

237. J. v. Braun und F. Stechele:
Zur Kenntniss des Allylacetons.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 17. Mai.)

Das vor längerer Zeit schon von Zeidler¹⁾ dargestellte Allylacetone ist, abgesehen von einigen wenigen Arbeiten, bis jetzt ziemlich unberücksichtigt geblieben. Da in den letzten Jahren gerade das Studium ungesättigter Fettketone durch verschiedene neue Gesichtspunkte — namentlich durch die Beziehungen zu hydrirten Ringsystemen — ausserordentlich an Interesse gewonnen hat, so erschien es uns nicht unlohnend, das verhältnissmässig einfach gebaute Allylacetone nach einigen Richtungen zu untersuchen, die uns besonders interessant schienen.

Darstellung, Nachweis und Abbau des Allylacetons.

Das Allylacetone wird in bequemer Weise und guter Ausbeute nach der Vorschrift von Conrad²⁾ dargestellt. Das durch Verseifen des Allylacetessigesters erhaltene Rohproduct enthält regelmässig einen ziemlichen Procentsatz hochsiedender Antheile, die auch im spec. Gewicht vom Allylacetone sehr verschieden sind, jedoch wie Molekulargewichtsbestimmungen und das Verhalten gegen Hydroxylamin und Semicarbazid zeigen, weder Condensations- noch Polymerisations-Producte des Allylacetons, sondern nur in geringem Grade verunreinigtes Allylacetone darstellen.

Für die Reindarstellung und den Nachweis des Allylacetons eignet sich sehr gut sein Semicarbazone. Dasselbe, in der üblichen Weise durch Schütteln des Ketons mit Semicarbazidlösung dargestellt, schmilzt bei 100—102° und lieferte bei der Analyse die folgenden Zahlen:

$C_7H_{13}N_3O$. Ber. C 54.15, H 8.25, N 25.88.

Gef. » 54.30, » 8.40, » 26.10.

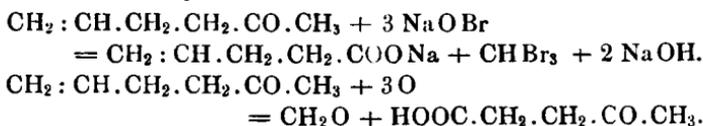
Das aus dem Semicarbazone regenerirte Keton siedet constant bei 129.5° und hat das spec. Gewicht 0.8430. Da ein systematischer Abbau des Allylacetons durch Oxydationsmittel bis jetzt noch nicht ausgeführt worden ist, unternahmen wir einige Versuche nach dieser Richtung, wobei es uns gelang, die Kohlenstoffkette sowohl an dem einen, wie an dem anderen Ende anzugreifen. Beim Behandeln mit Natriumhypobromit wird Bromoform abgespalten und eine Säure erhalten, die höchstwahrscheinlich als Allylessigsäure anzusprechen ist. Bei der Oxydation mit 1-procentiger Permanganatlösung zeigt [die oxydirte Flüssigkeit Aldehydreactionen, und beim Aufarbeiten der Oxydationsproducte in der üblichen Weise erhält man eine bei Hand-

¹⁾ Ann. d. Chem. 187, 35.

²⁾ Ann. d. Chem. 192, 153.

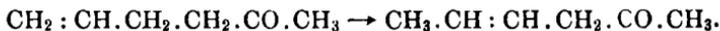
wärme schmelzende Säure, die mit Semicarbazid ein weisses, gegen 180° schmelzendes Semicarbazon liefert; dadurch wird die Säure als Lävulinsäure erkannt, die sich bei 30° verflüssigt und deren Semicarbazon bei 187° schmilzt ¹⁾.

Der Abbau bestätigt demnach die aus der Synthese sich ergebende Constitution des Allylacetons:

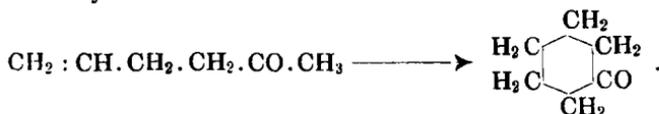


Umlagerungsversuche.

Das Allylacetone erschien uns aus zwei Gründen zu Umlagerungsversuchen besonders einladend. Man konnte einerseits hoffen, durch Verschiebung der endständigen Doppelbindung nach der Mitte des Moleküls zu einem Körper zu gelangen, der eine zwischen einer Carbonylgruppe und einer Doppelbindung gelegene Methylengruppe enthalten würde und sich demnach gut für Condensationsversuche eignen würde:



Andererseits schien es von vornherein nicht unmöglich, unter passenden Bedingungen das Allylacetone in das — sonst schwer zugängliche — cyclische Hexanon überzuführen.



Umlagerungen beider Art sind schon bekanntlich mit gutem Erfolg verschiedentlich ausgeführt worden. Die mit Allylacetone angestellten Versuche hatten leider keinen positiven Erfolg: sowohl saure wie alkalische Mittel lassen, wenn sie von schwacher Wirkung sind, das Allylacetone unverändert, energischer wirkende, zersetzen es weitgehend. Auch durch Anlagerung und Abspaltung von Bromwasserstoff an die Doppelbindung konnte das erwünschte Ziel nicht erreicht werden: Bromwasserstoff wirkt nämlich weder beim Einleiten in gasförmiger Form, noch in essigsaurer Lösung auf das Keton ein. Dass aber auch die Bildung eines Bromwasserstoff-Additionsproductes uns dem Ziele nicht näher geführt hätte, folgt daraus, dass das Brombutylmethylketone, $\text{CH}_2\text{Br} . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{CO} . \text{CH}_3$ (dargestellt nach Lipp ²⁾ aus Trimethylenbromid und Natracetessigester), beim Behandeln mit Alkali kein cyclisches Hexanon, sondern, wie wir streng nachweisen konnten, Allylacetone liefert.

¹⁾ Bull. soc. chim. 22, 391.

²⁾ Diese Berichte 18, 3279.

Der Versuch, das an erster Stelle erwähnte Umlagerungsproduct des Allylacetons aus Natracetessigester und Propenylbromid $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{Br}$ (dargestellt nach Kolbe¹⁾ aus dibrombuttersaurem Natrium) zu erhalten, scheiterte an den höchst mangelhaften Ausbeuten.

Auch das Dibromid des Allylacetons, welches als angenehm riechendes, farbloses, sich aber nach kurzer Zeit unter Dunkelfärbung zersetzendes Oel erhalten wird, lieferte beim Behandeln mit alkalischen Mitteln — trotz mannichfacher Variirung der Versuchsanordnung — nur weitgehende Zersetzungsproducte.

Stickstoffhaltige Verbindungen aus Allylacetone.

Das Oxim²⁾ des Allylacetons wird beim Kochen des Ketons mit methylalkoholischem Hydroxylamin nach dem Abdestilliren des Methylalkohols als farbloses, bei 190° siedendes Oel erhalten. Behandelt man es mit Natrium in absolutem Alkohol, so wird die Oximidogruppe zur Amidogruppe reducirt; die gebildete Base wird an Oxalsäure gebunden, das unverbrauchte Oxim mit Wasserdampf abgeblasen und das Oxalat durch Umsetzung mit Baryumchlorid in das Chlorid verwandelt. Da das Butallylmethylcarbinamin, $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\overset{\text{H}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}(\text{CH}_3)$,

welches entstanden sein musste (Umlagerung oder Reduction der Doppelbindung war unter den eingehaltenen Bedingungen so gut wie ausgeschlossen), schon von Merling³⁾ durch Reduction des Hydrazons von Allylacetone erhalten worden ist, so wurde die Base nicht als solche isolirt, sondern direct zu folgendem Versuch benutzt: das in Wasser aufgenommene Chlorhydrat wurde mit Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt und die Lösung des Dibromids der Base zur Trockne gebracht. Analog einem schon von Merling ausgeführten Versuch, der aus der Base durch Addition von Chlorwasserstoff und Eindampfen ein Pyrrolidinderivat erhalten hatte, war hierbei die Bildung einesamins mit geschlossener Kette zu erwarten. Es trat in der That beim Eindampfen Bromwasserstoffentwicklung ein, und es wurde eine Base isolirt, die von der Ausgangsbasis verschieden war, doch konnte ihre Zugehörigkeit zur Pyridin- oder Pyrrolidin-Reihe nicht mit Sicherheit constatirt werden. Dagegen scheint man vom Allylacetoxim ausgehend zur Gruppe des Pyrrols gelangen zu können, wenn man nach einer kürzlich von Wallach⁴⁾ ausgearbeiteten Methode das Oxim mit Phosphorpentoxyd behandelt: es resultirt beim Verreiben des Oxims in einer Schale mit Phosphorsäureanhydrid das

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 25, 391.

²⁾ Diese Berichte 16, 496.

³⁾ Ann. d. Chem. 264, 323.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 309, 1.

phosphorsaure Salz einer Base, die nach dem Freimachen durch Alkali die charakteristische Fichtenspahnreaction der Pyrrolkörper zeigte, mit Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung ein harziges Product lieferte, und deren Platinchloriddoppelsalz gegen 170° schmolz. (Der Schmelzpunkt des Platinchloriddoppelsalzes von Dimethylpyrrolidin liegt bei 180° .) Die beiden Arten der Ueberführung des Allylacetoxims in ringförmige Stickstoffverbindungen verlangen zur Erzielung positiver Resultate die Aufwendung ganz erheblicher Mengen Ausgangsmaterial.

Die ausserordentliche Beständigkeit der endständigen Doppelbindung im Allylacetone gegen reducirende Mittel und die Unbeständigkeit seines Moleküls gegen energisch wirkende Agentien, von denen vor allem die Carbonylgruppe angegriffen wird, veranlassten uns, an sein Oxim mit energischen Reductionsmitteln heranzugehen, in der Hoffnung, die vollkommen gesättigte Base (Butylmethylcarbinamin), daraus den Alkohol und dann das Keton (Butylmethylketon) zu erhalten. In der That liefert Allylacetoxim bei der Reduction mit Natrium in siedendem Amylalkohol ein bei $116-124^{\circ}$ siedendes Basengemenge, aus dem durch Fractioniren ein grosser, bei 116° siedender Antheil isolirt werden konnte. Der Analyse des Platinchloriddoppelsalzes zu Folge haben wir es hier mit der gesättigten Base $C_6H_{13}.NH_2$ zu thun:

$(C_6H_{11}.NH_2, HCl)_2PtCl_4$.	Ber. Pt	32.07,
$(C_6H_{13}.NH_2, HCl)_2PtCl_4$.	» »	31.86,
	Gef. »	31.60,

doch treten auch bei dieser Reaction Spaltungen im Molekül des Allylacetons in so hervorragendem Masse auf, dass an eine bequeme Darstellung der erwähnten Verbindungen auf diesem Wege nicht zu denken ist.

Condensation des Allylacetons mit Zink und Bromessigester.

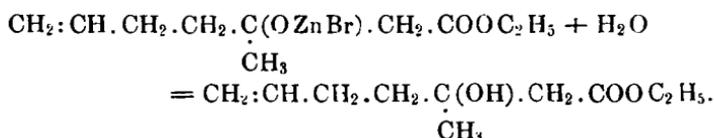
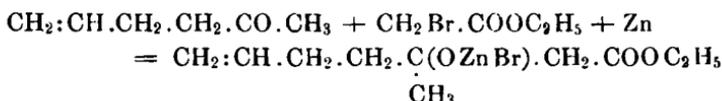
Die nahe Verwandtschaft des Allylacetons im Bau mit dem natürlichen Methylheptenon, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 > C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3 \end{matrix}$, liess es möglich erscheinen, die von Barbier-Bouveault, sowie von Tiemann bei letzterem Körper mit so gutem Erfolge angewandte Reaction von Reformatsky¹⁾ (Einwirkung von halogenisirten Säureestern und Zink auf Ketone und Aldehyde) auch hier durchzuführen. Der Versuch ergab das erwünschte Resultat.

Lässt man auf ein molekulares Gemisch von Allylacetone und Bromessigester Zink einwirken, welches man bei Wasserbadtemperatur

¹⁾ Diese Berichte 20, 1210.

in kleinen Portionen einträgt, so verschwindet nach einiger Zeit das Zink, und die Reactionsmasse gesteht zu einem zähflüssigen Oel. Durch Zusatz von Wasser und verdünnter Schwefelsäure wird eine Oelschicht erhalten, die mit Aether aufgenommen, getrocknet und nach dem Abdunsten des Aethers fractionirt wird¹⁾.

In einer Ausbeute von 65 pCt. erhält man eine wasserklare Flüssigkeit, die bei 20 mm Druck zwischen 123 und 125^o siedet und ihrer Entstehung und Analyse zu Folge der Aethylester der Methyl-3-oxy-3-hepten-6-säure-1 ist, und dessen Bildung durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden kann:



0.1077 g Subst.: 0.0910 g H₂O, 0.2540 g CO₂.

C₁₀H₁₈O₃. Ber. C 64.52, H 9.67.

Gef. » 64.32, » 9.38.

Beim Erwärmen mit alkoholisch wässriger Kalilauge wird der Ester verseift und man erhält eine flüssige Säure, die nach dem Trocknen ihrer ätherischen Lösung unter 25 mm Druck bei 175^o siedet und eine wasserklare Flüssigkeit darstellt.

0.1159 g Subst.: 0.0928 g H₂O, 0.2597 g CO₂.

C₈H₁₄O₃. Ber. C 60.76, H 8.86.

Gef. » 61.01, » 8.89.

Das Silbersalz ist in Wasser leicht löslich.

Mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Natriumacetat wird bei 5—6-stündigem Erhitzen Wasser abgespalten, wobei in geringem Umfang auch Kohlensäure-Abspaltung stattfindet. Die mit Alkali versetzte Reactionsflüssigkeit liefert, mit Wasserdampf behandelt, ein Destillat, in welchem sich Oeltropfen von deutlichem Kohlenwasserstoffgeruch vorfinden. Die Charakterisirung des Kohlenwasserstoffes steht noch aus. Der Rückstand liefert beim Ansäuern eine ebenfalls flüssige Säure, die bei 18 mm zwischen 138 und 140ⁿ siedet und eine bewegliche, wasserklare Flüssigkeit darstellt. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus der Analyse:

¹⁾ Auch die Homologen des Bromessigesters reagiren, wie Versuche zeigten, ziemlich glatt mit Allylaceton, und es wird die Untersuchung nach dieser Richtung fortgesetzt.

0.1226 g Sbst.: 0.0948 g H₂O, 0.3088 g CO₂.

C₈H₁₂O₂. Ber. C 68.57, H 8.57.

Gef. » 68.69, » 7.51.

Von den Constanten wurden bestimmt:

D₁₉ = 0.9712,

n_D = 1.4604.

Aus dem in alkalischer Lösung gefällten Ammoniumsalz wurde das beständige Silbersalz hergestellt, welches ebenfalls die Zusammensetzung bestätigte.

0.0685 g Sbst.: 0.0299 g Ag.

C₈H₁₁O₂Ag. Ber. Ag 43.73. Gef. Ag 43.65.

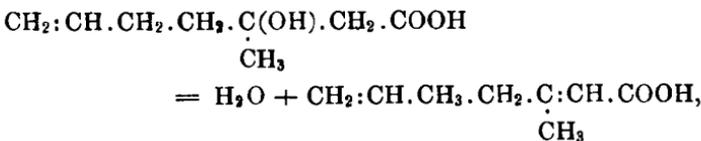
Die Constitution der Säure ergibt sich aus Folgendem:

Den Erwartungen gemäss enthält die Säure zwei Doppelbindungen. Sie addirt in Eisessiglösung 4 At. Brom. Das Tetrabromid wurde als Oel erhalten und gab bei der Analyse:

0.2125 g Sbst.: 0.3445 g AgBr.

Ber. Br 69.57. Gef. Br 69.35.

Ueber die Lage der Doppelbindungen gaben Oxydationsversuche Auskunft. Es wird hierbei genau wie beim Allylaceton Formaldehyd und Lävulinsäure gebildet. Demnach findet die Abspaltung von Wasser aus der Oxyssäure nach folgender Gleichung statt:



und die ungesättigte Säure ist als Methyl-3-heptadien-2.6-säure-1 zu bezeichnen.

Der naheliegende Versuch, durch die Destillation des Calciumsalzes der Säure mit Ameisensäurem Calcium zum Aldehyd zu gelangen, wurde ausgeführt, muss aber mit grösseren Mengen wiederholt werden, da die Ausbeuten hierbei ziemlich schlecht sind.