

620. Otto Diels und Erich Stephan: Über Dimethylketol (I).

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1907.)

Das von v. Pechmann¹⁾ entdeckte Dimethylketol:

wird am besten durch Reduktion von Diacetyl dargestellt, so daß zu seiner Gewinnung in größerer Quantität erhebliche Mengen des genannten Diketons erforderlich sind.

Wir haben nun in Anlehnung an früher²⁾ Beobachtungen von O. Diels und H. Jost²⁾, sowie M. Stern³⁾ die Darstellung des Diacetyls wesentlich vereinfachen können, so daß sie sich auch in großem Maßstab leicht und in kurzer Zeit durchführen läßt.

Auch mit der Umwandlung des Diacetyls in Dimethylketol, die keineswegs sehr glatt verläuft, haben wir uns eingehend beschäftigt und durch vielfache Versuche die günstigsten Reduktionsbedingungen ausprobiert.

Hierdurch ist auch das Dimethylketol verhältnismäßig leicht zugänglich geworden, so daß einem eingehenden Studium der interessanten Verbindung nichts mehr im Wege steht.

Wir berichten in der vorliegenden Mitteilung über einige eigentümliche Polymerisationserscheinungen des Dimethylketols.

Schon v. Pechmann und Dahl⁴⁾ haben die Entstehung zweier fester Modifikationen des Dimethylketols konstatiert: Eine, die sich beim längeren Stehen des Ketols spontan bildet und bei 126—128° schmilzt, und eine zweite, deren Schmelzpunkt zwischen 94° und 98° liegt, und die aus dem Ketol bei Gegenwart von Zink entsteht.

Wir können diese Beobachtungen auf Grund unserer Erfahrungen nicht bestätigen. Zwar haben auch wir gefunden, daß sich das völlig reine, flüssige Dimethylketol freiwillig in eine feste, krystallinische Masse verwandelt. Allein der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 95.5°, und trotz vielfacher Versuche gelang es niemals, eine Verbindung vom Schmp. 126—128° aufzufinden. Auch die Umwandlung bei Gegenwart von Zink führt zu einem Körper, dessen Schmelzpunkt nicht bei 94—98°, sondern scharf bei 85.5° liegt.

¹⁾ Diese Berichte **21**, 1421 [1888]; **22**, 2214 [1889]; v. Pechmann und Dahl, diese Berichte **23**, 2421 [1890].

²⁾ Diese Berichte **35**, 3290 [1902]; Hans Jost, Inauguraldissertation, Berlin 1902.

³⁾ Max Stern, Inauguraldissertation, Berlin 1906.

⁴⁾ loc. cit.

Die beiden von uns dargestellten Modifikationen sind sich zwar im Aussehen und Verhalten sehr ähnlich, aber trotzdem verschieden von einander. Sie lassen sich ohne Schwierigkeit umkrystallisieren und besitzen nach dem Ergebnis der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung des Dimethylketols, aber dessen zweifache Molekulargröße.

v. Pechmann und Dahl war es nicht gelungen, das Molekulargewicht der von ihnen aufgefundenen Modifikationen zu bestimmen, weil diese sich nach ihren Angaben in Lösungsmitteln sofort depolymerisieren und sich daher auch nicht umkrystallisieren lassen.

Diese von den unsrigen durchaus verschiedenen Beobachtungen haben uns veranlaßt, den Ursachen der Differenzen nachzugehen. Es hat sich dabei herausgestellt, daß auch die von uns gewonnenen Polymeren aus Lösungsmitteln nicht mehr krystallisieren, sobald sie mit Äther in Berührung gekommen sind. Da die genannten Autoren ihre Umwandlungsprodukte zur Befreiung von unverändertem Dimethylketol mit Äther gewaschen haben, so wird ihr Mißerfolg auf diesen Umstand zurückzuführen sein. Worauf diese Wirkung des Äthers beruht, und worin die Verschiedenheit der polymeren Formen des Dimethylketols begründet ist, vermögen wir zurzeit nicht zu entscheiden, doch gedenken wir die Untersuchung hierüber fortzusetzen.

Das Dimethylketol ist eine Verbindung, die sich gegenüber manchen Reagenzien in unerwünschter Weise empfindlich zeigt; wir haben daher für die weiteren, in Angriff genommenen Untersuchungen uns der Benzoylverbindung¹⁾ bedient, die sich ohne Schwierigkeit darstellen läßt, charakteristische Eigenschaften besitzt und sich für synthetische Versuche recht brauchbar erwiesen hat.

Darstellung von Diacetyl.

Da die ursprüngliche, von O. Diels und H. Jost²⁾ ausgearbeitete Methode zur Darstellung von Diacetyl durch M. Stern später modifiziert wurde und sich, wie aus dem Folgenden hervorgeht, weiterhin bedeutend vereinfachen läßt, so sei darüber hier im Zusammenhang berichtet.

Es werden nach der Vorschrift von Diels und Jost 850 ccm Methyläthylketon, 30 ccm Salzsäure (1.19) und 1 l Amylnitrit zur Reaktion gebracht

¹⁾ Man könnte natürlich auch die Acetylverbindung verwenden, die bereits früher von Louis Henry (Chem. Zentralblatt 1900, I, 1123), sowie von Léon van Reymanant (Chem. Zentralblatt 1901, I, 96) durch Behandlung von β -Chlorbutanon mit Kaliumacetat dargestellt worden ist.

²⁾ Diese Berichte 35, 3290 [1902] und H. Jost, Inauguraldissertation, Berlin 1902.

und das gebildete Diacetylmonoxim mit etwa 2 l einer verdünnten Natronlauge ausgeschüttelt. Die Weiterverarbeitung geschieht nun folgendermaßen: Je $\frac{1}{2}$ l der eben erwähnten alkalischen Flüssigkeit wird in einem 4-l-Kolben mit 1 l Wasser verdünnt und mit ca. 400 ccm 25-prozentiger Schwefelsäure neutralisiert. Dann werden noch 300 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt und das Gemisch, das sich stark erwärmt hat, einer flotten Wasserdampfdestillation unterworfen. Man destilliert 2 l über, wozu etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn. erforderlich sind. Von den aus den verschiedenen Portionen vereinigten Destillaten werden je 3 l mit 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und je 1 l abdestilliert, wiederum je 3 l dieser Destillationsstufe vereinigt und nach Zugabe von 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure destilliert. In dem hierbei vorzulegenden Scheidetrichter fängt man 200 ccm auf, trennt das sich direkt abscheidende Diacetyl von der wäßrigen Lösung und destilliert weitere 500 ccm ab. Die vom Diacetyl abgehobenen wäßrigen Lösungen werden mit den letzten Destillaten vereinigt, die Flüssigkeit mit Kochsalz gesättigt, abermals unter Vorlage eines Scheidetrichters destilliert und ca. 300 ccm aufgefangen. Das Diacetyl wird wiederum abgehoben und der Nachlauf, in gleicher Weise destilliert, ergibt dann den Rest der Ausbeute. Das Diacetyl wird mit Chlorcalcium getrocknet und rektifiziert. — Auf diese Weise lassen sich in $2\frac{1}{2}$ Tagen bequem 5–600 g Diacetyl darstellen. Man erhält aus 4 kg Methyläthylketon ca. 1300 g reines Diacetyl.

Darstellung von Dimethylketol.

In einem Erlenmeyer-Kolben mit möglichst großer Bodenfläche werden 50 g Zinkgrannalien mit 280 g 10-prozentiger Schwefelsäure übergossen und das Gemisch auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Hierauf läßt man durch das Kühlrohr 20 g Diacetyl in 4 Portionen und in Zeitabschnitten von 5 zu 5 Minuten einfließen, schüttelt mehrfach um, erwärmt noch weitere 10 Minuten und unterbricht dann die Reduktion, die also im ganzen $\frac{1}{2}$ Stunde erfordert. Die kaum noch gefärbte Flüssigkeit wird beim Abkühlen völlig farblos. Man extrahiert sie hierauf 1 Stunde im Hagemannschen Ätherextraktionsapparat mit reinem Äther. Bei Anwendung von abdestilliertem Äther früherer Darstellungen, wie v. Pechmann und Dahl als zweckmäßig empfehlen, wurde stets ein nicht unbedeutendes Sinken der Ausbeute beobachtet. Die Ätherauszüge von mehreren Reduktionen werden vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther langsam im Kohlensäurestrom abdestilliert und der Rückstand rektifiziert. Bei genauer Einhaltung obiger Bedingungen entspricht die Ausbeute etwa 45% der Theorie.

Polymerisationserscheinungen des Dimethylketols.

I. 5 g reines Dimethylketol werden in einem fest verschlossenen Kölbchen $3\frac{1}{2}$ Monate sich selbst überlassen, die alsdann völlig kristallinisch erstarrte Masse auf Ton abgepreßt und im Vakuum über

Chlorcalcium getrocknet. Die Krystalle zeigen so den Schmp. 95°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Aceton schmelzen sie bei 95.5° und sind dann völlig rein.

0.0781 g Sbst.: 0.1560 g CO₂, 0.0688 g H₂O.

C₄H₈O₂. Ber. C 54.54, H 9.09.

Gef. » 54.47, » 9.13.

0.0490 g Sbst. gaben in 12.85 g Aceton eine Siedepunkterhöhung von 0.084°.

C₈H₁₆O₄. Ber. M 176. Gef. M 187.

II. 3 g Dimethylketol werden mit einem Körnchen granuliertem Zink versetzt und in eine Kältemischung gestellt. Bereits nach wenigen Stunden haben sich reichlich Krystalle abgeschieden, und nach zwei Tagen ist die Masse völlig erstarrt. Auf Ton abgepreßt und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet, schmilzt die Substanz bei 85°, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton bei 85.5°

0.18 g Sbst.: 0.3588 g CO₂, 0.1472 g H₂O.

C₄H₈O₂. Ber. C 54.54, H 9.09.

Gef. » 54.37, » 9.13.

0.1298 g Sbst. gaben in 11.82 g Aceton eine Siedepunkterhöhung von 0.094°.

C₈H₁₆O₄. Ber. M 176. Gef. M 195.

Die nach den zwei soeben beschriebenen Methoden erhaltenen Krystalle zeigen nach Form und Löslichkeitsverhältnissen eine weitgehende Ähnlichkeit. Beide Modifikationen krystallisieren in gut ausgebildeten, dünnen, rhombischen Blättchen. In Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln sind die Polymeren leicht löslich. Auch in kaltem Äther lösen sie sich nicht unbeträchtlich, ziemlich reichlich in der Wärme. In Petroläther sind sie fast unlöslich.

Daß in der Tat zwei Modifikationen vorliegen, zeigt die, wenn auch geringe Schmelzpunktsdepression (3.5°) einer Mischung von Krystallen I und II. Auch läßt sich durch Impfen ihrer Lösungen eine Modifikation in die andere überführen.

Eigentümlich ist folgende Beobachtung: Während sich die beschriebenen zwei polymeren Formen des Dimethylketols mit größter Leichtigkeit umlösen und offenbar beliebig lange ohne Veränderung aufbewahren lassen, ändert sich das Verhalten der Substanzen total, wenn man sie bei ihrer Darstellung zur Befreiung von noch unverändertem Dimethylketol mit Äther wäscht. So behandelt, zeigen sie, entsprechend den Angaben von v. Pechmann und Dahl über das Verhalten ihrer bei 94—98° und 126—128° schmelzenden Verbindungen, eine stark ausgeprägte Tendenz zur Rückverwandlung in die

monomolekulare, flüssige Form. Daher lassen sich Präparate, die mit Äther behandelt sind, nicht umkrystallisieren.

Benzoylverbindung des Dimethylketols.

20 g Dimethylketol werden [in 100 g gereinigtem Pyridin (Pyridin I, Kahlbaum) gelöst, durch eine Kältemischung gekühlt und unter Umschütteln 32½g Benzoylchlorid in mäßig schnellem Tempo aus einem Tropftrichter zugegeben. Man läßt 5 Stunden in der Kältemischung stehen, während welcher Zeit eine reichliche Menge von salzsaurem Pyridin auskrystallisiert, und gießt dann das orange gefärbte Reaktionsgemisch in 500 g auf 0° gekühlte, verdünnte Schwefelsäure (1 : 5).

Das sich abscheidende, auch bei weiterem Abkühlen nicht erstarrende Öl wird durch zweimaliges Ausäthern der Flüssigkeit entzogen, die ätherische Lösung zur Entfernung etwa gebildeter Benzoesäure mit 2-prozentiger Natriumbicarbonatlösung geschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein meist etwas gelblich gefärbtes Öl, [das im Vakuum bei etwa 8—10 mm der fraktionierten Destillation unterworfen wird. Bis 120° geht ein sehr geringer Vorlauf, von 120—160° die Hauptmenge, über. Aus der letzteren läßt sich das reine Benzoyldimethylketol ohne Schwierigkeit herausfraktionieren. Es siedet unter 8 mm Druck bei 140—141°. Die Ausbeute beträgt 60% der Theorie.

0.1402 g Sbst.: 0.3520 g CO₂, 0.0782 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₃. Ber. C 68.71, H 6.30.

Gef. > 68.47, > 6.23.

Das spezifische Gewicht beträgt bei 18° d₁₈ = 1.104.

Der Benzoylkörper stellt eine farblose, stark lichtbrechende, schwer bewegliche und das Glas schlecht benetzende Flüssigkeit vor. Er besitzt einen intensiven, charakteristischen Geruch, der am meisten an Cedernöl erinnert und außerordentlich lange anhftet. Mit den meisten organischen Lösungsmitteln mischt sich die Substanz, dagegen ist sie nahezu unlöslich in Wasser und Petroläther. Beim Kochen mit verdünnten Alkalien oder Säuren zerfällt sie in Benzoesäure und nicht weiter untersuchte Spaltungsprodukte des Dimethylketols.