

ausgezogen werden, der auf Zusatz von Äther als weiße, körnige Substanz ausfiel. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, schmolz diese bei 145°.

2.373, 3.819 mg Sbst.: 3.466, 5.571 mg CO₂, 1.42, 2.338 mg H₂O.

C₆H₁₂O₆ (180). Ber. C 39.99, H 6.65. Gef. C 39.84, H 6.85.

Zur weiteren Charakterisierung wurden 2 g in das bei 205° schmelzende Glucosazon übergeführt.

2.856, 2.549 mg Sbst.: 6.313, 5.629 mg CO₂, 1.583, 1.412 mg H₂O. — 2.533, 2.985 mg Sbst.: 0.346, 0.410 ccm N (20°, 756 mm).

C₁₈H₂₂O₄N₄ (358). Ber. C 60.30, H 6.17, N 15.57. Gef. C 60.30, 60.25, H 6.20, 6.19, N 15.55, 15.60.

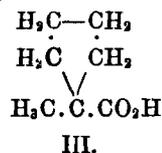
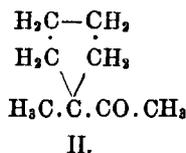
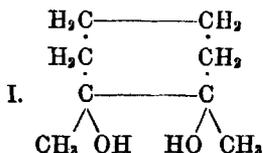
102. S. Nametkin und N. Delektorsky: Über die Pinakolin-Umlagerung bei der Dehydratation des 1.2-Dimethyl-cyclohexandiols-1.2.

[Aus d. Chem. Laborat. d. II. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1923.)

Die Dehydratation der alicyclischen Glykole ist vielfach beschrieben worden (Meiser¹⁾, H. Meerwein²⁾, O. Wallach³⁾), aber erst in der vorliegenden Arbeit haben wir ein Beispiel der Dehydratation von solchen α-Glykolen aus der Gruppe der Pinakone, welche die beiden Hydroxyle in demselben Ringe enthalten. Das am leichtesten zugängliche Pinakon dieser Reihe ist das 1.2-Dimethyl-cyclohexandiol-1.2 (I). N. Prileschajeff⁴⁾ hat diesen Körper durch Hydratation des entsprechenden Oxyds erhalten. Es war interessant festzustellen, in welcher Richtung die Pinakolin-Umlagerung dieses Pinakons verläuft, die, wie es zu erwarten war, seine Dehydratation begleitet.

Es zeigte sich, daß die Dehydratation unter dem Einfluß von verd. Schwefelsäure, oder beim Erwärmen in neutraler Lösung mit Wasser auf 180° sehr glatt erfolgt; denn man erhielt das Reaktionsprodukt sofort vollkommen rein. Die nähere Untersuchung des so gewonnenen Ketons zeigte, daß ihm eine eigenartige Eigenschaft zukommt, nämlich daß das entsprechende Semicarbazon viel niedriger schmilzt, als die Semicarbazone von verschiedenen Ketonen der Cyclopentan- und Cyclohexan-Reihe mit einer Carbonyl-Gruppe im Ring. Der Schmelzpunkt des Semicarbazons unseres Pinakolins stimmte vollkommen mit dem des Semicarbazons vom 1-Methyl-1-acetyl-cyclopentan (II) überein, welche letztere Verbindung von H. Meerwein⁵⁾ bei der Einwirkung von Magnesium-jodmethyl auf das 1-Methyl-cyclopentan-1-carbonsäure-chloranhydrid erhalten worden ist. Die Identität beider Ketone wurde durch die Oxydation dieses Pinakolins bestätigt: Bei der Einwirkung von unterbromigsaurem Alkali verwandelte sich unser Pinakolin unter Abspaltung von Bromoform in die 1-Methyl-cyclopentan-1-carbonsäure (III).



¹⁾ B. 32, 2054 [1899].

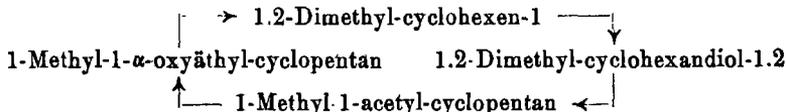
²⁾ A. 376, 152 [1910], 396, 200 [1913].

³⁾ A. 396, 268 [1913].

⁴⁾ Ж. 42, 1411 [1910].

⁵⁾ A. 417, 264 [1918].

Es ist somit festgestellt, daß die Pinakolin-Umlagerung, welche das 1.2-Dimethyl-cyclohexandiol-1.2 bei seiner Dehydratation erleidet, zur Bildung von 1-Methyl-1-acetyl-cyclopentan führt, d. h. von einer Isomerisation des 6-gliedrigen Ringes zum 5-gliedrigen System begleitet ist. Bei der Wasser-Abspaltung aus dem 1-Methyl-1- α -oxyäthyl-cyclopentan, d. h. aus dem Pinakolinalkohol, der dem 1-Methyl-1-acetyl-cyclopentan entspricht, erfolgt dagegen, wie H. Meerwein zeigte⁶⁾, die Rückverwandlung des 5-gliedrigen Ringes in das 6-gliedrige System, während gleichzeitig der ungesättigte Kohlenwasserstoff 1.2-Dimethyl-cyclohexen-1 entsteht. Wenn man die Tatsache berücksichtigt, daß das von uns untersuchte Pinakon durch Oxydation des oben erwähnten Naphthylens gewonnen wurde, so gelangt man zu einem geschlossenen Kreisprozeß folgender Umwandlungen:



Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial diente ein der ungesättigte Kohlenwasserstoff
1.2-Dimethyl-cyclohexen-1.

Man stellt dieses Naphthylen nach zwei verschiedenen Methoden dar: Man spaltet Wasser entweder von dem tertiären Alkohol, 1.2-Dimethyl-cyclohexanol-1 (Sabatier und Mailhe⁷⁾, Zelinsky und Gorsky⁸⁾, O. Wallach⁹⁾), oder von dem anderen Alkohol, 1.1-Dimethyl-cyclohexanol-2 (H. Meerwein¹⁰⁾) ab; im letzteren Falle verläuft die Reaktion unter intramolekularer Umlagerung. Als eine Darstellungsmethode kommt nur die erste in Betracht. Wir haben diese zu unserem Zweck benutzt.

Die Wasser-Abspaltung vom tertiären Alkohol vollzieht sich leicht beim Erwärmen des Alkohols mit dem gleichen Volumen 50-proz. Schwefelsäure. Nach 4-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade unter fortwährendem Rühren und nach der Destillation des Kohlenwasserstoffes mit Kühler erhält man 57 g Naphthylen (ausgegangen von 87 g tertiären Alkohols) vom Sdp.₇₅₈ 134—136°.

$d_4^{20} = 0.8215$, $n_{20} = 1.4590$. — Mol.-Refr. C_8H_{14} Ber. 36.48. Gef. 36.64.

Die angeführten Eigenschaften stimmen gut mit denen der früher beschriebenen Präparate dieses Kohlenwasserstoffes überein.

Zur Charakterisierung wird der Kohlenwasserstoff in das zugehörige Dibromid übergeführt. Man läßt trocknes Brom in der Kälte auf den in Chloroform gelösten Kohlenwasserstoff einwirken. Das aus Aceton umkristallisierte Bromid schmilzt bei 142—143°. Dasselbe Bromid schmilzt nach O. Wallachs¹¹⁾ Angaben bei 154—156°, nach H. Meerwein¹²⁾ bei 150°.

Zweifellos kann die Wasser-Abspaltung von 1.2-Dimethyl-cyclohexanol-1 in zwei theoretisch möglichen Richtungen verlaufen, nämlich, in der 1.2- und 1.6-Richtung, so daß in dem gebildeten Kohlenwasserstoff ein Gemisch von zwei isomeren Kohlenwasserstoffen vorliegt¹³⁾, aber nach Wallachs Angaben macht 1.2-Dimethyl-cyclo-

⁶⁾ l. c. ⁷⁾ C. r. 141, 21 [1905]. ⁸⁾ B. 41, 2634 [1908]. ⁹⁾ A. 396, 279 [1913].

¹⁰⁾ A. 405, 142 [1914]. ¹¹⁾ A. 396, 280 [1913]. ¹²⁾ A. 405, 147 [1914].

¹³⁾ Die dritte theoretisch mögliche Reaktionsrichtung, die Bildung der semicyclischen Doppelbindung, ist kaum wahrscheinlich, besonders, wenn man Wallachs Untersuchungen über die Bildung von semicyclischen Kohlenwasserstoffen in Betracht zieht.

hexen-1 die Hauptmenge des Gemisches aus. Wir sehen tatsächlich, daß bei den Versuchen der HCl-Abspaltung vom Nitroschlorid aus diesem Kohlenwasserstoff statt der erwarteten Isonitrosoverbindung der ursprüngliche Kohlenwasserstoff erhalten wird. In diesem Falle findet HCl-Abspaltung nicht statt; statt dessen wird NOCl abgespalten, welcher Vorgang charakteristisch für die tertiären Nitroschloride ist. Daraus folgt, daß der Doppelbindung des Ausgangs-Kohlenwasserstoffs die tertiäre Lage zukommt, aber eine solche kann nur die 1,2-Lage sein, d. h. die Doppelbindung liegt zwischen den Kohlenstoffen, die mit zwei Methylgruppen verbunden sind:

1,2-Dimethyl-cyclohexen-1-oxyd.

Das Oxyd dieses Naphthylens wurde nach N. Prileschajeff¹⁴⁾ durch Einwirkung von Benzoylhydroperoxyd auf den Kohlenwasserstoff dargestellt. Man fügt in der Kälte zu 600 ccm einer ätherischen, 5,8 g aktiven Sauerstoff enthaltenden Benzoylhydroperoxyd-Lösung 39 g Kohlenwasserstoff hinzu. Die Reaktion wurde bei Zimmertemperatur nach Verlauf von ungefähr 5 Tagen beendet, die ätherische Lösung mit Lauge gewaschen. Nach Abdstillieren des Äthers und Fraktionieren des Rückstandes hinterbleiben 35 g Oxyd, dessen Eigenschaften fast vollständig mit denen von N. Prileschajeff¹⁵⁾ angegebenen übereinstimmen, Sdp.₇₄₀ 150,5—151°.

$d_4^{20} = 0.9178$, $d_4^{16} = 0.9213$, $n_{20} = 1.4449$. — Mol.-Refr. $C_8H_{14}O$. Ber. 36.39. Gef. 36.53,

Das Oxyd läßt sich zum entsprechenden α -Glykol hydratisieren.

1,2-Dimethyl-cyclohexandiol-1,2 (I).

Dieses Glykol erhielten wir erstens, indem wir das Oxyd mit Wasser im Rohr auf 110—115° erwärmten, zweitens, indem wir angesäuertes Wasser auf das Oxyd bei Zimmertemperatur einwirken ließen. Das letztgenannte Verfahren ist bequemer und führt rascher zum Ziele. Die beiden Reaktionsprodukte erweisen sich als vollkommen identisch.

Man läßt 22 g Oxyd in kleinen Portionen zu 20 ccm Wasser, das mit 6—8 Tropfen Schwefelsäure angesäuert war, hinzufließen. Beim Schütteln geht das Oxyd sofort unter merklicher Erwärmung in Lösung, so daß das Reaktionsgemisch mit Eiswasser gekühlt werden muß. Man neutralisiert die Lösung mit Pottasche, sättigt mit demselben Salz und extrahiert mit Chloroform. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Äther und Benzin erhält man 20 g Glykol in Nadeln vom Schmp. 92—92,5°.

Das nach dieser Methode von N. Prileschajeff erhaltene 1,2-Dimethyl-cyclohexandiol-1,2 zeigt dieselben Eigenschaften; dagegen schmilzt das Glykol von O. Wallach, das durch Oxydation des 1,2-Dimethyl-cyclohexens-1 mit Permanganat erhalten wurde, bei etwa 38—39°. Auch in diesem Falle finden wir also dieselben Beziehungen, welche der eine von uns schon in früheren Mitteilungen gezeigt hat¹⁶⁾, nämlich, man erhält bei der Hydratisierung des Naphthylens-oxys und bei der Oxydation desselben Kohlenwasserstoffes mit Permanganat zwei verschiedene und offenbar stereoisomere Glykole. Wenn man dem durch Hydratation des Oxyds gewonnenen Glykol seiner Bildungsweise gemäß die *cis*-Form zuschreibt, so kommt dem anderen durch unmittelbare Permanganat-Oxydation des Naphthylens erhaltenen die *trans*-Form zu^{16a)}.

Pinakolin-Umlagerung: 1-Methyl-1-acetyl-cyclopentan (II).

16 g chemisch reinen 1,2-Dimethyl-cyclohexandiols-1,2 (Schmp. 92—93°) wurden mit 50 ccm (mit Schwefelsäure angesäuertem) Wasser im Rohr 3 Stdn. auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die obere ölige Keton-

¹⁴⁾ *Ж.* 42, 1387 [1910], 43, 609 [1911], 44, 613 [1912]; *B.* 42, 4811 [1909].

¹⁵⁾ *Ж.* 42, 1411 [1910]. ¹⁶⁾ *B.* 56, 1803, 1805, 1807 [1923].

^{16a)} vergl. aber *J. Böeseken*, *B.* 56, 2409 [1923].

schicht abgehoben, die untere wäßrige mit Ammoniumsulfat übersättigt und mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhält man 11 g Pinakolin, welches sich ohne Rest bei 51—51.5° (12 mm) überdestillieren läßt. Das Keton wurde über das Semicarbazon gereinigt, wclch letzteres man durch Erwärmen mit 30-proz. Schwefelsäure zerlegt. Das gereinigte Pinakolin, Sdp.₂₀ 60.5°, ist eine farblose, ölige Flüssigkeit mit schwachem, aber eigenartigem, pfefferminz-ähnlichem Geruch.

$d_4^{20} = 0.9119$, $n_{20} = 1.4451$. — Mol.-Refr. $C_8H_{14}O$. Ber. 36.95. Gef. 36.81.

0.1619 g Sbst.: 0.4534 g CO_2 , 0.1612 g H_2O .

$C_8H_{14}O$. Ber. C 76.13, H 11.18. Gef. C 76.39, H 11.14.

Zum Vergleich führen wir hier die Konstanten von 1-Methyl-1-acetyl-cyclopentan nach H. Meerweins Angaben an: Sdp.₁₀ 48.4°, $d_4^{20} = 0.9104$, $n_{20} = 1.44303$.

Das Semicarbazon entsteht leicht bei Einwirkung wäßrig-alkoholischer K-Acetat- und Semicarbazid-chlorhydrat-Lösung auf das Keton. Es ist in Alkohol leicht löslich. Nach 2-maliger Krystallisation aus wäßrigem Alkohol erhält man es in feinen Nadeln vom Schmp. 140.5—141°. Meerwein gibt für 1-Methyl-1-acetyl-cyclopentan-semicarbazon den Schmp. 143—144° an.

Man sieht also, daß, wie die physikalischen Konstanten unseres Pinakolins, so auch die des zugehörigen Semicarbazons vollständig mit den entsprechenden Eigenschaften von 1-Methyl-1-acetyl-cyclopentan übereinstimmen.

Die Konstitution des Pinakolins wurde auch durch dessen Verhalten gegen Natriumhypobromit bestätigt.

Oxydation des Pinakolins: 1-Methyl-cyclopentan-1-carbonsäure (III).

8 g des Pinakolins wurden zu der frisch dargestellten, kalten Natriumhypobromit-Lösung (40 g Brom, 30 g Natriumhydroxyd und 500 g Wasser) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde zuerst kräftig umgeschüttelt und dann nach Zugabe der zur Neutralisation der gebildeten organischen Säure nötigen Lauge 1 Stde. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bald nach dem Zusammenbringen der Reaktionskomponenten kann man die Bildung von Bromoform beobachten. Man erhält 15.5 g rohen Bromoforms (ber. 16 g). Nach Zerlegung der in die Reaktion nicht eintretenden unterbromigen Säure durch Bisulfit wurde die wäßrige Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, mit Ammoniumsulfat gesättigt und vielfach mit Äther bearbeitet. Man trocknet die ätherische Schicht mit Calciumchlorid und verdunstet den Äther. Da der zurückbleibende Körper außerordentlich hygroskopisch ist, trocknet man ihn mit P_2O_5 und destilliert im Vakuum. Man erhält 4.5 g farbloser Flüssigkeit vom Sdp.₁₇ 117.5—118° mit dem eigenartigen Geruch der Naphthensäuren:

$d_4^{20} = 1.0270$, $n_{20} = 1.4531$. — Mol.-Refr. $C_6H_{11}.CO_2H$. Ber. 33.86. Gef. 33.72.

0.1717 g Sbst.: 0.4112 g CO_2 , 0.1441 g H_2O .

$C_7H_{12}O_2$. Ber. C 65.58, H 9.43. Gef. C 65.31, H 9.39.

Zum Vergleich seien hier die Konstanten der 1-Methyl-cyclopentan-1-carbonsäure angeführt; die Säure wurde nach Grignard aus tertiärem Methyl-cyclopentylchlorid von E. Tschitschibabin (I) und H. Meerwein (II) erhalten:

I.¹⁷⁾ Sdp. 219—219.5°, $d_4^{20} = 1.0218$. — II.¹⁸⁾ Sdp.₁₆ 116—117°, $d_{20} = 1.021$, $n_{20} = 1.45294$.

1.5 g der von uns erhaltenen Säure erhitzt man mit einem Überschuß von PCl_3 auf dem Wasserbade. Das erhaltene Chloranhydrid wurde in Benzol gelöst und mit

¹⁷⁾ Ж. 45, 184 [1913].

¹⁸⁾ A. 405, 171 [1914].

Ammoniak gesättigt. Man krystallisiert das ausgeschiedene Amid aus Benzol um und erhält glänzende Tafeln vom Schmp. 123.5—124°. E. Tschitschibabin gibt für den 1-Methyl-cyclopentan-1-carbonsäure-amid den Schmp. 124—125° an.

Die Eigenschaften der durch Oxydation des Pinakolins erhaltenen Säure und des zugehörigen Säure-amids lassen uns keinen Zweifel darüber, daß hier die 1-Methyl-cyclopentan-1-carbonsäure vorliegt. Dadurch erklärt sich vollständig die Konstitution des Pinakolins, das durch Oxydation in die Säure übergeführt wurde.

Zum Schluß sei bemerkt, daß die von uns untersuchte Dehydratation von 1.2-Dimethyl-cyclohexandiol-1.2 als eine Darstellungsmethode von 1-Methyl-1-acetyl-cyclopentan empfohlen werden kann. Beim Vergleich des Verfahrens, das H. Meerwein zur Gewinnung dieser interessanten Verbindung benutzte, mit unserer Darstellungsweise ergibt sich letztere dank der guten Ausbeute aller Zwischenprodukte als die bei weitem bessere.

103. Burckhardt Helferich und Hans Koester: Äther des Triphenyl-carbinols mit Cellulose und Stärke.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie u. d. Chem. Institut
d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 4. Februar 1924.)

Für die Verwendung hochmolekularer Polysaccharide zu milden chemischen Reaktionen ist ein Hindernis ihre Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Von einigen Äthern oder Estern der Cellulose oder Stärke sind zwar Lösungen zu gewinnen, aber diese Derivate sind wenigstens zum Teil nur von mehr oder weniger abgebautem Ausgangsmaterial herstellbar, weiter ist eine Einheitlichkeit in chemischer Beziehung nur anzunehmen, wenn alle freien Hydroxyle besetzt sind, und außerdem bietet die Wiederabspaltung der Ester- oder Äthergruppen große Schwierigkeiten oder ist ohne völligen Abbau des Polysaccharids überhaupt nicht durchführbar.

Äther des Triphenyl-carbinols, wie sie vor einiger Zeit für Alkohole beschrieben wurden¹⁾, lassen sich nun auch von Polysacchariden darstellen. Erhitzt man Stärke oder Cellulose — diese am besten nach dem Umfällen, z. B. aus Xanthogenat-Lösung — mit Pyridin und Triphenyl-chlor-methan, so wird auf 3 Hydroxyle eins an Triphenyl-carbinol veräthert. Auch ein großer Überschuß an Triphenyl-chlor-methan oder verlängerte Reaktionsdauer führt stets zu einem Produkt der gleichen Zusammensetzung. Es beschränken also wohl Hinderungen, vielleicht sterische, die Verätherung auf ein Hydroxyl. Damit ist es wahrscheinlich gemacht, daß die beiden neuen Derivate chemisch einigermaßen einheitliche Individuen sind, bei denen auf einen Glucose-Baustein ein veräthertes Hydroxyl kommt. Wir möchten aber ausdrücklich bemerken, daß diese Annahme noch nicht bewiesen ist, sondern nur als einfachste Erklärung zunächst bei der Weiterführung der Arbeit dienen soll.

Zum Vergleich sei daran erinnert, daß beim Glycerin nur 2 Hydroxyle an Triphenyl-carbinol veräthert werden, also auch eine Hinderung das dritte Hydroxyl der Verätherung entzieht.

¹⁾ B. 56, 766 [1923].