

3-Oxy-pyridin.

5.5 g 3-Brom-pyridin, 2.7 g Ätznatron, 1 g Kupfervitriol, 1 g Seignettesalz und 15 ccm Wasser wurden im Bombenrohr 25 Stdn. auf 200° erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser, Filtrieren und Ausäthern des nicht umgesetzten Brom-pyridins wurde mit Kohlendioxyd übersättigt und ausgeäthert. Die mit Na₂CO₃ getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Abdunsten 1.0 g 3-Oxy-pyridin, aus Benzol farblose Blättchen vom Schmp. 127°. Die Identität wurde durch Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege¹⁷⁾ hergestelltem 3-Oxy-pyridin nachgewiesen.

279. J. Ssuknewitsch und A. Tschilingarjan: Über die Einwirkung von Calciumhypochlorit auf organische Verbindungen mit Hydroxyl- und Carbonylgruppen, II. Mitteil.: Calciumhypochlorit und die sekundären Alkohole und die Ketone.

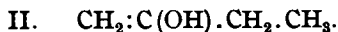
[Aus d. Institut für angewandte Chemie in Leningrad.]

(Eingegangen am 13. Mai 1936.)

Früher wurde von uns die Einwirkung von Calciumhypochlorit auf verschiedene primäre Alkohole und Aldehyde untersucht¹⁾. Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, das Verhalten von sekundären Alkoholen und Ketonen, die keine Methylgruppe neben der Carbonyl- oder Hydroxylgruppe enthalten, in gleicher Weise zu studieren; die Einwirkung von Hypochloriten auf Methyl-ketone und Methyl-carbinole ist schon hinreichend bearbeitet worden.

So liefern die Methyl-ketone und Methyl-carbinole nach Lieben²⁾ mit Calciumhypochlorit Chloroform, und nach Cuculescu³⁾ führt Jod in alkalischer Lösung die Ketone der Grundform CH₃. [CH₂]_n. CH₂. CO. CH₃ in Säuren CH₃. [CH₂]_n. CH₂. CO₂H und Jodoform über.

Den Chemismus der Reaktion zwischen Ketonen sowie Aldehyden und Calciumhypochlorit erklärten wir uns so, daß sich das Keton unter Einwirkung von Alkali enolisiert, und das Enol-Hydroxyl mit Calciumhypochlorit unter Bildung von Enol-Hypochlorit reagiert, das sich zu α -Chlorketon isomerisiert; letzteres enolisiert sich wieder, falls am α -Kohlenstoffatom noch Wasserstoff vorhanden ist, usw. Daß die Enolisierung der Ketone unter den Reaktionsbedingungen tatsächlich stattfindet, wurde neulich von Bartlet⁴⁾ gezeigt; nach seinen Versuchen sind die Reaktionsgeschwindigkeiten von Hypohalogeniten mit Aceton proportional der Konzentration von überschüssigem Alkali. Dieser Befund bestätigt auch die Annahme, daß die Hypohalogensäure nicht das chlorierende Agens darstellt. Wir fanden früher⁵⁾, daß Methyl-äthyl-keton mit Calciumhypochlorit neben Propionsäure auch Essigsäure liefert; danach könnte sich Methyl-äthyl-keton in 2-facher Weise enolisieren:



¹⁷⁾ O. Fischer u. Renouf, B. 17, 755, 1896 [1884].

¹⁾ J. Ssuknewitsch u. A. Tschilingarjan, B. 68, 1210 [1935].

²⁾ Ann. Ch. Pharm. Suppl. 7, 218, 377 [1870].

³⁾ C. 1931 I, 604.

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 56, 967 [1934].

⁵⁾ B. 68, 1216 [1935].

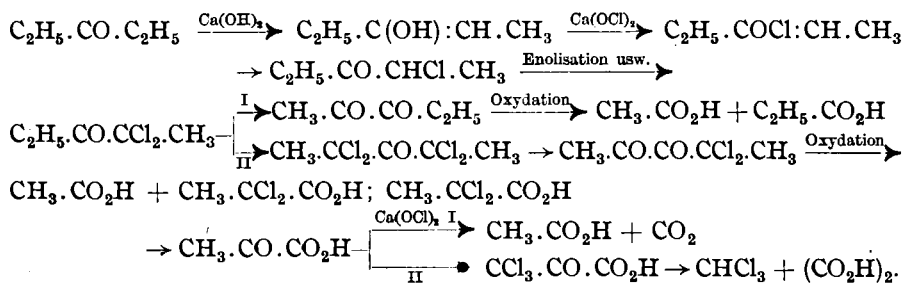
Bei Verlängerung der Kohlenstoffkette der Methyl-ketone erfolgt die Enolisierung augenscheinlich nur nach II.

Wir können vor allem bestätigen, daß die Ketone und die entsprechenden Carbinole mit Calciumhypochlorit dieselben Reaktionsprodukte liefern; der Unterschied besteht in beiden Fällen lediglich in der Quantität der erhaltenen Produkte. So liefern Diäthyl-carbinol mit $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ mehr Chloroform als Diäthyl-keton, die Carbinole mehr Säuren als die Ketone. Dasselbe wird beobachtet, wenn man zum Keton z. B. Methylalkohol hinzufügt, der mit $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ selbst kein Chloroform bildet. Die Ursache ist wahrscheinlich die Verstärkung der Enolisierung des Ketons durch Alkali in Gegenwart von Alkohol. Entsprechende Ergebnisse erhält man mit Aldehyden.

Folgender Versuch macht die Wirkung des Alkohols auf die Reaktionsfähigkeit der Ketone in Gegenwart von Alkalien deutlich: bei 10-stdg. Behandlung von Aceton mit Natronlauge (0.2 Gew.-% des Acetons) entsteht eine sehr geringe Menge Diaceton-alkohol, wogegen in Anwesenheit von 5% Alkohol etwa 15% Aceton in Diaceton-alkohol verwandelt werden.

Ferner wurde gefunden, daß sich Chloroform nicht nur unter Einwirkung von Calciumhypochlorit auf Methyl-ketone und Methyl-carbinole (Liebens Regel), sondern auch auf Diäthyl-keton, Diäthyl-carbinol, Isopropyl-phenyl-keton und einige andere Verbindungen bildet.

Bei der Einwirkung von Calciumhypochlorit auf Diäthyl-keton oder Diäthyl-carbinol wurden außer Chloroform folgende Säuren erhalten: Kohlensäure, Essigsäure, Propionsäure (von der letzteren weniger) und eine geringe Menge Oxalsäure. Diese Reaktionsprodukte sowie diejenigen, die durch Einwirkung des Calciumhypochlorits auf andere Ketone, Aldehyde und Alkohole entstanden sind, machen folgendes Reaktionsschema wahrscheinlich:

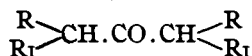


Wie besondere Versuche zeigten, zerfallen die α -Diketone, insbesondere Diacetyl, quantitativ in 2 Säuren fast ohne Chloroform-Bildung; ebenso bildet Brenztraubensäure mit $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ die in dem Schema angegebenen Produkte.

In entsprechender Weise wurden aus Di-*n*-propyl-keton erhalten: Kohlensäure, Propionsäure und in bedeutend kleinerer Menge Buttersäure. Außerdem entstand eine geringe Menge Chloroform, was sich durch eine Teil-Enolisierung der Methyl-brenztraubensäure erklären läßt.

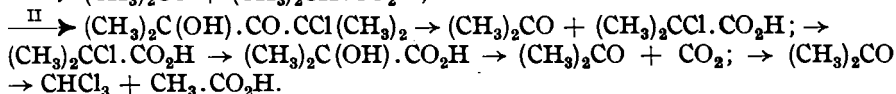
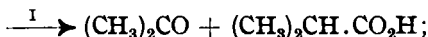
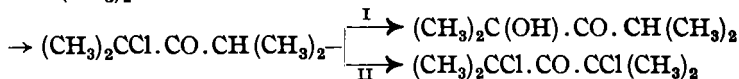
Aus Di-*n*-butyl-carbinol wurden erhalten: Kohlensäure, Buttersäure und Valeriansäure (von letzterer weniger). Chloroform war abwesend.

Von Ketonen (sowie Carbinolen), die nach der Grundform



gebaut sind, wurden untersucht: Diisopropyl-keton, das entsprechende Carbinol, das Di-*sek.*-butyl-carbinol $[\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH}$. Das Diisopropyl-keton lieferte unter Einwirkung von Calciumhypochlorit: Kohlensäure, Essigsäure, Isobuttersäure und Chloroform.

Wahrscheinlich verläuft die Reaktion folgendermaßen:



Die Chlor-isobuttersäure lieferte tatsächlich mit $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ Chloroform, Essig- und Kohlensäure.

Entsprechend verlief die Reaktion von Calciumhypochlorit mit Di-*sek.*-butyl-carbinol. Erhalten wurden: Kohlensäure, Propionsäure und Methyl-äthyl-essigsäure. Die Reaktion erfolgte jedoch langsam und unvollkommen. Im allgemeinen wirkt das Hypochlorit mit steigendem Molekulargewicht immer schwerer auf sekundäre Alkohole (und Ketone) wie auch auf primäre Alkohole ein; eine Erscheinung, die wahrscheinlich mit der Schwierigkeit der Enolisierung der Ketone bei Einwirkung von Alkali zusammenhängt.

Von Ketonen, die verschiedene Radikale auf beiden Seiten des Carbonyls enthalten, wurden die folgenden untersucht: Äthyl-isobutyl-keton, das Essig- und Isovaleriansäure lieferte, ferner Isopropyl-phenyl-keton, das mit $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ Essig- und Benzoesäure, sowie Chloroform gab; Isopropyl-tolyl-keton verwandelte sich in Essig- und Terephthalsäure; daneben entstand eine kleine Menge Chloroform.

Von nicht enolisierbaren Ketonen wurde lediglich Hexamethyl-aceton untersucht. Letzteres erwies sich gegen die Einwirkung von Calciumhypochlorit höchst beständig.

Im folgenden beschreiben wir noch Reaktionen von Calciumhypochlorit mit anderen Verbindungen. So bildete Diacetyl, wie schon erwähnt, glatt 2 Mol. Essigsäure und kein Chloroform.

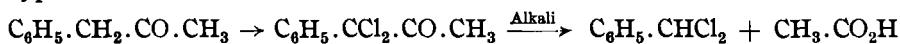
Acetyl-aceton lieferte Essigsäure und viel Chloroform. Äthylenglykol reagierte mit der $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ -Lösung energisch unter Entwicklung von Kohlensäure.

1.2-Propylen-glykol und 2.3-Butylen-glykol bildeten ebenfalls Chloroform.

Propylen-chlorhydrin konnte bei vorsichtiger Einwirkung von Calciumhypochlorit mit guter Ausbeute in Chloroform verwandelt werden, indem man zuerst durch Einwirkung von unterchloriger Säure das Propylen-chlorhydrin in Chlor-aceton verwandelte und dieses durch Behandlung mit Calciumhypochlorit in Chloroform überführte.

Äthylen-chlorhydrin setzte sich mit $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ -Lösung hauptsächlich zu Kohlensäure und Äthylenoxyd um.

Den Chlor-acetonen analog reagierte das Phenyl-aceton mit Calciumhypochlorit:



Als Verseifungs- und Oxydationsprodukte wurden schließlich Benzaldehyd und Benzoesäure erhalten.

Die Ursache der schwierigen Isolierungsmöglichkeit von Zwischenprodukten bei haloformen Reaktionen liegt in der Tatsache, daß z. B. Chloraldehyde und Chlor-ketone mit Calciumhypochlorit mit bedeutend größerer Geschwindigkeit als die entsprechenden Aldehyde und Ketone reagieren.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuche wurden in einem mit Rückflußkühler und einer Mischvorrichtung versehenen Kolben auf dem Wasserbade durchgeführt.

Die zu untersuchende Substanz wurde zusammen mit der durch Chlorieren von Kalkmilch erhaltenen Calciumhypochlorit-Lösung etwa 2 Stdn. erhitzt, bis das Wasser im Bade zu sieden anfang. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Rückstand auf einem Büchner-Trichter abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf CaCO_3 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ analysiert, wobei manchmal Oxalsäure nachgewiesen werden konnte.

Das Filtrat wurde bei Anwesenheit von Hypochlorit mit Natriumthiosulfat behandelt, auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Phosphorsäure angesäuert. Die freien Säuren wurden mit Wasserdampf abdestilliert, das Destillat mit Alkali neutralisiert und zur Trockne verdampft. Die Salze wurden mit starker Schwefelsäure zersetzt, die Säuren im Vakuum abdestilliert und im Kolben mit Hilfe eines Dephlegmators fraktioniert. Die einzelnen Fraktionen wurden in Natriumsalze verwandelt, die alsdann mit Phosphoroxchlorid behandelt wurden. Die aus dem Kolben abdestillierten Dämpfe der Säurechloride wurden von Anilin in Äther-Lösung gebunden.

Nach Abdampfen des Äthers wurden die rohen Anilide zur Entfernung von salzsaurem Anilin mit wenig Wasser gewaschen und aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisiert.

Das Gemisch von Aniliden der Essigsäure und der höheren Säuren läßt sich bequemer erst aus Wasser und dann aus Petroläther umkrystallisieren. In Abwesenheit von Essigsäure kann man die rohen Anilide direkt mit Petroläther, in dem das salzsaure Anilin nicht löslich ist, behandeln.

Die bis zum konstanten Schmelzpunkt gereinigten Anilide wurden schließlich durch Mischprobe mit vorbereiteten Säureaniliden kontrolliert. Schon kleine Beimengungen von anderen Aniliden verursachen bedeutende Schmelzpunktserniedrigungen.

Wenn das bei der Einwirkung von Calciumhypochlorit-Lösung erhaltene Destillat spezifisch schwerer als Wasser war, wurde es nach Entfernen des letzteren gewogen und untersucht.

$\text{Ca}(\text{OCl})_2$ und Isopropyl-tolyl-keton.

Aus 40 g Keton (aus Isobuttersäure-chlorid, Toluol und AlCl_3) und 1 l $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ -Lösung mit 6% akt. Chlor wurde etwa 1 g Chloroform erhalten. Nach Abdestillieren des nicht umgesetzten Ketons mit Wasser-

dampf wurde der Rückstand mit Salzsäure angesäuert und die ausgefallene Säure in ihren Methylester überführt. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhielt man Terephthalsäure-methylester (Schmp. 140°). Die in Lösung gebliebene Säure erwies sich als Essigsäure (als Anilid vom Schmp. 113—114° identifiziert).

Ca(OCl)₂ und Diäthyl-carbinol.

Bei der Reaktion von 44 g Carbinol (aus Äthylbromid, Magnesium und Äthylformiat) mit 1 l 8.5-proz. Ca(OCl)₂-Lösung wurden 10.7 g Chloroform erhalten. Ausgeschieden wurden die Anilide der Essigsäure (Schmp. 113—114°) und der Propionsäure (Schmp. 103—104°).

Ca(OCl)₂ und Diäthyl-keton.

a) Aus 40 g Keton (Sdp. 102—103°) und 1 l 10.9-proz. Ca(OCl)₂-Lösung wurden 6.46 g Chloroform erhalten. Ausgeschieden wurden viel Essigsäure-anilid (Schmp. 113—114°) und weniger Propionsäure-anilid (Schmp. 103—104°).

b) Aus 34.8 g Keton, 30 ccm CH₃OH und 1 l Ca(OCl)₂-Lösung (9% akt. Chlor) wurden 9.75 g Chloroform erhalten.

Ca(OCl)₂ und Di-*n*-propyl-carbinol.

44.3 g Carbinol (Sdp. 154—156°) (aus CH₃.CH₂.CH₂Br, Mg und HCO₂.C₂H₅) und 1 l Ca(OCl)₂-Lösung (11.8% akt. Chlor) lieferten 1 g Chloroform, Propionsäure-anilid (Schmp. 103—104°) und etwas Buttersäure-anilid (Schmp. 90—92°)

Ca(OCl)₂ und Di-*n*-propylketon.

Angewandt 38.8 g Keton und 1 l Ca(OCl)₂-Lösung (8.7% akt. Chlor). Chloroform entstand nur in Spuren, Säuren jedoch wie beim entsprechenden Carbinol. 32.8 g Keton blieben unumgesetzt.

Ca(OCl)₂ und Diisopropyl-keton.

21.7 g Keton, durch Oxydation des aus (CH₃)₂CHBr, Mg und HCO₂.C₂H₅ bereiteten Carbinols mit Chromsäure-Gemisch erhalten (Sdp. 126—128°), und 600 ccm Ca(OCl)₂-Lösung (9.7% akt. Chlor) lieferten: 2.3 g Chloroform, viel Essigsäure (Anilid mit Schmp. 113—114°) und eine geringere Menge Isobuttersäure (Anilid, Schmp. 101—103°).

Ca(OCl)₂ und Di-*n*-butyl-carbinol.

Umgesetzt wurden 50 g Carbinol (aus CH₃.(CH₂)₂.CH₂Br, Mg und HCO₂.C₂H₅) mit 1 l Ca(OCl)₂-Lösung (9.4% akt. Chlor). Chloroform entstand nicht. In Form von Aniliden wurden ermittelt: Buttersäure (Anilid, Schmp. 90—92°) und Valeriansäure (Anilid, Schmp. 60—63°). Von letzterer wenig.

Ca(OCl)₂ und Di-*sek.*-butyl-carbinol.

Angewandt 62 g Carbinol (aus CH₃.CHBr.C₂H₅, Mg und HCO₂.C₂H₅; Sdp. 185—187°) und 1 l Ca(OCl)₂-Lösung (7.7% akt. Chlor). Reagiert haben

nur etwa 3 g Carbinol. Erhalten 2.2 g Salze, aus denen als Anilide Propionsäure (Schmp. 101—102°) und Methyl-äthyl-essigsäure (Schmp. 105—106°) ausgeschieden wurden.

Ca(OCl)₂ und Methyl-benzyl-keton.

13.6 g Keton (erhalten durch trockne Destillation des Gemisches von Calciumsalzen der Phenyl-essig- und Essigsäure; Sdp. 213—215°) und 300 ccm Ca(OCl)₂-Lösung (7.6% akt. Chlor) lieferten Benzoesäure (Schmp. 121°), Benzaldehyd und Essigsäure (Anilid, Schmp. 113—114°). Kein Chloroform.

Ca(OCl)₂ und Diacetyl.

9 g Diacetyl (erhalten aus Dimethyl-glyoxim) und 300 ccm Ca(OCl)₂-Lösung lieferten nur Essigsäure (Anilid, Schmp. 113—114°).

Ca(OCl)₂ und Acetyl-aceton.

Aus 25 g Acetyl-aceton und 1 l Ca(OCl)₂-Lösung (7.5% akt. Chlor) wurden 13.5 g Chloroform und nur Essigsäure (Anilid, Schmp. 113—114°) erhalten.

Ca(OCl)₂ und Äthylen-chlorhydrin.

40 g Äthylen-chlorhydrin wurden mit 1 l Ca(OCl)₂-Lösung (8.6% akt. Chlor) vermischt. Chloroform entstand in unbedeutender Menge neben sehr wenig Säuren (nicht identifiziert).

Ca(OCl)₂ und Propylen-chlorhydrin.

24.9 g Propylen-chlorhydrin und 200 ccm Ca(OCl)₂-Lösung (8.1% akt. Chlor) wurden auf —5° abgekühlt, vermischt und wie gewöhnlich erwärmt. Erhalten wurden: 16.2 g Chloroform; Essigsäure (Anilid, Schmp. 113—114°).

Wenn man das Vermischen nicht in der Kälte durchführt, so erhält man 8-mal weniger Chloroform.

Ca(OCl)₂ und Glykole.

a) 21 g Äthylenglykol und 150 ccm Ca(OCl)₂-Lösung (5.5% akt. Chlor) wurden in der Kälte umgesetzt. Nach 60 Stdn. erhitzte sich die Mischung von selbst. Chloroform und Oxalsäure wurden nicht erhalten. Der Schlamm bestand aus CaCO₃. Säuren waren in so geringer Menge vorhanden, daß ihre Erkennung nicht möglich war.

b) 20 g 1.2-Propylen-glykol und 1 l Ca(OCl)₂-Lösung (5% akt. Chlor) reagierten beim Erhitzen stürmisch. 2 g Chloroform konnten abdestilliert werden. Der wäßrige Teil des Destillats reagierte mit fuchsinschwefliger Säure.

c) 20 g 2.3-Butylen-glykol (Sdp. 178—181°) wurden mit 1 l Ca(OCl)₂-Lösung (6% akt. Chlor) erhitzt. Erhalten 4.2 g Chloroform und wenig Essigsäure.