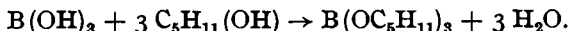


## 250. Paul Schorigin und J. Makaroff-Semljanski: Über die Darstellung von reinem Isoamyläther.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Mendelejewschen Instituts zu Moskau.]

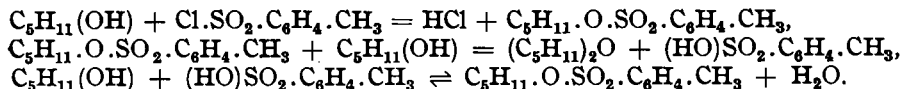
(Eingegangen am 9. Juli 1932.)

Bekanntlich ist reiner Isoamyläther,  $(C_5H_{11})_2O$ , ziemlich schwer zugänglich, obgleich er bisweilen, z. B. für die  $(OH)$ -Bestimmung nach der Zerevitinowschen Methode, unentbehrlich ist. Das gewöhnliche technische Produkt ist stets sehr unrein und bedarf vieler Mühe und großen Zeitaufwandes für seine Befreiung von hartnäckig anhaftenden Beimischungen (hauptsächlich von Isoamylalkohol<sup>1)</sup>). Man stellt den Isoamyläther gewöhnlich aus Isoamylalkohol nach der bekannten Methode von Schroeter und Sondag<sup>2)</sup> dar. Indessen lassen die erhaltenen Ausbeuten viel zu wünschen übrig, denn z. B. nach den Angaben von Zappi und Degiorgio<sup>3)</sup> soll die Ausbeute an reinem Isoamyläther nur ca. 12.9% d. Th. erreichen; auch bei unseren, mehrmals wiederholten Versuchen konnten wir nach dieser Methode vollkommen reinen Äther nur in sehr kleinen Mengen erhalten. Darum haben wir die Methode von Schroeter und Sondag modifiziert und vervollkommenet, indem wir zuerst den Gärungs-Amylalkohol einer Reinigung mit Ferrocyanwasserstoffsäure unterwarfen (Beseitigung von stickstoffhaltigen Basen und Terpenen) und dann den Roh-isoamyläther von beigemengtem Isoamylalkohol vermittelst Borsäure befreiten; dazu wurde im Rohprodukt der Gehalt an Isoamylalkohol durch Acetylieren quantitativ bestimmt und dann das Produkt mit einem geringen Überschuß an Borsäure und Benzol destilliert; das gebildete Wasser geht mit dem Benzol über:



Nach Beendigung dieser Reaktion wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck fraktioniert; dabei destilliert fast vollkommen reiner Isoamyläther (Sdp.<sub>10</sub> 60–61°) — der Sdp. des Triisoamylborats liegt viel höher. Um den Äther von den letzten Spuren von Isoamylalkohol zu befreien, genügt schon eine einmalige Destillation mit metallischem Natrium. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt dabei 65–70% der theoretischen. Als Nebenprodukte haben wir Isovaleraldehyd und ungesättigte Verbindungen, die nicht weiter untersucht wurden, nachgewiesen; Schroeter und Sondag hielten dieselbe Fraktion (den Vorlauf) für ein Gemisch von Propyl- und Isobutyläther.

Die zweite von uns gebrauchte Methode zur Darstellung von Isoamyläther basiert auf der Anwendung von *p*-Toluol-sulfochlorid:



In diesem Falle beträgt die Ausbeute an reinem Äther ca. 70–75% d. Th. der Vorlauf enthält keinen Aldehyd, sondern eine kleine Menge von Isoamylchlorid und wieder die obenerwähnten ungesättigten Verbindungen, die Bromwasser auch bei 0° entfärben.

<sup>1)</sup> vergl. z. B. P. Schorigin, B. 56, 186, Anm. 1.

<sup>2)</sup> Schroeter, Sondag, B. 41, 1924 [1908]; vergl. auch L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 22. Auflage, S. 108.

<sup>3)</sup> C. 1931, II 1121.

Der von uns nach beiden Methoden erhaltene reine Isoamyläther zeichnet sich durch feinen Birnengeruch aus und kann wahrscheinlich eine praktische Anwendung (außer als Lösungsmittel für die Grignard-Reaktion) in der Parfümerie und Genußmittel-Industrie finden, da er äußerst stabil und vollkommen unschädlich ist.

### Beschreibung der Versuche.

1. Die Reinigung des Isoamylalkohols: 1 kg Gärungs-Amylalkohol wurde mit 10 g frischgefällter Ferrocyanwasserstoffsäure, die in einer möglichst kleinen Menge Wasser aufgelöst war, 2 Stdn. auf der Schüttelmaschine geschüttelt, dann 24 Stdn. stehen gelassen; hiernach wurde die Flüssigkeit von dem bräunlichen Niederschlag abfiltriert und vom Wasser (untere Schicht) abgetrennt. Nach dem Trocknen mit geglühter Pottasche wurde der Isoamylalkohol destilliert und die Fraktion 128—132° gesammelt. Der erhaltene Alkohol hat einen reinen Geruch.

2) Darstellung von Isoamyläther mit Hilfe von Schwefelsäure: Das Gemisch von 1820 g Isoamylalkohol und 182 g Schwefelsäure (Monohydrat) wurde in einem Rundkolben, der mit einem in die Flüssigkeit tauchenden Thermometer und einem Fraktionieraufsatz mit absteigendem Kühler versehen war, bis zum Sieden erhitzt; dabei gingen Wasser, Isoamylalkohol und ein Teil des Isoamyläthers über. Das Wasser wurde von dem abdestillierten Gemisch in einem Scheidetrichter abgetrennt und die obere Schicht in den Reaktionskolben zurückgebracht. Nach 8—9-stdg. Erhitzen steigt die Temperatur im Kolben bis auf 140°; dann wird, nach einigem Abkühlen, der gebildete Isoamyläther samt dem überschüssigen Isoamylalkohol mit Wasserdampf abdestilliert. Nach dem Abtrennen von Wasser und Trocknen mit geglühter Pottasche wurde ein Vorlauf (Sdp. 74—132°) abgetrieben; in dem übriggebliebenen Roh-isoamyläther (sowie in dem Vorlauf) wurde der Gehalt an Isoamylalkohol nach der gewöhnlichen Acetylierungsmethode bestimmt (10.7 % in 1420 g des Rohäthers und 41 % in 178 g des Vorlaufs). Der Rohäther wurde dann in einem Destillierkolben mit 39.3 g Borsäure (die theoretische Menge Borsäure, berechnet auf den Gehalt an Isoamylalkohol, beträgt 35.7 g) und 200 g Benzol zum Sieden erhitzt, das übergegangene Benzol von Wasser abgetrennt und in den Kolben zurückgebracht; diese Operation wurde mehrmals wiederholt, bis kein Wasser mehr mit dem Benzol überging. Dann wurde der größte Teil des Benzols abgetrieben und der Kolben in einer trocknen Atmosphäre (man verbindet dazu den Kolben mit einer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Drehseil-Flasche), um das gebildete Triisoamylborat vor der Einwirkung der Luft-Feuchtigkeit zu schützen, abgekühlt. Das Gemisch von Äther und Borat wurde dann mit einem Destillieraufsatz unter vermindertem Druck fraktioniert; es geht zuerst das zurückgebliebene Benzol, dann reiner Isoamyläther (Sdp.<sub>10</sub> 60—61°) über, der Rückstand im Kolben besteht aus Triisoamylborat. Die abschließende Reinigung des Äthers besteht in einer Destillation mit metallischem Natrium.

3) Darstellung von Isoamyläther mittelst *p*-Toluol-sulfochlorids: Man erhitzt ein Gemisch von 1500 g Isoamylalkohol und 300 g *p*-Toluol-sulfochlorid bis zum Sieden; dies geschieht am besten in einem geräumigen Rundkolben, der mit einem Rückflußkühler mittelst eines Wasser-Fängers verbunden ist. Es entweicht dabei HCl. Die Wasser-, Isoamyl-

alkohol- und Isoamyläther-Dämpfe kondensieren sich im Kühler und laufen tropfenweise in den Wasser-Fänger ab; das Wasser sinkt dabei nach unten und wird durch den Hahn abgetrennt. Der Überschuß von Alkohol und Äther fließt durch das Ableitungsrohr des Wasser-Fängers in den Kolben zurück. Das Erhitzen dauert so lange, bis sich kein Wasser mehr im Fänger ansammelt (9–10 Std.). Die weitere Verarbeitung des Reaktionsproduktes bleibt dieselbe, wie die oben beschriebene. Der Vorlauf (Sdp. 75–132°) wog 240 g, der Roh-äther 1036 g (er enthielt ca. 7 % Isoamylalkohol). Die Ausbeute an vollkommen reinem Isoamyläther betrug ca. 950 g (70–75 % der theoretischen).

## 251. Fritz Mayer, Hans Albert und Karl Schön: Über die Einwirkung von Acetylchlorid auf *m*-Chlor-toluol.

(Eingegangen am 11. Juli 1932.)

Claus und Brosius<sup>1)</sup> haben bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf *m*-Chlor-toluol das 1-Methyl-3-chlor-6-acetyl-benzol (I) vom Sdp. 239–240° (Oxim: Schmp. 116°) erhalten; die Konstitution wurde durch Oxydation des Ketons zur 4-Chlor-phthalsäure erhärtet. Borsche, Stackmann und Makaroff-Semljanski<sup>2)</sup> haben dagegen — ohne die Clausschen Angaben zu erwähnen — angenommen, daß bei der Acetylierung von *m*-Chlor-toluol 1-Methyl-3-chlor-4-acetyl-benzol (II) entsteht, weil die Oxydation des Ketons Chlor-terephthalsäure ergibt. Den Sdp.<sub>17</sub> geben sie zu 125–129°, den Schmp. des Semicarbazons zu 192–194°. Die Forscher haben weiter bei der Nitrierung ihres Ketons eine Nitroverbindung erhalten, der sie auf Grund eingehender Überlegung die Konstitution eines 1-Methyl-3-chlor-4-acetyl-6-nitro-benzols (III) beilegen.

Die Durchführung neuer Versuche<sup>3)</sup>, welche wir aus anderen Gründen vornahmen, hat folgendes Ergebnis gezeitigt: Bei der Acetylierung von *m*-Chlor-toluol erhielten wir ein Keton-Gemisch vom Sdp.<sub>14</sub> 118–127°, denn die Oxydation ergibt bei völliger Aufarbeitung der Laugen sowohl Chlor-terephthalsäure wie auch 4-Chlor-phthalsäure. Beide Säuren sind mit synthetisch hergestellten Präparaten verglichen worden. Die 4-Chlor-phthalsäure ist deshalb leichter zu übersehen, weil sie gegen Kaliumpermanganat — das verwandte Oxydationsmittel — nicht ganz beständig ist. Aus dem Keton-Gemisch läßt sich ein Semicarbazon vom Schmp. 208–210° gewinnen. Die Abtrennung beider Isomeren aus dem Keton-Gemisch gelingt nicht durch Destillation, dagegen läßt sich bei der Zerlegung des Semicarbazons 1-Methyl-3-chlor-6-acetyl-benzol rein erhalten, wie die Oxydation des Produktes anzeigt.

Die Synthese beider Ketone haben wir durchgeführt: 2-Methyl-4-chlor-benzol-1-carbonsäurechlorid (aus 1-Methyl-2-amino-5-chlor-

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 48, 361 [1893].

<sup>2)</sup> B. 49, 2239 [1916].

<sup>3)</sup> Für Einzelheiten vergl. die demnächst erscheinende Dissertation von Karl Schön, Frankfurt a. M., 1932.