

15. Erich Benary, Hans Meyer und Kurt Charisius: Zur Kenntnis der Oxymethylen-ketone.

(Eingegangen am 15. Dezember 1925.)

Durch Kondensation von Aceton mit Ameisensäure-ester in Gegenwart von Natrium oder Natriumäthylat erhielt Claisen¹⁾ das Natriumsalz des Acetessigaldehyds, das man wohl heute allgemein als Natriumsalz des Oxymethylen-acetons auffaßt. Die Isolierung der freien Wasserstoffverbindung gelang ihm nicht, weil sich diese spontan schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Triacetyl-benzol kondensiert. Ähnlich ist der entsprechende, aus Acetophenon erhältliche Vertreter der aromatischen Reihe nach Claisen sehr unbeständig; er wird als Öl beschrieben, das sich beim Aufbewahren unter Bildung von Kondensationsprodukten rasch verändert. Claisen hat dann noch einige Homologe des Acetons mit Ameisensäure-ester kondensiert und die erwarteten Natriumsalze erhalten²⁾. Auf Grund seiner Versuche gelangte er zu der Anschauung, daß die freien Verbindungen, deren erstes Glied der Acetessigaldehyd bzw. das Oxymethylen-aceton vorstellt, allgemein äußerst unbeständige, kaum isolierbare Substanzen wären. In der Meinung, daß diese Unbeständigkeit auf der großen Neigung zur Kondensation analog wie bei der Bildung von Triacetyl-benzol beruhe, hat er dann eine Anzahl von aliphatischen und aromatischen Ketonen des Typus $R.CO.CH(R).CH_3$, wo eine derartige Kondensation nicht möglich erscheint, mit Ameisensäure-ester kondensiert. Hier wurden seiner Erwartung gemäß beständige Derivate in freier Form erhalten; sie wurden als destillierbare Flüssigkeiten, zuweilen auch krystallisiert gewonnen. Später haben Couturier und Vignon³⁾ einige Homologe des Acetons mit verzweigter Kette mit Ameisensäure-ester kondensiert und hier die Kondensationsprodukte in freier Form isolieren können. Sie zogen aus ihren Ergebnissen den Schluß, daß solche Verbindungen existenzfähig sind, wenn das Radikal R eine Verzweigung der Kohlenstoff-Kette an einer nicht zu weit vom Carbonyl entfernten Stelle aufweise. Diese Anschauungen haben seither keinen Widerspruch erfahren und sind auch entsprechend in die Lehrbücher übernommen worden⁴⁾.

Gelegentlich der Weiterverfolgung einer früher beschriebenen Pyridin-Synthese⁵⁾ aus Oxymethylen-Verbindungen vom Typus des Oxymethylen-acetons ergab sich für uns die Notwendigkeit, uns mit weiteren Verbindungen dieses Typus zu befassen. Dabei machten wir überraschenderweise beim Methyl-äthyl-keton die Beobachtung, daß hier die freie Oxymethylen-Verbindung un schwer isolierbar ist; sie ist sogar leicht in krystallisierter Form erhältlich. Unter vermindertem Druck ist sie sublimierbar und sogar bei gewöhnlichem Druck destillierbar, ohne besondere Neigung zur Polymerisation zu zeigen. Sie erwies sich auf Grund der Eisenchlorid-Reaktion als Enol, und die Brom-Titration nach K. H. Meyer bestätigte, daß sie in der Oxy-methylen-Form vorlag. Danach darf man mit Sicherheit annehmen,

¹⁾ B. **21**, 1144 [1888], **22**, 3274 [1889]. ²⁾ B. **21**, 1148 [1888].

³⁾ C. r. **140**, 1695 [1905], **150**, 705 [1910].

⁴⁾ vergl. Meyer-Jacobson, Lehrbuch der Organ. Chemie, Bd. I, Teil II, 859; Bd. II, Teil I, 496.

⁵⁾ B. **57**, 828 [1924].

daß Verbindungen vom Typus $R.CO.CH:CH.OH$ allgemein nicht in der Aldehyd-Form, sondern als Oxymethylen-Verbindungen in freier Form vorliegen, eine Annahme, die bisher nicht exakt bewiesen war. Ähnlich konnten andere Homologe dieser Reihe hergestellt werden. Die Oxymethylen-Verbindung aus Methyl-*n*-propyl-keton ist eine Flüssigkeit, die sich im Vakuum unzersetzt destillieren läßt und bei Luftabschluß lange haltbar ist. Das gleiche trifft für die Verbindung zu, die man aus Diäthyl-acetessig-ester und Ameisensäure-ester erhält. Ähnlich liegen die Verhältnisse in der aromatischen Reihe. Schon die Einführung einer Methyl- oder Methoxygruppe in *para*-Stellung zum Benzolkern des Oxymethylen-acetophenons führt zu schön krystallisierten freien Oxymethylen-Verbindungen^{5a)}, die sich längere Zeit ohne erhebliche Veränderung aufbewahren lassen. Daraus geht hervor, daß die Oxymethylen-Verbindungen vom Typus $R.CO.CH:CH.OH$ durchaus nicht so unbeständig sind, wie man bisher annahm. Die Unbeständigkeit beschränkt sich auf die ersten Glieder in der aliphatischen und aromatischen Reihe, und es erfüllt sich auch hier die öfter beobachtete Erscheinung, daß die Anfangsglieder einer Klasse von Verbindungen eine Sonderstellung in ihrem Verhalten einnehmen.

Beschreibung der Versuche⁶⁾.

[Oxymethylen-methyl]-äthyl-keton (Äthyl-[β -oxy-vinyl]-keton),
 $C_2H_5.CO.CH:CH.OH$.

Man läßt zu 15,5 g Natriumdraht unter Äther langsam ein Gemisch von 50 g Methyl-äthyl-keton und 52 g Ameisensäure-äthylester zutropfen. Nach vollendeter Reaktion wird das gelblich gefärbte Natriumsalz abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute ca. 80%. Zerlegt man das so gewonnene Salz durch Schütteln mit Äther und verd. Schwefelsäure, so hinterbleibt beim Verdunsten des Äthers ein braunes Öl, das nach kurzer Zeit größtenteils erstarrt. Man saugt scharf ab, bringt die Masse auf Ton und löst sie dann in warmem Petroläther. Die filtrierte Lösung scheidet beim Erkalten weiße Nadeln vom Schmp. 73^0 ab.

0,2040 g Sbst.: 0,4480 g CO_2 , 0,1490 g H_2O .

$C_8H_8O_2$. Ber. C 60,0, H 8,9. Gef. C 59,90, H 8,17.

Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung, auch nach vorherigem Zusatz von Natriumacetat eine tiefviolette Färbung. Unter gewöhnlichem Druck destilliert die Substanz bei $145-148^0$, unter vermindertem Druck sublimiert sie in die Vorlage hinüber. Verdünntes Alkali spaltet beim Erwärmen in Methyl-äthyl-keton und Ameisensäure. Die Titration mit Brom nach K. H. Meyer ergab das Vorliegen von 100% Enol. Die Oxymethylen-Verbindung ist sehr leicht in allen Mitteln löslich außer Petroläther. Fügt man zu der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes eine solche von salzsaurem Anilin, so entsteht sofort ein gelblicher Niederschlag des

Anilids, $C_2H_5.CO.CH:CH.NH.C_6H_5$: Nach Waschen mit etwas Alkohol scheidet es sich aus heißem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 128^0 ab.

0,2006 g Sbst.: 0,5523 g CO_2 , 0,1367 g H_2O . — 0,1286 g Sbst.: 8,97 ccm N (18^0 , 751 mm).

$C_{11}H_{13}ON$. Ber. C 75,43, H 7,43, N 8,00. Gef. C 75,11, H 7,62, N 7,96.

¹⁾ weitere sind noch in Bearbeitung.

⁶⁾ Näheres vergl. Inaugural-Dissertationen Hans Meyer, Berlin 1924, und Kurt Charisius, Berlin 1925, Chem. Institut der Universität.

Die Benzolazo-Verbindung, durch Einlaufen einer Diazobenzolchlorid-Lösung zu einer Lösung des Natriumsalzes der Oxymethylen-Verbindung erhältlich, scheidet sich beim Stehen als halbester Niederschlag ab. Falls die Masse nicht fest wird, wäscht man mit Eiswasser aus und reibt mit wenig Alkohol an. Aus Benzol gewinnt man gelbliche Nadeln, die bei 137–138° schmelzen. Da die Substanz mit alkoholischem Eisenchlorid keine Färbung gibt, ist anzunehmen, daß die Aldehydverbindung $C_2H_5.CO.C(CHO):N.NH.C_6H_5$ vorliegt.

0.1631 g Sbst.: 0.3858 g CO_2 , 0.0860 g H_2O . — 0.1101 g Sbst.: 13.10 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 64.70, H 5.88, N 13.72. Gef. C 64.53, H 5.90, N 13.51

Beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure entsteht eine dunkelrote Lösung.

[Oxymethylen-methyl]-*n*-propyl-keton

(*n*-Propyl-[β -oxy-vinyl]-keton), $C_3H_7.CO.CH:CH.OH$.

Das Natriumsalz gewinnt man aus 23 g Natriumdraht, 86 g Methylpropyl-keton⁷⁾ und 75 g Ameisensäure-ester in Äther. Es ist äußerst hygroskopisch und zerfließt rasch an der Luft. Beim Zerlegen mit Äther und Schwefelsäure resultiert ein rot gefärbtes Öl, das bei der Destillation unter 16 mm Druck hauptsächlich bei 51° übergeht. Die Oxymethylen-Verbindung bildet ein farbloses, bewegliches Öl, das sich bei Stehen an der Luft oder im Exsiccator unter Rotfärbung ziemlich rasch verdickt.

0.1243 g Sbst.: 0.2874 g CO_2 , 0.0970 g H_2O .

$C_6H_{10}O_2$. Ber. C 63.16, H 8.77. Gef. C 63.08, H 8.73.

Mit alkoholischem Eisenchlorid gibt das Öl starke Rotfärbung. Schon kalte Natronlauge spaltet leicht.

γ -Oxymethylen- α, α -diäthyl-acetessigsäure-äthylester,

$C_2H_5OCO.C(C_2H_5)_2.CO.CH:CH.OH$,

entsteht in der üblichen Weise aus 2.7 g Natriumdraht in absol. Äther, 10 g Ameisensäure-ester und 20 g diäthyl-acetessigsäurem Äthyl. Die rohe Oxymethylen-Verbindung ist ein dunkelrot gefärbtes Öl. Durch Destillation unter Minderdruck gereinigt, bildet sie eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch, die unter 13 mm Druck bei 121° siedet.

0.1221 g Sbst.: 0.2761 g CO_2 , 0.0927 g H_2O .

$C_{11}H_{18}O_4$. Ber. C 61.68, H 8.41. Gef. C 61.69, H 8.50.

Das Kupfersalz der Oxymethylen-Verbindung ist blaugrün und in organischen Mitteln unlöslich. Es schmilzt bei 76°.

Das Anilid, $C_2H_5OCO.C(C_2H_5)_2.CO.CH:CH.NH.C_6H_5$, aus dem Natriumsalz mit salzsaurem Anilin in Wasser erhältlich,* bildet aus heißem Alkohol gelbliche Nadelchen vom Schmp. 70°.

0.1241 g Sbst.: 0.3213 g CO_2 , 0.0889 g H_2O . — 0.1226 g Sbst.: 5.2 ccm N (15°, 745 mm).

$C_{17}H_{23}O_2N$. Ber. C 70.58, H 7.95, N 4.84. Gef. C 70.63, H 8.01, N 4.84.

7) Größere Mengen dieses Ketons verdanken wir der Liebenswürdigkeit der Holzkohlungs-Industrie-A.-G., Konstanz.

[Oxymethylen-methyl]-*p*-tolyl-keton
(*p*-Tolyl-[β-oxy-vinyl]-keton), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CHOH}$.

Aus 20 g Methyl-*p*-tolyl-keton⁸⁾, 13 g Ameisensäure-ester und 13 g Natriumäthylat erhält man analog der Darstellung des Oxymethylenacetophenons nach Bülow und Sicherer⁹⁾ das gelblich gefärbte Natriumsalz. Man zerlegt es mit Äther und Schwefelsäure. Der Rückstand der Ätherlösung ist eine gelbe Krystallmasse. Aus heißem Petroläther gewinnt man hellgelbe Blättchen vom Schmp. 40–41°.

0.1817 g Sbst.: 0.4929 g CO_2 , 0.1015 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 74.07, H 6.17. Gef. C 74.13, H 6.25.

In organischen Mitteln, ausgenommen Petroläther, ist die Substanz sehr leicht löslich. Alkoholisches Eisenchlorid erzeugt Rotfärbung. Beim Stehen im Vakuum-Exsiccator oder an der Luft zerfließt die Substanz allmählich unter Bildung eines zähen, roten Öles. In verschlossener Flasche ist sie längere Zeit haltbar. Das Kupfersalz bildet aus Methylalkohol quaderförmige, hellgrüne Krystalle, die gegen 218° unter Zersetzung schmelzen.

Das Anilid bildet aus heißem Alkohol weiche, gelbliche Nadeln vom Schmp. 164–165°; es ist sehr leicht löslich in Holzgeis und Aceton, weniger in Chloroform, nicht in Petroläther und Wasser.

0.1301 g Sbst.: 0.3860 g CO_2 , 0.0743 g H_2O . — 0.1229 g Sbst.: 6.35 ccm N (18°, 741 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ON}$. Ber. C 80.97, H 6.37, N 5.90. Gef. C 80.93, H 6.39, N 5.91.

Das „Benzolazoderivat“, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CHO}) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus dem Natriumsalz mit Diazobenzolchlorid-Lösung, krystallisiert aus wenig heißem Alkohol in schräg abgeschnittenen, glänzenden, orange gelben Prismen vom Schmp. 144°.

0.1258 g Sbst.: 0.3325 g CO_2 , 0.0605 g H_2O . — 0.1227 g Sbst.: 11.4 ccm N (23°, 745 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 72.15, H 5.29, N 10.52. Gef. C 72.10, H 5.38, N 10.33.

Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade entsteht sein Phenylhydrazon. Man versetzt mit 50-proz. Essigsäure und krystallisiert aus Alkohol um. Man erhält weiche, verfilzte, orange gelbe Nadelchen vom Schmp. 161–162°.

0.1287 g Sbst.: 0.3492 g CO_2 , 0.0665 g H_2O . — 0.1265 g Sbst.: 17.5 ccm N (23°, 748 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{ON}_4$. Ber. C 74.13, H 5.64, N 15.72. Gef. C 74.02, H 5.78, N 15.70.

i-Phenyl-5-*p*-tolyl-pyrazol

entsteht aus dem Oxymethylen-keton beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade. Es bildet aus Alkohol lange, federleichte Nadeln vom Schmp. 94°.

0.1265 g Sbst.: 0.3805 g CO_2 , 0.686 g H_2O . — 0.1196 g Sbst.: 12.75 ccm N (23°, 745 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Ber. C 82.01, H 6.02, N 11.96. Gef. C 82.06, H 6.06, N 11.86.

ω -Oxymethylen-*p*-methoxyacetophenon, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{OH}$.

Aus 23 g Natriumdraht in Äther, 75 g Ameisensäure-ester und 150 g *p*-Methoxyacetophenon¹⁰⁾ erhältlich, bildet das Rohprodukt aus

⁸⁾ vergl. Perrier, B. 33, 815 [1900]. ⁹⁾ B. 34, 3891 [1901].

¹⁰⁾ Gattermann, B. 23, 1201 [1890].

siedendem Petroläther große, hellgelbe glänzende Blätter vom Schmp. 50—51°. Die Oxymethylen-Verbindung ist in organischen Mitteln, ausgenommen Petroläther, leicht löslich. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung intensive Rotfärbung.

0.1367 g Sbst.: 0.3381 g CO₂, 0.0697 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₃. Ber. C 67.41, H 5.61. Gef. C 67.44, H 5.70.

Das Kupfersalz bildet aus Methylalkohol olivgrüne Krystalle, die bei 192—194° schmelzen. Mit salzsaurem Anilin liefert das Natriumsalz in Wasser das Anilid. Aus Alkohol gewinnt man es in verfilzten, hellgelben Nadelchen, die unter vorherigem Sintern bei 158° schmelzen.

0.1155 g Sbst.: 0.3208 g CO₂, 0.0628 g H₂O. — 0.1242 g Sbst.: 5.8 ccm N (17°, 758 mm).

C₁₀H₁₀O₂N. Ber. C 75.86, H 5.96, N 5.53. Gef. C 75.77, H 6.08, N 5.48.

Das „Benzolazoderivat“, CH₃O.C₆H₄.CO.C(CHO):N.NH.C₆H₅, aus dem Na-Salz des Oxymethylen-ketons erhältlich, fällt zunächst als dunkelrotes Öl aus. Dieses erstarrt allmählich zu einer halbfesten, klebrigen Masse. Nach dem Aufnehmen in wenig Alkohol gewinnt man orangefarbene, glitzernde Nadelchen, die rein bei 136—137° schmelzen. Mit alkoholischem Eisenchlorid entsteht keine Färbung.

0.1223 g Sbst.: 0.3052 g CO₂, 0.0552 g H₂O. — 0.1221 g Sbst.: 10.55 ccm N (21°, 749 mm).

C₁₄H₁₄O₃N₂. Ber. C 68.06, H 4.99, N 9.92. Gef. C 68.08, H 5.05, N 9.88.

Sein Phenyl-hydrason bildet aus Alkohol weiche, goldgelbe, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 218—219°.

0.1301 g Sbst.: 0.3378 g CO₂, 0.0647 g H₂O. — 0.1417 g Sbst.: 18.9 ccm N (24°, 744 mm).

C₂₂H₂₀O₂N₄. Ber. C 70.95, H 5.40, N 15.05. Gef. C 70.84, H 5.56, N 15.01.

1-Phenyl-5-*p*-methoxyphenyl-pyrazol

entsteht aus dem Oxymethylen-keton mit Phenyl-hydrazin auf dem Wasserbade. Auf Zusatz von 50-proz. Essigsäure fällt es als flockiger Niederschlag aus, der aus Alkohol weiße Blättchen vom Schmp. 90—91° liefert.

0.1237 g Sbst.: 0.3484 g CO₂, 0.0609 g H₂O. — 0.1225 g Sbst.: 12.05 ccm N (22°, 744 mm).

C₁₆H₁₄ON₂. Ber. C 76.80, H 5.60, N 11.20. Gef. C 76.84, H 5.51, N 11.14.

[Oxymethylen-methyl]- α -naphthyl-keton

([Naphthyl-1]-[β -oxy-vinyl]-keton), C₁₀H₇.CO.CH:CH.OH, aus 1 g Natrium, 6 g Ameisensäure-ester und 13 g α -Naphthyl-methyl-keton¹¹⁾ hergestellt, bildet ein hellgelbes, nicht unzersetzt destillierbares Öl. Sein Kupfersalz erscheint aus Alkohol in graugrünen, mikrokristallinischen Stäbchen vom Schmp. 165—168°.

Anilid: Aus dem Na-Salz wie früher. Es scheidet sich aus Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmp. 116—118° ab.

0.1668 g Sbst.: 0.5091 g CO₂, 0.0835 g H₂O.

C₁₀H₁₁ON. Ber. C 83.51, H 5.49. Gef. C 83.25, H 5.60.

¹¹⁾ vergl. Chopin, Bl. [4] 35, 610 [1924].