größte Teil des Isopropenyl-acetylens der Verharzung. — Bei der Einwirkung von in Eisessig gelöster Schwefelsäure auf 3-Methyl-butinol entsteht zunächst auch Isopropenyl-acetylen. Nach mehrtagigem Stehen konnte nur ein nicht destillierbares harzartiges Kondensationsprodukt isoliert werden³⁾.

¹⁾ K. Heß und Munderloh, B. 51, 381 [1918].

²⁾ O. Diels und ter Meer, B. 42, 1941 [1909]; O. Diels und Johlin, B. 44, 405 [1911]; Faworski und Wanscheidt, C. 1913, I 1007; vergl. auch Beilsteins Handbuch 4. Aufl., I 832.

³⁾ Für die Ausführung dieser Versuche sind wir Hrn. Dipl.-Ing. W. Bleymann zu Dank verpflichtet.

Vor kurzem haben K. H. Meyer und Schuster¹⁾ die interessante Beobachtung mitgeteilt, daß [Phenyl-äthinyl]-diphenyl-carbinol, $(C_6H_5)_2C(OH).C:C.C_6H_5$, bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid, von Thionylchlorid, von trockner Salzsäure in Äther oder von konz. Schwefelsäure, in Eisessig gelöst, [Phenyl-benzal]-acetophenon, $(C_6H_5)_2C:CH.CO.C_6H_5$, liefert. Beim Vergleich der Enolform dieses Ketons: $(C_6H_5)_2C:C(OH).C_6H_5$ mit dem Ausgangsprodukt kommt K. H. Meyer zu dem Schluß, daß hier eine Wanderung der Hydroxylgruppe stattgefunden hat. Es ist nach unseren Versuchen nicht ausgeschlossen, daß bei Verwendung quecksilberhaltiger Katalysatoren auch das [Phenyl-äthinyl]-diphenyl-carbinol einen Ketonalkohol und kein ungesättigtes Keton liefert, wenn auch zugegeben werden muß, daß die benachbarten aromatischen Gruppen einen anderen Reaktionsverlauf bedingen können als in dem von uns untersuchten Falle.

Aus unseren Beobachtungen ergibt sich, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure allein, also bei Abwesenheit von Quecksilbersalzen, die Reaktion in der Weise vorstatten geht, daß zunächst 1 Mol. Wasser abgespalten wird und daß sich vielleicht nachträglich 1 Mol. Wasser wieder an die dreifache Bindung anlagert. Der viel energischere katalytische Effekt der Quecksilbersalze gegenüber der Schwefelsäure erklärt sich in der Weise, daß zunächst quecksilberhaltige Additionsprodukte an die dreifache Bindung zustande kommen, die dann durch die Einwirkung der Säure unter Bildung von Ketonen gespalten werden. Tatsächlich fällt auch auf Zugabe von Quecksilbersulfat zu einer Lösung von Methyl-butinol in Wasser zunächst ein weißes, voluminöses Quecksilbersalz aus, das beim Kochen mit verd. Schwefelsäure allmählich in Lösung geht²⁾). Hierbei findet Reduktion zu einer schwer löslichen Mercuroverbindung und sogar bis zu metallischem Quecksilber statt. Dieselbe Erscheinung wurde von K. A. Hofmann beobachtet³⁾), der die Überführung von Acetylen in Acetaldehyd unter der Einwirkung von Quecksilbersalzen eingehend studiert hat⁴⁾.

Es bedarf nun noch einer Erklärung, weshalb das Oxyketon, $(CH_3)_2C(OH).CO.CH_3$, bei der Einwirkung von Schwefelsäure nicht

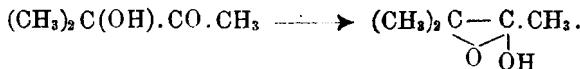
¹⁾ K. H. Meyer und Schuster, B. 55, 819 [1922].

²⁾ Das gleiche Resultat haben bereits, wie oben erwähnt, K. Heß und Munderloh mit Quecksilberchlorid erhalten.

³⁾ K. A. Hofmann, B. 31, 2786 [1898].

⁴⁾ K. A. Hofmann, B. 31, 2212 [1898]; 32, 874 [1899]; vergl. auch Burkard und Travers, Soc. 81, 1272 [1902]; W. Manchot und Haas, A. 399, 123 [1913]; W. Manchot, A. 417, 98 [1918].

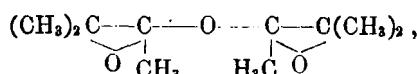
1 Mol. Wasser abspaltet, um in das ungesättigte Keton $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ überzugehen. Hier übt die Carbonylgruppe gewissermaßen eine schützende Wirkung auf die Hydroxylgruppe aus, eine Erscheinung, die vielleicht so gedeutet werden kann, daß das Oxy-keton in Gegenwart saurer Agenzien in eine tautomere Form übergeht:



Derartige mit den α -Oxy-ketonen isomere Halbacetal-Formen mit einem Äthylen-oxyd-Ring sind bereits von Kling¹⁾ in einigen analogen Fällen angenommen worden. Die refraktometrische Untersuchung zeigte allerdings, daß dem reinen 3-Methyl-butanolon die Keton-alkohol-Formel zukommt.

Es gelingt aber ohne Schwierigkeit, den Körper in ein Anhydrid überzuführen, das, wie im Folgenden ausgeführt wird, sich von der Halbacetal-Form ableitet. Nach der durch die Analyse ermittelten Zusammensetzung ist es durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. Methyl-butanolon entstanden. Die Reaktion vollzieht sich bei Zimmertemperatur beim Schütteln der Lösung in Petroläther mit Phosphorpentoxid. Dieses Anhydrid, ein campher-ähnlich riechendes Öl, hat den Sdp. 165—167°, d. h. nur 25° höher als das bei 140—142° unter normalem Druck siedende Methyl-butanolon. Schon dieser Umstand spricht dafür, daß es sich nicht um einen Körper handeln kann, der — ähnlich wie Mesityloxid aus Aceton — durch Wasserabspaltung zwischen der Carbonylgruppe des einen Moleküls und der Methylgruppe des anderen entstanden ist.

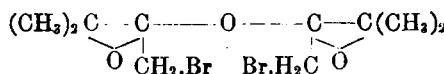
Aus dem chemischen Verhalten des Anhydrids ergibt sich, daß keine Carbonyl- oder Hydroxyl-Gruppe und keine Doppelbindung vorhanden ist. Dagegen stimmt die refraktometrische Untersuchung genau auf einen Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$, in dem alle 3 Sauerstoffatome ätherartig gebunden sind. — Diesem Verhalten trägt die folgende Formel Rechnung:



die also dem Anhydrid der vorhin diskutierten tautomeren Form des Oxy-ketons entspricht. Ein derartiger Körper müßte die Eigenschaften eines Acetals haben. Das ist auch in der Tat der Fall. So wird er durch verd. Mineralsäuren hydrolytisch gespalten unter Rückbildung des Oxy-ketons. Ferner verhält er sich Brom gegenüber

¹⁾ Kling, Beilsteins Handbuch, 4. Aufl., I 821, 826, 827.

völlig analog wie Acetaldehyd-acetal. Es entsteht nämlich unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein Brom-Substitutionsprodukt, ein krystallisierter, beständiger Körper, dem nach der Analyse wahrscheinlich die Formel:

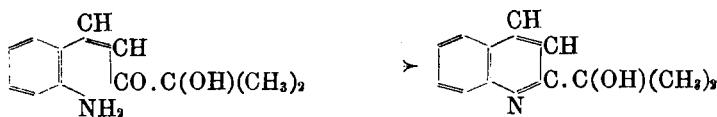


zukommt. Es handelt sich hier voraussichtlich um ein für weitere Synthesen sehr geeignetes Ausgangsmaterial.

Die für das Anhydrid des Butanolons aufgestellte Acetal-Formel hat große Ähnlichkeit mit der Formel des Rohrzuckers, besonders in der neuen Fassung von Haworth und Law¹⁾, nach der der Fructose-Rest einen Äthylen-oxyd-Ring enthält. Es hat daher ein gewisses Interesse, das Verfahren, das wir beim Methyl-butanolon anwandten, auch zur Darstellung von Anhydriden anderer Keton- oder Aldehyd-alkohole zu benutzen.

Während also das Methyl-butanolon in Gegenwart saurer Agenzien in der tautomeren Acetal-Form reagiert, verhält es sich als ausgesprochenes Keton in Anwesenheit von Alkalien. So liefert es — wie schon bekannt — in normaler Weise ein Semicarbazon und Oxim. Ferner — was bisher noch nicht beobachtet wurde — lässt es sich nach der bekannten Claisenschen Methode²⁾ mit aromatischen Aldehyden: Benzaldehyd, Zimtaldehyd und Furfurol in wäßrig-alkoholischer, alkalischer Lösung zu gut krystallisierenden Körpern kondensieren, z. B. mit Benzaldehyd zu 1-Phenyl-4-methyl-penten-(1)-ol-(4)-on-(3), $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:CH.CO.C(OH)(CH}_3)_2$. Diese Körper geben in normaler Weise Oxime und Acetylverbindungen, enthalten also sowohl die Carbonyl-, als auch die Hydroxyl-Gruppe.

Besonderes Interesse beansprucht das Kondensationsprodukt mit *o*-Amino-benzaldehyd, da hier unter Ringschluß und Abspaltung von Wasser ein Chinolin-Derivat entsteht:



Dieser Körper gleicht sehr dem von Howitz und Köpke erhaltenen Methyl-2-chinolyl-carbinol und dem Äthyl-2-chinolyl-carbinol³⁾.

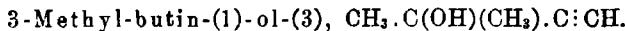
¹⁾ Haworth und Law, Soc. 109, 1314 [1917]; vergl. auch H. Pringsheim und Aronowsky, B. 55, 1420 [1922] und M. Bergmann und A. Miekeley, B. 55, 1392 [1922].

²⁾ L. Claisen und Ponder, A. 223, 141 [1884].

³⁾ J. Howitz und O. Köpke, A. 396, 47, 51 [1913]; vergl. auch O. Baudisch und Johnson, B. 55, 20 [1922].

Die Ausführung der im Folgenden beschriebenen Versuche wurde unterstützt durch das Entgegenkommen der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld, die uns größere Mengen von technischem 3-Methyl-butinol zur Verfügung stellten. Wir sprechen der Firma auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

Beschreibung der Versuche.



Zur Darstellung von Natrium-aceton und zur Umsetzung desselben mit Acetylen diente ein weithalsiger Rundkolben von 1 l Inhalt, der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung wurde ein Rührwerk, durch die andere ein Gasleitungsrohr in den Kolben eingeführt. Das letztere hatte die Form eines T-Stückes, und zwar trat das Gas durch die seitliche Öffnung ein, während die obere Öffnung durch einen Kork verschlossen wurde. Mittels eines weichen Drahtes konnte so von Zeit zu Zeit die untere in der Flüssigkeit befindliche Öffnung, die sich während der Reaktion durch die in Äther unlösliche Natriumverbindung des 3-Methyl-butinols leicht verstopfte, wieder frei gemacht werden.

Das Acetylen wurde zur Reinigung und Trocknung durch mehrere Waschflaschen geleitet, die der Reihe nach mit Chlorkalk, salpetersaurer Kupfernitrat-Lösung, konz. Schwefelsäure und Natronkalk beschickt waren. Vor dem Eintritt in das Reaktionsgefäß passierte das Gas noch eine, in einem Wasserbade stehende leere, mit Hahntrichter versehene Waschflasche.

Vor Beginn des Versuches wurden 40 g (1 Mol.) unter Äther feingepulvertes Natrium-amid in den Kolben eingefüllt und mit $\frac{1}{2}$, l trocknem Äther überschichtet. Nachdem unter Eiskühlung der Äther durch einen stetigen, langsamen Gasstrom mit Acetylen gesättigt war, wurden 58 g (1 Mol.) reines Aceton (über die Natrium-disulfit-Verbindung gereinigt) in die vorgesetzte Waschflasche durch den Trichter eingefüllt und das Wasserbad durch eine Dampfschlange auf 30—40° erwärmt. Auf diese Weise wurde das Aceton ganz allmählich in das Reaktionsgefäß übergeführt und das Natrium-aceton, in dem Maße wie es entstand, sofort von dem Acetylen gebunden. Nach 4—5 Stdn. war das Aceton vollständig aus der Waschflasche verschwunden und die Ammoniak-Entwicklung nur noch schwach wahrnehmbar.

Das Reaktionsgemisch wurde dann unter kräftigem Rühren mit einer Turbine in kalte, verd. Essigsäure in geringem Überschuß eingegossen. Unter stürmischer Reaktion wurde die entstandene Natriumverbindung des 3-Methyl-butinols zersetzt. Der größte Teil des Carbinols wurde von dem Äther aufgenommen. Zur Gewinnung der in Wasser gelösten Anteile wurde mit Kaliumcarbonat übersättigt,

das abgeschiedene Öl mit Äther extrahiert, mit der Hauptmenge vereinigt, zur Entfernung der überschüssigen Essigsäure mehrmals mit gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung geschüttelt und über wasserfreiem Carbonat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers unter Verwendung einer gut wirkenden Kolonne blieben 75 g eines schwach gelb gefärbten Öls zurück, das bei gewöhnlichem Druck fraktioniert wurde. I. Fraktion 40—95°: 19.5 g; II. Fraktion 95—110°: 39.8 g; Rückstand 6.1 g.

Die erste Fraktion enthielt außer Äther und wenig unverändertem Aceton bereits erhebliche Mengen von 3-Methyl-butinol, da dieses mit Ätherdämpfen leicht flüchtig ist. Die zweite Fraktion bestand zum größten Teil aus 3-Methyl-butinol, während der Rückstand neben den Kondensationsprodukten des Acetons geringe Mengen von 2,5-Dimethyl-hexin-(3)-diol-(2,5) enthielt. Zu dessen Gewinnung wurden die vereinigten Rückstände mehrerer Darstellungen unter 15 mm Druck fraktioniert und die Fraktion von 100—110° besonders aufgefangen. Sie bestand aus einem dicken, gelben Öl, aus dem nach längerem Verreiben mit Petroläther nach dem Impfen mit einem Körnchen des auf andere Weise gewonnenen Körpers feinkörnige Krystalle sich abschieden, die abfiltriert, in Äther gelöst und mit Petroläther wieder ausgefällt wurden. Schmp. 94°.

Bei einem Versuch, bei dem ein großer Überschuß an Aceton verwandt wurde, waren die Ausbeuten an 3-Methyl-butinol nur unwesentlich besser, da das überschüssige Aceton ausschließlich zur Bildung von hochsiedenden Kondensationsprodukten verbraucht worden war. Bei Verwendung von technischem Aceton war die Ausbeute erheblich geringer und das erhaltene Präparat viel weniger rein.

17.4 g der Fraktion vom Sdp. 95—110° wurden nochmals fraktioniert: 1. Fraktion 95—101°: 1.4 g; 2. Fraktion 101—105°: 12.7 g; 3. Fraktion 105—107°: 2 g. Abermalige Destillation der Fraktion von 101—105° gab folgendes Ergebnis: 1. Fraktion 101—103°: 2.5 g; 2. Fraktion 103—104°: 4.8 g; 3. Fraktion 104—106°: 3.4 g. Die Fraktion von 103—104° wurde analysiert und 70.18% C, 9.85% H (ber. 71.37% C, 9.59% H) gefunden. Dieses Ergebnis, wie auch die Tatsache, daß das anfangs wasserhelle Präparat trotz 3-maliger Fraktionierung sich nach einigen Tagen gelb färbte, ließ erkennen, daß es noch nicht rein war. Die physikalischen Daten zeigten auch erhebliche Differenzen von den später ermittelten des reinen 3-Methyl-bntinols. Es wurde gefunden bei einer Temperatur von $21^\circ d^{21} = 0.8631$ und $n_D = 1.42083$.

Zur Darstellung eines völlig reinen Präparates wurden 12.7 g der Fraktion vom Sdp. 95—100° mit Wasser verdünnt und zu überschüssiger ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung (25.67 g AgNO₃ auf 1/2 l Wasser) gegeben. Unter Bildung eines voluminösen, weißen Niederschlages erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Brei.

Dieser wurde durch eine Nutsche filtriert, zunächst mit Wasser und nach dem Abpressen noch mehrmals mit Äther gewaschen. Die so erhaltene Silberverbindung (31.5 g) wurde sofort wieder mit Wasser aufgeschlämmt und mit der berechneten Menge verdünnter Salzsäure geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren vom Chlorsilber wurde das Filtrat mit Kaliumcarbonat gesättigt, wodurch sich die Flüssigkeit in 2 Schichten trennte, von denen die obere mit Äther aufgenommen und über Kaliumcarbonat getrocknet wurde. Nach dem Abdampfen des Äthers unter Verwendung einer Kolonne verblieben 9.6 g, die fraktioniert wurden. Bis 103° wurden 3.2 g Vorlauf aufgefangen, dann siedete das reine 3-Methylbutinol (5.8 g) zwischen 103° und 104°. Ein Rückstand war nicht vorhanden. Dieses Präparat blieb auch nach wochenlangem Stehen vollkommen farblos.

Die Analyse gab folgende Werte:

0.1665 g Sbst.: 0.4332 g CO₂, 0.1443 g H₂O.
 C_5H_8O (84.06). Ber, C 71.38, H 9.59.
 Gef. » 70.96, » 9.70.

Das 3-Methyl-butinol ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenümlichem Geruch, die sich mit Wasser in jedem Verhältnisse mischt und Permanganat in soda-alkalischer Lösung stark reduziert. Wie schon erwähnt, bildet es mit wäßriger ammoniakalischer Silberlösung einen voluminösen, weißen Niederschlag, der, nach dem Trocknen, beim Erhitzen mit großer Heftigkeit explodiert. Er ist schwer löslich in Ammoniak und wird aus dieser Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure wieder ausgefällt, von einem Überschuß der Säure wird er jedoch leicht gelöst. Mit alkoholischer Silbernitrat-Lösung tritt keine Fällung ein, doch krystallisiert beim Abdampfen des Alkohols im Vakuum ein farbloses, ebenfalls explosives Salz aus, das sich zunächst rötlich, dann braun färbt und an der Luft zerfließt.

Quecksilberchlorid erzeugt nach einiger Zeit eine Fällung weißer Blättchen, die in Alkohol und heißem Wasser löslich sind und sich oberhalb 240° zersetzen, ohne bis 300° zu schmelzen. Mit eiskalter konz. Kalilauge bildet sich das krystallinische Kaliumsalz, das an der Luft zerfließt. Cuprosalz-Lösungen geben mit 3-Methyl-butinol weder in ammoniakalischer, noch in neutraler Lösung eine Fällung.

Die refraktometrische Untersuchung¹⁾ gab folgende Werte: t = 23°; $d_4^{23} = 0.8651$; $n_D = 1.41867$. — t = 15.8°; $d_4^{15.8} = 0.8678$; $n_a = 1.41536$; $n_\beta = 1.42446$.

¹⁾ Benutzt wurde ein Pulfrichsches Refraktometer (Zeissche Neukonstruktion), das uns von dem stellvertretenden Direktor des Physikalisch-chemischen Laboratoriums der Techn. Hochschule, Hrn. Prof. Dr. Herrmann, in zuvorkommender Weise zur Verfügung gestellt wurde.

	M_α	M_D	M_β	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_5H_8O^{+} \text{--} ^{-})$. . .	24.65	24.81	25.15	0.45
Gef.	24.28	24.52	24.74	0.46
EM	- 0.37	- 0.29	- 0.41	+ 0.01
$E\Sigma$	- 0.44	- 0.35	- 0.49	+ 2.2%

Acetat des 3-Methyl-butinols, $(CH_3)_2C(O.CO.CH_3).C:CH$.

10 g 3-Methyl-butinol wurden mit 20 g Essigsäure-anhydrid und 5 g Natriumacetat 6 Stdn. am Rückflußkübler gekocht, dann noch warm in kaltes Wasser gegossen und die freie Säure mit Soda neutralisiert. Das abgeschiedene Öl wurde mit Äther aufgenommen und über entwässertem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde destilliert. Von 128—136° gingen 8.2 g eines wasserhellen Öles über, das soda-alkalische Permanganat-Lösung stark reduzierte und mit ammoniakalischer Silberlösung eine weiße Fällung gab.

Bei nochmaliger Destillation wurde die Fraktion von 133—135° gesondert aufgefangen und analysiert:

0.1448 g Sbst.: 0.3517 g CO_2 , 0.1064 g H_2O .

$C_7H_{10}O_2$ (126.08). Ber. C 66.61, H 7.99.

Gef. > 66.24, > 8.22.

Auf die Bestimmung der optischen Daten wurde mit Rücksicht auf die geringen Verunreinigungen, die durch Destillation nicht zu beseitigen waren, und die den unscharfen Siedepunkt wie auch die Ungenauigkeit der Analyse verschuldeten, verzichtet.

**3-Methyl-buten-(3)-in-(1) (Isopropenyl-acetylen),
 $CH_3:C(CH_3).C:CH^2$.**

Zur Wasserabspaltung aus 3-Methyl-butinol diente folgender Apparat (s. Abb.).

An ein etwa 4 cm weites einseitig geschlossenes, am anderen Ende verjüngtes Glasrohr von 60 cm Länge wurden zwei Ansätze angeschmolzen, ein Destillierrohr und ein etwa 2 cm weiter, schräg aufwärts gerichteter Rohrstützen. Durch das verjüngte, offene Ende wurde ein in dieses eben hineinpassendes Rohr eingesetzt, das bis nahezu auf den Boden des weiteren Rohres reichte, und durch einen Gummischlauch mit diesem dicht verbunden wurde. Am oberen Ende trug das Einsatzrohr eine Erweiterung zur Aufnahme eines mit dicht schließendem Stopfen aufgesetzten Tropftrichters. Das Destillierrohr wurde durch einen gut wirkenden Schlangenkühler mit der Vorlage verbunden, die durch Kältemischung gekühlt wurde.

¹⁾ Nach Roth und Eisenlohr, Refraktometr. Hilfsbuch.

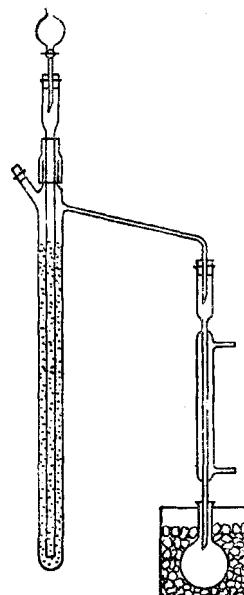
²⁾ D. R. P. 290558 (C. 1916, I 644).

Das Einsatzrohr sowohl wie auch der Raum zwischen diesem und dem äußeren Rohre wurden mit gekörntem, entwässertem Magnesiumsulfat gefüllt und das Ganze in ein tiefes Ölbad gesenkt, das auf 250° erhitzt wurde. Durch den Tropftrichter wurde nun langsam technisches 3-Methyl-butinol in das innere Rohr gegeben. Beim Auf tropfen auf das erhitzte Magnesiumsulfat verdampfte die Flüssigkeit sofort, und die Dämpfe strichen, stets in Berührung mit dem Entwässerungsmittel, zunächst durch das Einsatzrohr nach unten, dann durch den Raum zwischen diesem und dem äußeren Rohre nach oben und gelangten durch den Destillieransatz und den Kühler in die Vorlage. Hier sammelte sich das Destillat, das neben dem gebildeten Isopropenyl-acetylen unverändertes Methyl-butinol, Wasser, Chlor-benzol (aus technischem Methyl-butinol) und geringe Mengen Aceton enthielt. Das Destillat wurde zur Entfernung des Acetons mehrmals mit konz. Bisulfit-Lösung ausgeschüttelt, über geglähter Pottasche getrocknet, und unter Anwendung einer gut wirkenden Kolonne fraktioniert.

Bei der Ausführung des Versuches wurden 100 g technisches Methyl-butinol angewandt, das ca. 20 % Chlor-benzol enthielt.

Bei der fraktionierten Destillation des Gemisches gingen bis 50° 18.3 g über, während 67 g über 50° siedende Anteile im Kolben verblieben. Dieser Rückstand wurde bei einer weiteren Darstellung wieder mitverwandt. Die Ausbeuten betragen durchschnittlich 15—18 % der Theorie. 53 g der bis 50° übergegangenen Anteile wurden nochmals über Chlorcalcium getrocknet und dann fraktioniert. Hierbei wurden 40 g eines Produktes vom Sdp. 32—35° gewonnen.

Infolge der außerordentlichen Flüchtigkeit dieses stark ungesättigten Kohlenwasserstoffes waren die Verluste sehr groß und auch bei sorgfältiger Kühlung schwer zu vermeiden. Frisch destilliert, ist das Isopropenyl-acetylen eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, der selbst in starker ätherischer Verdünnung unverkennbar wahrzunehmen ist. In Wasser ist es fast unlöslich und leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Nach längerem Stehen färbt es sich infolge teilweiser Polymerisation gelb, doch bleibt der Geruch in unverminderter Stärke erhalten. Wie alle Acetylen-Verbindungen mit einer freien Methingruppe gibt auch das Isopropenyl-acetylen mit ammonikalischer Silbernitrat-Lösung einen weißen Niederschlag. Charakteristisch ist die citronengelbe Cupro-



verbindung, die sich sofort bildet, wenn Spuren des Koblenwasserstoffes mit Cuprosalz-Lösung zusammenkommen.

Von einer frisch destillierten Probe des 3-Methyl-butenins wurden die physikalischen Konstanten bestimmt. Wegen der außerordentlichen Flüchtigkeit des Stoffes, wurde bei 11° gearbeitet.

$$t = 11^\circ; d_4^{11} = 0.6801; n_\alpha = 1.41666; n_\beta = 1.43046.$$

	M_α	M_β	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_5H_6^{++}$	22.63	23.21	0.54
Gef.	24.40	25.11	0.71
E M	+ 1.77	+ 1.90	+ 0.17
E Σ	+ 2.68	+ 2.88	+ 31.5.

Kondensation von 3-Methyl-butenin mit Isobutyraldehyd.

2.4 g Magnesium-Späne wurden mit 12 g (theoretisch erforderlich 10.9 g) Bromäthyl und etwa 30 ccm trockenem Äther in einem Kolben mit angeschliffenem Kühler in Reaktion gebracht. Der Kühler wurde an seinem oberen Ende durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen; durch die eine Bohrung wurde ein Tropftrichter, durch die andere ein Chlorcalcium-Rohr mit anschließendem Gasentbindungs-Rohr eingeführt. Nach 2—3 Std., als das Magnesium gelöst war, wurden durch den Tropftrichter 7 g 3-Methyl-butenin, mit der doppelten Menge Äther verdünnt, unter Kühlung langsam zugegeben. Alsbald begann die Reaktion, deren Fortgang an der Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Hierzu wurden die Gase durch das Gasentbindungs-Rohr in einem Standzylinder über Wasser aufgefangen. Nach 24-stündigem Stehen in der Kälte hatte die Gasentwicklung nahezu aufgehört. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 1 Stde. auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten wurden dann unter Kühlung 7.2 g Isobutyraldehyd, mit absol. Äther verdünnt, durch den Tropftrichter langsam zugegeben und die Flüssigkeit wiederum 24 Std. sich selbst überlassen.

Dann wurde unter Kühlung vorsichtig mit verd. Schwefelsäure versetzt, die wäßrige Lösung von der ätherischen getrennt, letztere mit verd. Sodalösung gewaschen und über geglühter Pottasche getrocknet. Das nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Öl wurde unter 15 mm fraktioniert: von 90—147° gingen 9.4 g über, während ca. 2 g eines harzigen Rückstandes im Kolben verblieben. Da sich bei der Destillation zeigte, daß kein einheitliches Produkt vorlag, und außerdem die Möglichkeit bestand, daß die stark ungesättigte Verbindung sich während der Destillation veränderte, wurde das gesamte Destillat in 300 ccm feuchtem Äther gelöst und mit 50 g Natrium reduziert (Dauer der Reaktion 3 Tage).

Nach Zugabe von Wasser und Übersättigen mit Kohlensäure wurde die ätherische Schicht von der wäßrigen geschieden, und letztere noch mehrmals ausgeäthert. Die vereinigten Äther-Lösungen wurden über Pottasche getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand fraktioniert. Die 1. Fraktion vom Sdp.₁₅ 75—90°: 2.5 g war wasserhell, die 2. vom Sdp.₁₅ 110—125°: 1.2 g war gelblich gefärbt. Die 1. Fraktion hatte einen ausgesprochenen, angenehmen Geruch, der an denjenigen olefinischer Terpenalkohole erinnerte.

3-Methyl-butanol-(3)-on-(2) (Methyl- α -oxyisopropyl-keton),
 $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

30 ccm konz. Schwefelsäure wurden mit 180 ccm Wasser verdünnt, sodaß etwa eine verd. Säure von 1:7 resultierte und darin etwa 5 g Quecksilberoxyd gelöst. Hierzu wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler 40 g 3-Methyl-butinol auf einmal zugegeben. Es bildete sich zunächst ein voluminöser, weißer Niederschlag, der fast die ganze Flüssigkeit erfüllte. Nach einigen Minuten verfärbte sich der Niederschlag und ging unter starker Erwärmung der Flüssigkeit wieder in Lösung. Dann wurde noch 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht, wobei das Quecksilbersalz teilweise bis zum Metall reduziert wurde. Das Reaktionsgemisch wurde dann der Wasserdampf-Destillation unterworfen, und diese solange fortgesetzt, als die übergehenden Tropfen noch deutliche Reaktion gegenüber soda-alkalischer Permanganat-Lösung zeigten. Als dies nicht mehr der Fall war, wurde die Destillation abgebrochen und das Destillat mit Pottasche übersättigt. Hierbei schied sich die Hauptmenge des Methyl-oxyisopropylketons als Öl ab. Die Pottasche-Lösung wurde nochmals mit Äther extrahiert, die Äther-Auszüge mit der Hauptmenge vereinigt und über geglühter Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde unter normalem Druck destilliert. Das Thermometer stieg sehr rasch auf 140°, wo dann die gesamte Menge (32 g) von 140—142° überging, entspr. einer Ausbeute von 66% d. Th.

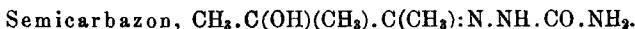
Bei nochmaliger Destillation ging alles von 140—141° über. Dieses Präparat diente zur Bestimmung der physikalischen Daten.

$$d_4^{17.3} = 0.9578; n_\alpha = 1.41425; n_\beta = 1.42203.$$

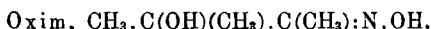
Durch Gegenüberstellung der gefundenen mit den für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}\cdot\text{O}'$, (Keton-alkohol) wie auch für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}'\text{O}'$ (Halbacetal mit Methylen-oxyd-Ring) berechneten Werten ergibt sich folgende Übersicht:

	M_α	M_β	$M_\beta - M_\alpha$
Gef.	26.65	27.09	0.44
(Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}\cdot\text{O}'$)	26.15	26.52	0.37)
• • $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}'\text{O}'$	26.69	27.12	0.43
E M	— 0.04	— 0.03	+ 0.01
E Σ	— 0.04	— 0.03	+ 2.3%

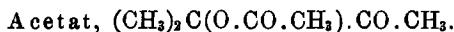
Das Ergebnis der optischen Untersuchung macht es wahrscheinlich, daß dem reinen Präparat die Keton-alkohol-Formel zukommt.



Zur Darstellung wurden 5.5 g Semicarbazid-Hydrochlorid und 4.1 g Natriumacetat in möglichst wenig Wasser gelöst und 5 g Methyl-butanolon zugegeben. Das Gemisch erwärme sich merklich, und schon nach wenigen Minuten begann das Semicarbazone sich in weißen Krystalldrusen aus der wäßrigen Lösung auszuscheiden. Nach 2-tägigem Stehen wurden die Krystalle abfiltriert. Die Ausbeute betrug 9 g; Schmp. 164° in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur¹⁾.



Zur Darstellung wurden 3.5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 10 ccm Wasser gelöst, dazu unter Kühlung mit Wasser 5 g Methyl-butanolon gegeben und mit einer Lösung von 2 g Natriumhydroxyd in 5 ccm Wasser versetzt. Nach 5-tägigem Stehen wurde mit Essigsäure angesäuert, im Vakuum zur Trockne gedampft, die Salzmasse mit siedendem Benzol extrahiert, und dieses noch heiß filtriert. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten das Oxim in prächtigen Krystallen ab. Schmp. 86° in Übereinstimmung mit der Literatur²⁾.



10 g Methyl-butanolon wurden mit 20 g frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid und 5 g wasserfreiem Natriumacetat 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde noch warm in Wasser gegossen, die freie Säure mit Soda neutralisiert, das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibende Öl wurde unter normalem Druck fraktioniert. Die Hauptmenge, 11 g, ging von 170—175° über. Bei nochmaliger Fraktionierung ging fast die ganze Menge von 171—172° über²⁾.

Das Acetat des Butanolons ist ein wasserhelles, farbloses Öl von pfefferminz-artigem Geruch, das in Wasser fast unlöslich und leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist.

Von dem zweimal destillierten Produkt wurden die physikalischen Konstanten bestimmt:

$$t = 17.4^\circ; n_\alpha = 1.41485; n_\beta = 1.42302; d_4^{17.4} = 1.0064.$$

¹⁾ J. Schmidt und P. Austin, B. 35, 3725 [1902]; K. Heß und H. Munderloh, B. 51, 382 [1918].

²⁾ Faworski, C. 1918, I 1007.

	M_α	M_β	$M_\beta - M_\alpha$
Gef.	35.84	36.46	0.62
Ber. für $C_7H_{12}O_2 \cdot O^{\circ}$	36.02	36.59	0.59
E M	- 0.18	- 0.13	+ 0.03
E Σ	- 0.12	- 0.09	+ 5.1 %

**4-Methyl-1-phenyl-penten-(1)-ol-(3) [Benzal-methyl]-
[α -oxy-isopropyl]-keton, $C_6H_5.CH:CH.CO.C(OH)(CH_2)_2$.**

10 g Benzaldehyd und 10 g Methyl-butanolon wurden in 150 ccm Alkohol gelöst, mit so viel Wasser (200 ccm) verdünnt, daß der Benzaldehyd noch eben in Lösung gehalten wurde, und dann 15 ccm 10-proz. Natronlauge zugesetzt. Nach 4-tägigem Stehen hatte sich ein dickes, gelbes Öl abgeschieden. Das freie Alkali wurde nun mit Essigsäure neutralisiert, und das ganze Gemisch der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Alkohol, Essigsäure, unverändertes Keton und Benzaldehyd gingen mit den Wasserdämpfen über, während das Kondensationsprodukt als schweres Öl zurückblieb. Nach dem Erkalten wurde dieses mit Äther aufgenommen, über Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers unter 15 mm Druck fraktioniert. Fast die gesamte Menge, 16.5 g, destillierte von 164—169°. Im Kolben verblieb ein geringer Rückstand von etwa 1 g.

Das Destillat, ein grünlich gelbes, außerordentlich lichtbrechendes Öl, erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und weniger leicht in Petroläther. Daher wurde der Körper aus warmem Petroläther (Sdp. 30—50°) umkrystallisiert. — Schmp. 39—40°.

0.1510 g Sbst.: 0.4171 g CO_2 , 0.1008 g H_2O .

$C_{12}H_{14}O_2$ (190.11). Ber. C 75.75, H 7.42.

Gef. » 75.38, » 7.47.

Oxim, $C_6H_5.CH:CH.C(:N.OH).C(OH)(CH_2)_2$.

5 g [Benzal-methyl]-[oxy-isopropyl]-keton wurden in wenig Alkohol gelöst, eine wäßrige Lösung von 2 g Hydroxylamin-Hydrochlorid und eine eben solche von 1.6 g Kaliumhydroxyd dazugegeben und dann mit soviel Wasser verdünnt, daß eben noch eine klare Lösung erhalten blieb. Nach 3-tägigem Stehen waren 3 g Oxim auskrystallisiert, die abfiltriert wurden. Das Filtrat wurde nach dem Ansäuern mit Essigsäure im Vakuum zur Trockne eingedampft, und der Salzrückstand mit siedendem Benzol extrahiert, woraus nach dem Erkalten noch 1.4 g Oxim gewonnen wurden. Dieses wurde aus siedendem Ligroin (Sdp. 100—110°) umkrystallisiert. — Schmp. 136°.

0.1455 g Sbst.: 8.25 ccm N (18°, 750 mm, 33-proz. KOH).

$C_{12}H_{15}O_2N$ (205.13). Ber. N 6.83. Gef. N 6.46.

Das Acetat, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, wurde in fast quantitativer Ausbeute in der früher beschriebenen Weise durch 5-stündig Kochen von 10 g Oxy-keton mit 15 g Essigsäure-anhydrid und 5 g Natriumacetat hergestellt. Nach dem Abdampfen des Äthers erstarrte der ganze Rückstand, 11 g, beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die aus verd. Alkohol unter Behandlung mit Tierkohle umkrystallisiert wurde. — Schmp. 85°.

0.1467 g Sbst.: 0.3902 g CO_2 , 0.0868 g H_2O .

$C_{14}H_{16}O_3$ (232.13). Ber. C 72.37, H 6.95.

Gef. » 72.54, » 6.62.

1-(3'.4'-Methylendioxy-phenyl)-4-methyl-penten-(1)-ol-(4)-on-(3) ([Piperonylidene-methyl]-[α -oxy-isopropyl]-keton),
 $CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot C(OH)(CH_3)_2$.

In gleicher Weise wie mit Benzaldehyd wurde das Oxy-keton mit Piperonal kondensiert. Hierzu löste man 11 g Piperonal und 8 g Methyl-butanolon in 200 ccm Alkohol, verdünnte mit 150 ccm Wasser und fügte 15 ccm 10-proz. Natronlauge hinzu. Nach 5-tägigem Stehen hatte sich die Hauptmenge (13.5 g) des Kondensationsproduktes krystallinisch abgeschieden und wurde abgesaugt. Das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat wurde solange der Wasserdampf-Destillation unterworfen, als noch Öltropfen übergingen. Aus dem Rückstand krystallisierten beim Erkalten noch 3.5 g des Kondensationsproduktes aus. Das Rohprodukt wurde zunächst aus heißem Ligroin (Sdp. 100—110°) umkrystallisiert und hierbei derbe, gelbe Krystalle vom Schmp. 105—106° erhalten. Da die Analyse zu hohe Kohlenstoffwerte gab, wurde nochmals aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Hierbei fiel der Körper in feinen, glänzenden, gelben Blättchen vom Schmp. 105—106° aus. Die Analyse lieferte nun folgende Werte:

0.1417 g Sbst.: 0.3465 g CO_2 , 0.0769 g H_2O .

$C_{13}H_{14}O_4$ (234.11). Ber. C 66.64, H 6.03.

Gef. » 66.69, » 6.07.

Acetat, $CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. — 6.6 g Oxy-keton wurden mit 15 g Essigsäure-anhydrid und 5 g wasserfreiem Natriumacetat 5 Stdn. gekocht und in der bekannten Weise weiter verarbeitet. Nach dem Verdampfen des Äthers verblieben 6.5 g Acetylverbindung die aus heißem Ligroin umkrystallisiert wurden. Hierbei erhielt man derbe gelbe Krystalle vom Schmp. 98°. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol blieb der Schmelzpunkt der gleiche und die Analyse gab folgende Werte:

0.1520 g Sbst.: 0.3640 g CO_2 , 0.0814 g H_2O .

$C_{15}H_{16}O_5$ (276.13). Ber. C 65.19, H 5.84.

Gef. » 65.31, » 5.99.

1-Phenyl-6-methyl-heptadien-(1,3)-ol-(6)-on-(5) ([Cinnamyliden-methyl]-[α -oxy-isopropyl]-keton), $C_8H_5.CH:CH.CH:CH.CO.C(OH)(CH_3)_2$.

20 g Zimtaldehyd und 15.5 g Methyl-butanolon wurden in 200 ccm Alkohol gelöst, mit 150 ccm Wasser verdünnt und dann mit 20 ccm 10-proz. Natronlauge versetzt. Die Kondensation begann sofort, wie man an der zunehmenden Verfärbung der Lösung erkennen konnte. Nach 2 Tagen hatte sich eine beträchtliche Menge eines schweren, dunkelgelben Öles abgeschieden, das nach weiteren 3 Tagen zu einem körnigen, gelben Niederschlag erstarrt war. Beim Absaugen wurden 30 g erhalten. Aus dem Filtrat, das in der oben angegebenen Weise verarbeitet wurde, konnten noch weitere 3 g gewonnen werden, so daß die Ausbeute nahezu quantitativ war.

Das Rohprodukt wurde in heißem Alkohol gelöst, bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt, mit Tierkohle aufgekocht und heiß filtriert, worauf der Körper beim Erkalten in hellgelben, prächtigen Blättchen auskristallisierte. Schmp. 109—110°.

0.1423 g Sbst.: 0.4047 g CO₂, 0.0924 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₂ (216.13). Ber. C 77.73, H 7.46.

Gef. • 77.56, • 7.27.

Das Acetat, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.C(CH_3)_2.O.CO.CH_3$, wurde in der bekannten Weise durch mehrstündigtes Kochen von 4.5 g Substanz mit 10 g Essigsäure-anhydrid und 5 g Natriumacetat dargestellt. Da jedoch nach Abdampfen des Äthers der Rückstand zunächst nicht krystallinisch zu erhalten war, so wurde er unter 15 mm Druck destilliert. Von 210—215° gingen 4.8 g eines viskosen, gelblich gefärbten Öls über, das nach dem Verreiben mit Petroläther krystallinisch erstarrte. Durch Umkristallisieren aus Petroläther wurde das Acetat als schwach gelb gefärbte Krystallmasse erhalten. Schmp. 58—59°.

Zur Analyse wurde nochmals aus verd. Alkohol umkristallisiert. Da die Substanz aber infolge ihres niedrigen Schmelzpunktes meist ölig ausfiel, so wurde in der Weise verfahren, daß die alkoholische Lösung in der Kälte vorsichtig mit einigen Tropfen Wasser bis zur eben beginnenden Trübung versetzt und sogleich nach Zugabe eines Impfkrystalles mit dem Glasstäbe verrieben wurde, bis Krystallisation eingetreten war. Nun wurden wieder einige Tropfen Wasser zugesetzt und in der angegebenen Weise weiter verfahren. So gelang es, ein fast farbloses Präparat zu erhalten, das nach dem Trocknen folgende Analysenwerte gab:

0.1409 g Sbst.: 0.3836 g CO₂, 0.0931 g H₂O.

C₁₆H₁₈O₃ (258.14). Ber. C 74.38, H 7.03.

Gef. • 74.25, • 7.39.

**1- α -Furyl-4-methyl-penten-(1)-ol-(4)-on - (3) ([α -Furfural-methyl]-[α' -oxy-isopropyl]-keton),
 $C_8H_{12}O.CH:CH.CO.C(OH)(CH_3)_2$.**

20 g im Vakuum frisch destilliertes Furfurol und 20 g Methylbutanolon wurden in 150 ccm Alkohol gelöst, mit 310 ccm Wasser verdünnt und 20 ccm 10-proz. Natronlauge zugesetzt. Nach 5-tägigem Stehen hatte sich ein dunkles Öl aus der Lösung abgeschieden. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure wurde der Alkohol abdestilliert und aus dem Rückstand das Öl mit Äther extrahiert. Nach mehrfachem Ausschütteln mit Sodalösung wurde über Kaliumcarbonat getrocknet und das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl unter 15 mm Druck fraktioniert. Hierbei ging die Hauptmenge (26.7 g) zwischen 140—145° über. Das frische Destillat war ein hellgelb gefärbtes, stark lichtbrechendes, viskoses Öl, das sich aber an der Luft sehr rasch dunkelbraun färbte.

Die frisch destillierte Substanz wurde analysiert.

0.1529 g Sbst.: 0.3715 g CO₂, 0.0932 g H₂O.

$C_{10}H_{12}O_3$ (180.1). Ber. C 66.63, H 6.72.

Gef. » 66.26, » 6.82.

Der Versuch, ein Oxim dieses Körpers zu gewinnen, führte nur zu einem ölichen Produkt.

Acetat, $C_8H_8O.CH:CH.CO.C(CH_3)_2.O.CO.CH_3$: 10 g Oxy-keton wurden in der bekannten Weise mit 20 g Essigsäure-anhydrid und 5 g Natriumacetat behandelt. Das nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibende, sehr viskose Öl wurde unter 15 mm Druck destilliert. Von 160—164° gingen 11 g eines hellgelben Öles über, das sich ebenfalls stark verfärbte. Alle Bemühungen, das Acetat zur Krystallisation zu bringen, blieben zunächst erfolglos. Erst nach 3 Monate langem Stehen gelang es, durch Verreiben einer Probe mit Petroläther diese krystallinisch zu erhalten. Nach dem Impfen erstarrte dann die Gesamtmenge in kurzer Zeit zu einer harten, braunen Krystallmasse. Diese wurde aus verd. Alkohol nach mehrmaliger Behandlung mit Tierkohle umkrystallisiert, wobei vollkommen farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 49° erhalten wurden.

0.1434 g Sbst.: 0.3394 g CO₂, 0.0806 g H₂O.

$C_{12}H_{14}O_4$ (222.11). Ber. C 64.83, H 6.35.

Gef. » 64.55, » 6.29.

Dimethyl-2-chinolyl-carbinol

$CH:CH$
 $(2-[\alpha\text{-Oxy-isopropyl}]\text{-chinolin}), C_6H_4 < \begin{array}{c} | \\ N=C.C(OH)(CH_3)_2 \end{array}$.

Die Reduktion des *o*-Nitro-benzaldehyds wurde nach der Methode von Bamberger und Demuth¹⁾ mit Ferrosulfat und Ammoniak aus-

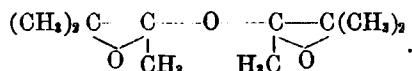
¹⁾ B. 34, 1330 [1901].

geföhrt. 18 g des so gewonnenen *o*-Amino-benzaldehyds und 15 g Methyl-butanolon wurden in 175 ccm Alkohol gelöst, mit 600 ccm Wasser verdünnt und 20 ccm 10-proz. Natronlauge zugesetzt. Nach 8 Tagen wurde das Reaktionsgemisch mit Essigsäure angesäuert und der Überschuß an Essigsäure mit Ammoniak neutralisiert. Dann wurde der Alkohol abdestilliert und das aus dem wäßrigen Rückstand sich abscheidende Öl mit Äther extrahiert, mit Pottasche getrocknet und unter 15 mm Druck destilliert. Von 140–160° gingen noch etwa 3 g Amino-benzaldehyd über, während das [α -Oxy-isopropyl]-chinolin (17 g) von 160–170° als gelbes Öl destillierte, das in der Vorlage erstarrete. Nach 3-maligem Umkristallisieren aus Petroläther wurde die Substanz als farbloses Krystallpulver erhalten, das den Schmp. 64–65° zeigte.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol, etwas schwerer in Petroläther (Sdp. 30–50°), deshalb lässt er sich daraus gut umkristallisieren. Er ist so gut wie unlöslich in Wasser, wird jedoch auf Zusatz von Salzsäure unter Bildung des Chlorhydrates leicht gelöst und durch Natronlauge aus der sauren Lösung wieder ausgefällt. Auch von überschüssigem Ammoniak wird er leicht gelöst und durch vorsichtige Neutralisation mit Säuren wieder abgeschieden.

0.1470 g Sbst.: 0.4143 g CO₂, 0.0935 g H₂O.
 C₁₂H₁₄ON (187.11). Ber. C 76.96, H 7.00
 Gef. > 76.86, > 7.12

Anhydrid des 3-Methyl-butanol-(3)-ons-(2),



In eine Stöpselflasche von $\frac{1}{2}$ l Inhalt wurden 60 g Phosphor-pentoxyd eingefüllt, eine Anzahl Glasperlen dazu gegeben, mit 300 ccm Petroläther (Sdp. 30—50°) überschichtet und schließlich mit 30 g 3-Methyl-butanolon versetzt. Die fest verschlossene Flasche wurde kräftig geschüttelt, wobei das sich unter Rotfärbung zusammenballende Pentoxyd durch die Glasperlen stets wieder verteilt wurde. Nach Verlauf 1 Stde. war die Reaktion augenscheinlich beendet, doch wurde zu deren Vervollständigung die wohl verschlossene Flasche unter öfterem Umschütteln noch 24 Stdn. stehen gelassen. Dann wurde die Petroläther-Lösung abfiltriert und der Rückstand nochmals mit frischem Petroläther ausgezogen. Unter Anwendung einer Kolonne wurde der Petroläther abdestilliert und dann der Rückstand fraktionsiert. Ein nennenswerter Vorlauf, der auf die Anwesenheit von Methyl-isopropenyl-keton vom Sdp. 96—98° hätte schließen lassen,

war nicht vorhanden; die Gesamtmenge (13 g) ging vielmehr von 165 — 167° über.

Das Destillat war ein farbloses, in Wasser unlösliches und in organischen Lösungsmitteln leicht lösliches Öl von campher-artigem Geruch, das Permanganat nicht reduzierte, kein Oxim oder Semicarbazon lieferte und mit Essigsäure-anhydrid trotz mehrstündigen Kochens nicht reagierte. Dagegen erfolgte beim Schütteln mit starker Salzsäure Lösung unter Spaltung des Moleküls; ferner reagierte der Körper mit Brom unter Bromwasserstoff-Entwicklung.

Die Analyse und refraktometrische Untersuchung gab folgende Werte:

0.1426 g Sbst.: 0.3375 g CO₂, 0.1266 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₃ (186.14). Ber. C 64.46, H 9.75.

Gef. » 64.55, » 9.93.

$$t = 17.6^{\circ}, d_4^{17.6} = 0.9702, n_{\alpha} = 1.41696, n_{\beta} = 1.42456.$$

	M _α	M _β	M _β — M _α
Gef.	48.24	49.01	0.77
Ber. für C ₁₀ H ₁₈ O ₃	48.71	49.40	0.70
EM	-0.47	-0.39	+ 0.07
EZ	-0.25	-0.21	+ 10 %

Das Ergebnis der optischen Untersuchung macht es wahrscheinlich, daß der Äther C₁₀H₁₈O₃ vorliegt, da alle isomeren Formeln höhere Werte für die Molekular-Refraktion liefern, z. B.

C ₁₀ H ₁₈ O ₃ O [·]	M _α = 49.26
C ₁₀ H ₁₈ O [·] O ₂ [·]	» = 49.81
C ₁₀ H ₁₈ O ₂ [·] O [·] 	» = 50.71
C ₁₀ H ₁₈ O ₂ [·] O [·] 	» = 50.16

Behandlung mit Salzsäure: 5 g Substanz wurden mit 10 ccm konz. Salzsäure geschüttelt. Die zunächst ölige Substanz ging nach einiger Zeit, etwa 1/2 Stde., vollständig in Lösung. Das saure Gemisch wurde mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und mit viel Äther extrahiert. Nach dem Ausschütteln mit Soda, Trocknen und Abdampfen des Äthers verblieben 3 g einer Flüssigkeit, die bei 140—141° überdestillierte. Daß diese aus Methyl-butanolon bestand, bewies die Bildung des Semicarbazons vom Schmp. 164°.

Behandlung mit Brom: 4 g Substanz wurden mit 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff verdünnt und unter ständigem Umschütteln aus einer Bürette tropfenweise Brom zugegeben, solange dieses noch entfärbt wurde. Unter starker Bromwasserstoff-Entwicklung ging die Reaktion mit ziemlicher Heftigkeit vor sich und war beendet, als 2.2 ccm, entspr. 7.0 g, Brom zugegeben waren. Das entspricht bei einem Molekulargewicht der Substanz von 186.14 einem Bromverbrauch von 4 At. Brom auf 1 Mol. Substanz. Da jedoch die Bromwasserstoff-Ent-

wicklung gleich zu Beginn der Bromierung einsetzte, so ist anzunehmen, daß in 1 Mol. Substanz 2 At. Brom unter Ersatz zweier Wasserstoffatome eingetreten sind.

Nach Vollendung der Reaktion wurde noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, dann mit verd. Sodalösung ausgeschüttet, mit Magnesiumsulfat geklärt und das Lösungsmittel abdestilliert. Es hinterblieb ein Rückstand von 7.3 g, der nicht unzersetzt destillierbar war. Deshalb wurde er nach dem Erkalten mit Petroläther verrieben, worauf er krystallinisch erstarrte. Er wurde aus Petroläther und verd. Alkohol umkrystallisiert und hierbei als farbloses Krystallpulver erhalten. Schmp. 64—65°.

Der Körper ist fast unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0.1746 g Sbst.: 0.2238 g CO₂, 0.0753 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₃Br₂ (343.97). Ber. C 34.89, H 4.69.

Gef. • 34.96, • 4.82.

317. Friedrich Meyer, Gustav Bailleul und Gerhard Henkel: Über die Existenz des Schwefeltetroxyds.

(1. Mitteilung.)

[Aus d. Berlin. Universitäts-Laborat.]

(Eingegangen am 17. August 1922.)

Die vorliegende Arbeit, deren Resultate wir zunächst als vorläufige bezeichnen wollen, hat ihren Ausgang in einer Untersuchung über Berthelots¹⁾ Schwefelheptoxyd genommen. Die Versuche hatten anfänglich den Zweck, das noch wenig bekannte Schwefelheptoxyd in größerem Maße darzustellen und seine Eigenschaften genau festzulegen.

Die Darstellung erfolgte nach der Arbeitsweise Berthelots durch die Behandlung von Schwefeldioxyd-Sauerstoff-Gemischen im Entladungsrohr. Abweichend war die Anordnung nur insoweit, als wir nicht mit einem abgeschlossenen Gasvolumen, sondern in der Absicht, größere Mengen der Substanz präparativ darzustellen, mit einem strömenden Gasgemisch arbeiteten. Die Zusammensetzung und Geschwindigkeit des Gasstromes konnten wir beliebig verändern. Zur Erzeugung der Glimmentladung benutzten wir einen modernen 500-periodigen Wechselstrom-Generator und transformierten den Strom auf die notwendige Spannung.

1) C. r. 86, 20, 288 [1878].