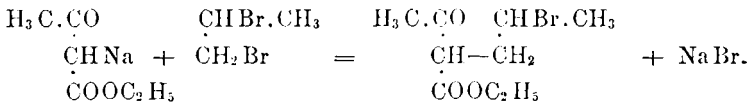


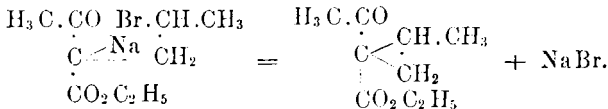
287. A. Lipp und E. Scheller: Über *n*-Hexan-2,5-ketol (Acetoäthyl-methyl-carbinol), $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$.

(Eingegangen am 18. Mai 1909.)

Von dem einen von uns¹⁾ wurde durch Einwirkung gleicher Moleküle Trimethylenbromid auf Natracetessigester und Zersetzung des als Zwischenprodukt auftretenden Brompropyl-acetessigesters mit Salzsäure *n*-Aceto-butylalkohol zuerst gewonnen. Perkin jun.²⁾ erhielt ihn dann aus der Methyldehydrohexoncarbonsäure bei längerem Kochen mit Wasser, wobei Abspaltung von Kohlendioxyd und Sprengung des Ringes stattfindet. In ähnlicher Weise erhielten Perkin jun. und Freer³⁾ den Acetopropylalkohol aus Acetyltrimethylen-carbonsäure, der von dem einen von uns¹⁾ auf entsprechendem Wege wie der Acetobutylalkohol dargestellt wurde. Ähnlich wie Äthylbromid wirkt nach Perkin und Stenhouse⁴⁾ Propylenbromid auf Natracetessigester ein. Aus dem gebildeten Reaktionsprodukt erhielten sie ähnlich wie den *n*-Acetopropylalkohol einen Aceto-butylalkohol, dem sie aus Analogiegründen die Konstitution eines primären Alkohols zuschrieben und als Acetoisobutylalkohol bezeichneten, ohne weitere Beweise dafür beizubringen. Die Reaktion soll dabei in der Hauptsache so verlaufen, daß zunächst Acetyl-methyl-trimethylen-carbonsäureester entsteht,



Das so gebildete, nicht isolierte Zwischenprodukt setzt sich dann mit einem zweiten Molekül Natracetessigester um, indem seine Natriumverbindung entsteht und Acetessigester zurückgebildet wird. Ersterer reagiert dann bei weiterem Erhitzen in folgender Weise:



Dabei möge es unentschieden bleiben, ob in der ersten Phase der Reaktion das end- oder mittelständige Bromatom des Propylenbromids zunächst reagiert; in beiden Fällen kann dasselbe Endprodukt,

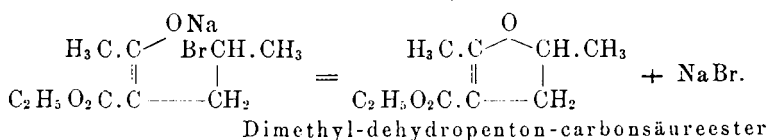
¹⁾ Diese Berichte **18**, 3277 [1885]; Ann. d. Chem. **289**, 182 [1895].

²⁾ Diese Berichte **19**, 2557 [1886].

³⁾ Diese Berichte **19**, 2566 [1886]; Journ. Chem. Soc. **1887**, 702; **1888**, 190.

⁴⁾ Diese Berichte **22**, 1196 [1889]. ⁵⁾ Journ. Chem. Soc. **1892**, 67.

nämlich der Äthylester der Acetylmethyltrimethylen-carbonsäure, entstehen. Außerdem soll dabei in geringer Menge eine isomere Verbindung mit einem sogenannten Brückensauerstoff gebildet werden, nämlich:



Bei der Bildung desselben müssen verschiedene Verbindungen entstehen, je nachdem zunächst das endständige Bromatom, wie in obiger Formel angenommen, oder das mittelständige des Propylenbromids in Reaktion tritt.

Die beim Verseifen aus den beiden Estern gewonnenen Säuren liefern dann beim längeren Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Aufspaltung des Ringes den erwähnten Acetoisobutylalkohol. Nebenbei verläuft auch bei der Einwirkung von Propylenbromid ähnlich wie bei der von Trimethylen- und Äthylenbromid auf Natracetessigester noch eine andere Reaktion, wodurch Diacetyl-methyl-adipinsäureester gebildet wird.

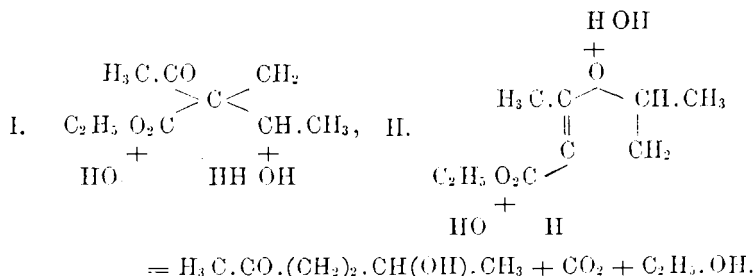
Es war nicht ausgeschlossen, daß die oben erwähnten Reaktionen, welche zu dem Ketonalkohol führen, einen anderen Verlauf nehmen, als Perkin und Stenhouse annehmen, daß dabei nicht ein primärer, sondern ein sekundärer Aceto-butylalkohol oder ein Gemisch beider entsteht. Wir machten es uns daher zur Aufgabe, den auf dem angedeuteten Weg gewonnenen Alkohol genauer zu studieren und erlauben uns über die erhaltenen Resultate kurz zu berichten¹⁾.

Während die Einwirkung des Trimethylen- und Äthylenbromids auf Natracetessigester ziemlich leicht schon unterhalb oder bei der Siedetemperatur des Äthylalkohols vor sich geht, wirkt das Propylenbromid bei dieser Temperatur nur äußerst langsam ein, weshalb wir die Einwirkung wie Perkin jun. und Stenhouse in Druckflaschen im kochenden Wasserbad zur Ausführung brachten. Unter diesen Umständen ist dann der Reaktionsverlauf auch ein etwas anderer als bei den beiden ersten Bromiden. Bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natracetessigester wurde von dem einen von uns²⁾ das erste Reaktionsprodukt, nämlich der Brompropyl-acetessigester isoliert, bei jener von Äthylenbromid³⁾ die Bildung eines entsprechenden Zwischenprodukts sichergestellt, wenn auch nicht in Substanz abgeschieden. Bei der Reaktion von Propylenbromid (1 Mol.)

¹⁾ Vergl. auch E. Scheller, Diss., Techn. Hochschule München, 1907.

²⁾ Diese Berichte 18, 3279 [1885]. ³⁾ Diese Berichte 22, 1189 [1889].

auf Natracetessigester (1 Mol.) unter den eben erwähnten Bedingungen hingegen scheint ein solches bromhaltiges Zwischenprodukt nicht aufzutreten, sondern es entstehen bromfreie Produkte, nämlich die oben erwähnten beiden Verbindungen Acetyl-methyl-trimethylen- und Dimethyl-dehydropenton-carbonsäureester neben dem gleichfalls erwähnten Adipinsäurederivat. Die Bildung eines entsprechenden bromhaltigen Zwischenprodukts konnte nicht konstatiert werden. Dabei entsteht aber, entgegen den Angaben von Perkin jun. und Stenhouse, der Dimethyldehydropentencarbonsäureester wenigstens in ebenso großer Menge als die isomere Verbindung. Beim Kochen dieser Ester mit Salzsäure findet ein ähnlicher Vorgang wie beim Erhitzen der entsprechenden Säuren mit Wasser statt. Es entsteht ein Ketonalkohol, aber nicht ein primärer, wie die beiden englischen Forscher angenommen haben, sondern ein sekundärer. Da sich dieser Alkohol zu einem Diketon, nämlich zu dem Acetouylaceton oxydieren läßt, und da dieses das einzige Oxydationsprodukt ist, so muß er *n*-Hexan-2.5-ketol sein. Die Aufspaltung der beiden Ester findet daher in folgender Weise statt:



Zur Darstellung von Acetylmethyltrimethylen- und Dimethyldehydropentencarbonsäureester werden 60 g Natrium in 1.5 l absolutem Alkohol gelöst und die erkaltete Lösung des Alkoholats (1 Mol.) allmählich unter Kühlung zu 360 g (1 Mol.) Acetessigester hinzugesetzt; dann fügt man noch 528 g (1 Mol.) Propylenbromid hinzu und erhitzt diese Mischung in Druckflaschen 6 Stunden im kochenden Wasserbad. Das beinahe neutrale Reaktionsprodukt wird von dem ausgeschiedenen Bromnatrium abgeossen und der Alkohol auf dem Wasserbad möglichst abdestilliert. Das Destillat enthält neben unverändertem Propylenbromid α - und β -Brompropylen, welche Verbindungen durch Zusatz von etwa dem doppelten Volumen Wasser abgeschieden werden können. Das in den Druckflaschen zurückgebliebene Bromnatrium, das noch ziemlich viel von dem öligen Reaktionsprodukt eingeschlossen enthält, wird mit möglichst wenig Wasser gelöst und diese Lösung mit dem suspendierten Öl zu dem beim Abdestillieren des Alkohols erhaltenen Rückstand gesetzt. Man erhält auf diese Weise ein rötlich gefärbtes Öl neben einer ebenso gefärbten wäßrigen Lösung. Das abgeschiedene Öl wird ein paarmal mit kali-

laugehaltigem Wasser ausgeschüttelt und dann mit wenig Wasser gewaschen. Auf die vereinigten wäßrigen Lösungen werden wir in der nächsten Abhandlung zurückkommen.

Das so erhaltene Öl, welches ein Gemisch von unverändertem Propylenbromid, Diacetylmethyladipinsäureester, sowie Acetylmethyltrimethylen- und Dimethyldehydropentencarbonsäureester ist, kann entweder auf letztere beiden Verbindungen, oder gleich auf sekundären Acetobutylalkohol verarbeitet werden. Im ersteren Fall wird es entweder im Vakuum oder auch unter gewöhnlichem Druck einer wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen. Der Teil, welcher unter gewöhnlichem Druck zwischen 205° und 215° übergeht, stellt dann ein Gemisch dieser beiden isomeren Verbindungen dar.

0.1400 g Sbst.: 0.3270 g CO₂, 0.1086 g H₂O. — 0.1975 g Sbst.: 0.4598 g CO₂, 0.1440 g H₂O.

C₉H₁₄O₃. Ber. C 63.53, H 8.24.
Gef. » 63.70, 63.47, » 8.62, 8.10.

Das Gemisch dieser Verbindungen bildet ein gewürzhaft riechendes, wasserhelles, leicht bewegliches Öl, das in Wasser fast unlöslich ist. Eine alkalische Permanganatlösung wird davon sofort entfärbt, Brom in Chloroformlösung sehr begierig und reichlich aufgenommen, was auf Dimethyldehydropentencarbonsäureester hindeutet. Ein Teil des Öls, ungefähr die Hälfte, läßt sich in ein Oxim überführen, das in Äther schwer löslich ist, leicht aber in Wasser und Chloroform. Dem Stickstoffgehalt nach ist diese Verbindung das Oxim des Acetyl-methyl-trimethylen-carbonsäureesters, C₉H₁₅NO₃. Die andere Hälfte des Öls kann zurückgewonnen werden und bildet ihrem Verhalten nach den Dimethyldehydropentencarbonsäureester. Wird das ölige Gemisch mit verdünnter Salzsäure gekocht, so verschwindet es allmählich, es entweicht Kohlendioxyd, und es entsteht neben Äthylalkohol *n*-Hexan-2.5-ketol. Daraus folgt, daß das bei 205—215° siedende Reaktionsprodukt ein Gemisch von etwa gleichen Teilen der erwähnten isomeren Verbindungen ist.

n-Hexan-2.5-ketol. Zur Darstellung dieses Alkohols verfährt man am besten in der Art, daß man direkt das oben erwähnte, mit kalihaltigem Wasser gewaschene ölige Reaktionsprodukt von Natracetessigester und Propylenbromid mit verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler kocht.

Auf 350 g dieses Öles werden 200 g Wasser und 60 g Salzsäure von 1.10 spez. Gew. verwendet. Nach etwa 14-stündigem Kochen ist die Kohlendioxyd-Entwicklung im wesentlichen beendet. Acetylmethyltrimethylen- und Dimethyldehydropentencarbonsäureester werden in der oben angegebenen Weise zersetzt, während die übrigen, noch beigemengten Verbindungen fast unverändert bleiben. Nach dem Erkalten und vollständigen Klären hebt man die wäßrige Lösung, welche den entstandenen sekundären Acetobutylalkohol neben Äthylalkohol enthält, ab und schüttelt das Öl nochmals mit wenig Wasser

Oxim, $\text{CH}_2\text{C}(\text{N.OH}).(\text{CH}_2)_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_3$. Es wurde in gewöhnlicher Weise erhalten. Zur Reinigung wurde seine Auflösung in 10-prozentiger Natronlauge wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und dann die alkalische Lösung mit Kohlendioxyd gesättigt, hernach durch häufiges Ausschütteln mit Äther das Oxim aufgenommen.

Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Trocknen mit Chlorcalcium beim Verdunsten des Lösungsmittels das Oxim als ein dickliches Öl von schwach gelblicher Farbe. In Wasser und Alkohol ist es leicht, schwer dagegen in Äther löslich. In einer Mischung von Äther und festem Kohlendioxyd erstarrt es, verflüssigt sich aber beim Herausnehmen aus der Kältemischung bald wieder.

0.2000 g Sbst.: 0.4050 g CO_2 , 0.1830 g H_2O . — 0.2208 g Sbst.: 21.85 ccm N (19°, 719 mm).

Ber. C 54.96, H 9.92, N 10.69.

Gef. » 55.23, » 10.16, » 10.79.

Fehlingsche Lösung wird von dem Oxim nur beim Erwärmen in geringem Maße reduziert; wird es aber vorher mit verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht, so tritt schon in der Kälte kräftige Reduktion der Fehlingschen Lösung ein. Beim Benzoylieren nach Schotten-Baumann erhält man merkwürdigerweise unter Abspaltung der Oximgruppe dieselbe Benzoylverbindung, welche der Ketonalkohol für sich bei gleicher Behandlung liefert.

Semicarbazon. Es entsteht schon beim Zusammenbringen des Ketonalkohols mit einer Lösung von salzsaurem Semicarbazid und wurde in gewöhnlicher Weise hergestellt.

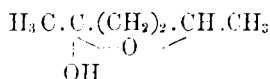
Die erhaltenen Krystalle müssen zur Reinigung von einem nebenbei entstandenen Produkt mit absolutem Alkohol, worin letzteres schwer löslich ist, wiederholt in der Hitze behandelt werden.

Das aus der alkoholischen Lösung erhaltene Semicarbazon kann dann aus Wasser umkrystallisiert werden, ist aber immer noch nicht ganz rein, da sein Kohlenstoffgehalt um etwa 0.5% zu hoch gefunden wurde. So erhalten, bildet das Semicarbazon weiße, nadelförmige Krystalle vom Schmp. 149—150°. In Wasser löst es sich mit neutraler Reaktion, ist in Methyl- und Äthylalkohol ebenfalls leicht löslich, dagegen in Äther und Petroläther nahezu unlöslich.

Benzoesäureester, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2.\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$. Er wurde in gewöhnlicher Weise aus dem Ketonalkohol mittels Benzoylchlorid und Natronlauge gewonnen und bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, die unter 22 mm Druck bei 105—106° siedet. Auch bei gewöhnlichem Druck läßt er sich destillieren, unter 729 mm geht er bei 200—203° über. Während er in kaltem Wasser fast unlöslich ist, löst er sich in heißem etwas auf, leicht in Äther und Alkohol. Seine Analyse stimmt auf obige Formel.

Auffallend ist es, daß der Ester weder mit Natriumbisulfit, noch mit Hydroxylamin reagiert, demnach keine Ketogruppe mehr enthält. Wahrscheinlich ist daher in der alkalischen Lösung der Ketonalkohol

nicht mehr als solcher, sondern in der Form enthalten, wie es das Schema



veranschaulicht.

Die Entstehung dieser Verbindung können wir uns durch Anlagerung der Wasserbestandteile an die Carbonylgruppe und darauf folgende Anhydridbildung mit dem Alkoholhydroxyl verständlich machen. Einen ähnlichen Vorgang haben wir schon bei der Natriumbisulfitverbindung kennen gelernt. Bei der Einwirkung des Benzoylchlorids wird dann der Ester des neu entstandenen Alkohols mit äthylenoxydähnlicher Bindung entstehen.

Essigsäureester, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$. Derselbe verhält sich ganz ähnlich wie der Benzoesäureester. Er wurde durch 3-stündiges Erhitzen des Alkohols mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 130–135° erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde in alkoholfreiem Äther eingetragen und mit überschüssiger Kaliumcarbonatlösung behandelt. Das obiger Formel entsprechende Acetat siedet bei etwa 200°.

Es stellt ein farbloses, dünnflüssiges, angenehm obstartig riechendes Öl dar, welches in Wasser ziemlich leicht mit neutraler Reaktion löslich ist. Bei entsprechender Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht nicht das Oxim des Essigesters, sondern die Acetylgruppe wird verdrängt, und es bildet sich das oben beschriebene Oxim des sekundären Acetobutylalkohols.

Oxydation des *n*-Hexan-2,5-ketols.

Gibt man den Ketonalkohol zu einer Mischung von Natriumbichromat (theoretisch nötige Menge, um etwa primären Alkohol in die zugehörige Säure überzuführen) und Schwefelsäure (1:3), so tritt starke Erwärmung ein, weshalb mit Wasser gekühlt wurde. Nachdem die Mischung einige Zeit sich selbst überlassen war, wurde sie noch ¼ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Hierauf ist mit Natriumcarbonat schwach übersättigt und mit Wasserdampf destilliert worden, bis im Destillat durch Pottasche kein Öl mehr abgeschieden wurde. Das Gesamtdestillat wurde dann mit Pottasche übersättigt, mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Da das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl etwas bromhaltig war, weil versehentlich Ketonalkohol zur Oxydation benutzt wurde, der noch geringe Mengen Propylenbromid enthielt, so wurde es mit wenig Wasser behandelt und das unlösliche Bromid durch Abheben getrennt. Mit der wäßrigen Lösung wurde dann neuerdings wie vorher mit dem Destillat verfahren.

Wir erhielten dadurch eine leicht bewegliche, fast farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, die fast vollständig zwischen 186–188° (unkorr.) überdestillierte. Der Siedepunkt des Acetonylacetons wird zu 187–188° angegeben. Zur weiteren Identifizierung dieses

Oxydationsproduktes wurde nach Paal¹⁾ das Dioxim hergestellt, welches büschelförmig verwachsene Nadeln bildet und bei 137° schmilzt.

0.2121 g Sbst.: 0.3885 g CO₂, 0.1646 g H₂O. — 0.2162 g Sbst.: 39.8 ccm feuchten N (21°, 720 mm).

C₆H₁₂N₂O₃. Ber. C 50.00, H 8.34, N 19.45.

Gef. » 49.95, » 8.62, » 19.80.

Da Paal den Schmelzpunkt des Dioxims zu 134--135° angibt, so wurde aus reinem Acetylaceton in gleicher Weise das Oxim dargestellt und aus Wasser krystallisiert. Es hatte genau dieselbe Krystallform wie das aus dem Oxydationsprodukt des Ketonalkohols erhaltene und schmolz wie dieses bei 137°.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, daß der oxydierte Ketonalkohol neben einem sekundären auch noch einen primären Alkohol enthielt, so wurde in dem Destillationsrückstand noch auf eine etwa entstandene organische Säure geprüft. Doch konnte darin nur eine äußerst geringe Menge von Essigsäure aufgefunden werden, die wohl durch weitergehende Oxydation des Acetylacetons entstanden war. Daraus folgt, daß bei der Oxydation des Ketonalkohols, wie er nach dem oben erwähnten Verfahren gewonnen wird, nur Acetylaceton entsteht. Deshalb kann dieser Alkohol kein primärer sein, wie Perkin und Stenhouse annehmen, sondern er ist ein sekundärer, nämlich *n*-Hexan-2.5-ketol.

München, den 17. Mai 1909. Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

288. A. Lipp und E. Scheller: Über eine synthetische Bildungweise des Paraorsellinsäure-äthylesters²⁾.

(Eingegangen am 18. Mai 1909.)

In der vorhergehenden Abhandlung wurde erwähnt, daß zur Gewinnung des *n*-Hexan-2.5-ketols Natriumacetessigester mit Propylenbromid einige Zeit in Druckflaschen im kochenden Wasserbad erhitzt wurde. Nachdem von dem Reaktionsprodukt der Alkohol möglichst gut abdestilliert war, behandelten wir den flüssigen Rückstand und das ausgeschiedene Bromnatrium mit Wasser und schüttelten das unlösliche Öl wiederholt mit kalilaugehaltigem Wasser durch. Die abgehobene wäßrige Lösung und die Waschlösungen wurden ver-

¹⁾ Diese Berichte **18**, 59 [1885].

²⁾ Vergl. auch E. Scheller, Diss. Techn. Hochschule München, 1907.