

Fall ist, sodaß die beiden Formen des Lignins miteinander chemisch zu einer einzigen Verbindung verbunden sind. Erst bei der spaltenden Wirkung der Schwefligsäure, bei welcher die beiden Lignosulfonsäuren in Lösung gehen, tritt die Individualität der α - und β -Lignosulfonsäure hervor.

Unter Umständen kann beim Sulfit-Kochen des Holzes eine α -Lignosulfonsäure ($C_{10}H_{10}O_3$)₄, H_2SO_3 ¹⁶⁾ als Naphthylamin-Salz aus der Lauge gefällt werden. Dieses Salz unterscheidet sich von den früher erwähnten Salzen dadurch, daß es in Wasser von 100° nicht erweicht.

Nach der Formel des Lignins im Holz werden bei der Sulfit-Kochung 3.4% SO_2 fest und ebensoviel lose gebunden, also im ganzen 6.8% vom Gewicht des Holzes; diese Zahl ist als ein theoretisches Minimum zu betrachten. Wenn die α -Lignosulfonsäure in der Lauge die Formel ($C_{10}H_{10}O_3$)₂, H_2SO_3 hätte, sollte das Holz nach der Formel 8.9% SO_2 binden. Der SO_2 -Gehalt muß sich deswegen zwischen 6.8 und 8.9% des Holzes bewegen, oder, wenn wir den Schwefel in Prozenten der erhaltenen Cellulose berechnen und 46% Cellulose-Ausbeute aus dem Holz annehmen, 7.4–9.6% Schwefel entsprechen. Eine ältere Probekochung von mir gab etwa 9% SO_2 ¹⁷⁾. Leider wurde die Zusammensetzung der α -Lignosulfonsäure in der Lauge nicht bestimmt. Eine Probekochung aus der Technik gab etwa 7.6% SO_2 .

Aus dem Gesagten dürfte hervorgehen, daß die Formel für das Lignin im Holz: ($C_{10}H_{12}O_4$)₆, $C_{10}H_{12}O_4(C_8H_9O_4 \cdot CO \cdot CH_3)_2$ alle bisher bekannten Tatsachen bezüglich des Lignins im Fichtenholz richtig wiedergibt. Diese Formel dürfte daher zur Zeit ihren Zweck erfüllen; besonders kann sie als Unterlage für die Chemie des Sulfit-Kochens dienen.

447. H. Hopff: Über Friedel-Craftssche Synthesen in der aliphatischen und hydro-aromatischen Reihe.

[Aus d. Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rhein.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1931.)

Einleitung.

Die Friedel-Craftsschen Keton-Synthesen waren bisher auf aromatische Kohlenwasserstoffe beschränkt. Wie Wieland¹⁾ auf Grund experimenteller Unterlagen annimmt, lagert sich das Säurechlorid primär an eine doppelte Bindung des Benzolkerns an, worauf sich Chlorwasserstoff abspaltet. Wir fanden, daß auch die gesättigten aliphatischen und hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffe der Friedel-Craftsschen Synthese fast ebenso leicht zugänglich sind wie die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe. Die von Wieland gegebene Erklärung kann also in diesem Falle nicht zutreffen und hat somit keine allgemeine Gültigkeit.

Läßt man auf einen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff, z. B. *n*-Pentan, bei Gegenwart von wasser-freiem Aluminiumchlorid Acetylchlorid einwirken, so erhält man bei der üblichen Aufarbeitung eine farblose Flüssigkeit, die im wesentlichen aus Acetyl-pentan besteht. Daneben erhält man noch eine Reihe höher siedender Fraktionen, die ebenfalls Keton-

¹⁶⁾ Svensk Pappers-Tidning 1931, No. 4.

¹⁷⁾ Schriften d. Vereins d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker No. 2, S. 22 [1911].

¹⁾ B. 55, 2246 [1922].

Charakter besitzen und durch Weiterkondensation primär gebildeten Acetyl-pentans unter dem kondensierenden Einfluß des Aluminiumchlorids entstanden sind.

Für die Konstitution des aus *n*-Pentan und Acetylchlorid entstandenen Ketons kommen folgende 3 Formeln in Frage:

- 1) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$
- 3) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$

Von diesen kann Formel 1 ausgeschlossen werden, da der Siedepunkt des *n*-Amyl-methyl-ketons (150°) und der Schmelzpunkt seines Semicarbazons (127°) wesentlich über dem Siedepunkt (140°) und dem Schmelzpunkt des Semicarbazons (114°) des Reaktionsproduktes liegen. Ebenso fällt Formel 3 weg, da das Semicarbazon des Diäthyl-acetons bei 98°, das Semicarbazon des aus *n*-Pentan und Acetylchlorid erhaltenen Produktes dagegen bei 114° schmilzt und der Misch-Schmelzpunkt beider Semicarbazone bei 93° gefunden wurde. Demnach ist das Keton aus *n*-Pentan und Acetylchlorid als 2-Acetyl-*n*-pentan (*asymm.* Methyl-*n*-propyl-aceton) anzusprechen.

In gleicher Weise ließen sich auch andere Paraffine mit Säurechloriden zu den entsprechenden Ketonen kondensieren. Jedoch versagte die Reaktion bei den Anfangsgliedern der aliphatischen Reihe, Methan, Äthan und Propan, auch unter schärferen Reaktions-Bedingungen. Dagegen reagierte Cyclohexan mit Acetylchlorid sehr leicht und lieferte in verhältnismäßig guter Ausbeute Methyl-cyclohexyl-keton.

Nachdem durch diese Versuche die Brauchbarkeit der gesättigten aliphatischen und hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffe für die Friedel-Craftssche Synthese erwiesen war, schien es reizvoll, auch die Gattermann-Kochsche Aldehyd-Synthese auf gesättigte Kohlenwasserstoffe zu übertragen. Tatsächlich gelang es, Kohlenoxyd an Cyclohexan, Hexahydro-toluol usw. glatt anzulagern. Die Reaktion trat auch hier schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und war nur an die Anwendung höherer Kohlenoxyd-Drucke gebunden. Bekanntlich reagiert ja auch Benzol mit Kohlenoxyd bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nur dann genügend rasch, wenn man das Kohlenoxyd unter Druck anwendet.

Das Reaktionsprodukt aus Cyclohexan und Kohlenoxyd war nicht einheitlich. Das Hauptprodukt war Hexahydro-benzaldehyd. Daneben ließ sich in reichlicher Menge Hexahydro-benzoesäure nachweisen. Der Rest des Reaktionsproduktes bestand aus höher siedenden Produkten, die aus dem primär gebildeten Hexahydro-benzaldehyd unter dem kondensierenden Einfluß des Aluminiumchlorids entstanden waren.

Ebenso wie die Cycloparaffine ließen sich auch die gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, außer Methan, Äthan und Propan, mit Kohlenoxyd unter Druck vereinigen. Wir studierten die Reaktion ausführlich nur an dem leicht zugänglichen *n*-Pentan. Dabei entstand jedoch kein Aldehyd, sondern ein Keton $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ vom Sdp. 116°. Die Konstitutions-Aufklärung dieses Ketons gelang durch katalytische Reduktion mit Nickel und Wasserstoff zum entsprechenden Alkohol, Wasser-Abspaltung und Reduktion des erhaltenen Hexylens zum entsprechenden Hexan.

Dieses zeigte einen Siedepunkt von $61.5-62^{\circ}/750$ mm. Es konnte daher nur 2- oder 3-Methyl-pentan sein, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

- 1) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ Sdp. $68.4-68.8^{\circ}/744$
- 2) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$ Sdp. $60.5-61^{\circ}/732$
- 3) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ Sdp. $63-65^{\circ}/748$
- 4) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \cdot \text{CH} \cdot \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Sdp. $58^{\circ}/760$
- 5) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} (\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ Sdp. $49.6-49.7^{\circ}/760$

Da außerdem das Hexan der Formel 3 auf Grund der Dichte und des Brechungsindex ausgeschlossen werden kann, so bleibt für unser Hexan nur die Formel 2 übrig. Von diesem leiten sich zwei isomere Ketone ab:

- 1) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$

Von diesen beiden Formeln kann Nr. 2 ausgeschieden werden, da unsere Verbindung mit diesem Körper, der durch Hydrierung von Mesityloxyd entsteht, nicht identisch ist. Demnach ist das durch die neue Synthese gewonnene Keton als Äthyl-isopropyl-keton anzusprechen. Der Schmelzpunkt seines Semicarbazons (95°) stimmt mit dem von Fournier²⁾ angegebenen überein.

Der Rest des Reaktionsproduktes besteht aus höher siedenden Ketonen, deren Entstehung auf die kondensierende Wirkung des Aluminiumchlorids auf das primär gebildete einfache Keton nach Art der Mesityloxyd-Bildung aus Aceton zurückgeführt werden kann. Einheitliche Produkte waren daraus nicht zu isolieren.

Neben dem nächst höheren Keton entsteht aus *n*-Pentan und Kohlenoxyd auch die nächst höhere Carbonsäure in einer Menge von ca. 10% des Reaktionsproduktes. Diese Carbonsäure hat, ebenso wie das Keton, eine verzweigte Kohlenstoffkette und ist identisch mit α -Methyl-valeriansäure. Über den Mechanismus der Bildung dieser Carbonsäure aus Pentan und Kohlenoxyd kann man sich wohl folgendes Bild machen: Das primäre Einwirkungsprodukt des Kohlenoxyds auf den Kohlenwasserstoff dürfte analog der Gattermann-Kochschen Synthese der nächst höhere Aldehyd sein, der dann unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids zum kleinen Teil der Cannizzaroschen Umlagerung anheimfällt. Wie aus dem größeren Teil das Keton entsteht, ist vorläufig nicht zu entscheiden.

Falls das primäre Einwirkungsprodukt des Kohlenoxyds auf die Paraffine tatsächlich der nächst höhere Aldehyd ist, so hätte man unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das CO in der 2-Stellung eingreift, erwarten können, daß sich im Falle des 2-Methyl-butans, $\text{OH}_3 \cdot \text{OH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, der Aldehyd fassen lassen würde. Der Versuch ergab jedoch ebenfalls ein Keton, und zwar wiederum Äthyl-isopropyl-keton.

Während Methan, Äthan und Propan selbst unter scharfen Reaktionsbedingungen nicht mit Kohlenoxyd reagieren, lagern ihre Halogenderivate, nämlich Chlormethyl, Chlorthyl usw., unter dem Einfluß von AlCl_3

²⁾ Fournier, Bull. Soc. chim. France [4] 7, 840.

Kohlenoxyd sehr leicht an. Aus Chlormethyl erhält man so in guter Ausbeute Acetylchlorid bzw. Essigsäure, aus Chloräthyl Propionylchlorid bzw. Propionsäure. Dabei genügen schon geringe Kohlenoxyddrucke.

Aus diesen Versuchen gewinnt man den Eindruck, daß das Wesen der Friedel-Craftsschen Synthese in der gleichzeitigen Auflockerung des Halogen-Atoms im Säurechlorid und eines Wasserstoff-Atoms im Kohlenwasserstoff besteht. Die aufgelockerten Moleküle treten dann mit dem Aluminiumchlorid zu einer instabilen ternären Verbindung zusammen, deren Zersetzung die Endprodukte der Friedel-Craftsschen Synthese liefert.

Daß das Aluminiumchlorid tatsächlich auflockernd auf Chlor- und Wasserstoff-Atome wirken kann, ist bekannt: Die Aluminiumchlorid-Verbindung des Trimethyl-essigsäurechlorids zerfällt sehr leicht in Chlorwasserstoff, Kohlenoxyd und Dimethyl-äthylen³⁾, und für die Auflockerung und Abspaltung von Wasserstoff durch Aluminiumchlorid gibt es zahlreiche Beispiele (Schollsche Benzanthron-Synthese usw.).

Beschreibung der Versuche.

2-Acetyl-pentan.

In einem Dreihalskolben von 5 l Inhalt mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 2500 ccm *n*-Pentan (Kahlbaum) mit 1250 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und hierauf unter Eiskühlung 800 g frisch destilliertes Acetylchlorid im Laufe von 2 Stdn. eingetropfelt. Das Aluminiumchlorid beginnt nach kurzer Zeit sich zusammenzuballen, so daß die Rührvorrichtung abgestellt werden muß. Man läßt das Gemisch über Nacht stehen, wobei das Aluminiumchlorid vollkommen in Lösung geht; während der ganzen Dauer der Reaktion entweicht lebhaft Chlorwasserstoff. Das Reaktionsprodukt besteht aus 2 Schichten: Die obere, farblose Schicht aus unverändertem Pentan wird dekantiert. Die braun gefärbte, dickflüssige, untere Schicht wird auf Eis gegossen, mit Salzsäure angesäuert und mit Wasserdampf abgeblasen. Dabei gehen etwa 250 g eines schwach gelblichen, erfrischend riechenden Öles über. Im Destillationskolben verbleiben ca. 180 g eines schwarzen, zähen Öles, das nicht weiter untersucht wurde.

Das Wasserdampf-Destillat wird mit Äther aufgenommen, mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Der nach dem Abtreiben des Äthers verbleibende Rückstand wird dann unter Verwendung einer Widmer-Spirale fraktioniert destilliert. Dabei gehen zwischen 132–148° 170 g über, die nach nochmaliger Fraktionierung bei 136–140° sieden (120 g). Farblose, erfrischend riechende Flüssigkeit.

$C_7H_{14}O$. Ber. C 73.7, H 12.3. Gef. C 73.08, H 11.94.

Molekulargewicht aus Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol: Gef. M = 112; ber. M = 114.

Oxim des 2-Acetyl-pentans: 11 g Keton werden mit 14 g Hydroxylamin-Chlorhydrat, 50 ccm Alkohol und 8 g Ätznatron 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, ausgeäthert und destilliert. Sdp. 101–105° bei 20 mm. Farblose Flüssigkeit von typischem Oxim-Geruch.

$C_7H_{15}ON$ (M = 129). Ber. N 10.82. Gef. N 10.82.

³⁾ Böeseken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 29, 85; C. 1910, I 1501.

Semicarbazon des 2-Acetyl-pentans: 2.3 g Natrium werden in 100 g absol. Alkohol gelöst und hierauf mit der konz. wäßrigen Lösung von 14 g Semicarbazid-Chlorhydrat versetzt; das Kochsalz wird abzentrifugiert und die klare Lösung mit 10 g Acetyl-pentan 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der Alkohol wird abdestilliert und der Rückstand in Eiswasser eingegossen, worin er bald zu einem weißen Krystallkuchen erstarrt. Hierauf wird aus Wasser umkrystallisiert. Weiße Blättchen vom Schmp. 114°.

Cyclohexyl-methyl-keton.

2500 ccm Cyclohexan werden mit 1250 g Aluminiumchlorid und 800 g Acetylchlorid in der beim Pentan beschriebenen Weise miteinander zur Einwirkung gebracht. Man erhält 800 g eines gelblichen, mit Wasserdampf flüchtigen Öles neben 250 g eines dunkel gefärbten, im Destillationskolben zurückbleibenden Harzes. Das Wasserdampf-Destillat wird wie oben aufgearbeitet, dann fraktioniert destilliert. Dabei gehen 410 g bei 160—180° über. Dieser Anteil wird nochmals destilliert und die Fraktion von 170—175° aufgefangen (330 g). Farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch.

$C_8H_{14}O$. Ber. C 76.4, H 11.1. Gef. C 76.56, H 11.1.

Mol.-Gew. aus Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol: Gef. M 121; ber. M 126.

Semicarbazon des Cyclohexyl-methyl-ketons: 12.6 g Keton werden mit einer alkohol. Lösung von Semicarbazid (aus 2.3 g Natrium und 14 g Semicarbazid-Chlorhydrat) 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, nach dem Abdestillieren des Alkohols auf Eis gegossen und der Krystallkuchen aus Wasser umgelöst. Weiße Blättchen, Schmp. 168°.

$C_8H_{17}ON_3$. Ber. N 22.9. Gef. N 22.4.

Hexahydro-benzaldehyd.

In eine Hochdruck-Drehbombe von 2 l Inhalt werden 800 g Cyclohexan und 500 g wasser-freies Aluminiumchlorid eingefüllt, dann 10 Atm. Chlorwasserstoff und 150 Atm. Kohlenoxyd aufgebracht und die Bombe bei gewöhnlicher Temperatur 48 Stdn. lebhaft gedreht. Bei der Aufarbeitung in der oben beschriebenen Weise werden 135 g Wasserdampf-Destillat erhalten. Beim Schütteln mit 5-proz. Natronlauge geht hiervon ein Teil in Lösung. Von dem in Lauge unlöslichen Anteil sieden 50 g von 163—170°. Bei nochmaliger Fraktionierung geht der Hauptanteil von 166—167° über.

$C_7H_{12}O$. Ber. C 75.0, H 10.7. Gef. C 75.91, H 10.99.

Molekulargewicht aus der Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol: Gef. M 113; ber. M 112.

Beim Ansäuern des alkalischen Waschwassers mit verd. Schwefelsäure scheiden sich 12 g einer öligen, ranzig riechenden Säure ab, die von 115—117°/9 mm siedet. Sie ist identisch mit Cyclohexan-carbonsäure (Schmelzpunkt des über das Chlorid hergestellten Amids 182°).

$C_7H_{14}O_2$. Ber. C 65.63, H 9.37. Gef. C 65.53, H 9.32.

Molekulargewicht aus Titration mit Natronlauge: Gef. M 131; ber. M 128.

Semicarbazon des Hexahydro-benzaldehyds: 11.2 g des von 166—167° siedenden Öles werden mit der alkohol. Lösung von freiem Semicarbazid (aus 2.3 g Natrium und 14 g Semicarbazid-Chlorhydrat) 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und das Rohprodukt aus Methanol umkrystallisiert. Weiße Blättchen, Schmp. 185°.

$C_8H_{13}ON_3$. Ber. N 24.8. Gef. N 24.57.

n-Butan und Kohlenoxyd.

100 g n-Butan werden mit 100 g Aluminiumchlorid und 130 Atm. Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur (20°) bis zur Druckkonstanz

gerührt. Die Reaktion ist nach 20 Stdn. beendet. Die Bombe wird langsam abgeblasen. Dabei entweicht gleichzeitig das überschüssige Butan. Der bräunliche, völlig flüssige Bomben-Inhalt wird in der bekannten Weise aufgearbeitet. Das Wasserdampf-Destillat (42 g) ist schwach gelblich und siedet zwischen 60—250°. Es wird mit verd. NaOH gewaschen, dann fraktioniert destilliert. Ein Teil (ca. 6 g) geht bei 90—95° als farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit über; er ist vermutlich Methyl-isopropyl-keton.



Molekulargewicht aus Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol: Gef. M 87; ber. M 86.

Das alkalische Waschwasser gibt beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure eine Trübung, die sich bald als gelbliches Öl auf der wäßrigen Schicht sammelt. Man äthert aus, trocknet die Äther-Schicht mit CaCl_2 und fraktioniert den Äther-Rückstand. Man erhält ca. 2 g eines farblosen, ranzig riechenden Öles vom Sdp. 145—160°. In Sodalösung unter Aufbrausen löslich. Der Hauptteil des Wasserdampf-Destillates siedet von 60—70°/20 mm (30 g). Er ist schwach gelblich gefärbt, riecht angenehm terpen-artig und ist nach der Analyse nicht einheitlich.

Äthyl-isopropyl-keton.

1 kg *n*-Pentan (aus Petroleum, Kahlbaum) und 750 g wasser-freies Aluminiumchlorid werden unter Rühren mit 108 Atm. CO auf 50° angeheizt. Die Aufnahme des Kohlenoxyds erfolgt anfangs ziemlich rasch, später langsamer und ist in 5 Stdn. beendet. Nach Abkühlung der Bombe auf Zimmer-Temperatur wurde das überschüssige CO abgeblasen und der völlig flüssige Bomben-Inhalt ausgegossen. Er wiegt durchschnittlich 1.9 kg, mithin sind ca. 150 g CO aufgenommen worden. Das Reaktionsprodukt scheidet sich nach wenigen Minuten in 2 deutliche Schichten. Die obere, wasserhelle Schicht (275 g) besteht aus unverändertem Pentan und wird abgetrennt. Es sind also ca. 725 g Pentan = 72.5% der angewandten Menge in Reaktion getreten.

Die von Pentan abgetrennte untere Schicht des Bomben-Inhalts wird wie üblich aufgearbeitet. Man erhält 520—550 g eines farblosen, mit Wasserdampf flüchtigen Öles. Im Kessel verbleiben 75 g eines braunen Harzes, das fast völlig in verd. Natronlauge löslich ist und ähnlich wie Stearinsäure riecht. Es siedet bei einem Vakuum von 2 mm bei 150—220° und besteht aus einem Gemisch höherer Fettsäuren.

Das Wasserdampf-Destillat wird von der wäßrigen Schicht abgetrennt und diese ausgeäthert. Nach Verjagen des Äthers gewinnt man 60 g eines farblosen Öles, das von 85—110°/11 mm siedet. Es ist in 5-proz. Natronlauge löslich und hat einen ranzigen Geruch. Bei nochmaliger Fraktionierung geht die Säure zum größten Teil von 190—208° über. Etwa 10% sieden erst bei 100—190°/20 mm. Der zwischen 190—208° siedende Anteil gab folgende Analysenzahlen, die auf α -Methyl-valeriansäure stimmen:



Amid der α -Methyl-valeriansäure: 20 g des mit Thionylchlorid dargestellten Chlorids der Säure vom Sdp. 190—208° werden in 100 ccm 20-proz. Ammoniak eingetropt und die ausgeschiedenen Krystalle nach 2 Stdn. abgesaugt. Farblose Blätter aus Wasser; Schmp. 94°, Sdp. 231—232°.



Das vom Wasser abgetrennte Wasserdampf-Destillat hat einen erfrischenden Geruch. Zur Entfernung gelösten Chlorwasserstoffs wird es mit überschüssiger verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Dabei geht ein kleiner

Teil des Öles in Lösung. Durch Abblasen der Lauge mit Dampf und Ansäuern der filtrierten Lauge mit Schwefelsäure werden weitere 25 g der oben erwähnten Carbonsäure vom Sdp. 190—208° erhalten. Das mit Natronlauge ausgeschüttelte Wasserdampf-Destillat (ca. 495 g) wird fraktioniert destilliert. Etwa die Hälfte geht bis 150° über, der Rest siedet von 70—160°/10 mm.

Der Hauptteil der ersten Fraktion (bis 150°) geht zwischen 115—116° als farblose Flüssigkeit über. Dieser Anteil ist durch Addition von CO an C_5H_{12} entstanden und ist identisch mit Äthyl-isopropyl-keton.

$C_6H_{12}O$ (M = 100). Ber. C 72.0, H 12.0. Gef. C 72.04, H 11.52.

Molekulargewicht aus Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol: Gef. M 98; ber. M 100.

Oxim des Äthyl-isopropyl-ketons: 50 g des Ketons werden mit 350 ccm einer 20-proz. alkohol. Lösung von freiem Hydroxylamin 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann fraktioniert destilliert. Ausbeute 45 g. Sdp. 73—75°/11 mm; farbloses Öl von typischem Oxim-Geruch.

$C_6H_{13}ON$ (M = 115). Ber. C 62.6, H 11.3, N 12.17. Gef. C 62.14, H 11.02, N 12.43.

Reduktion des Äthyl-isopropyl-ketons: 400 g des Ketons (Sdp. 115—116°) werden mit 50 g eines frisch reduzierten Nickel-Kontaktes und 150 Atm. Wasserstoff in der Drehbombe auf 50° erwärmt. Der Druck sinkt in 1 Stde. auf 60 Atm. Es wird hierauf Wasserstoff bis zu 150 Atm. nachgepreßt. Der Druck geht nochmals auf 100 Atm. zurück. Beim dritten Nachpressen bleibt der Druck konstant. Der Bomben-Inhalt wird filtriert, der Kontakt mit Äther extrahiert und das Reaktionsprodukt fraktioniert. Ausbeute 370 g vom Sdp. 120—134°. Der Hauptteil geht von 129—130° über. Farblose Flüssigkeit von typischem Fuselöl-Geruch. Ist identisch mit Äthyl-isopropyl-carbinol.

$C_6H_{14}O$. Ber. C 70.6, H 13.7. Gef. C 70.82, H 13.47.

Molekulargewicht aus Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol: Gef. M 103; ber. M 102.

Phenyl-urethan des Äthyl-isopropyl-carbinols: 10.2 g ($\frac{1}{10}$ Mol) des Alkohols vom Sdp. 129—130° werden mit 12 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Phenyl-isocyanat 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann fraktioniert. Ausbeute 20 g vom Sdp.₁₂ 175°. Farbloses, sehr dickflüssiges Öl.

$C_{13}H_{18}O_2N$ (M = 221). Ber. N 6.33. Gef. N 6.81.

Oxydation des Äthyl-isopropyl-carbinols: 60 g ($\frac{6}{10}$ Mol) des Alkohols (Sdp. 129—130°) werden mit 100 ccm Wasser heftig gerührt und bei 90° eine Lösung von 40 g ($\frac{4}{10}$ Mol) Chromsäure in 160 ccm Wasser und 50 ccm Schwefelsäure (66°) eingetropft. Das farblose Destillat riecht nach Acetaldehyd und gibt mit fuchsin-schweflicher Säure Rotfärbung. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein Silberspiegel. Bei der Fraktionierung geht die Hauptmenge des Produktes (48 g) bei 115—116° über. Dieses Produkt gibt keinerlei Aldehyd-Reaktion, sondern ist in jeder Beziehung identisch mit dem Keton $C_6H_{12}O$.

Oxydation des Äthyl-isopropyl-ketons: 50 g ($\frac{1}{2}$ Mol) des Ketons vom Sdp. 115—116° werden mit 5 l Wasser heftig gerührt und bei 90° in Portionen von ca. 5 g so lange Kaliumpermanganat eingetragen, bis die violette Färbung bestehen bleibt. Es werden ca. 250 g Permanganat verbraucht. Die Lösung wird vom Braunstein abfiltriert, die klare Lauge zur Trockne eingedampft und der Salzrückstand mit überschüssiger 90-proz. Phosphorsäure destilliert. Die Hauptmenge siedet bei 105—120° und besteht

aus Essigsäure. Ein kleiner Teil siedet von 130—145° und enthält Propionsäure.

Wasser-Abspaltung aus dem Äthyl-isopropyl-carbinol: 250 ccm Phosphorsäure (90-proz., Merck) werden unter Rühren auf 220° erhitzt und hierauf in ca. 4 Stdn. 120 g des Alkohols vom Sdp. 129—130° eingetropft. Es destilliert dann das Olefin zusammen mit Wasser und unverändertem Alkohol über. Das Destillat wird im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit CaCl_2 getrocknet, dann fraktioniert. Ausbeute 70 g. Farblose Flüssigkeit von starkem Olefin-Geruch; Sdp. 65—69°.

Reduktion des Hexylens: 70 g des frisch dargestellten Hexylens werden mit 10 g Nickel-Kontakt und 150 Atm. Wasserstoff gerührt. Unter Steigerung der Temperatur von 18° auf 35° sinkt der Druck nach wenigen Minuten auf 28 Atm. Nach nochmaligem Aufpressen und Erwärmen auf 60° bleibt der Druck konstant. Der Bomben-Inhalt riecht nicht mehr olefin-artig, sondern wie reiner Petroläther. Der Hauptteil (53 g) siedet von 61.5—62° bei 750 mm. Farblose Flüssigkeit. $d_4^{20} = 0.6598$; $d_4^{17} = 0.6625$; $n_D^{19} = 1.3746$.

2-Methyl-pentan hat nach Zelinsky⁴⁾: $d_4^{17} = 0.6583$, $n_D^{20} = 1.3735$; dagegen hat nach Zelinsky⁵⁾:

3-Methyl-pentan: $d_4^{19} = 0.6681$, nach Wislicenus⁶⁾: $d_4^{20.5} = 0.6765$ $n_D^{19} = 1.3810$.

C_6H_{14} (M = 86). Ber. C 83.7, H 16.3. Gef. C 83.85, H 16.33.

Molekulargewicht aus Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol: Gef. M 87; ber. M 86.

Einwirkung von Brom auf Äthyl-isopropyl-ke-ton: In 20 g ($\frac{2}{10}$ Mol) des Ketons vom Sdp. 115—116° wird unter Rühren Brom eingetropft. Jeder Tropfen wird unter Zischen sofort entfärbt. Dabei entweichen Ströme von HBr. Wenn ca. 60 g Brom verbraucht sind, kommt die Reaktion zum Stillstand, und die Lösung wird mit weiteren Mengen Brom gelb. Das erhaltene, sehr schwere Öl wird mit verd. Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit CaCl_2 fraktioniert. Ausbeute 42 g vom Sdp.₁₄ 95—100°. Farbloses, schweres, die Augen heftig reizendes Öl.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OBr}_2$. Ber. C 28.0, H 3.86, Br 62.0. Gef. C 28.2, H 3.75, Br 62.87.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Äthyl-isopropyl-ke-ton: 20 g ($\frac{2}{10}$ Mol) des Ketons vom Sdp. 115—116° werden mit 41 g ($\frac{2}{10}$ Mol) PCl_5 versetzt. Unter Selbsterwärmung entweichen Ströme von HCl. Wenn die Reaktion nachläßt, wird auf Eis gegossen, das farblose Öl abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und fraktioniert. Ausbeute 21 g vom Sdp. 115—116°. Farblose, süßlich riechende, mit grün gesäumter Flamme brennende Flüssigkeit.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$. Ber. C 61.0, H 9.3, Cl 29.7. Gef. C 60.1, H 9.3, Cl 27.97.

Die höher siedenden Öle aus Pentan.

Der oberhalb 150° siedende Anteil des aus Pentan und Kohlenoxyd erhaltenen Reaktionsproduktes ist schwach gelb gefärbt und hat einen terpen-artigen Geruch. Er geht im Vakuum von 10 mm restlos von 70—170° über. Er reagiert mit Brom heftig wie das einfache Keton $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$.

⁴⁾ B. 40, 4743 [1907].

⁵⁾ B. 34, 2864 [1901].

⁶⁾ A. 219, 315 [1883].

Fraktion von 180—190°: Gef. C 75.25, H 11.39, Mol.-Gew. (aus der Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol) 162.

Für einen Körper, der aus 2 Mol. des einfachen Ketons durch Wasser-Abspaltung entsteht, berechnen sich: C 79.1, H 12.1, Mol.-Gew. 182. Da es sich im vorliegenden Falle um ein Gemisch verschiedener Verbindungen handelt, ist die schlechte Übereinstimmung der Analysenzahlen nicht verwunderlich.

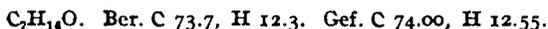
Das Oxim aus der Fraktion 180—190° enthält 5.54% N, während sich für $C_{12}H_{22}ON$ 7.1% N errechnen.

n-Hexan und Kohlenoxyd.

1 kg *n*-Hexan (aus Petroleum, Kahlbaum) und 1 kg Aluminiumchlorid (gekörnt) werden mit 118 Atm. Kohlenoxyd auf 50—60° erhitzt. Es wird nach 4 Stdn. und nach 8 Stdn. nachgepreßt. Nach 18 Stdn. wird der Druck konstant. Der Bomben-Inhalt wird, wie beim Pentan beschrieben, aufgearbeitet. Es werden erhalten: 350 g unverbrauchtes Hexan, 520 g mit Wasserdampf flüchtiges Öl und 270 g mit Wasserdampf nicht flüchtiges Öl.

Das Wasserdampf-Destillat wird mit Natronlauge ausgeschüttelt. Die Lauge liefert beim Ansäuern mit Schwefelsäure 62 g eines Carbonsäure-Gemisches vom Sdp. 195—240° neben geringen Mengen höherer, im Vakuum von 10 mm von 180—210° siedender Carbonsäuren.

Von dem mit Natronlauge ausgeschüttelten Wasserdampf-Destillat sind ca. 180 g bis 160° flüchtig. Der Hauptteil siedet von 70—180°/10—12 mm. Bei der fraktionierten Destillation des bis 160° flüchtigen Anteils gehen zwischen 135—137° 18 g des Öles über. Diese Fraktion hat ganz ähnliche Eigenschaften wie das aus Pentan erhältliche Äthyl-isopropyl-keton und ist ähnlich wie dieses durch Addition von CO an *n*-Hexan entstanden:



Molekulargewicht aus Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol: Gef. M = 111; ber. M 114.

Dieses Keton dürfte in Analogie zu dem bei Pentan festgestellten Reaktionsverlauf identisch sein mit *n*-Propyl-isopropyl-keton, $CH_3.CH(CH_3).CO.CH_2.CH_2.CH_3$. Auf die genaue Bestimmung der Konstitution haben wir verzichtet. Die höher siedenden Produkte haben wir gleichfalls nicht weiter untersucht. Sie haben ganz ähnliche Eigenschaften wie die aus *n*-Pentan erhältlichen Öle. Der dunkel gefärbte, mit Wasserdampf nicht flüchtige Rückstand ist in verd. Lauge fast völlig löslich und besteht aus einem Gemisch höherer Fettsäuren.

2-Methyl-butan und Kohlenoxyd.

1 kg 2-Methyl-butan und 750 g Aluminiumchlorid werden mit 150 Atm. CO bei 50° bis zur Beendigung der Kohlenoxyd-Aufnahme gerührt (18 Stdn.). Die übliche Aufarbeitung ergibt: 260 g unverändertes 2-Methyl-butan, 580 g wasserdampf-flüchtige Anteile und 140 g mit Wasserdampf nicht flüchtige Öle. Das Wasserdampf-Destillat gibt durch Ausschütteln mit Lauge beim Ansäuern 51 g einer von 180—250° siedenden Carbonsäure. Der alkali-unlösliche Hauptanteil des Wasserdampf-Destillates siedet zur Hälfte bis 160°, der Rest von 160—250°. Von dem bis 160° siedenden Anteil siedet etwa 70 g von 115—116°. Diese Fraktion ist identisch mit dem Einwirkungsprodukt von CO auf *n*-Pentan.

Chloräthyl und Kohlenoxyd.

100 g Chloräthyl werden mit 150 g Aluminiumchlorid und 120 Atm. CO₁₂ Std. bei 40–50° gerührt und wie üblich aufgearbeitet. Man erhält ca. 50 g reine Propionsäure vom Sdp. 139–142° und 23 g eines chlor-haltigen Öles.

Hrn. Prof. Dr. K. H. Meyer bin ich für das fördernde Interesse an der vorliegenden Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

448. K. v. Auwers und H. Wunderling: Über Ketimid-Enamin-Tautomerie (II. Mitteil.).

(Eingegangen am 9. Oktober 1931.)

I. Einfluß des Lösungsmittels.

In der ersten Mitteilung¹⁾ war gezeigt worden, daß in den bisher untersuchten Körpergruppen das Gleichgewicht zwischen Ketimid und Enamin ganz oder fast ganz zugunsten der zweiten Form eingestellt ist. Dies galt für die homogenen Substanzen sowohl bei niedriger wie bei höherer Temperatur. Bekanntlich können bei Keto-Enolen Lösungsmittel einen bedeutenden Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts ausüben, so daß man sie ihrer Wirkung nach in ketisierende und enolisierende Mittel einteilen kann. Es ist daher denkbar, daß auch bei den stickstoff-haltigen Analogon der Keto-Enole unter Umständen bestimmte Lösungsmittel die vorerst ganz in den Hintergrund tretenden Ketimid-Formen begünstigen könnten.

Der Enol-Gehalt eines Gemisches läßt sich sowohl titrimetrisch wie spektrometrisch bestimmen, und beide Methoden führen bei richtiger Anwendung in den meisten Fällen zu genügend übereinstimmenden Ergebnissen²⁾. Dieser Satz gilt jedoch, was die Spektrochemie betrifft, zunächst nur für die Untersuchung homogener flüssiger oder geschmolzener Verbindungen. Ob die Spektrochemie auch für Lösungen brauchbar sein würde, mußte von vornherein stark bezweifelt werden, da bei den verschiedensten Substanzen beobachtet worden ist, daß sich ihre spektrochemischen Konstanten in diesem oder jenem Mittel in einer vorläufig unerklärbaren Weise ändern.

Trotzdem erschien es nicht überflüssig, genauer zu prüfen, ob sich etwa doch der ketisierende oder enolisierende Einfluß der Lösungsmittel auch spektrochemisch mit einiger Sicherheit zahlenmäßig bestimmen läßt, und ob dann verwandte Erscheinungen bei den tautomeren stickstoff-haltigen Körpern festzustellen sind. Zu diesem Zweck wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Substanzen teils in homogenem Zustand, teils in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Von den ersten 6 — konstitutiv unveränderlichen — Verbindungen sind die ersten beiden gesättigt; die dritte enthält 2 isolierte Doppelbindungen; Nr. 4 und 5 sind durch ein konjugiertes System ausgezeichnet; in Nr. 6 ist dessen Wirkung noch durch ein Äthoxyl verstärkt. Bei den letzten 3 Körpern ist Keto-Enol- oder Ketimid-Enamin-Tautomerie möglich.

¹⁾ Auwers u. Susemihl, B. **63**, 1072 [1930].

²⁾ Auwers u. H. Jacobsen, A. **426**, 161 [1922].