

Die klaren, tiefgelben Lösungen von 1 Mol Uranylhypophosphit in 10 und mehr Mol Alkalihypophosphit lassen sich, ohne eine Krystallisation zu ergeben, im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz einengen. Es ist wahrscheinlich, daß die Lösungen Salze eines Anions $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{PO}_2)_4]^{11}$ enthalten, das dem Uranylsulfitanion $[\text{UO}_2(\text{SO}_3)_2]^{11}$ der vierten oben erwähnten Verbindungsreihe von Kohlschütter entspricht.

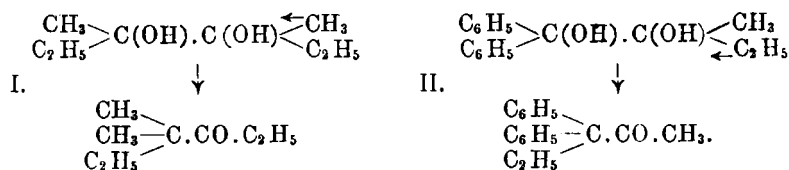
Wissenschaftl.-chem. Laborat. Berlin N.

222. Bertil Nybergh: Über die Wanderungsleichtigkeit und Affinitätsbeanspruchung der Äthylgruppe bei der Pinakolin-Umlagerung.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Helsingfors.]

(Eingegangen am 1. Mai 1922.)

Der Verlauf der Pinakolin-Umlagerung beruht nach früheren Ansichten hauptsächlich auf der sog. Wanderungsleichtigkeit der Radikale, in allen solchen Fällen, in welchen die Affinitätsbeanspruchung dieser Gruppen bei der Abspaltung von Wasser die Umlagerung nicht in bestimmter Richtung beeinflusst¹⁾. Die Anschauungen über diese Wanderungsleichtigkeit sind aber noch nicht völlig geklärt, obwohl darüber bereits einiges Material vorliegt²⁾. Gestützt auf die Umlagerungsergebnisse einiger symmetrischer Pinakone, z. B. der des *symm.* Dimethyl-diäthyl-pinakons (I.), glaubte man früher, daß die Methylgruppe leichter wandere als ihre Homologen. Später hat jedoch Meerwein die Umlagerung des 1.1-Diphenyl-2.2-methyl-äthyl-glykols ausgeführt und dabei die Wanderung einer Äthylgruppe beobachtet (II.):



Bei der Gegenüberstellung der beiden obigen Reaktionen zieht er den Schluß, daß »von einer allgemeinen Regel über die Wanderungsleichtigkeit nicht mehr die Rede sein kann«³⁾.

¹⁾ bei symmetrischen Pinakonen oder wenn überhaupt nach der Wasserabspaltung verschiedene Radikale wandern können; nähere Erörterung siehe Meerwein, A. 396, 200 [1913], 419, 121 [1919].

²⁾ vergl. z. B. die Zusammenstellung A. 396, 217 [1913].

³⁾ A. 419, 136 [1919].

Die Wanderungsleichtigkeit der Radikale kann mit Erfolg auch bei Umlagerungen von Pinakolinalkoholen studiert werden wegen ihrer einzigen Hydroxylgruppe, welche keinen Einfluß der Affinitätsbeanspruchung auf die Wasserabspaltung gestattet. Die Arbeiten hierüber werden baldigst in Kürze referiert werden¹⁾. Aber schon bei der Herstellung eines der Ausgangsprodukte, des Äthyl-*tert.*-amyl-ketons nach früheren Methoden stieß ich unerwartet auf dasselbe Problem, dessen Klarlegung eine Beurteilung der aufgestellten Frage ermöglichte.

Dieses Keton ist bereits mehrmals in der Literatur erwähnt worden: von Lawrinowitsch²⁾, Herschmann³⁾, sowie von Braun und Kittel⁴⁾ als Umlagerungsprodukt des *symm.* Dimethyl-diäthyl-pinakons (s. o. I.), von Meerwein⁵⁾ als einziges Pinakolin aus dem *asymm.* Dimethyl-diäthyl-pinakon. Wischnegradsky⁶⁾ hat es aus dem Chlorid der Dimethyl-äthyl-essigsäure synthetisch bereitet.

Die mit Hilfe der beiden oben erwähnten Umlagerungen von mir hergestellten Pinakoline wiesen indessen abweichende Eigenschaften auf, und bei einer Nachprüfung der Reaktionen zeigte es sich dann, daß die Angaben der älteren Autoren über die Umlagerung nicht ganz zutreffen, weil von ihnen ein bisher unbekanntes Isomeres übersehen worden ist. Sämtliche früher gezogenen theoretischen Schlußfolgerungen bedürfen daher einer Abänderung.

Beschreibung der Versuche.

Umlagerung des *symm.* Dimethyl-diäthyl-pinakons (I).

100 g *symm.* Pinakon, teils ein Kahlbaumsches Präparat (Schmp. 40⁰), teils durch Reduktion von Methyl-äthyl-keton mit Magnesium-amalgam hergestellt, wurden in 800 g konz. Schwefelsäure von -10⁰ unter gutem Umrühren gelöst; nach 2-stündigem Stehen wurde das Produkt in Schnee gegossen und das Pinakolin mit Wasserdampf überdestilliert. Das Destillat wurde mit Pottasche gesättigt, die wäßrige Lösung abgelassen, und das gelbe Öl mit Chlorcalcium getrocknet.

¹⁾ Vorläufige Mitteilungen siehe Finska Kem. samf. Meddelanden 1920, 98, 1921, 6, 47, sowie meine Dissertation in schwedischer Sprache »Undersökningar öfver Pinakolin-Omlagringer«, Helsingfors 1921. Es sind darin die in der vorliegenden Arbeit referierten Versuche schon teilweise erörtert worden.

²⁾ A. 185, 123 [1877].

³⁾ M. 14, 233 [1893].

⁴⁾ M. 27, 803 [1906].

⁵⁾ A. 396, 252 [1913].

⁶⁾ A. 178, 103 [1875].

Bei der Rektifikation mittels einer Kolonne wurden erhalten: Sdp. 100–150° 0,3 g, 150–151,5° 4,6 g, 151,5–153° 12,0 g, 153–155° 22,5 g, 155–160° 11,0 g¹⁾. Der Rest bestand aus hochsiedenden Produkten.

Die Fraktionen wurden getrennt mit Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat in konz. wäßriger Lösung und mit aceton-freiem Methylalkohol wie üblich versetzt. Schon nach einigen Stunden hatten sich beträchtliche Mengen eines schön krystallisierenden, schwer löslichen Semicarbazons gebildet. Nach mehrtägigem Stehen wurde die ausgeschiedene Krystallmasse abfiltriert und mit verd. Methylalkohol und Wasser gewaschen. Schmp. 168°. Aus den Mutterlaugen wurde mit Wasser eine feste Masse von unbestimmtem Schmelzpunkt ausgefällt, welche durch Behandlung mit Äther und durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol ziemlich gut in zwei Teile, einen schwerlöslichen vom Schmp. ca. 168° und einen leichtlöslichen vom Schmp. 98°, getrennt werden konnte. Das Mengenverhältnis der Semicarbazone 98:168°, welches nicht exakt bestimmt werden konnte, war annähernd 1:4.

Umlagerung von *asymm.* Dimethyl-diäthyl-pinakon.

Das Pinakon wurde nach den Angaben von Meerwein²⁾ hergestellt und zweimal im Vakuum destilliert: Sdp. 84–85° bei 7 mm. 100 g desselben wurden dann wie oben angegeben umgelagert und weiter behandelt.

Bei der Rektifikation wurden außer kleinen, diesmal nicht näher untersuchten Vorfraktionen³⁾ folgende Hauptfraktionen erhalten: 150–151,2° 43 g, 151,5–153° 7 g, 153–155° 3,5 g. Als Rest hinterblieben schwerflüchtige Anteile.

Aus den Hauptfraktionen wurden wie oben die Semicarbazone hergestellt. Auch in diesem Falle wurde in den höheren Fraktionen dasselbe schwerlösliche Semicarbazon vom Schmp. 168° angetroffen, obwohl in viel kleineren Mengen (Verhältnis 98:168° rund 20:1).

Das Semicarbazon 168° zeichnet sich, im Vergleich zu dem dem Äthyl-*tert.*-amyl-keton entsprechenden und früher von Meerwein beschriebenen Semicarbazon 98°, durch geringere Löslichkeit (besonders in Alkohol) und schnellere Bildungsgeschwindigkeit aus. Schon hieraus läßt sich schließen, daß das Semicarbazon 168° einem isomeren Methyl-keton entspricht⁴⁾, dem 1.1.1-Methyl-diäthyl-aceton, was auch bei der Oxydation bestätigt wurde.

0,1663 g Sbst.: 0,3562 g CO₂, 0,1531 g H₂O. — 0,1990 g Sbst.: 40,1 ccm N (18°, 761 mm).

C₉H₁₉O N₃. Ber. C 58,32, H 10,34, N 22,69.
Gef. » 58,41, » 10,30, » 22,91.

¹⁾ Lawrinowitsch: 115–150°, Herschmann: 148–153°, Braun und Kittel: 148–154°.

²⁾ A. 396, 250 [1913].

³⁾ Vielleicht aus einem Äthyl-dimethyl-pinakon entstanden, das, als Nebenprodukt bei der Herstellung gebildet, trotz guter Reinigung nicht entfernt worden war.

⁴⁾ vergl. A. 419, 142, [1919], sowie Fußnote.

1.1.1-Methyl-diäthyl-aceton, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

Aus dem Semicarbazon 168^o wurde mit 20-proz. Schwefelsäure das Keton regeneriert, ein flüchtiges Öl von campher-ähnlichem, etwas süßlichem Geruch. Die ganze Menge zeigte den konstanten Sdp.₇₃₆ 153.5—154^o.

0.1313 g Sbst.: 0.3615 g CO₂, 0.1488 g H₂O.

C₈H₁₈O. Ber. C 74.91, H 12.00.

Gef. » 75.00, » 12.68.

Die Eigenschaften der beiden isomeren Octanone sind:

	Sdp.	spez. Gew.	Semi-carbazon Schmp.	Löslichkeit in Alkohol	Bildung
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$	150.5—152 ^o	d ₄ ²⁰ 0.8298	98 ^o	leicht	langsam ¹⁾
$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$	153.5—154 ^o	d ₄ ²⁰ 0.8389	168 ^o	schwer	schnell

Da bereits 3 analoge Paare von Ketonen bekannt sind, nämlich die Heptanone Äthyl-*tert*-butyl-keton und Methyl-*tert*-amyl-keton, sowie die Nonanone bzw. Decanone aus *asymm.* Dimethyl-dibutyl- und *asymm.* Dimethyl-dipropyl-pinakon²⁾, lassen sich nunmehr in dieser Reihe einige Gesetzmäßigkeiten erkennen³⁾. Sämtliche Methylketone zeigen höheren Siedepunkt und höheres spez. Gew. als ihre Isomeren, die Semicarbazone der Methylketone vom Octanon aufwärts weisen höheren Schmelzpunkt, größere Bildungsgeschwindigkeit und schwerere Löslichkeit auf. Somit fügt sich das neue 1.1.1-Methyl-diäthyl-aceton dieser Reihe vollständig an.

Oxydation des 1.1.1-Methyl-diäthyl-acetons.

Die Konstitution des neuen Ketons wurde durch Oxydation mit Natriumhypobromit ermittelt, wobei die Mengenverhältnisse nach den Angaben von Richard und Langlais⁴⁾ über die Herstellung von Trimethyl-essigsäure aus Pinakolin berechnet wurden. Zu einer Hypobromit-Lösung aus 56 g Brom und 37.3 g Natriumhydrat wurden 15 g Keton unter Umrühren und schwachem Erwärmen zugetropft. Nach beendeter Reaktion wurde noch 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und sodann das Bromoform mit Äther entfernt; die Säure wurde mit Schwefelsäure und Natriumbisulfit ausgefällt, mit Äther extrahiert, die Lösung getrocknet und destilliert. Als Vorlauf wurde ein wenig Essigsäure

¹⁾ A. 396, 252 [1913].

²⁾ A. 419, 142—143 [1919].

³⁾ Im Anschluß an die Siedepunktregel von Naumann; vergl. die Zusammenstellung in Smiles-Herzog, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften (1914), S. 210.

⁴⁾ Bl. [1] 7, 461 [1910].

erhalten, dann stieg das Thermometer schnell bis 206° ; bei $206-208^{\circ}$ gingen 3.5 g und bei $208-230^{\circ}$ 2.5 g über. Der schwerflüchtige Rest, 3.4 g, wurde fest und zeigte nach dreimaligem UmkrySTALLISIEREN aus Benzol den Schmp. 82° .

0.1721 g Sbst.: 0.3800 g CO_2 , 0.1555 g H_2O . — 0.1030 g erforderten 6.42 ccm n_{10}° -KOH.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}\cdot\text{COOH}$. Ber. C 59.95, H 10.07. Äquiv. 160.1.
Gef. » 60.22, » 10.11. » 160.4.

Die Hauptfraktionen wurden zweimal destilliert, Sdp. $205-206^{\circ}$. Die Säure erstarrte nicht in der Kältemischung und hatte nur einen ziemlich schwachen Fettsäure-Geruch.

0.1065 g Sbst.: 0.2514 g CO_2 , 0.1039 g H_2O . — 0.1927 g erforderten 14.80 ccm n_{10}° -KOH.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{COOH}$. Ber. C 64.54, H 10.85. Äquiv. 130.1.
Gef. » 64.38, » 10.92. » 130.2.

Aus den obigen Daten geht hervor, daß die flüssige Säure Methyl-diäthyl-essigsäure ist, für welche der Sdp. zu $207-208^{\circ 1)}$ resp. $203-204^{\circ 2)}$ angegeben worden ist. (Dimethyl-äthyl-essigsäure zeigt den Sdp. 187° und den Schmp. -18°). Hieraus folgt, daß dem Ausgangs-Keton die Struktur des 1.1.1-Methyl-diäthyl-acetons zugeschrieben werden muß³⁾.

Die Oxy-säure $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$ ist offenbar identisch mit der Oxy-säure $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$ von demselben Schmelzpunkt, welche Braun und Kittel aus dem (unreinen) Pinakolin des *symm.* Pinakons hergestellt haben und der sie ohne sichere Begründung die Formel (III.) zuteilen⁴⁾. Da aber diese Oxysäure gleichzeitig mit der Methyl-diäthyl-essigsäure von mir aus dem reinen 1.1.1-Methyl-diäthyl-aceton erhalten wurde, entspricht ihre Struktur höchst wahrscheinlich der Methyl-diäthyl-milchsäure (IV.)⁵⁾.

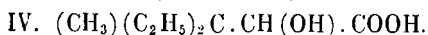
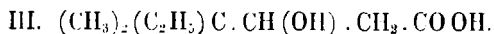
1) Schdanow, A. 185, 120 [1877].

2) Haller und Bauer, C. r. 148, 130 [1909].

3) Herschmann hat einen Körper $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ beschrieben, den er aus dem *symm.* Pinakon und verd. Schwefelsäure erhalten hat, und von dem er vermutet, daß dieser das Pinakolin $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ sei. Gegen diese Annahme spricht, abgesehen von dem niedrigen Sdp., $132-139^{\circ}$, auch die Tatsache, daß bei der Oxydation nur Essigsäure und Kohlensäure gebildet werden.

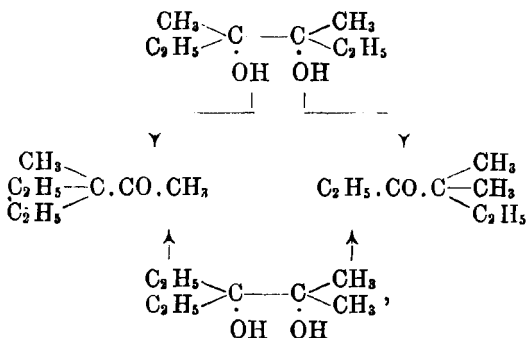
4) M. 27, 818 [1906].

5) Danach wäre auch die von Braun und Kittel erhaltene Ketsäure nicht Dimethyl-äthyl-acetessigsäure, sondern Methyl-diäthyl-brenztraubensäure. Die von den genannten Autoren mit der Oxysäure und Schwefelsäure durchgeführte Reaktion konnte ich wegen Mangels an Material bisher noch nicht wiederholen. Ich möchte mir jedoch die Verfolgung dieser Reaktion vorbehalten.



Das Entstehen einer solchen Oxy-säure bei der Oxydation mit Hypobromit steht in vollständigem Einklang mit der von Richard und Langlais erwähnten Bildung der Trimethylmilchsäure aus gewöhnlichem Pinakolin und ist der Spaltung eines Dibrom-Zwischenproduktes zuzuschreiben¹⁾.

Auf Grund der oben geschilderten Versuchsergebnisse lassen sich jetzt die Umlagerungen des *symm.* und des *asymm.* Dimethyl-diäthyl-pinakons, im Gegensatz zu den früheren Angaben²⁾, richtiger wie folgt deuten:



d. h. die Umlagerungen beider Pinakone liefern ein Gemisch zweier isomerer Pinakoline, jedoch so, daß aus dem *symm.* Pinakon überwiegend 1.1.1-Methyl-diäthyl-aceton (etwa 4:1) entsteht³⁾, während umgekehrt aus dem *asymm.* Pinakon hauptsächlich Äthyl-*tert.*-amyl-keton (etwa 20:1) gebildet wird.

In theoretischer Hinsicht bedeutet dies, daß die Äthylgruppe tatsächlich viel leichter wandert als die Methylgruppe. Dadurch verliert aber auch die im Anfang referierte, auf die früheren Angaben gestützte Ansicht Meerweins über die Unregelmäßigkeit der Wanderungsleichtigkeit ihre Begründung. Daß auch die Methylgruppe an den Wanderungen teilnimmt, steht im besten Einklang mit einigen Wanderungen von

¹⁾ Bl. [4] 7, 467 [1910]. ²⁾ vergl. Einleitung.

³⁾ Die von Lawrinowitsch, Herschmann, Braun und Kittel bei der Oxydation des Umlagerungsproduktes aus dem *symm.* Pinakon erhaltene Dimethyl-äthyl-essigsäure hat sich aus dem in diesem Produkt enthaltenen Fünftel Äthyl-*tert.*-amyl-keton gebildet. Die aus dem Isomeren gleichzeitig entstandene Säure ist wahrscheinlich übersehen worden.

Äthyl- und Methylgruppen, welche später von Apolit¹⁾ bei fettaromatischen Pinakolinalkoholen und von mir bei dem aliphatischen 1.1.1-Methyl-diäthyl-isopropylalkohol beobachtet worden sind.

Es läßt sich vermuten, daß in manchen anderen Fällen, in welchen eine Konkurrenz verschiedener aliphatischer Radikale in bezug auf ihre Wanderungsleichtigkeit in Frage kommt, z. B. bei dem *symm.* Dimethyl-dipropyl-pinakon, ein Gemisch der beiden möglichen Pinakoline entsteht. Ich beabsichtige, einige solche Reaktionen der Nachprüfung zu unterziehen.

Was die Affinitätsbeanspruchung der Äthylgruppe betrifft, so hat sie ja bei der Wasserabspaltung aus dem *asymm.* Dimethyl-diäthyl-pinakon bewirken können, daß ein Gemisch der beiden isomeren Pinakoline gebildet wird. Daraus folgt, daß diese Affinitätsbeanspruchung nicht in so hohem Maße kleiner sein kann als die der Methylgruppe, wie Meerwein annimmt, dem das andere Isomere entgangen ist²⁾. Somit fällt die Sonderstellung weg, welche die Äthylgruppe in dieser Hinsicht gegenüber anderen aliphatischen Gruppen eingenommen hat, deren Affinitätsbeanspruchung, wie Meerwein zeigte, die Bildung von Gemischen der möglichen Pinakoline bewirkt. Dagegen wird die von demselben Forscher beobachtete Periodizität in der Valenzbeanspruchung³⁾ durch meine Untersuchungen nicht beeinflusst, wie ein Blick auf das Zahlenverhältnis der von mir erhaltenen Isomeren ohne weiteres erkennen läßt.

Ob die Wanderungsleichtigkeit der Radikale zu deren Affinitätsbeanspruchung in Beziehung steht, läßt sich noch nicht sicher beurteilen. Da aber die von Meerwein erhobenen Einwände gegen die Regelmäßigkeit der Wanderungsleichtigkeit durch vorliegende Arbeit beseitigt worden sind, darf man meines Erachtens bis zum Hinzukommen weiteren experimentellen Materials wohl annehmen, daß die Radikale in dieser Hinsicht einer allgemeinen Regel gehorchen.

¹⁾ C. r. 172, 1493 [1921].

²⁾ A. 396, 222, 252 [1913], 419, 126 [1919].

³⁾ A. 419, 131 [1919].
