

Die quantitative Umwandlung von Acetonylaceton in das entsprechende Glykol dürfte wohl zweifellos dadurch bedingt sein, dass Acetonylaceton ein wahres Diketon ist, was wiederum, wie bekannt (Brühl, Eykman), auch durch die refractometrischen Constanten dieses Diketons bestätigt wird.

345. N. Zelinsky und J. Gutt: Ersatz von Zink durch Magnesium bei einigen synthetischen Reactionen.

[Aus dem Laborat. für organ. und analyt. Chemie der Universität Moskau.]
(Eingegangen am 30. Mai 1902.)

Die Einwirkung von Zink auf halogensubstituirte Fettsäureester in Gegenwart von Aldehyden (resp. Ketonen) ist bekanntlich von Reformatsky ¹⁾ untersucht worden. Dabei hat sich ergeben, dass diese Reaction eine Methode zur Darstellung von β -Oxysäuren und deren Umwandlungsproducten liefert; sie wurde sodann auch von Anderen angewandt ²⁾. So benutzte diese Reaction auch Wallach ³⁾ zur Condensation von Methyl-(1)-cyclohexanon-(3), Suberon und Methyl-(1)-cyclopentanon-(3) mit Bromessigester und Brompropionester. Aus den Abhandlungen von Reformatsky und auch aus der Arbeit von Wallach und seinen Schülern ist zu ersehen, dass die erwähnten Reactionen in mehreren Fällen sehr langsam verlaufen und bei Weitem nicht immer zu guten Ausbeuten führen. Da die Magnesium-organischen Verbindungen im vorigen Jahre (Grignard, Blaise, Béhal, Masson, Valeur, Moureu, sowie der Eine von uns) sich in gewissen Fällen als äusserst reactionsfähig erwiesen haben, war es wünschenswerth in der Reaction von Reformatsky Zink durch Magnesium zu ersetzen.

Da wir die cyclischen Verbindungen nach mehreren Richtungen hin studiren, lag es nahe, dass wir auch die Einwirkung von Magnesium auf äquimolekulare Gemische von einigen cyclischen Ketonen mit halogensubstituirten Estern untersuchten.

Wir verfahren folgendermaassen:

Das betreffende cyclische Keton (1 Mol.), der halogensubstituirte Ester (1 Mol.) und Magnesium (1 Atom) wurden in Gegenwart von absolutem Aether zusammengebracht und mässig auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Die Menge des Aethers darf nicht zu gross

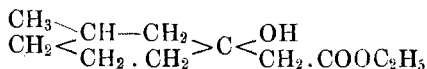
¹⁾ Diese Berichte **20**, 1210 [1887]; **28**, 2842 [1895].

²⁾ Barbier und Bouveault, Compt. rend. **122**, 393; Tiemann, diese Berichte **33**, 563 [1900].

³⁾ Wallach, Ann. d. Chem. **314**, 151.

gewählt werden, da sonst die Reaction sehr träge oder garnicht verläuft; nimmt man dagegen die passende Quantität Aether (das 2- bis 3-fache Volumen des Reaktionsgemisches), so geht die Reaction rasch, jedoch ruhig von statten. Als Reactionsproduct scheiden sich bald dickflüssige, bald krystallinische, in Aether wenig lösliche, complexe Magnesium-organische Verbindungen aus. Nach Zersetzung mit stark verdünnter Essigsäure wurden die entstandenen Oxysäureester mit Aether ausgezogen, mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und im Vacuum über etwas metallischem Magnesium fractionirt.

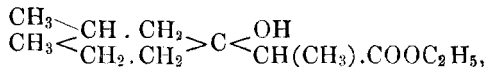
Versuch I. Methyl-(1)-cyclohexanon-(3) (11.2 g) + Bromessigester (16.7 g) + Magnesium (2.4 g), in oben erwähnter Weise bei Gegenwart von absolutem Aether in Reaction gebracht, lieferten 14 g Methyl-(1)-cyclohexanol-(3)-essigsäureäthylester-(3) von der Siedetemperatur 115–121° (B = 11 mm). Die Hauptmenge siedete 118–119° (B = 11 mm). Der von uns dargestellte Methyl-(1)-cyclohexanol-(3)-essigsäureäthylester,



weist schwache Linksdrehung auf und hat folgende Eigenschaften:

$$\begin{array}{l} n_{19}^0 = 1.4529 \text{ } ^1) \} \text{Daraus } R^2 = 54.18. \\ d_{40}^{19} = 0.9984. \} \text{Theorie für } \text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3 = 54.02. \\ \alpha_D = -0^0 23' \text{ (} l = 0.25 \text{ cm).} \end{array}$$

Versuch II. Methyl-(1)-cyclohexanon-(3) (17.5 g) + α -Brompropionester (28.3 g) + Magnesium (3.75 g) lieferten in Gegenwart von absolutem Aether als Reactionsproduct 9 g Methyl-(1)-cyclohexanol-(3)-propionsäureäthylester-(3)



was 30 pCt. der theoretischen Ausbeute entspricht. Braun²⁾, welcher mit Zink arbeitete, isolirte diesen Ester in sehr geringen Ausbeuten als eine Substanz, die in weiten Grenzen siedete. Ein besonderer Versuch zeigte aber, dass, wenn man, anstatt α -Brompropionester, α -Jodpropionester³⁾ anwendet, die Ausbeuten bedeutend (bis zu 45 pCt.) gesteigert werden können. Aus Methylcyclohexanon (28 g), α -Jodpropionsäureester (55 g) und Magnesium (6 g) resultirten 24 g des-

¹⁾ $n_{18}^0 = 1.4581$ (Wallach).

²⁾ Ann. d. Chem. 314, 168.

³⁾ Derselbe wurde uns in freundlicher Weise von Hrn. W. Sernow zur Verfügung gestellt.

selben Methyl-(1)-cyclo-hexanol (3)-propionsäureäthylesters-(3) von dem Sdp. 123—124° (B = 10 mm).

$$\left. \begin{array}{l} n_{19^{\circ}} = 1.4580 \\ d_{4^{\circ}}^{19^{\circ}} = 0.9979 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Daraus } R^2 = 58.52. \\ \text{Theorie für } C_{12}H_{22}O_3 = 58.62. \end{array}$$

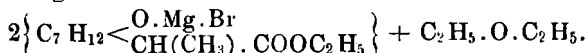
$$\alpha_D = + 0^{\circ} 14' \quad (l = 0.25 \text{ dcm})$$

0.1759 g Stbst.: 0.4374 g CO₂, 0.1662 g H₂O.

C₁₂H₂₂O₃. Ber. C 67.29, H 10.28.

Gef. » 67.35. » 10.49.

Die entsprechenden, durch Wasser noch nicht zerlegten, Magnesiumorganischen Verbindungen sind krystallinische, in Benzol lösliche, in Ligroin dagegen unlösliche Körper. Sie enthalten Aether und haben, wie einige Brom- und Magnesium-Bestimmungen zeigen, folgende Zusammensetzung:

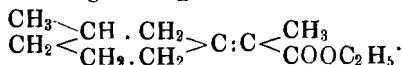


0.3009 g Stbst.¹⁾: 0.1583 g AgBr. — 0.3427 g Stbst.²⁾: 0.1834 g AgBr.
Ber. Br 22.59. Gef. Br 22.39, 22.78.

0.2954 g Stbst.: 0.0345 g MgO.

Ber. Mg 6.78. Gef. Mg 7.08.

Unter Einwirkung von krystallisirter Oxalsäure (nach 2—3-stündigem Digeriren, nach der von Zelinsky und Zelikow³⁾ empfohlenen Methode) verwandelt sich Methyl-(1)-cyclohexanol-(3)-propionsäureäthylester-(3) in den ungesättigten Ester:



Sdp. 103—104° (B = 11 mm).

$$\left. \begin{array}{l} n_{16^{\circ}} = 1.4606 \\ d_{4^{\circ}}^{16^{\circ}} = 0.9487 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Daraus } R^2 = 56.64. \\ \text{Theorie für } C_{12}H_{20}O_2 (=) = 56.71. \end{array}$$

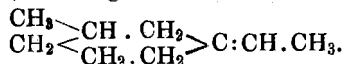
$$\alpha = + 11^{\circ} 29' \quad (l = 0.25 \text{ dcm}); [\alpha]_D = + 48.41^{\circ}.$$

0.1859 g Stbst.: 0.4995 g CO₂, 0.1715 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₂. Ber. C 73.47, H 10.20.

Gef. » 73.28, » 10.25.

Der so aus Methylcyclohexanolpropionester unter Wasserabspaltung entstandene ungesättigte Ester wird durch längere Einwirkung der Oxalsäure theilweise verseift — unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure —, und es resultirt ein ungesättigter Kohlenwasserstoff C₉H₁₆, dem folgende Constitution zuertheilt werden kann:



¹⁾ Im Vacuum getrocknet.

²⁾ Nach einwöchentlichem Stehen im Vacuum.

³⁾ Diese Berichte 34, 3249 [1901].

Siedetemperatur = 149—150° (738 mm); 150—151° (corr.)

$$\begin{array}{l} n_{19^{\circ}} = 1.4538 \\ d_{4^{\circ}}^{19^{\circ}} = 0.8154 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{Daraus } R^2 = 41.16. \\ \text{Theorie für } C_9H_{16} (\text{---}) = 41.03. \end{array} \right.$$

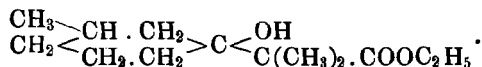
$$\alpha = + 11^{\circ} 33' \quad (l = 0.25 \text{ dcm}); [\alpha]_D = 56.63^{\circ}.$$

0.1474 g Sbst.: 0.4703 g CO₂, 0.1714 g H₂O.

C₉H₁₆. Ber. C 87.10, H 12.90.

Gef. » 87.02, » 12.92.

Versuch III. Methyl-(1)-cyclohexanon-(3) (28 g), α -Bromisobuttersäureester (29 g) und Magnesium (6 g), reagiren in Gegenwart von absolutem Aether sehr leicht; es wurden 31 g Methyl-(1)-cyclohexanol-(3)-isobuttersäureäthylester erhalten, was mehr als 50 pCt. der theoretischen Ausbeute entspricht. Sdp. 131—132° (B = 12 mm). Bekanntlich gelang es Braun (l. c.) mit Hilfe von Zink nicht, diesen Ester in reinem Zustande zu erhalten.



$$\begin{array}{l} n_{18^{\circ}} = 1.4626 \\ d_{4^{\circ}}^{18^{\circ}} = 1.0000 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{Daraus } R^2 = 62.81. \\ \text{Theorie für } C_{13}H_{24}O_3 = 63.23. \end{array} \right.$$

$$\alpha = + 0^{\circ} 24' \quad (l = 0.25 \text{ dcm}).$$

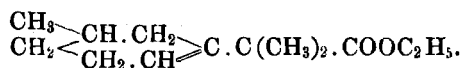
0.1654 g Sbst.: 0.4137 g CO₂, 0.1556 g H₂O.

C₁₃H₂₄O₃. Ber. C 68.42, H 10.53.

Gef. » 68.22, » 10.45.

Beim Digeriren mit krystallisirter Oxalsäure wurde in guten Ausbeuten der zugehörige, ungesättigte Ester erhalten.

Sdp. = 110—112° (B = 11 mm).



$$\begin{array}{l} n_{18^{\circ}} = 1.4619 \\ d_{4^{\circ}}^{18^{\circ}} = 0.9460 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{Daraus } R^2 = 61.03. \\ \text{Theorie für } C_{13}H_{22}O_2 (\text{---}) = 61.31. \end{array} \right.$$

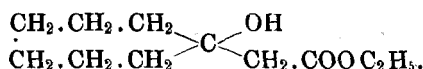
$$\alpha = + 10^{\circ} 47' \quad (l = 0.25 \text{ dcm}); [\alpha]_D = + 45.59^{\circ}.$$

0.1827 g Sbst.: 0.4992 g CO₂, 0.1737 g H₂O.

C₁₃H₂₂O₂. Ber. C 74.29, H 10.48.

Gef. » 74.51, » 10.56.

Versuch IV. Suberon (Cycloheptanon) (12 g), Bromessigester (17 g) und Magnesium (2.5 g) lieferten in Gegenwart von absolutem Aether 11 g Cycloheptanol-(1)-essigsäureäthylester-(1) vom Sdp. 133—134° (B = 11 mm).



$$\left. \begin{array}{l} n_{170} = 1.4686. \\ d_{40}^{170} = 1.0392. \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Daraus } R_2 = 53.56. \\ \text{Theorie für } C_{11}H_{20}O_3 \bar{M} = 54.03. \end{array}$$

0.1746 g Sbst.: 0.4250 g CO₂, 0.1572 g H₂O.
 C₁₁H₂₀O₃. Ber. C 66.00, H 10.00.
 Gef. » 66.38, » 10.00.

Aehnliche Resultate ergaben Condensationsversuche mit Methyl-(1)-cyclopentanon-(3) und halogensubstituirten Estern in Gegenwart von Magnesium und absolutem Aether, worüber demnächst berichtet werden soll.

Die hier beschriebenen Versuche sind bereits von uns in den Sitzungsberichten der Russ. Phys.-Chem. Gesellschaft mitgetheilt worden¹⁾.

346. C. Mannich: Zur Kenntniss des Nonylmethylketons, des Heptylmethylketons und der zugehörigen secundären Alkohole.

[Vorläufige Mittheilung aus d. Pharm. Chem. Laborat. der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. Juni 1902.)

Auf Veranlassung von Hrn. Professor Dr. Thoms habe ich in dessen Laboratorium die in der Ueberschrift genannten Ketone und die ihnen entsprechenden secundären Alkohole näher untersucht.

Die im Rautenöl enthaltenen Ketone, das Nonylmethylketon und das neuerdings von H. Thoms²⁾ aufgefundene Heptylmethylketon gehen bei geeigneter Reduction in die entsprechenden secundären Alkohole über, von denen des Nonylmethylcarbinol nur dürrtig, das Heptylmethylcarbinol noch gar nicht beschrieben ist.

Analyse des Heptylmethylcarbinols.

0.1354 g Sbst. gaben 0.3712 g CO₂, 0.1682 g H₂O.

C₉H₂₀O. Ber. C 74.89, H 14.01.

Gef. » 74.77, » 13.93.

Der Siedepunkt des Nonylmethylcarbinols liegt bei 120⁰ (14 mm Druck), der des Heptylmethylcarbinols bei 193—194⁰ (unter 10 mm Druck bei 87.5⁰).

Von Derivaten des Nonylmethylcarbinols wurden dargestellt die Acetylverbindung (Sdp. ₄₂, 147—149⁰), die Benzoylverbindung (Sdp. ₁₅, 197.5—200⁰), der Phenylcarbaminsäureester (Schmp. 36.5—37⁰) und der Oxalsäureester (Schmp. 34.5⁰).

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. 33, 730 [1901]; 34, 105 [1902].

²⁾ Ber. d. D. pharm. Ges. 11, 3.