

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1933, Nr. 2.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

1. Februar.

18. W. N. Krestinski und L. I. Baschenowa-Koslowskaja: Untersuchungen in der Acetylen-Reihe, V. Mitteil.: Über die Isomerisierung der Acetylen- γ -glykole bei Einwirkung von Ameisensäure.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Forsttechn. Akademie Leningrad.]

(Eingegangen am 25. Oktober 1932.)

Bei der weiteren Untersuchung von Umwandlungen der Acetylen- γ -glykole¹⁾ haben wir festgestellt, daß 2,5-Dimethyl-hexin-(3)-diol-(2.5) (= Bis- $[\alpha$ -oxy-isopropyl]-acetylen) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}:\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{OH}$ unter der Einwirkung von siedender konz. Ameisensäure in zwei isomere Körper übergeht: ein Diketon, das 2,5-Dimethyl-hexandion-(3.4) (= Diisobutyryl), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, und ein Oxy-keton, das 2,5-Dimethyl-hexen-(2)-ol-(5)-on-(4) (= α -Oxy- α . α -dimethyl- α' -isopropyliden-aceton), $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{OH}$. Der zweite Körper stellt vermutlich ein tautomeres Gemisch mit 3.4-Epoxy-2.5-dimethyl-hexen-(2)-ol-(5)²⁾ (= $[\alpha$ -Oxy-isopropyl]-isopropyliden-äthylenoxyd), $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{HC}\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$, dar. Die Umwandlung geht vollständig,

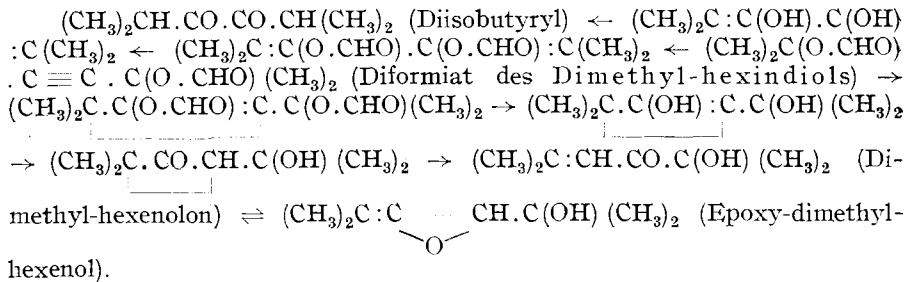
aber unter erheblicher Verharzung vor sich; Zwischenprodukte, die diese interessante Umwandlung erklären könnten, waren nicht zu fassen. Das Diisobutyryl wurde durch Analyse, Siedepunkt, Mol.-Refraktion, Oximierung und Reduktion zum Isobutyroin, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ charakterisiert. Das noch nicht beschriebene Oxy-keton liefert mit Natrium unter Wasserstoff-Entwicklung ein eosinrotes Produkt; es enthält zufolge der Tschugajew-Zerewitinowschen Reaktion eine Hydroxylgruppe, entfärbt momentan Brom, sowie Permanganat und reduziert ammoniakalische Silberoxyd-Lösung. Sein spektrochemisches Verhalten weist auf eine Ketogruppe hin; es reagiert aber anscheinend nicht mit Hydroxylamin, Phenyl-hydrazin, 4-Nitrophenyl-hydrazin und Semicarbazid. In Gegenwart von Platinmohr wird es leicht hydriert zu dem gesättigten Oxy-keton 2.5-Dimethyl-hexanol-(2)-on-(3), $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ ³⁾. Die

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **58**, 1068, **61**, 1691 (C. **1930**, I 3170); B. **59**, 1930 [1926]. ²⁾ Zur Bezeichnung „Epoxy“ vergl. B. **65** A, 15 [1932].

³⁾ Faworski, Sacharowa, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1385; Journ. prakt. Chem. [2] **88**, 688 [1913].

erwähnte Beziehung des ungesättigten Oxy-ketons zum tautomeren Äthylendioxyd-Derivat schließen wir aus der Trägheit gegenüber Keton-Reagenzien. Seine Oxydation mit Permanganat gibt Aceton, α -Oxy-isobuttersäure, β -Oxy-dimethyl-brenztraubensäure (= 2-Methylbutanol-(2)-on-(3)-säure-(4)), $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, sowie nicht weiter untersuchte neutrale Produkte.

Auf Grund der bei Einwirkung von PBr_3 auf das Dimethyl-hexindiol beobachteten Umwandlungen⁴⁾ erklären wir uns den Mechanismus der Einwirkung von Ameisensäure folgendermaßen:



Die von uns entdeckte Umwandlung stellt einen neuen Weg zur Darstellung von α -Diketonen und den isomeren ungesättigten Oxyketonen dar.

Beschreibung der Versuche.

Die Einzelheiten der 6 angestellten Versuche ergeben sich aus folgender Tabelle:

Nr. des Versuchs	g Glykol angewandt	g Ameisensäure angewandt	Säure-Konzentration in %	Dauer des Erhitzens in Stunden	g Ausbeute an Rohprodukt	Diketon		Oxy-keton		Zahl der Destillationen	mm Druck	
						Siedepunkt	erhalten	Siedepunkt	erhalten			
1	50	300	100	2	28	} 47—49	II	76—82	17.5	5	12—15	Versuche 1 und 2 wurden vereinigt fraktioniert.
2	50	300	86	1.5	19.5							
3	100	300	73	2	21	} 55	9	85	16.5	5	18	Aus Versuch 3 wurden 50 g Glykol zurückerhalten. Die Versuche 3 und 4 wurden vereinigt fraktioniert.
4	60	300	86	1.25	30							
5	50	300	95	1.5	} 62	48	II	78	19	5	12	Versuche 5 und 6 wurden vereinigt fraktioniert.
6	50	300	86	1.25								

Man sieht, daß Schwankungen der Säure-Konzentration von 85—100% die Ausbeute kaum beeinflussen. Zur Einleitung der Reaktion muß vorsichtig auf freier Flamme erhitzt werden, bald darauf setzt eine lebhaftere Reaktion ein, die 10—15 Min. anhält, wobei das Gemisch ins Sieden kommt und stark verharzt. Zur Beendigung der Umsetzung wurde in allen Fällen 1 $\frac{1}{2}$ bis

⁴⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **61**, 1691.

2 Stdn. am Rückflußkühler bis zum Sieden erhitzt. Nachdem die über-schüssige Ameisensäure unter vermindertem Druck abdestilliert war, wurde der Rückstand mit Soda unter Kühlung neutralisiert und zur Befreiung von Harz mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat wurden Diketon und Oxy-keton durch Aussalzen mit NaCl und oftmaliges Ausäthern extrahiert. Das mittels Na_2SO_4 getrocknete Rohprodukt wurde fraktioniert.

Diisobutyryl. Hellgelbe Flüssigkeit; auch die Dämpfe sind hellgelb. Sdp.₇₆₀: 146°; Sdp.₁₂: 48°.

d_4^{20} : 0.92322; n_D^{20} : 1.42057.

0.1213 g Sbst.: 0.2978 g CO_2 , 0.1057 g H_2O . — 0.1384 g Sbst. in 27.0662 g Benzol: $\Delta = 0.19^0$.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 67.61, H 9.86, M.-R._D²⁰ 39.16, Mol.-Gew. 142.

Gef. „ 66.96, „ 9.75, „ 38.98, „ 134.5.

Oxime des Diisobutyryls: Zur Lösung von 5 g Diisobutyryl und 7 g Hydroxylamin-Hydrochlorid in 14 ccm Wasser wird bis zur alkalischen Reaktion 50-proz. Kalilauge zugesetzt. Nachdem das KCl abfiltriert ist, wird 20 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Ansäuern mit HCl wird ein Gemisch von Mono- und Dioxim ausgefällt, das mittels Petroläthers, in dem das Dioxim unlöslich ist, zerlegt wird. Das aus Petroläther umkrystallisierte Monoxim schmilzt bei 125—126°.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 61.15, H 9.55, N 8.92. Gef. C 61.32, 61.37, H 9.46, 9.53, N 9.19, 9.18, 9.10.

Dioxim: Krystalle aus Benzol; Schmp. 158—160°.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 55.81, H 9.30, N 16.27. Gef. C 56.63, 56.95, H 9.74, 9.14, N 16.47.

Isobutyroin. Durch Reduktion von 6 g Diisobutyryl mit Na-Amalgam in feuchtem Äther (3 Stdn.). Die Destillation ergab etwa 3 g einer bei 150° siedenden Fraktion mit dem für Isobutyroin charakteristischen Pfeffergeruch.

0.1136 g Sbst.: 0.2752 g CO_2 , 0.1222 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 66.66, H 11.11. Gef. C 66.06, H 11.82.

2,5-Dimethyl-hexen-(2)-ol-(5)-on-(4): Farblose Flüssigkeit, Sdp.₇₆₀: 186°; Sdp.₁₂: 78°; d_4^{20} : 0.94681; n_D^{20} : 1.46192.

0.1480, 0.1352 g Sbst.: 0.3667, 0.3356 g CO_2 , 0.1300, 0.1172 g H_2O . — 0.1504 g Sbst. in 26.2292 g Benzol: $\Delta = 0.34^0$.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 67.61, H 9.86, Mol.-Refr. 40.21, Mol.-Gew. 142.

Gef. „ 67.58, 67.69, „ 9.83, 9.70, „ 41.23, „ 139.1.

Hydroxyl-Bestimmung nach Tschugajew-Zerewitinow: 0.1180 g Sbst.: 15.6 ccm CH_4 (20°, 752.2 mm). — 0.0878 g Sbst.: 11.0 ccm CH_4 (18°, 747.7 mm). — 0.1350 g Sbst.: 16.4 ccm CH_4 (17°, 761.0 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_8\text{H}_{13}\text{O.OH}$. Ber. OH 11.97. Gef. OH 9.32, 8.83, 8.80.

2,5-Dimethyl-hexanol-(2)-on-(3). Durch Hydrierung von 5 g Dimethyl-cyclohexenolon in Äther-Lösung mit 0.2 g Pt-Mohr bei gewöhnl. Temperatur bis zur Beendigung der H-Absorption (878 ccm, ber. 838).

Sdp.₁₂: 68—70°; d_4^{20} : 0.90741; n_D^{20} : 1.42437.

0.1654, 0.1053 g Sbst.: 0.40009, 0.2552 g CO_2 , 0.1577, 0.1020 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 66.66, H 11.11, Mol.-Refr. 40.78.

Gef. „ 66.11, 66.15, „ 10.67, 10.84, „ 40.53.

0.1172 g Sbst.: 15.6 ccm CH_4 (18°, 767 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O.OH}$. Ber. OH 11.81. Gef. OH 9.63.

Semicarbazon: Aus 3.1 g Dimethyl-hexanolon, 2.4 g Semicarbazid-Hydrochlorid und 2.4 g Kaliumacetat in 7.2 g Wasser. Der am nächsten Tage reichlich ausgefallene

Niederschlag war inhomogen. Der mit Methylalkohol ausgezogene Hauptbestandteil schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 144—145° und stellt das normale Semicarbazon dar.

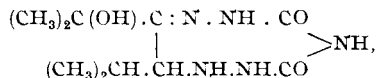
$C_9H_{19}O_2N_3$. Ber. C 53.73, H 9.45, N 20.90. Gef. C 53.41, H 9.25, N 20.96.

Nebenprodukt, Schmp. 180—182°.

0.0991 g Stbst.: 22.6 ccm N (17°, 751.4 mm).

$C_{10}H_{19}O_3N_5$. Ber. N 27.23. Gef. N 26.36.

Vielleicht handelt es sich um die Verbindung:



die dadurch entstanden ist, daß das Ausgangsmaterial noch etwas ungesättigtes Keton enthielt, das ein zweites Molekül Semicarbazid an die Doppelbindung angelagert hat: $C_8H_{14}O_2 + 2H_2N.CO.NH.NH_2 \rightarrow H_2O + NH_3 + C_{10}H_{19}O_3N_5$.

Oxydation des Dimethyl-hexenolons: 14.5 g wurden mit soviel 1-proz. $KMnO_4$ -Lösung oxydiert, wie es 1 Atom O auf 1 Mol.-Gew. Oxyketon entspricht. Aus den neutralen Produkten ließ sich (außer etwa 2 g unverändertem Oxyketon) Aceton abscheiden, das durch Siedepunkt, Darstellung von Indigo mittels *o*-Nitro-benzaldehyd, Jodoform-Probe und Reaktionen mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin und Nitroprussidnatrium identifiziert wurde. Die sauren Produkte lieferten α -Oxy-isobuttersäure und β -Oxy-dimethyl-brenztraubensäure. Die durch Sublimation isolierte α -Oxy-isobuttersäure, Schmp. 77—79°, wurde durch ihr Zn- und Ca-Salz charakterisiert.

0.0085 g Zinksalz verloren beim Erwärmen auf 115—125° 0.0010 g H_2O und gaben bei weiterem Erhitzen 0.0023 g ZnO .

$Zn(C_4H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Ber. H_2O 11.71, Zn 21.28. Gef. H_2O 11.76, Zn 21.18.

0.0077, 0.0096 g bei 115—125° entwässertes Calciumsalz: 0.0018, 0.0028 g CaO .

$Ca(C_4H_7O_3)_2$. Ber. Ca 16.26. Gef. Ca 16.62, 16.35.

Die β -Oxy-dimethyl-brenztraubensäure ist flüssig und wurde ebenfalls durch ihr Zn- und Ca-Salz charakterisiert.

0.0056 g Zinksalz verloren bei 125° 0.0006 g H_2O und gaben bei weiterem Erhitzen 0.0012 g ZnO .

$Zn(C_5H_7O_4)_2$. Ber. Zn 19.88. Gef. Zn 20.00.

0.0172 g Calciumsalz verloren bei 125° 0.0062 g H_2O und lieferten bei weiterem Erhitzen 0.0028 g CaO .

$Ca(C_5H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Ber. H_2O 11.63, Ca 11.83. Gef. H_2O 12.78, Ca 11.63.

$Ca(C_5H_7O_4)_2$. Ber. Ca 13.25. Gef. Ca 13.33.

Der Wissenschaftlichen Kommission des Chemisierungskomitees der U.d.S.S.R. sagen wir unsern Dank für die gewährte materielle Unterstützung.