72. Ueber das Allyläthylphenylcarbinol;

von

Al. Bogorodsky und J. Ljubarsky.

Die von Michael Saytzeff und Prof. Alexander Saytzeff¹⁾ entdeckte Methode der Gewinnung von ungesättigten tertiären Alkoholen durch Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Ketone, war bis jetzt nur zur Darstellung der Alkohole von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-1}.OH$ angewandt worden, deshalb erschien es von Interesse, die Anwendbarkeit dieser Methode zur Gewinnung tertiärer Alkohole, welche in ihrer Zusammensetzung Radicale der aromatischen Kohlenwasserstoffe enthalten, zu erforschen. Zu diesem Zwecke wurde von uns die Reaction von Allyljodid und Zink auf Aethylphenylketon zur Untersuchung gewählt, um auf diesem Wege, im Falle der Anwendbarkeit der dargelegten synthetischen Methode, im vorliegenden Falle zum Aethylphenyläthylcarbinol zu gelangen.

Zum ersten Versuche wurden 30 Grm. Aethylphenylketon und 75 Grm. Allyljodid (auf 1 Mol. Keton 2 Mol. C_3H_5J) gemischt und tropfenweise durch einen Hahntrichter auf feinkörniges, gut angeätztes Zink, welches sich in einer Retorte befand, die mit Eiswasser gekühlt wurde, gegossen. Als die Mischung zugegossen war, wurde der Inhalt der Retorte im Verlaufe einer Woche bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei es nützlich war, die Reaktionsprodukte mit einem Holzspahn täglich durchzumischen, um das Zusammenbacken in eine sehr harte Masse zu verhüten. Nach Verlauf der bezeichneten Zeit wurde in die Retorte Wasser gegossen und die Mischung so lange der Destillation unterworfen, als in die Vorlage mit den Wasserdämpfen noch Oeltropfen übergingen. Das erhaltene ölige Produkt wurde vom Wasser getrennt, über geschmolzener Pottasche getrocknet und der Destillation unterworfen. Nach dreimaliger Fractionirung wurden folgende Fractionen erhalten:

1. Bis zu 100° ; 2. von 100° — 200° und 3. 200° — 220° verhältnissmässig sehr wenig; 4. Von 220° — 235° die allergrösste Fraction, ungefähr 20 Grm.; 5. von 235° — 238° , ungefähr 11 Grm.; 6. von 238° — 250° etwas weniger als 11 Grm.; 7. 250° — 280° sehr wenig.

Die niederen Fractionen waren fast farblos, die höheren gelblich gefärbt, und hatten einen angenehmen aromatischen Geruch. Die Analyse der Fractionen vom Siedep. 235° — 238° und vom Siedep. 235° — 250° gab folgende Resultate:

¹⁾ Ann. Chem. 185, 151.

Die Fraction vom Siedep. 235° — 238° :

1. 0,1690 Grm. der Subst. gaben 0,4965 Grm. CO_2 u. 0,1370 Grm. H_2O .

Die Fraction vom Siedep. 235° — 250° :

2. 0,1330 Grm. der Subst. gaben 0,4050 Grm. CO_2 u. 0,1115 Grm. H_2O .

3. 0,1370 Grm. der Subst. gaben 0,4135 Grm. CO_2 u. 0,1145 Grm. H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:		
	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \diagup \end{array} \text{C.OH:}$	1.	2.	3.
C	81,81	80,12	83,01	82,31 %
H	9,09	9,01	9,31	9,28 „

Obgleich diese Analysen zeigten, dass die Substanz nicht ganz rein war, liessen sie doch keinen Zweifel zu, dass unter den Reactionsbedingungen wirklich der gesuchte Alkohol gebildet worden war. Das bei diesem Versuche gesammelte Material wurde, wie wir weiter unten sehen werden, zur Untersuchung der Umwandlungen des Alkohols verbraucht; zur Gewinnung des reinen Alkohols unternahmen wir die Darstellung grösserer Mengen.

Beim zweiten Versuche wurde zur Synthese des Allyläthylphenylcarbinols 107 Grm. Aethylphenylketon und 200 Grm. Allyljodid genommen (auf 1 Mol. Keton etwas mehr als 1 Mol. $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$). Das angewandte feinkörnige und gut angeätzte Zink wurde, damit die Reaction besser gelinge, mit gut angeätzten Zinkspähnen und einer kleinen Menge von zu feinem Pulver verriebenem Zinknatrium gemischt. Sowohl die Reaction, als auch die Abscheidung des Reactionsproductes geschah genau wie im vorhergehenden Versuche. Das ölige Liquidum, welches nach der Zerlegung der Reactionsprodukte mit Wasser und Destillation erhalten worden war, wurde über geschmolzener Pottasche getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Als Endresultat wurden nach dreimal wiederholter fractionirter Destillation folgende Fractionen erhalten:

Bis 215° 10 Grm.	} Als Rückstand ungefähr 10 Grm.
Von 215° — 226° 43 Grm.	
„ 226° — 235° 5 „	
„ 235° — 248° 17 „	

Die Fraction vom Siedep. 215° — 226° , welche hauptsächlich aus unverändertem Aethylphenylketon bestand, wurde abermals mit Jodallyl und Zink unter denselben Bedingungen wie früher bearbeitet, und aus ihr bei der Fractionirung ungefähr 8 Grm. einer Portion vom Siedep. 235° — 248° erhalten. Aus den auf diese Weise erhaltenen 25 Grm. einer Fraction vom Siedep. 235° — 248° wurden bei erneuter Destillation 12 Grm. eines zwischen 238° — 242° siedenden Körpers ausgeschieden, welcher bei der Analyse folgende Resultate gab:

- 0,1280 Grm. der Subst. gaben 0,3840 Grm. CO_2 u. 0,1065 Grm. H_2O .
- 0,2625 Grm. der Subst. gaben 0,7860 Grm. CO_2 u. 0,2175 Grm. H_2O .

46 Bogorodsky u. Ljubarsky: Allyläthylphenylcarbinol.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C.OH:}$	1.	2.
C	81,82	81,81	81,66 %
H	9,09	9,24	9,20 „.

Somit zeigen die Resultate der Analyse, dass die erhaltene Verbindung reines Allyläthylphenylcarbinol darstellt.

Das Allyläthylphenylcarbinol ist eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich und auch specifisch leichter als letzteres ist. Es besitzt einen eigenthümlichen, schwach aromatischen Geruch.

Die Oxydation des Allyläthylphenylcarbinols wurde unter solchen Bedingungen ausgeführt, dass das ihm entsprechende Glycerin entstand. In Reaction wurden 10 Grm. Alkohol vom Siedep. 235° — 238° von der ersten Darstellung und 6 Grm. Kaliumpermanganat in 1procent. Lösung genommen. — Die Chamäleonlösung wurde in kleinen Quantitäten zum Alkohol in einer Mischung mit Wasser, welche durch Einbringen von Eisstücken gekühlt wurde, gegossen. Nach der Oxydation wurden aus den Reactionsprodukten mittelst Wasserdampfs ungefähr 2 Grm. Oel abdestillirt, welches hauptsächlich aus unverändertem Alkohol bestand. Alsdann wurde der Destillationsrückstand von den Oxyden des Mangans abfiltrirt, das alkalische Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure bis zur neutralen Reaction gesättigt und bis zur Trockne verdampft. Das Glycerin wurde aus dem Rückstande mit starkem Alkohol extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde das Glycerin in Gestalt eines gelblichen, sehr dicken Syrups erhalten. Obgleich sich beim Lösen des Syrups in absolutem Alkohol und Versetzen mit Aether eine kleine Menge von Salzen ausschied, gab dennoch die von den letzteren abfiltrirte ätherisch-alkoholische Lösung ein Glycerin, welches eine grosse Beimischung von mineralischen Substanzen enthielt. Das Glycerin erwies sich in Aether löslich. Die Lösung in kleiner Menge Aether war klar, schied aber bei grösserer Verdünnung mit Aether einen bedeutenden Niederschlag von Salzen aus. Dennoch wurde auch im gegebenen Falle nach der Filtration und dem Abdestilliren des Aethers noch ein unreines Produkt erhalten, weil ein erneutes Lösen derselben in einer grösseren Menge Aether eine trübe Lösung gab, welche nach 12stündigem Absetzen an einem kühlen Orte am Boden und an den Wänden des Kolbens, zusammen mit gelblichen Tropfen des Glycerins, noch Salze abschied. Nach dieser Reinigung enthielt das Glycerin, wie es folgende Analyse zeigt, noch Beimischung mineralischer Körper.

0,1275 Grm. des Glycerins enthielten 0,0038 Grm. des Salzes, entspr. 2,98 %, u. gaben beim Verbrennen 0,3085 Grm. CO_2 u. 0,0985 Grm. H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_2\text{H}_5 \rangle \text{C.OH} - \text{CH}_2 - \text{CH.OH} - \text{CH}_2.\text{OH} :$	Mit den Salzen	Ohne Salze
C	68,57	65,98	68,02 %
H	8,57	8,58	8,84 „

Zur weiteren Reinigung des Glycerins wurde folgende Methode angewandt. Das Glycerin wurde mit einer kleinen Menge Wasser geschüttelt und hierauf mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde bereits ein reines Glycerin erhalten, wie aus folgender Analyse hervorgeht:

0,1440 Grm. des Glycerins gaben 0,2865 Grm. CO_2 u. 0,0915 Grm. H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:
	$\text{C}_2\text{H}_5 \rangle \text{C.OH} - \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2 :$	
C	68,57	68,53 %
H	8,57	8,91 „

Ein Versuch, den Essigester in reinem Zustande zu gewinnen, war, wie wir gleich sehen werden, nicht von Erfolg gekrönt.

Das Erhitzen des Glycerins mit Essigsäureanhydrid in einem Kolben mit Rückflusskühler im Verlaufe von 36 Stunden und darauffolgendes Verdampfen der Essigsäure und des Ueberschusses vom Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade führte zur Bildung eines Productes, das bei der Bestimmung der Alkoholradicale folgendes Resultat gab:

0,1200 Grm. des Productes erforderten zur Verseifung 0,05514 Grm. KOH, entsprechend 0,04234 Grm. Acetylgruppen.

	Berechnet für	Gefunden:
	$\text{C}_2\text{H}_5 \rangle \text{C} \begin{matrix} \text{(O.COCH}_3\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{O(COCH}_3\text{)} \end{matrix} :$	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	38,39	35,28 %

Auf Grund dieser Werthe kann gedacht werden, dass die für die Acetylgruppen erhaltene kleinere Grösse entweder durch den Umstand bedingt ist, dass unter den Versuchsbedingungen keine vollständige Aetherification des Glycerins erfolgte oder während der Reaction unter dem Einflusse von Essigsäureanhydrid aus einem Theil des Glycerins 1 Mol. Wasser abgespalten wurde und auf diese Weise sich ein Diacetylcster des ungesättigten Glycols von der Zusammensetzung

bildete.

In einem Diacetylcster des Glycerins sind 29,25 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ und in einem Diacetylcster des ungesättigten Glycols 31,16 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ enthalten.

Um zu erforschen, welche von diesen Voraussetzungen Glaubwürdigkeit verdienen, wurde ein nochmaliges Erhitzen des gewonnenen Essigesters mit Essigsäureanhydrid einige Stunden bei 150° unternommen.

Wenn die erste Voraussetzung zutreffend war, so musste sich die Menge der Essigsäureradiale im Reaktionsprodukte erhöhen; wenn aber die zweite Voraussetzung richtig ist, so musste die Quantität derselben sich dagegen vermindern deshalb, weil die Bildung einer grösseren Menge des Diacetylesters des ungesättigten Glycols vor sich gehen wird.

Der nach diesem Versuche erhaltene Essigester gab bei der Bestimmung der Acetylradiale folgendes Resultat:

0,2045 Grm. des Esters erforderten zur Verseifung 0,08875 Grm. KOH, entsprechend 0,06814 Grm. Acetylgruppen.

Berechnet für		Gefunden:
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5(\text{OCOC}_2)_2\text{H} \\ \text{O}(\text{COCH}_3) \end{array}$		
$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$	38,39	33,32 %.

Es wurde noch ein Versuch zur Gewinnung des Essigesters beim Erhitzen des Glycerins mit Essigsäureanhydrid bei 150° (15 Stunden lang) ausgeführt. Der erhaltene Ester gab bei der Bestimmung der Acetylgruppen und bei der Analyse folgendes Resultat:

0,3570 Grm. des Esters gaben 0,1165 Grm. Acetylgruppen, entsprechend 32,63 % $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$.

- 0,1735 Grm. des Esters gaben 0,4255 Grm. CO_2 u. 0,1110 Grm. H_2O .
- 0,2400 Grm. des Esters gaben 0,5865 Grm. CO_2 u. 0,1606 Grm. H_2O .

Berechnet für		
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5(\text{OCOCH}_3)_2 \\ \text{O}(\text{COCH}_3) \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{O}(\text{COCH}_3) \quad \text{O}(\text{COCH}_3) \\ \quad \\ \text{C} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
C	64,28	69,56 %
H	7,14	7,24 „

Gefunden:

	1.	2.
C	66,88	66,65 %
H	7,11	7,43 „

Auf diese Weise kann aus den angeführten Untersuchungsergebnissen der sehr glaubwürdige Schluss gezogen werden, dass der erhaltene Ester ein Gemisch von Triacetylder des Glycerins mit dem Diacetylder des ungesättigten Glycols ist.