

Verwendet man nur ein Mol. Tritylchlorid auf ein Mol. Benzalverbindung, so erhält man überwiegend die gleiche Di-tritylverbindung neben wenig einer noch nicht ganz rein erhaltenen Mono-tritylverbindung.

Di-trityl-monobenzal-diacetyl-sorbit.

1 Mol. der Di-tritylverbindung (VI) wird in trockenem Pyridin gelöst mit 3 Mol. Essigsäure-anhydrid behandelt. Nach dem Stehen über Nacht wird aufgearbeitet wie üblich. Das Di-acetat wird aus Isopropylalkohol umkrystallisiert und zeigt den Schmp. 106—108°.

2.975 mg Sbst.: 8.610 mg CO₂, 1.900 mg H₂O.

C₅₆H₁₀₀O₈ (838.39). Ber. C 78.72, H 6.01.

Gef. „ 78.93, „ 7.14.

Oxydation mit Bleitetraacetat: 1) Bei Einwirkung von Bleitetraacetat in Eisessig auf die Ditrityl-benzal-verbindung trat in 18 Stdn. (3 Stdn. Schütteln, dann 15 Stdn. Stehen) kein Verbrauch des Oxydationsmittels ein. — 2) Bei 48-stdg. Einwirkung von 1.5 Mol. Bleitetraacetat in Benzol bei 60° tritt Verbrauch des Oxydationsmittels ein. Threose- oder Xylose-Derivate ließen sich nicht nachweisen, obwohl das Produkt Fehlingsche Lösung schwach reduzierte. Hingegen wurden 40% des Ausgangsmaterials in reiner Form zurückerhalten.

317. Costin D. Nenitzescu und Ioan Chicos: Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, XI. Mitteil.: Über die Verzweigung der Kohlenstoffkette bei der Umsetzung gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

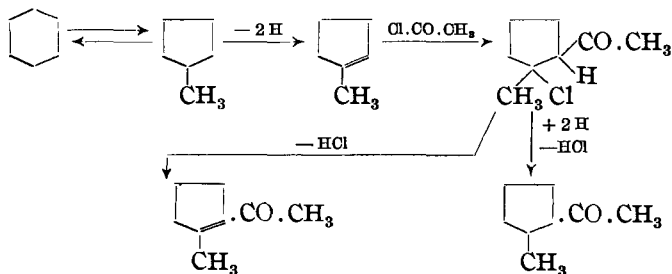
[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 13. Juli 1935.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß das bei der Umsetzung des Cyclohexans mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhaltene Keton 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan (I) ist. Das entsprechende Keton mit Cyclohexan-Ring, das Methyl-cyclohexylketon, bildet sich nicht. Wie später²⁾ bewiesen wurde, finden bei dieser Umsetzung folgende Vorgänge statt: Es wird das Cyclohexan in das isomere Methyl-cyclopentan, bis zur Entstehung eines Gleichgewichts, umgelagert; dann wird aus diesem Körper Wasserstoff abgespalten und Acetylchlorid angelagert. Das sich bildende gechlorte Keton wird nun nach dem jeweiligen Zustand des Katalysators, entweder zum gesättigten Keton reduziert oder unter Salzsäure-Abspaltung in das ungesättigte Keton verwandelt. Sämtliche Stufen der Reaktion sind experimentell gesichert:

¹⁾ Nenitzescu u. Ionescu, A. **491**, 189 [1931].

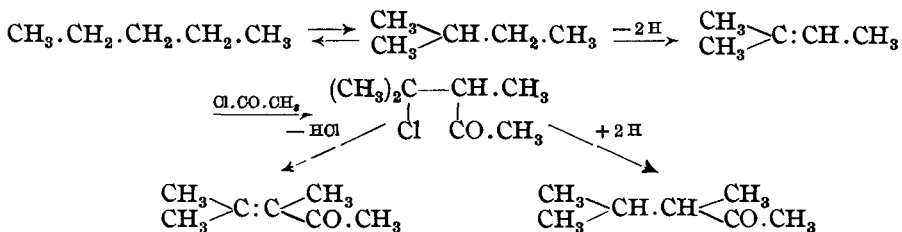
²⁾ Nenitzescu u. Cantuniari, A. **510**, 269 [1934].



Die Tatsache, daß kein Keton mit einem 6-Ring entsteht, kann nur durch die viel größere Reaktionsfähigkeit des Methyl-cyclopentans gegenüber dem Cyclohexan erklärt werden. Ersteres setzt sich schon zum größten Teil um zu der Zeit, wo aus Cyclohexan selbst noch keine analytisch nachweisbaren Mengen Keton entstehen.

Die Isomerisierung der Kohlenstoffkette ist für das Zustandekommen der Reaktion nicht unbedingt notwendig, denn sie tritt nicht bei den Umsetzungen des Cyclopentans und des Methyl-cyclopentans mit Acetylchlorid³⁾ auf, welche in normaler Weise zu Methyl-cyclopentyl-keton bzw. zu 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan führen. Die größere Stabilität des Cyclopentan-Ringes gegenüber der umlagernden Wirkung des Aluminiumchlorids ist gewiß durch stereochemische Verhältnisse bewirkt. Es schien nun von Interesse zu untersuchen, ob sich die normalen Paraffine unter den gleichen Bedingungen unverändert kondensieren, oder ob eine Verzweigung der Kette eintritt.

n-Pentan ist von Hopff⁴⁾ mit Acetylchlorid umgesetzt worden; dem erhaltenen Keton wies er die Konstitution des 2-Acetyl-*n*-pentans zu, ohne jedoch überzeugende Beweise dafür zu erbringen. Wir haben deshalb das aus synthetischem *n*-Pentan gewonnene Keton $C_7H_{14}O$ mit Natriumhypobromit in die entsprechende Säure $C_6H_{12}O_2$ übergeführt und diese eindeutig als α -Methyl- α -isopropyl-essigsäure identifiziert. Das Keton ist also Methyl-isopropyl-aceton, und seine Bildung erfolgt unter Isomerisierung analog dem folgenden, für den Fall des Cyclohexans bewiesenen Schema:



Als Nebenprodukt wurde das ungesättigte Keton α -Methyl- α -isopropyliden-aceton erhalten.

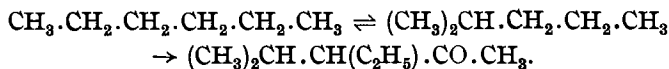
Auf ähnliche Weise wurde das mit Cantuniari⁵⁾ aus *n*-Hexan und Acetylchlorid gewonnene gesättigte Keton $C_8H_{16}O$ in die Säure $C_7H_{14}O_2$

³⁾ Nenitzescu, Cantuniari, B. 65, 807 [1932].

⁴⁾ B. 64, 2739 [1931].

⁵⁾ B. 65, 1449 [1932].

übergeführt, welche sich als α -Äthyl- α -isopropyl-essigsäure erwies. Unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids erleidet also das *n*-Hexan, wie schon mit Dragan⁶⁾ beim Kohlenwasserstoff selbst beobachtet wurde, eine Umlagerung zu 2-Methyl-pentan, und letzteres reagiert dann mit Acetylchlorid:



Auch hier wurde als Nebenprodukt ein ungesättigtes Keton $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ isoliert, welchem wohl die Struktur des α -Äthyl- α -isopropyliden-acetons zukommt.

Die bei der Kondensation des Cyclohexans mit Acetylchlorid beobachtete Verzweigung der Kohlenstoffkette scheint also allgemeiner Art zu sein und findet immer dann statt, wenn sie durch stereochemische Verhältnisse, wie beim Cyclopentan, nicht verhindert wird. Die Kohlenwasserstoffe mit verzweigter Kette sind wahrscheinlich bei der Dehydrierungs-Reaktion viel reaktionsfähiger als diejenigen mit gerader Kette.

Die hier mitgeteilten Ergebnisse stehen im Widerspruch mit einer vor kurzem erschienen Mitteilung von N. D. Zelinsky und L. Leder-Packendorff⁷⁾. Diese Autoren gehen von Erdöl-Destillaten aus, die von aromatischen und Cyclohexan-Derivaten befreit waren, also nur noch Paraffin- und Cyclopentan-Kohlenwasserstoffe enthielten, und kondensierten diese mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Sie geben an, dabei nur Ketone mit 5-Ring erhalten zu haben, während die Paraffine unter diesen Bedingungen nicht reagieren sollen. Auch bei der ähnlichen Behandlung von synthetischem 2-Methyl-pentan und von *n*-Hexan wurden keine Ketone erhalten. Dieses negative Ergebnis ist gewiß den ungünstigen experimentellen Bedingungen der genannten Autoren zuzuschreiben, auf welche wir schon früher hingewiesen haben. Die Reaktions-Geschwindigkeit der Paraffin-Kohlenwasserstoffe mittlerer Größe mit Acetylchlorid ist, soweit dies qualitativ beurteilt werden kann, von derselben Größenordnung wie die des Cyclopentans und Cyclohexans. Die bezweckte Trennung der Paraffine von den Cyclopentan-Derivaten des Erdöls kann auf diesem Wege nicht durchgeführt werden.

Beschreibung der Versuche.

α -Methyl- α -isopropyl-aceton.

Das angewandte *n*-Pentan wurde aus Diäthylketon, durch Reduktion nach Clemmensen, nach einer früher für Cyclopentan ausgearbeiteten Methode⁸⁾, dargestellt.

500 ccm Pentan wurden mit 150 g Aluminiumchlorid versetzt und unter kräftigem Rühren (Hg-Verschluß) 75 g Acetylchlorid bei 15—16° zugetropft. Es begann sofort eine heftige HCl-Entwicklung, die nach etwa 8 Stdn. nachließ. Die untere Schicht wurde mit Eis zersetzt, mit Wasserdampf destilliert und das erhaltene Keton-Gemisch in die Semicarbazone

⁶⁾ B. 66, 1892 [1933].

⁷⁾ A. 518, 260 [1935]. Die uns in dieser Veröffentlichung zugeschriebene Überführung des *n*-Hexans in Ketone der Cyclopentan-Reihe haben wir weder beobachtet, noch beschrieben.

übergeführt. Durch Umlösen aus Methylalkohol wird das leicht lösliche Semicarbazon des Methyl-isopropyl-acetons, mit dem Schmp. 114^o, vom schwer löslichen Semicarbazon des Methyl-isopropyliden-acetons, mit dem Schmp. 192.5^o, leicht getrennt. Ersteres bildet sich in größerer Menge. Das aus dem Semicarbazon vom Schmp. 114^o durch Destillation mit Oxalsäure (20-proz.) freigemachte Keton siedet bei 136—138^o.

7 g Keton wurden mit einer Natriumhypobromit-Lösung, bereitet aus 13 ccm Brom, 30 g Natriumhydroxyd und 500 ccm Wasser, in üblicher Weise oxydiert. Die erhaltene Säure (5 g) siedete bei 189—191^o und das Säure-chlorid bei 38—39^o (18 mm); das Amid zeigte den Schmp. 132^o. Der Misch-Schmp. mit dem Amid der Methyl-isopropyl-essigsäure, bereitet durch Malonester-Synthese nach van Rombourgh⁸⁾, zeigte keine Depression.

Das Semicarbazon mit dem Schmp. 192.5^o entspricht dem α -Methyl- α -isopropyliden-aceton.

0.1894 g Sbst.: 0.3934 g CO₂, 0.1520 g H₂O. — 0.2176 g Sbst.: 47.4 ccm N (23°, 755 mm).

C₈H₁₆ON₃. Ber. C 56.76, H 8.94, N 24.84.
Gef. „ 56.65, „ 8.98, „ 24.96.

α -Äthyl- α -isopropyl-aceton.

Die Darstellung dieses Körpers aus *n*-Hexan und Acetylchlorid wurde früher beschrieben⁵⁾. Das jetzt angewandte Hexan aus Petroleum hatte folgende Konstanten: Sdp. 68—69^o; $d_4^{21} = 0.6673$; $n_D^{21} = 1.37672$.

Das Keton wurde, wie oben für das niedriger siedende Homologe beschrieben, in die Säure vom Sdp. 202—204^o und diese in das Chlorid vom Sdp.₂₃ 63—65^o übergeführt. Das Amid zeigte den Schmp. 134^o und war identisch mit dem Amid der Äthyl-isopropyl-essigsäure von Crossley und Le Sueur⁹⁾.

Das ungesättigte Keton C₈H₁₄O¹⁰⁾ ist somit α -Äthyl- α -isopropyliden-aceton.

⁸⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **5**, 231 [1886].

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **77**, 92 [1900].

¹⁰⁾ a. a. O., S. 1453 irrtümlicherweise C₈H₁₄O formuliert.