

Perchlorat ein Ring *o*-chinonartig zu formulieren ist. Hierdurch lassen sich spektrale Unterschiede bei 3.1 μ , 6.1 μ und 13.75 μ erklären. Für das krist. Pyocyanin selbst dürfte die zwitterionenartige Phenolbetainformel von H. Hillemann¹³⁾ am Grundzustand stark beteiligt sein.

4. Das Trinitrophenyl-diphenyl-hydrazyl ist ein neutrales Radikal mit zweiwertigem Stickstoff. Das einsame Elektron tritt in Wechselwirkung mit anderen Elektronen des Moleküls und bringt dadurch eine Änderung der Bindekräfte, wodurch viele Banden des um ein Wasserstoffatom reicheren Trinitrophenyl-diphenyl-hydrazins nach Intensität und Lage verändert werden.

5. Das Dimethoxy-diphenyl-stickoxyd darf nicht mit einer N=O-Doppelbindung formuliert werden, da die Bande bei 7.43 μ für eine Einfachbindung spricht. Wahrscheinlich ist das Molekül ein inneres Aminiumsalz mit der Gruppierung $\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{O}$. Hierfür spricht auch die spektrale Ähnlichkeit mit den unter 1. angeführten Aminiumsalzen.

Herrn Prof. Dr. R. Kuhn danken wir herzlich für die Unterstützung und Förderung dieser Arbeit.

197. Volker Franzen: Molekulare Umlagerung bei der Oxydation von Acetylenkohlenwasserstoffen mit Peressigsäure. Ein neuer Weg zu α -verzweigten Carbonsäuren

(Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg,
Institut für Chemie]

(Eingegangen am 28. Juni 1954)

Bei der Umsetzung von Acetylen-Kohlenwasserstoffen $R-C\equiv C-R'$ mit Peressigsäure erfolgt neben der oxydativen Spaltung zu $R\cdot CO_2H + R'\cdot CO_2H$ eine mit Oxydation verknüpfte Umlagerung des Kohlenstoff-Gerüsts zu disubstituierten Essigsäuren $RR'CH\cdot CO_2H$. Aus Di-acetylen-Verbindungen erhält man α, α' -di-substituierte Dicarbonsäuren. Diese Reaktion, die vermutlich über die Ketene $RR'C=C=O$ verläuft und in ihrem Wesen der Schröterschen und der Buckley'schen Umlagerung verwandt erscheint, ist ein neuer Weg zur Darstellung α -verzweigter Fettsäuren.

Acetylen-Kohlenwasserstoffe werden von Peressigsäure an der Acetylenbindung gespalten¹⁾. H. H. Schlubach und V. Franzen²⁾ erhielten bei der Umsetzung von Dibutyl-acetylen mit Peressigsäure neben *n*-Valeriansäure eine weitere, höhersiedende Säure. Es wurde vermutet, daß es sich um eine verzweigte Säure handelt.

Die Reaktion wurde zunächst an symmetrischen disubstituierten Acetylen-Kohlenwasserstoffen studiert. Diäthyl-acetylen und Peressigsäure ließen sich bei 25° glatt umsetzen. Belichten rief keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit hervor. Nach beendeter Reaktion, d. h. nach etwa 10 Tagen, wurde die Essigsäure und die gebildete Propionsäure entfernt. Der verblie-

¹⁾ J. Boeseken u. G. Slooff, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **49**, 95 [1930].

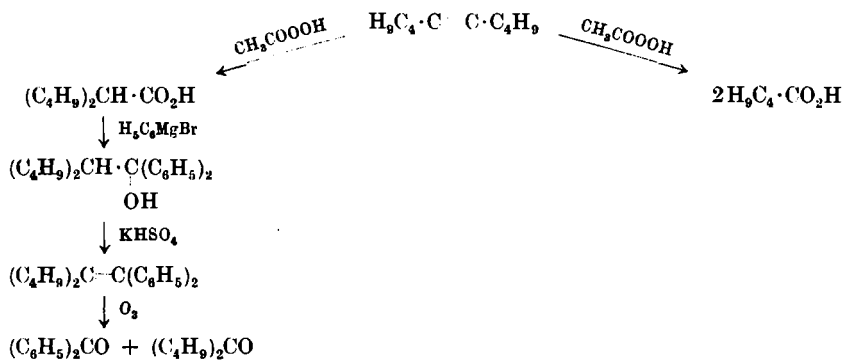
²⁾ Liebigs *Ann. Chem.* **557**, 60 [1952].

bene Rückstand lieferte bei Sdp.₇₆₀ 193° eine Säure C₆H₁₂O₂ (8.2 g aus 20 g Diäthylacetylen), deren physikalische Eigenschaften mit denen der Diäthyl-essigsäure übereinstimmten. Es war also eine α -verzweigte Säure mit der gleichen Anzahl von C-Atomen wie in der Ausgangssubstanz entstanden.

Wurde Di-*n*-butyl-acetylen mit Peressigsäure umgesetzt, so bildete sich neben *n*-Valeriansäure wiederum eine höher siedende Säure der Formel C₁₀H₂₀O₂. Diese und deren Methylester bildeten mit Harnstoff aus methanolischer Lösung keine Addukte. Aus der Säure ließ sich über das Säurechlorid ein kristallines *p*-Tolidid gewinnen. Der Methylester wurde durch Lithiumaluminiumhydrid zu einem Alkohol C₁₀H₂₂O reduziert. Die neben der *n*-Valeriansäure entstandene verzweigte Säure, enthielt die gleiche Anzahl von Kohlenstoff-Atomen wie das Ausgangsprodukt. Die Reaktion war analog wie beim Diäthyl-acetylen verlaufen.

Um die Konstitution der verzweigten Säure C₁₀H₂₀O₂ aufzuklären, wurde der Barbier-Wielandsche Abbau³⁾ vorgenommen. Methylester und Phenylmagnesiumbromid wurden zum tertiären Alkohol umgesetzt. Die anschließende Dehydratisierung mit Kaliumhydrogensulfat ergab einen Kohlenwasserstoff C₂₂H₂₆. Die Ozonspaltung dieser Verbindung lieferte neben Benzophenon ein Keton C₉H₁₈O. Mit Harnstoff gab dieses eine Einschlußverbindung. Der Schmelzpunkt (89°) des Semicarbazons vom Keton C₉H₁₈O war identisch mit dem des Di-*n*-butylketon-semicarbazons. Zum Vergleich wurde Di-*n*-butylketon durch Chromsäureoxydation aus Nonanol-(5) dargestellt. Da die Schmelzpunkte beider Semicarbazone gleich waren, und der Misch-Schmelzpunkt keine Erniedrigung zeigte, muß das Keton C₉H₁₈O das Di-*n*-butylketon sein.

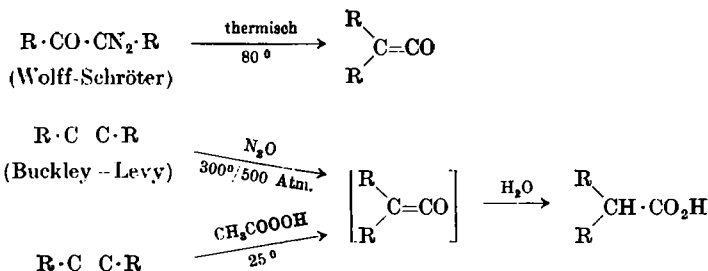
Hierdurch ist bewiesen, daß die Säure C₁₀H₂₀O₂ die Di-*n*-butyl-essigsäure ist. Die angeführten Reaktionen zeigt nachstehendes Formelschema.



Die beschriebenen Beispiele zeigen, daß bei der Reaktion von disubstituierten Acetylen-Kohlenwasserstoffen mit Peressigsäure neben der oxydativen Spaltung des Moleküls an der Acetylenbindung eine mit einer Oxydation verknüpfte Umlagerung zu α -verzweigten Carbonsäuren stattfindet. Die Aus-

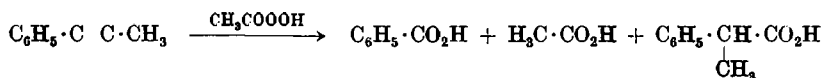
³⁾ H. Wieland, O. Schlichting u. R. Jacobi, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 161, 80 [1926].

Die Verwandtschaft der drei Umlagerungsreaktionen liegt somit darin begründet, daß jedesmal die gleiche instabile Zwischenstufe gebildet wird, die sich durch Umlagerung zum Keten stabilisiert.



Weiterhin wurden verschiedene unsymmetrisch substituierte Acetylene in ihrer Reaktion mit Peressigsäure untersucht.

Beim Phenyl-methyl-acetylen beobachtete man als vorherrschenden Reaktionsweg die oxydative Spaltung der Acetylenbindung unter Bildung von Benzoesäure und Essigsäure. Nur zu etwa 20% entstand eine Säure durch Umlagerung. Sie wurde durch Überführung in das Säureamid vom Schmp. 92° als Hydratropasäure charakterisiert. Die Reaktion zwischen Peressigsäure und Phenyl-methyl-acetylen verlief also folgendermaßen:



Phenyl-benzyl-acetylen wurde von Peressigsäure leicht an der Acetylenbindung oxydativ gespalten. 35% des Phenyl-benzylacetylen wurden in eine Säure $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ umgewandelt. Das Amid dieser Säure war identisch mit dem von P. Pfeiffer, I. Engelhardt und W. Alfuss⁶⁾ beschriebenen Amid der α, β -Diphenyl-propionsäure. Aus Methyl-*n*-butyl-acetylen entstand neben Valeriansäure eine zweite Säure der Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$. Nach dem Vergleich der physikalischen Konstanten lag α -Methyl-capronsäure vor.

Bei der Umsetzung von Butyl-propyl-acetylen mit Peressigsäure entstanden drei verschiedene Säuren. Zwei davon waren durch gewöhnliche oxydative Spaltung der Acetylenbindung entstanden. Die dritte Säure war wiederum verzweigt (kein Harnstoffaddukt). Sie hatte den höchsten Siedepunkt. Die Anzahl der C-Atome war die gleiche geblieben wie in der Ausgangssubstanz. Die Identifizierung der Säure erfolgte als Amid, das mit dem Amid der α -*n*-Propyl-capronsäure identisch⁷⁾ war.

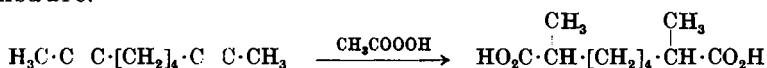
Die angeführten Beispiele zeigen, daß die Reaktion von disubstituierten Acetylen-Kohlenwasserstoffen mit Peressigsäure zu α -verzweigten Carbonsäuren führt. Von den normalen Reaktionsprodukten lassen sich die ver-

⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 467, 190 [1928].

⁷⁾ C. Sommaire, Bull. Soc. chim. France (4), 33, 189 [1923].

zweiten Fettsäuren, die viel höher siedend, einfach abtrennen. Die Ausgangsverbindungen sind meist leicht zugänglich, so daß man mittels dieser Reaktion α -verzweigte Carbonsäuren darstellen kann.

Auf diesem Wege lassen sich auch Dicarbonsäuren gewinnen, die in beiden α -Stellungen Substituenten tragen. Aus Decadiin-(2.8) und Peressigsäure erhält man saure Reaktionsprodukte, deren Auftrennung jedoch schwierig ist. Nach dem Verestern mit Methanol erhielt man beim Destillieren ziemlich unscharfe Fraktionen. Nur aus einer der Esterfraktionen konnte bisher nach Verseifen eine kristallisierte Säure erhalten werden. Es handelt sich um die von C. Steele⁶⁾ beschriebene hochschmelzende Form der α, α' -Dimethylkorksäure.



Die Bildung dieser Säure beweist das doppelte Eintreten der Umlagerungsreaktion.

Hrn. Prof. Dr. R. Kuhn danke ich herzlich für viele wertvolle Ratschläge.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung von Diäthyl-acetylen mit Peressigsäure: 20 g Diäthyl-acetylen wurden mit der 3 Moll. entspr. Menge 12-proz. Peressigsäure versetzt und solange stehengelassen (etwa 10 Tage), bis der Verbrauch an Persäure beendet war. Die Reaktion wurde durch Titration verfolgt. Anschließend wurde die Essigsäure i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand siedete bei 191–195°/760 Torr. Veresterung mit Methanol ergab den Methylester der Diäthyl-essigsäure vom Sdp.₇₆₀ 134°; n_D^{20} 1.4052.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ (130.2) Ber. C 62.07 H 10.11

Gef. C 61.91 H 10.40 Äquiv.-Gew. 132.0 (titriert)

Ausb. 8.2 g. Die Säure und der Methylester stimmen in ihren Daten mit Diäthyl-essigsäure bzw. deren Methylester überein.

Umsetzung von Di-*n*-butyl-acetylen mit Peressigsäure: 20 g Dibutyl-acetylen wurden mit entspr. Menge 3 Moll. 12-proz. Peressigsäure versetzt. Die Lösung wurde auf 25° gehalten. Die Reaktion verläuft exotherm, anfänglich mußte deshalb gekühlt werden. Die Umsetzung wurde durch Titration verfolgt. Das Abziehen der Essigsäure geschah i. Vak. Nach Verestern des Rückstandes mit Methanol/HCl wurden die Methylester fraktioniert. Zuerst ging *n*-Valeriansäure-methylester (Sdp.₇₆₀ 125 bis 127°, n_D^{20} 1.3969), danach eine zweite Fraktion vom Sdp._{90°} 90°, n_D^{20} 1.4232, über.

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (186.3) Ber. C 70.97 H 11.83 Äquiv.-Gew. 186.3

Gef. C 70.70 H 11.62 „ „ 184.4

Der Ester (16 g) wurde 2 Stdn. mit methanol. Kalilauge unter Rückfluß verseift. Nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure schied sich Di-*n*-butyl-essigsäure ab: Sdp.₁₂ 137°, n_D^{20} = 1.4330, d_4^{20} = 0.8848; Ausb. 12 g.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (172.3) Ber. C 69.77 H 11.63 Äquiv.-Gew. 172.3

Gef. C 69.53 H 11.50 „ „ 168.2

Charakterisierung der Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$: Die Säure bildet mit Harnstoff in Methanol keine Additionsverbindung. Mit Lithiumaluminiumhydrid wird der Methylester zum Di-*n*-butyl-äthanol reduziert; Sdp.₁₂ 107°, n_D^{20} 1.4360.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ (158.3) Ber. C 75.95 H 13.92 Gef. C 76.17 H 13.62

Nach Umsetzen der Säure mit Thionylchlorid und anschließend mit *p*-Toluidin entstand das Toluidid vom Schmp. 115° (aus Äthanol umkristallisiert).

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{ON}$ (261.4) Ber. N 5.36 Gef. N 5.32

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 53, 283 [1931].

Abbau der Säure $C_{10}H_{20}O_2$: Aus 20 g Magnesium und 140 g Brombenzol wurde in 250 ccm Äther die Grignard-Verbindung dargestellt. 70 g Methylester in 100 ccm Äther ließ man unter Kühlen mit Eis zutropfen. Dann wurde 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Hydrolyse der Reaktionslösung geschah mit verd. Schwefelsäure. Der Rückstand der äther. Lösung ergab beim Fraktionieren zuerst wenig Diphenyl, danach bei Sdp._{0,5} 168–170° eine helle ölige Flüssigkeit. n_D^{20} 1.5410; Ausb. 56 g.

$C_{22}H_{30}O$ (290.5) Ber. C 84.14 H 10.35 Gef. C 84.49 H 9.94

30 g 1.1-Diphenyl-2-*n*-butyl-hexanol-(1) wurden mit 20 g Kaliumhydrogensulfat am Steigrohr 1 Stde. auf 230° erhitzt. Unter starkem Spratzen erfolgte die Wasserabspaltung. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde vom Salzrückstand abgegossen und destilliert. Sdp._{4,8} 183–184°, n_D^{20} 1.5460. Ausb. 21.7 g an farblosem Kohlenwasserstoff.

$C_{22}H_{28}$ (278.5) Ber. C 89.71 H 10.29 Gef. C 90.01 H 9.94

17 g 1.1-Diphenyl-2.2-di-*n*-butyl-äthylen, in 60 ccm Eisessig gelöst, wurden bei 0° ozonisiert. Das Ozonid wurde durch Eintragen von 4 g Zinkstaub in die essigsäure Lösung reduziert. Nach Eindampfen der Lösung auf die Hälfte und Zugeben von Wasser schied sich eine zweite Schicht ab. Sie wurde abgenommen, die wäßr. Lösung mit Äther ausgezogen und beides vereinigt. Mit $2nNa_2CO_3$ wurde die Säure aus der äther. Lösung entfernt. Beim Destillieren des Rückstandes erhielt man 2 Fraktionen:

Frakt. I, Sdp.₂₈ 89–90°, n_D^{20} 1.4200; Ausb. 4.8 g.

$C_9H_{18}O$ (142.2) Ber. C 76.05 H 12.68 Gef. C 75.80 H 12.83

Mit Harnstoff in Methanol bildete sich ein Addukt. Umsetzung mit Semicarbazid ergab ein krist. Semicarbazon vom Schmp. 89° (aus Äthanol).

$C_{10}H_{21}N_3O$ (209.3) Ber. C 60.30 H 10.55 N 21.11 Gef. C 60.38 H 10.57 N 21.38

Analyse und Schmelzpunkt stimmen mit Di-*n*-butyl-keton*)-semicarbazon⁹⁾ überein. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Di-*n*-butyl-ketonsemicarbazon*) zeigte keine Erniedrigung.

Fraktion II, Sdp._{0,1} 118–122°, Benzophenon. Identifizierung als Semicarbazon (Schmp. 164°). Die Mischprobe mit reinem Benzophenon-semicarbazon ergab keine Erniedrigung.

Umsetzung von Phenyl-methyl-acetylen mit Peressigsäure: 20 g Phenyl-methyl-acetylen wurden analog dem Di-*n*-butyl-acetylen umgesetzt. Die Lösung färbte sich intermediär stark gelb. Da diese Reaktion exotherm verlief, mußte man anfänglich kühlen. Die sauren Reaktionsprodukte wurden mit Methanol/HCl verestert und fraktioniert. Zunächst siedete Benzoesäure-methylester, Sdp.₂₄ 96–98°, dann eine zweite Fraktion bei Sdp.₂₄ 115°, n_D^{20} 1.5010.

$C_{10}H_{12}O_2$ (164.2) Ber. C 73.17 H 7.32 Gef. C 72.96 H 7.15

Dieser Ester ließ sich durch 2stdg. Erhitzen mit methanol. Kalilauge verseifen. Die durch Ansäuern abgeschiedene Säure wurde mit Thionylchlorid ins Säurechlorid (Sdp.₄₀ 33°) übergeführt. Beim Eingießen in konz. Ammoniaklösung schied sich sofort das Säureamid ab. Schmp. 92° (aus Methanol).

$C_9H_{11}ON$ (149.2) Ber. N 9.40 Gef. N 9.35

Analyse und Schmelzpunkt stimmten mit Hydratropasäure-amid überein.

Umsetzung des Phenyl-benzyl-acetylen mit Peressigsäure: 12 g Phenyl-benzyl-acetylen wurden wie im vorherigen Versuch umgesetzt. Die Lösung färbte sich intermediär gelb. Nach Abdampfen der Essigsäure wurden die sauren Reaktionsprodukte mit $2nNa_2CO_3$ ausgezogen; Ansäuern mit verd. Schwefelsäure setzte die Säure wieder in Freiheit. Bei der Destillation im Kugelrohr gingen bei 1 Torr bis 160° Benzoesäure, die zum größten Teil in die gekühlte Falle sublimierte, und Phenylessigsäure über. Durch weitere Sublimation wurden beide Säuren vollständig getrennt. Die Benzoesäure wurde

⁹⁾ R. Pickard u. J. Kenyon, J. chem. Soc. [London] 101, 629 [1912].

*) Das Di-*n*-butyl-keton wurde durch Chromsäure-Oxydation aus Nonan-ol-(5) dargestellt. Sdp.₂₃ 88°, n_D^{20} 1.4200. Schmelzpunkt des Semicarbazons: 89°.

durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert, die Phenylessigsäure durch Überführen in das Amid vom Schmp. 156°. Der Rest siedete bei 200–210°/0.1 Torr. Das Destillat erstarrte, ohne jedoch richtig zu kristallisieren. Überführen der Säure in das Amid ergab eine schön kristallisierte Verbindung vom Schmp. 133° (aus wäBr. Äthanol), die mit dem Amid der α,β -Diphenyl-propionsäure⁶⁾ identisch ist.

$C_{15}H_{15}ON$ (225.3) Ber. C 80.00 H 6.22 N 6.22 Gef. C 79.96 H 6.44 N 6.00

Umsetzung des Methyl-butyl-acetylen mit Peressigsäure: 20 g Methyl-butyl-acetylen wurden analog dem Dibutyl-acetylen mit Peressigsäure umgesetzt. Die Destillation ergab zwei Fraktionen. Nach der Valeriansäure (Sdp.₁₂ 87°) ging α -Methyl-capronsäure über; Sdp.₁₂ 110–112°, n_D^{18} 1.4200, $d^{17} = 0.9085$. Die Säure bildete mit Harnstoff kein Addukt.

$C_7H_{14}O_2$ (130.2) Ber. C 64.72 H 10.77 Äquiv.-Gew. 130.2
Gef. C 64.51 H 10.46 „ „ 127.5

Umsetzung von Propyl-butyl-acetylen mit Peressigsäure: Die Umsetzung erfolgte wie beim Dibutyl-acetylen. Die Destillation der gebildeten Carbonsäuren ergab folgende Fraktionen:

Frakt. I, Sdp.₂₅ 78–82° (Buttersäure, *S*-Benzyl-thiuroniumsalz, Schmp. 146°).

Frakt. II, Sdp.₂₅ 96–99° (*n*-Valeriansäure, *S*-Benzyl-thiuroniumsalz, Schmp. 156°).

Frakt. III, Sdp.₂₅ 140–142°, n_D^{20} 1.4297.

$C_9H_{18}O_2$ (158.2) Ber. C 68.35 H 11.39 Äquiv.-Gew. 158.2
Gef. C 68.60 H 11.40 „ „ 157

Mit Harnstoff in Methanol entstand kein Addukt. Säureamid, Schmp. 122°.

$C_9H_{19}ON$ (157.3) Ber. N 8.92 Gef. N 8.76

Analyse und Schmelzpunkt stimmen auf das Amid der α -*n*-Propyl-capronsäure⁷⁾.

198. Friedrich L. Breusch und Mitat Oğuzer: Synthese der homologen Reihen der Alkyl-phenyl-ketone und der *d,l*-Alkyl-phenyl-carbinole (XII. Mitteil.*¹⁾ über isomere und homologe Reihen)

[Aus dem zweiten Chemischen Institut der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 29. Juni 1954)

Die homologen Reihen der kristallisierten Phenyl-alkyl-ketone und der *d,l*-Alkyl-phenyl-carbinole wurden dargestellt. Die letzte Reihe zeigt die größten bisher bekannten Schmelzpunktsunterschiede zwischen geradem und ungeradem Alkyl.

Die nur teilweise, mit meist zu niedrigem Schmelzpunkt bekannte homologe Reihe der Phenyl-alkyl-ketone¹⁻⁷⁾ wurde bis zum Phenyl-nonadecylketon nach Friedel-Crafts durch Kondensation von reinsten Fettsäurechloriden mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt.

*¹⁾ XI. Mitteil.: F. L. Breusch u. M. Oğuzer, Chem. Ber. 87, 1061 [1954].

²⁾ G. Schroeter, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 1603 [1907].

³⁾ F. Krafft, Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 2987 [1886].

⁴⁾ V. Meyer u. W. Scharvin, Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1943 [1897].

⁵⁾ P. Sabatier u. A. Mailhe, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 158, 834 [1914].

⁶⁾ F. S. Kipping u. O. F. Russel, J. chem. Soc. [London] 67, 508 [1895].

⁷⁾ R. Majima, K. Nagaoka u. K. Yamada, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 215 [1922].

⁸⁾ H. Ryan u. Ch. Nolan, Proc. Roy. Irish Acad., Sect. B., 1 [1912]; ref. nach C. 1913 II. 2050.