

Wird obige Tetrachlorkohlenstoff-Mutterlauge eingeengt, so gewinnt man ein weiteres Krystallisat, das nach 12-maligem Umlösen aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 87—88° erhalten wird.

Zur Analyse wurde im Hoch-Vakuum bei 25° über Phosphorpentoxyd getrocknet. 5.224 mg Sbst.: 13.680 mg CO₂, 2.690 mg H₂O. — 3.479 mg Sbst.: 5.920 mg AgJ. — 0.359 mg Sbst. in 4.420 mg Campher: Δ = 12.0°.

C₁₇H₁₈O₄. Ber. C 71.80, H 5.67, OCH₃ 21.84, Mol.-Gew. 284.
Gef. „ 71.42, „ 5.76, „ 22.48, „ 270.

365. N. D. Prjanischnikow und W. A. Leontowitsch: Über die Einwirkung von Natrium bzw. Silber auf Ketale symmetrischer Dichlor- und Dibrom-acetone.

[Aus d. Biochem. Laborat. d. Instituts für Tierzucht d. U. d. S. S. R., Moskau.]
(Eingegangen am 12. Juli 1935.)

Die vielseitige theoretische Bedeutung, welche das Studium der Sauerstoff-Derivate des Cyclopropanes bietet, veranlaßte uns Versuche zu unternehmen, diese Cyclopropan-Derivate durch Enthalogenieerung der Ketale *symm.* Dihalogen-acetone darzustellen.

Wie bekannt, gelingt es nicht, Cyclopropanon aus 1.3-Dibrom-aceton darzustellen¹⁾. Diese Tatsache steht im Einklang mit den zahlreichen Isomerisations-Erscheinungen, die bei der Enthalogenieerung von 1.3-Dihalogeniden eintreten. Es genüge der Hinweis auf die Bildung von Allylalkohol bei der Einwirkung von Zinkstaub auf 1.3-Glycerin-dibromhydrin und auf die Entstehung von Allylchlorid aus 1.3-Dibrom-2-chlor-propan unter der Wirkung von Zinkstaub-Alkohol.

Wir gingen von der Voraussetzung aus, daß zufolge der Ketal-Bildung, d. h. des Verschwindens der Sauerstoff-Doppelbindung, die Spannungen im Dreiring geringer werden müssen und somit dessen Stabilität gesteigert wird²⁾. Diese Annahme wird durch die Beobachtungen von Lipp³⁾ bestätigt.

Wir stellten 1.3-Dichlor- bzw. 1.3-Dibrom-dimethyl-ketal dar und untersuchten deren Verhalten gegenüber Natrium bzw. molekularem Silber. Auf die Untersuchung der Einwirkung von Zinkstaub in alkohol. Lösung verzichteten wir, da Grund vorhanden war zu vermuten, daß in diesem Falle ein reduktiver Halogen-Entzug stattfinden würde⁴⁾.

Weder bei der Einwirkung von Natrium, noch von molekularem Silber auf die Ketale der Dihalogen-acetone konnte das erwartete Cyclopropanon-Ketal gewonnen werden. Läßt man Natrium in Xylol einwirken, so erhält man eine dunkelbraune, harzige Masse neben einer unbedeutenden Menge eines in Xylol löslichen, gelben, öligen Produktes. Beim Erwärmen dieses Öles mit Schwefelsäure konnte kein Geruch nach Acrolein wahrgenommen werden.

¹⁾ L. Schmitz, Versuche zur Darstellung von Cyclopropanon und Cyclopropanol, Dissertat. Aachen 1929.

²⁾ N. J. Demjanow, Journ. obschtsjei chimii [russ.] **4** (66), 762 [1934].

³⁾ Lipp, A. **499**, 1 [1932].

⁴⁾ Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf 1.3-Dibrom-aceton in 70-proz. Alkohol entstehen neben harzigen Produkten beträchtliche Mengen Aceton.

Der Halogen-Entzug mit molekularem Silber verläuft derart schwierig, daß eine nennenswerte Menge eines Reaktionsproduktes nicht erhalten werden konnte. Es muß die außerordentliche Resistenz dieser Ketale hervorgehoben werden; diese Beobachtung deckt sich mit den Angaben von Jewlampijew⁵⁾ bezüglich der Monohalogen-Derivate des Acetons.

Im Gegensatz zu der überwiegenden Mehrzahl der Ketale bzw. Acetale, die unter dem Einfluß verd. Säuren leicht hydrolysiert werden, sind die Halogen-Ketale außerordentlich stabil. Weder beim Verreiben mit 20-proz. Schwefelsäure im Verlaufe von 3 Stdn., noch beim Stehen mit 0.1-n. Schwefelsäure im Laufe von 3 Monaten, wurde das Ketal des Dichlor-acetons verändert. Andererseits entstehen die Ketale der Dichlor-acetone äußerst leicht, womit sie an die Acetale des Chlorals erinnern⁶⁾.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des 1.3-Dichlor-aceton-dimethylketals.

Zu 40 g im Vakuum getrockneten 1.3-Dichlor-acetons werden 80 g trocknen Methylalkohols zugesetzt und in die erhaltene Lösung trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 10—15 Min. beginnt reichliche Abscheidung eines weißen, krystallinen Niederschlages. Sobald die Lösung an Chlorwasserstoff gesättigt ist, wird durch allmählichen Zusatz von Natriumbicarbonat neutralisiert. Das erhaltene Gemisch wird mit Äther ausgezogen und von dem Unlöslichen abgesaugt. Die ätherische Lösung wird mit Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen. Man läßt den Äther in einer Krystallisierschale langsam verdampfen, wobei weiße Krystalle, die einen charakteristischen Geruch nach Campher aufweisen, zurückbleiben. Ausbeute 46 g = 84.5% d. Th.

Das Ketal wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert, Schmp. 81.5°. Nach dieser Methode gewinnt man das Ketal sofort in fast analysen-reinem Zustand.

Bei der Darstellung dieses Ketals mit Orthoameisensäure-ester wurde ein weniger reines Produkt mit schlechterer Ausbeute erhalten.

0.1501, 0.2114 g Stbst. : 0.1885, 0.2690 g CO₂, 0.0677, 0.1061 g H₂O. -- 0.1855, 0.1873 g Stbst. : 0.3071, 0.3107 g AgCl.

C₈H₁₀O₂Cl₂. Ber. C 34.68, H 5.68, Cl 40.99.

Gef. „ 34.24, 34.70, „ 5.04, 5.61, „ 40.94, 41.01.

Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol gef. 171, 167, ber. 173.

Darstellung des 1.3-Dichlor-aceton-diäthylketals.

Die Darstellung dieses Ketals geschah analog wie oben durch Sättigen einer Lösung von Dichlor-aceton in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff. Die Ausbeute ist in diesem Falle etwas geringer als bei der Darstellung des Dimethylketals. Schmp. 28°.

Beim Versuch, ein Ketal durch Einwirkung von Äthylenglykol auf Dichlor-aceton darzustellen, wurden keinerlei krystalline Reaktionsprodukte erhalten. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb in geringer Menge ein öliges Produkt, das den charakteristischen Ketal-Geruch aufwies. Beim Abkühlen bis auf -7° trat keine Krystallisation ein.

⁵⁾ W. W. Jewlampijew, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 59, 2017 [1929].

⁶⁾ O. Jacobsen u. R. Neumeister, B. 15, 602 [1882].

Darstellung des 1.3-Dibrom-aceton-dimethylketal.

symm. Dibrom-aceton wurde durch Oxydation von α, γ -Glycerin-dibromhydrin erhalten. Zu 60 g des Dibromhydrins wurden 45 g Natriumbichromat und 27 g Wasser und dann innerhalb 3 Stdn. allmählich 30 g Schwefelsäure, mit 13 g Wasser verdünnt, zugefügt so, daß die Temperatur nicht über 25° stieg. Am nächsten Tage wurde das krystallin erstarrte Reaktionsgemisch mit 75 g Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Dibrom-aceton abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther wurden 42 g Dibrom-aceton (70% d. Th.) erhalten. 1.3-Dibrom-aceton-dimethylketal wurde wie vorhergehend beschrieben dargestellt. Ausbeute 43% d. Th. Schmp. 62.5°.

Für die Darstellung des Dijod-aceton-dimethylketal versuchten wir Dichlor-aceton-dimethylketal mit einer Lösung von Kaliumjodid in Methylalkohol zu erwärmen. Es erfolgte jedoch kein Austausch der Chloratome gegen Jod. Nach 42 Stdn. wurde der Alkohol abdestilliert und aus dem Rückstand unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten; Schmp. 81.5°.

Einwirkung von Natrium auf 1.3-Dichlor-aceton-dimethylacetal.

10 g Ketal, in trockenem Xylol gelöst, wurden einige Stdn. mit 4 g Natrium erhitzt. Gegen das Ende der Reaktion wurde das Xylol zum Sieden gebracht, wobei ein Teil des Lösungsmittels durch einen Aufsatz abdestillierte. Die ersten Tropfen des Destillats wiesen einen durchdringenden Geruch auf, der jedoch nicht an Acrolein erinnerte. Irgendwelche andere leichtflüchtige Reaktionsprodukte konnten nicht nachgewiesen werden.

Nachdem ein Teil des Xylols abdestilliert war, hinterblieb eine dunkelbraune, harzige, mit überschüssigem Natrium durchsetzte Masse. Die von dem harzigen Rückstand abgegossene und filtrierte Lösung war gelb gefärbt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieb eine geringe Menge einer gelben, öligen Flüssigkeit zurück. Beim Erwärmen dieses Rückstandes mit Schwefelsäure konnte kein Geruch nach Acrolein festgestellt werden.

Einwirkung von Silber auf 1.3-Dichlor-aceton-dimethylacetal.

Versuch I: Eine gesättigte Lösung von 2.5 g Ketal in Xylol wurde 15 Stdn. mit 9.18 g molekularen Silbers zum Sieden erhitzt. Es fand sogut wie keine Reaktion statt. Aus der Lösung wurde unverändertes Ketal zurückgewonnen. Die Menge des entstandenen Silberchlorids betrug nur 0.27 g. — Versuch II: 1 g Ketal und 5 g molekulares Silber wurden ohne Lösungsmittel im Einschmelzrohr im Laufe von 2 Tagen auf 160—175° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren wurde kein Überdruck festgestellt, jedoch konnte deutlicher Geruch nach Methylalkohol wahrgenommen werden. Aus der erhaltenen Silberchlorid-Menge wurde berechnet, daß 1.56% des Ketals in Reaktion getreten waren.

Zum Vergleich wurde unter denselben Bedingungen 1.3-Dichlor-aceton mit molekularem Silber behandelt. Nach 10 Stdn. hatten 48% des Dichlor-acetons reagiert.

Einwirkung von Natrium bzw. Silber auf 1.3-Dibrom-
aceton-dimethylacetal.

Bei der Einwirkung von Natrium in Xylol auf dieses Ketal wurden nur harzige Produkte erhalten, wie im Falle des 1.3-Dichlor-aceton-acetals. Beim Erwärmen von 2.6 g Ketal mit 6 g molekularem Silber in Xylol-Lösung hatten im Laufe von 6 Stdn. nur 6.9% des eingesetzten Ketals reagiert (aus der entstandenen AgBr-Menge berechnet).

Hrn. Prof. Dr. N. J. Demjanow möchten wir auch an dieser Stelle für die rege Anteilnahme an unserer Arbeit unseren besten Dank aussprechen.

Vorliegende Untersuchung wurde durch Unterstützung des Komitees der Chemisierung der Volkswirtschaft der U. d. S. S. R. gefördert.

366. N. D. Zelinsky, B. A. Kasansky und A. F. Plate: Hydrierung der einfachsten Homologen des Cyclopentans unter Ringsprengung und Übergang in Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe.

[Aus d. Zelinsky-Laboratorium für organ. Chemie, Moskau, Staats-Universität.]

(Eingegangen am 8. Juli 1935.)

Wie von uns vor kurzem berichtet wurde¹⁾, geht Cyclopentan in Gegenwart von platinierter Kohle und von einem Überschuß an Wasserstoff bei 300—310° quantitativ unter Ringsprengung in *n*-Pentan über. Solche Ringsprengung in cyclischen Systemen bei verhältnismäßig niedriger Temperatur und gewöhnlichem Wasserstoff-Druck in Gegenwart von Katalysatoren wurde schon früher in Systemen mit bedeutender Baeyer-scher Spannung, z. B. im Cyclopropan²⁾, im Dimethyl-cyclopropan³⁾ und im Cyclobutan⁴⁾, beobachtet und durch die im Molekül herrschende Spannung erklärt. Andererseits sind viele Fälle bekannt, wo die Ringsprengung nicht nur in 3- und 4-, sondern auch in 5- und 6-gliedrigen Ringen bei starkem Wasserstoff-Druck und hohen Temperaturen in Gegenwart von Katalysatoren oder ohne solche zustandekommt. Hierher gehören z. B. die Untersuchungen von Orlow⁵⁾ über Hydrierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit kondensierten Ringsystemen. Aus seinen Versuchen geht hervor, daß bei Temperaturen von etwa 450° und hohem Wasserstoff-Druck Kohlenwasserstoffe wie Inden, Fluoren, Acenaphthen, Chrysen hydriert werden, worauf die entstandenen Hydride sich unter Sprengung von 5- und 6-gliedrigen Ringen zersetzen; es entstehen dabei einfachere kondensierte Systeme oder sogar Homologe des Benzols mit Seitenketten.

¹⁾ Zelinsky, Kasansky u. Plate, B. **66**, 1415 [1933].

²⁾ Tanatar, Ztschr. physikal. Chem. **41**, 735 [1902]; Böeseken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **35**, 283.

³⁾ Zelinsky, B. **40**, 4743 [1907].

⁴⁾ Willstätter, Bruce, B. **40**, 3988 [1907].

⁵⁾ Orlow u. Belopolsky, B. **62**, 1226 [1929].