

**407. Heinrich Hopff, Costin D. Nenitzescu, Dimitrie A. Isacescu und Ion P. Cantuniari: Über die Einwirkung von Acetylchlorid und Kohlenoxyd auf gesättigte Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid.**

[Aus d. Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Ludwigshafen a. Rh. und d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Bukarest.]

(Eingegangen am 5. September 1936.)

Vor einigen Jahren<sup>1)</sup> hat der eine von uns gezeigt, daß die gesättigten Kohlenwasserstoffe mit Kohlenoxyd in Gegenwart von Aluminiumchlorid eine eigentümliche Reaktion eingehen, wobei die Kohlenstoffkette aufgespalten und, falls sie unverzweigt ist, auch umgelagert und das Kohlenoxyd zwischen die Spaltstücke eingeschoben wird. Es entstand z. B. aus *n*-Butan das Methyl-isopropyl-keton, aus *n*-Pentan das Äthyl-isopropyl-keton und aus Cyclohexan das 1-Methyl-cyclohexanon-(2). Das Isopentan ergab wie das *n*-Pentan Äthyl-isopropyl-keton (Aufspaltung ohne Umlagerung). Neben diesen Ketonen bilden sich immer auch geringe Mengen Säuren, und zwar beim *n*-Pentan,  $\alpha$ -Methyl-valeriansäure und beim Cyclohexan, Cyclohexan-carbonsäure. Außerdem entstehen auch höhersiedende, neutrale Verbindungen, welche damals nicht näher untersucht wurden.

Der Zweck vorliegender Arbeit war, im Lichte der seit jener Zeit gewonnenen Erkenntnisse über die Wirkungsweise des Aluminiumchlorids, den Mechanismus der Entstehung dieser Verbindungen etwas besser kennen zu lernen.

Zu diesem Zweck wurde die Einwirkung von Acetylchlorid und Kohlenoxyd auf *n*-Butan und *i*-Butan eingehend untersucht.

Läßt man Acetylchlorid auf *n*-Butan in der Kälte bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid einwirken, so erhält man aus dem Reaktionsprodukt bei der üblichen Aufarbeitung ein Keton von der Formel  $C_5H_8O_2$ , das sich als identisch mit Acetyl-aceton erweist. Dieses Produkt verdankt seine Entstehung der Selbstkondensation des Acetylchlorids, die bekanntlich<sup>2)</sup> zum Acetyl-aceton führt. Führt man die Einwirkung des Acetylchlorids auf *n*-Butan bei 50—60° durch, so erhält man ein Acetylbutan, von dem die Hauptmenge bei 117—118° siedet und identisch ist mit Methyl-isobutyl-keton.

Wie *n*-Butan reagiert auch das *i*-Butan bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid mit Acetylchlorid bei 50° und liefert ebenfalls Methyl-isobutyl-keton.

Besonders eingehend wurde die Einwirkung von Kohlenoxyd auf *n*- und *i*-Butan untersucht, da hier verhältnismäßig einfache Endprodukte zu erwarten waren. *i*-Butan reagiert mit Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff schon bei Zimmertemperatur sehr leicht und liefert als Hauptprodukt Methyl-isopropyl-keton neben geringen Mengen Trimethyl-essigsäure und einer höhersiedenden Fraktion von der Formel  $C_9H_{18}O$ , welche sich als ein Dibutyl-keton erwies und zwar als *tert*.-Butyl-isobutyl-keton. Für die Bildung dieser Verbindungen kommt folgendes aus 4 Teilreaktionen bestehendes Reaktionsschema in Frage:

<sup>1)</sup> Hopff, B. **64**, 2739 [1931]; **65**, 482 [1932].

<sup>2)</sup> Combes, Ann. Chim. [6] **12**, 207 [1887].

- 1)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_3 \xrightarrow{-2\text{H}} (\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH}_2$
- 2)  $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH}_2 + \text{ClCHO} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CHO}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow[-\text{HCl}]{-2\text{H}} (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CHO}) \cdot \text{CH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
- 3)  $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH}_2 + \text{HCl} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COCl}) \cdot \text{CH}_3$
- 4)  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{COCl} + \text{CH}_2 : \text{C}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CCl}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow[-\text{HCl}]{-2\text{H}} (\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Daß unter der Einwirkung des wasserfreien Aluminiumchlorids eine Dehydrierung der gesättigten Kohlenwasserstoffe gemäß Formel 1) stattfindet, wurde früher an zahlreichen Beispielen gezeigt<sup>3), 4), 5), 6)</sup>.

Bedingung dafür ist das Vorhandensein von Acceptoren für den naszierenden Wasserstoff. Als solche wirken ausgezeichnet Halogen-Verbindungen, wie sie bei den Reaktionen 2) und 4) auftreten. Dabei stimmen die abgespaltenen Wasserstoffmengen mit den verbrauchten, bis auf die Teilreaktion 3), überein. Wasserstoff wird aber in geringen Mengen auch für verschiedene Nebenreaktionen, wie z. B. für die Sprengung von C—C-Bindungen und wahrscheinlich auch für die Reduktion von Ketonen zu Alkoholen verbraucht, so daß in Anbetracht der geringen Mengen von erhaltener Trimethyl-essigsäure die Wasserstoffbilanz als ausgeglichen betrachtet werden kann.

Die Entstehung des Methyl-isopropyl-ketons, welche quantitativ die Hauptreaktion ausmacht, stellen wir uns über die intermediäre Bildung des Trimethyl-acetaldehyds vor. In Anlehnung an die Arbeiten von Danilow und Venus-Danilowa<sup>7)</sup>, welche die Umlagerung von tertiären Aldehyden unter der Einwirkung von Schwefelsäure bei höherer Temperatur bewiesen hatten, konnten wir zeigen, daß der Trimethyl-acetaldehyd in Gegenwart von Aluminiumchlorid und unter gleichen Bedingungen wie bei der Reaktion mit Kohlenoxyd, quantitativ in Methyl-isopropyl-keton übergeht. Durch dieses Schema wäre nicht nur eine Erklärung für die eigenartige „Einschiebung“ des Kohlenoxyds in der Kohlenstoffkette gefunden, sondern auch eine Analogie zur Gattermannschen Aldehyd-Synthese der aromatischen Reihe geschaffen.

Den Trimethyl-acetaldehyd unter den Reaktionsprodukten des *i*-Butans mit Kohlenoxyd zu suchen, schien, in Anbetracht seiner großen Veränderlichkeit durch Aluminiumchlorid, aussichtslos. Die Entstehung dieses Körpers kann gemäß Reaktion 2) durch Anlagerung von Formylchlorid an Isobutylen und nachfolgende Hydrierung angenommen werden. Zu dieser Reaktion sei folgendes bemerkt:

Die Addition sämtlicher untersuchten Säurechloride an verzweigte Olefine erfolgt stets so, daß sich das Chlor an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom, also an die Verzweigungsstelle begibt. Die Acylgruppe tritt also in die  $\alpha$ -Stellung zur Seitenkette ein. So wurden z. B. aus Methyl-cyclopentan und Acetylchlorid das 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan und 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan, aus Isopentan und Acetylchlorid 2-Methyl-3-acetyl-butan usw. erhalten. Diese Regel wäre also, falls Formel 2) zuträfe, für das Formylchlorid ungültig. Würde das Formylchlorid mit Iso-

<sup>3)</sup> Nenitzescu u. Mitarbeiter, A. **491**, 189 [1931].

<sup>4)</sup> B. **65**, 807, 1449 [1932].

<sup>5)</sup> B. **66**, 969 [1933].

<sup>6)</sup> A. **510**, 269 [1934].

<sup>7)</sup> B. **59**, 377 [1926].

butylen normal reagieren, so müßte der Isovalerialdehyd entstehen. Dieser Körper geht aber unter der Einwirkung des Aluminiumchlorids, wie ein besonderer Versuch ergab, nicht in Methyl-isopropyl-keton über, sondern ist ziemlich beständig.

Die andere mögliche Entstehungsweise für den Trimethyl-acetaldehyd ist die Hydrierung des bei der Reaktion intermediär gebildeten Trimethyl-acetylchlorids. Daß sich Säurechloride in Gegenwart von Aluminiumchlorid und einem gesättigten Kohlenwasserstoff zu Aldehyden hydrieren lassen, ist früher bewiesen worden<sup>3), 4)</sup>.

Zwar haben wir bei dem Versuch, das Trimethyl-acetylchlorid mit *i*-Butan umzusetzen, in der Hauptsache nur die Zersetzungsprodukte des Säurechlorids und kein Methyl-isopropyl-keton erhalten; es ist aber zu bedenken, daß sich das Trimethyl-acetylchlorid im Entstehungszustande in Gegenwart von wasserstoff-abgebenden *i*-Butan-Molekülen ganz anders verhalten kann.

Die Bildung des Trimethyl-acetylchlorids, welches bei der Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser in Trimethyl-essigsäure übergeht, ist durch die Teilreaktion 3) wiedergegeben. Diese Reaktion ist eine Umkehrung der bekannten Zersetzung<sup>8)</sup> des Trimethyl-acetylchlorids, welche zu Isobutylen, Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd führt. Unter dem hier angewandten hohen Druck ist die Zersetzung also reversibel. Die Reaktion der Halogenalkyle mit Kohlenoxyd unter Bildung von Säurechloriden wurde schon früher von Hopff<sup>1)</sup> bewiesen.

Bei der Umsetzung des Trimethyl-acetylchlorids mit Isobutylen (Teilreaktion 4) erfolgt die Addition nach der oben angegebenen Regel normal: Das Chlor begibt sich an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom. Daß  $\beta$ -chlorierte Ketone, vom Typus des hier entstandenen, durch einen gesättigten Kohlenwasserstoff und Aluminiumchlorid glatt zu den entsprechenden gesättigten Ketonen hydriert werden, wurde früher angedeutet<sup>6)</sup> und neuerdings einwandfrei bewiesen<sup>9)</sup>. Die Konstitution des *tert.* Butyl-isobutylketons wurde durch Synthese nachgewiesen.

Während *i*-Butan mit Kohlenoxyd als Hauptprodukt Methyl-isopropyl-keton und nur geringe Mengen von *tert.* Butyl-isobutyl-keton als Nebenprodukt liefert, liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf *n*-Butan gerade umgekehrt. Hier ist das Hauptprodukt das Dibutyl-keton, welches als *n*-Butyl-(2)-isobutyl-keton identifiziert wurde. Daneben wurden geringe Mengen Methyl-isopropyl-keton und  $\alpha$ -Methyl-buttersäure sowie Spuren von Trimethyl-essigsäure gefunden.

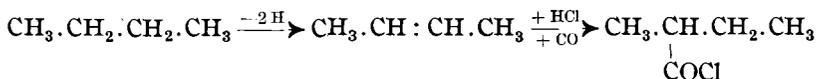
Dieses Ergebnis ist insofern merkwürdig, als bei der Umsetzung sämtlicher bis jetzt untersuchter normaler Kohlenwasserstoffe mit Säurechloriden eine Isomerisation der Kette stattfindet<sup>5)</sup>. So ergibt z. B. das Cyclohexan mit Acetylchlorid Methyl-acetyl-cyclopentan, das Butan Methyl-isobutyl-keton, das *n*-Pentan 2-Methyl-3-acetyl-butan, das *n*-Hexan 2-Methyl-3-acetyl-pentan usw. Das Cyclohexan liefert also dasselbe Produkt wie das Methyl-cyclopentan, und die Paraffine dasselbe wie die entsprechenden Iso-paraffine mit einer 2-ständigen Methylgruppe.

<sup>8)</sup> Böeseken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **29**, 85 [1910].

<sup>9)</sup> Nenitzescu u. Cioranescu, B. **69**, 1820 [1936].

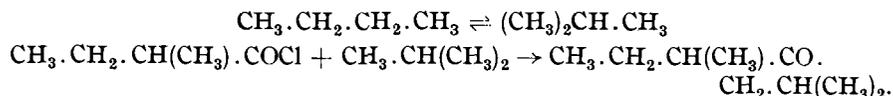
Beim Cyclohexan ist sogar der Beweis geführt worden, daß es ohne Ring-Verengung nicht reagieren kann und daß die erhaltenen Ketone nur 5-Ringe enthalten<sup>6)</sup>. Die einzige bis jetzt beobachtete Ausnahme war das Cyclopentan, welches mit Acetylchlorid ohne Ringverengung das Acetylcyclopentan ergibt<sup>4)</sup>.

Bei der Umsetzung des *n*-Butans mit Kohlenoxyd muß aber angenommen werden, daß die Reaktion auch ohne Isomerisierung stattfinden kann. So ist z. B. die Bildung der  $\alpha$ -Methyl-buttersäure aus *n*-Butan zu verstehen:



Möglicherweise entsteht dabei auch der Methyl-äthyl-acetaldehyd, welcher aber nicht gefaßt werden kann, weil er durch das Aluminiumchlorid in uneinheitliche, hochsiedende Produkte übergeführt wird, wie wir in einem besonderen Versuch festgestellt haben.

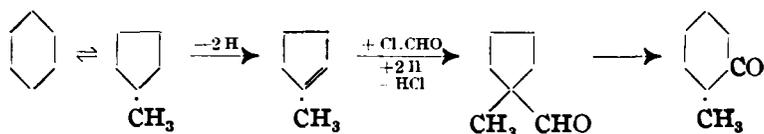
Diese Art der Dehydrierung ohne Isomerisierung bleibt nur auf die Anlagerung des Kohlenoxyds beschränkt, denn das gebildete  $\alpha$ -Methyl-buttersäurechlorid reagiert entsprechend der oben angegebenen Regel nur mit dem Isobutan, welches sich mit dem *n*-Butan im Gleichgewicht<sup>10)</sup> befindet, weiter:



Ein Teil des Isobutans reagiert auch nach dem oben angegebenen Schema 1) und 2) und liefert das gefundene Methyl-isopropyl-keton.

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, daß sich das Kohlenoxyd bzw. das daraus entstehende Formylchlorid gegenüber den gesättigten Kohlenwasserstoffen im großen und ganzen wie die höheren Säurechloride verhält, mit der Ausnahme, daß es auch mit der geraden unverzweigten Kette reagieren kann und sich an die Doppelbindung nach einer anderen Regel anlagert wie diese. Die intermediäre Entstehung von Aldehyden mit tertiär gebundener Formylgruppe erklärt die eigenartige Einlagerung des Kohlenoxyds zwischen die Atome der Kohlenstoffkette. Interessant ist, daß diese komplizierten Reaktionen mit guten Ausbeuten verlaufen und zu einheitlichen Produkten führen.

Das hier für das Butan vorgeschlagene Schema erklärt auch besonders deutlich das Verhalten des Cyclohexans, wo folgende Reaktionen anzunehmen sind:



<sup>10)</sup> vergl. B. 66, 1097, 1892 [1933].

Die gefundene Cyclohexancarbonsäure entsteht durch Kondensation ohne Ring-Isomerisierung.

Bei den vorstehend beschriebenen Reaktionen wurde angenommen, daß das Kohlenoxyd als Formylchlorid  $\text{HCOCl}$  reagiert, wie schon Gattermann vermutet hat. Allerdings ist bisher kein Beweis für die Existenz des Formylchlorids erbracht worden. Wir konnten jedoch zeigen, daß unter den Reaktionsbedingungen eine stabile Anlagerungsverbindung von Formylchlorid an Aluminiumchlorid gebildet wird. Erhitzt man nämlich wasserfreies Aluminiumchlorid mit gasförmigem Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd unter etwa 100 Atm. in einem Kupfer-Autoklaven auf etwa  $80^\circ$ , so findet eine lebhaft Absorption der beiden Gase statt. Nach mehrmaligem Aufdrücken eines Gemisches von Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd bis zur Druckkonstanz verwandelt sich das Aluminiumchlorid in eine durchsichtige, gelbbraun gefärbte Flüssigkeit, deren Analyse ungefähr auf die Zusammensetzung  $\text{HCOCl} \cdot \text{AlCl}_3 \cdot \text{CuCl}$  stimmt. Diese Molekülverbindung zersetzt sich mit Wasser stürmisch in  $\text{CO}$  und  $\text{HCl}$  und reagiert mit Toluol bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid unter Bildung geringer Mengen von *p*-Tolylaldehyd.

### Beschreibung der Versuche.

Sämtliche Versuche wurden in Hochdruck-Autoklaven mit Schnellrührern durchgeführt. Das Reaktionsprodukt wurde in Eis eingetragen, das Rohöl im Scheidetrichter abgetrennt, mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium fraktioniert destilliert. Durch Ansäuern der alkalischen Waschlauge scheidet sich die gebildete Carbonsäure als Öl ab und kann durch Ausäthern mit nachheriger Destillation rein erhalten werden.

#### 1) Einwirkung von Acetylchlorid auf *n*-Butan.

700 g *n*-Butan, 500 g wasserfreies Aluminiumchlorid und 320 g Acetylchlorid wurden 15 Stdn. auf  $60^\circ$  erhitzt, dann wie oben beschrieben aufgearbeitet. Es wurden 70 g Rohöl vom Sdp.  $80\text{--}135^\circ$  erhalten.

Ein Teil siedete bei  $117\text{--}121^\circ$ . Farblose Flüssigkeit von angenehmem ätherischem Geruch.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ . Ber. C 72.0, H 12.0. Gef. C 72.23, H 12.11.

Mol.-Gew. aus Gefrierpunktniedrigung in Benzol: ber. 100, gef. 101.

Das Semicarbazon des Produktes krystallisierte aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp.  $126^\circ$  und gab mit dem Semicarbazon aus Methyl-*i*-butyl-keton (aus hydriertem Mesityloxyd) keine Schmelzpunktsdepression.

Die höher siedenden Fraktionen wurden nicht weiter untersucht.

#### 2) Einwirkung von Acetylchlorid auf *i*-Butan.

700 g *i*-Butan wurden mit 320 g Acetylchlorid und 500 g Aluminiumchlorid 15 Stdn. bei  $50^\circ$  gerührt. Die Aufarbeitung ergab 65 g Rohöl, von dem die Hauptmenge bei  $115\text{--}120^\circ$  überging. Farblose Flüssigkeit von angenehmem ätherischem Geruch. Das Semicarbazon krystallisierte aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp.  $126^\circ$ . Der Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon aus Methyl-*i*-butyl-keton (aus hydriertem Mesityloxyd) ergab keine Schmelzpunktsdepression.

### 3) Einwirkung von Kohlenoxyd auf *n*-Butan.

2 kg *n*-Butan wurden mit 3 kg wasserfreiem Aluminiumchlorid und Kohlenoxyd unter 100 Atm. bei 30—40° gerührt und von Zeit zu Zeit frisches Kohlenoxyd nachgepreßt. Es wurden insgesamt 240 Atm. Kohlenoxyd aufgenommen. Der Bombeninhalte (5 kg) ergab bei der Aufarbeitung 1575 g Rohöl. Nach dem Ausschütteln mit Natronlauge hinterblieben 1300 g Neutralöl. Von diesem siedeten 550 g bei 70—160° und etwa 600 g bei 161—170°.

Ein größerer Teil der ersten Fraktion (190 g) siedete bei 90—93°. Er stellte eine farblose ätherisch-riechende Flüssigkeit dar.

$C_5H_{10}O$ . Ber. C 69.96, H 11.6. Gef. C 69.8, H 11.7.

Mol.-Gew. aus Gefrierpunktserniedrigung in Benzol: ber. 86, gef. 85.

Das Semicarbazon des Produktes krystallisierte aus Benzinnaphtha in weißen Nadeln vom Schmp. 113° und gab mit dem Semicarbazon aus Methyl-*i*-propyl-keton keine Schmelzpunktsdepression.

Die zweite Fraktion ging bis auf einen geringen Vorlauf zwischen 167—168° als fast farblose Flüssigkeit von angenehmem, terpenartigem Geruch über.  $d_4^{20}$  0.8158;  $n_D^{20}$  1.4157.

$C_9H_{18}O$ . Ber. C 76.2, H 12.65. Gef. C 76.06, H 12.49.

Mol.-Gew. aus Gefrierpunktserniedrigung in Benzol: ber. 142, gef. 136.

Das Semicarbazon der Verbindung krystallisierte aus Ligroin in schneeweißen Nadeln vom Schmp. 132°.

$C_{10}H_{21}ON_3$ . Ber. C 60.4, H 10.5, N 21.1.

Gef. „ 60.37, „ 10.24, „ 21.2.

Mit dem Semicarbazon aus *n*-Butyl-(2)-isobutyl-keton gab der Körper keine Schmelzpunktsdepression.

Die aus der alkalischen Waschlauge des Rohöls durch Ansäuern als ölige Schicht abgeschiedene Carbonsäure siedete bei 170—173°.  $d_4^{20}$  0.9332.

$C_8H_{10}O_2$ . Ber. C 58.8, H 9.8. Gef. C 58.90, H 9.62.

Das Chlorid der Säure siedete bei 107—110°, das Amid schmolz bei 121°.

$C_8H_{11}ON$ . Ber. N 13.8. Gef. N 13.6.

Die Säure ist also identisch mit Methyl-äthyl-essigsäure, deren Amid ebenfalls bei 121° schmilzt und mit dem Amid unserer Säure keine Schmelzpunktserniedrigung gibt.

### Synthese des *n*-Butyl-(2)-isobutyl-ketons.

Die aus 40 g 2-Brom-butan, 7 g Magnesium und 70 ccm Äther hergestellte Grignard-Lösung wurde langsam zu einer auf —15° gekühlten Lösung von 50 g Isovaleriansäure-anhydrid in 350 ccm Äther getropft. Nach 24 Stdn. wurde die Mischung wie üblich mit verd. Schwefelsäure verarbeitet und die ätherische Schicht mit Natriumcarbonat-Lösung gründlich ausgezogen. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat und Verjagen des Äthers wurde zuerst im Vakuum bis 90° und dann bei gewöhnlichem Druck destilliert. Die zwischen 167—169° übergegangene Fraktion (9 g) wurde in das Semicarbazon übergeführt, wobei es nur langsam reagierte (2 Stdn., Wasserbad). Schmp. und Mischschmp. mit dem aus *n*-Butan und Kohlenoxyd gewonnenen Semicarbazon 132°.

4) Einwirkung von Kohlenoxyd auf *i*-Butan.

2 kg *i*-Butan rein, 3 kg wasserfreies Aluminiumchlorid und Kohlenoxyd wurden unter 120 Atm. bei gewöhnlicher Temperatur (20°) unter Nachpressen von Kohlenoxyd bis zur Druckkonstanz gerührt (36 Stdn.). Der Bombeninhalte wog 5 kg. Es wurden 172 Atm. CO aufgenommen. Die Aufarbeitung ergab 1620 g Rohöl. Nach dem Ausschütteln mit 200 ccm Natronlauge (M = 100) und 500 ccm Wasser hinterblieben 1500 g Neutralöl. Die fraktionierte Destillation ergab:

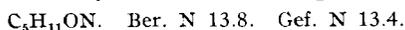
Sdp. 60— 90° .....	195 g
90— 93° .....	906 g
93—157° .....	140 g
157—163° .....	80 g
163—168° .....	60 g
Rückstand .....	50 g

Die Hauptfraktion vom Siedepunkt 90—93° lieferte ein Semicarbazon, das aus Ligroin in schneeweißen Nadeln kristallisierte und bei 113° schmolz. Es gab mit dem Semicarbazon aus Methyl-*i*-propyl-keton keine Schmelzpunktsdepression.

Die Fraktion vom Siedepunkt 157—163° gab mit Semicarbazid kein kristallisiertes Semicarbazon. Mit Hydroxylamin entstand ein Oxim, das bei 105°/11 mm siedete und nach längerem Stehenlassen in einer Kältemischung zu einem festen Kuchen erstarrte. Schmp. 78°.

Der Mischschmelzpunkt mit dem Oxim des *tert.* Butyl-*i*-butyl-ketons ergab keine Depression.

Aus der alkalischen Waschlage ließen sich durch Ansäuern 30 g Carbonsäure vom Siedepunkt 162—165° abscheiden. Das Chlorid dieser Säure siedete bei 95—100° und lieferte mit Ammoniak ein Amid, das aus Benzol in schneeweißen Nadeln kristallisierte. Schmp. 153°.



Das Produkt gab mit dem Amid der Trimethyl-essigsäure keine Schmelzpunktsdepression.

Synthese des *tert.* Butyl-isobutyl-ketons.

97 g *tert.* Butylchlorid wurden mit 26 g Mg und 100 ccm Äther umgesetzt und wie oben mit 48 g Isovaleriansäure-anhydrid und 350 ccm Äther verarbeitet. Der zwischen 156.5—159.5° siedende Anteil der neutralen Fraktion betrug etwa 16 g.

Der Körper lieferte kein Semicarbazon und wurde deshalb in das Oxim vom Schmp. 77—78° übergeführt<sup>11)</sup>, welches sich nur schwer bildete<sup>12)</sup>.

<sup>11)</sup> Nef, A. **318**, 169 [1901]; Haller u. Bauer, Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 588 [1910]; Ann. Chim. [8] **29**, 330 [1913].

<sup>12)</sup> Bei der Gelegenheit seien noch folgende Beobachtungen mitgeteilt: Der Schmp. des Semicarbazons vom Diisobutyl-keton liegt nicht, wie in der Literatur angegeben, bei 106° bzw. 119°, sondern bei 126°. Wir stellten ferner das 1-*n*-Butyl-*tert.*-butyl-keton aus Trimethyl-essigsäurechlorid und 1-Butyl-magnesiumjodid, Sdp. 164°, dar; Schmp. des Semicarbazons 146.5° (R. Loquin u. L. Leers, C. **1924** II, 614).

Überführung des Trimethyl-acetaldehyds in Methyl-isopropylketon mittels Aluminiumchlorids.

100 ccm Cyclohexan wurden in einem mit mechanischem Rührer und Quecksilber-Verschluß versehenen Kolben bei 0° mit 33 g Aluminiumchlorid gerührt und mit 18 g Trimethyl-acetaldehyd tropfenweise versetzt. Das Aluminiumchlorid ging dabei in eine flüssige untere Schicht über, die am nächsten Tag abgetrennt, mit Eis zersetzt und mit Äther ausgezogen wurde. Bei der Destillation des Äther-Auszugs erhielten wir eine Fraktion vom Sdp. 92—94°, die ein Semicarbazon vom Schmp. 113° lieferte. Der Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon des Methyl-isopropylketons ergab keine Depression.

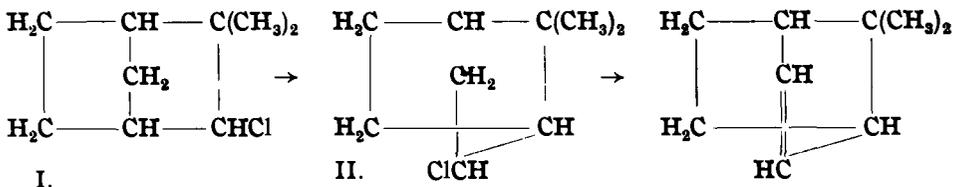
Sämtliche zur Charakterisierung der Reaktionsprodukte dargestellten kristallisierten Derivate (Semicarbazone und Säureamide) wurden außer durch den Schmelzpunkt noch durch das Röntgen-Diagramm identifiziert. Für die Ausführung der Röntgen-Aufnahmen sind wir Hrn. Dr. G. v. Susich zu großem Dank verpflichtet.

408. P. Lipp und J. Daniels: Bemerkungen zur Mitteilung von Komppa und Nyman: Über die wahre Konstitution des Camphenyl- und 4-Methyl-camphenylchlorids usw.<sup>1)</sup>.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]

(Eingegangen am 4. September 1936.)

Wir haben vor kurzem berichtet<sup>2)</sup>, daß Camphenylchlorid bei der HCl-Abspaltung mit Kaliumphenolat im wesentlichen Apobornylen liefert und formulierten diesen Systemwechsel folgendermaßen:



Wir gingen von der Voraussetzung aus, daß das Camphenylchlorid einheitlich ist und der Formel I entspricht und stützten uns dabei auf die früheren Bearbeiter dieser Verbindung, besonders auf Komppa und Hintikka<sup>3)</sup>, nach deren Arbeitsvorschrift wir das Chlorid bereiten hatten. Um den Systemwechsel zu erklären, nahmen wir, zunächst rein theoretisch, eine Isomerisierung des eigentlichen Camphenylchlorids in  $\alpha$ -Fenchocamphorylchlorid (II) unter dem Einfluß des Alkalis an. Diese Auffassung hat nun in gewissem Sinne eine experimentelle Stütze gefunden durch die interessante Beobachtung von Komppa und Nyman, daß das Camphenylchlorid, wie die vorsichtige Verseifung mit Kalkmilch gezeigt hat<sup>4)</sup>, nicht einheitlich ist,

<sup>1)</sup> B. 69, 1813 [1936].    <sup>2)</sup> B. 69, 586 [1936].    <sup>3)</sup> A. 387, 300 [1912].

<sup>4)</sup> Komppa u. Hasselström (A. 497, 116 [1932]) waren nicht so fest von der Zuverlässigkeit der Kalkmethode überzeugt: „Bei der Einwirkung von Kalkmilch auf die geeigneten Chlorderivate der eigentlichen Campherarten treten, wie bekannt, Umlagerungen häufig auf. Jedoch braucht eine solche hier nicht angenommen zu werden usw.“