

Über aliphatische Ketoalkohole

VON FRIEDRICH NERDEL, ERICH HENKEL, ROTRAUD KAYSER und
GÜNTHER KANNEBLEY

Inhaltsübersicht

Es wird über Darstellung, chemische und physikalische Eigenschaften vom Pentanol-2-on-3, Pentanol-2-on-4, Hexanol-3-on-4, Hexanol-2-on-5, 3-Methylhexanol-3-on-4 und 3-Methylhexanol-3-on-5 berichtet.

Die Klärung des Entfernungseinflusses¹⁾ aliphatischer Ketogruppen auf die optische Drehung haben wir zunächst mit aliphatischen Ketoalkoholen versucht. Die Untersuchung zeigte aber, daß diese Verbindungsklasse hierfür wenig geeignet ist, so daß diese Versuche abgebrochen wurden. Da eine weitere Bearbeitung z. Z. nicht beabsichtigt ist, wird das bisher gesammelte Material hier bekannt gegeben. Untersucht haben wir sekundäre Ketole mit α -, β - und γ -Stellung der funktionellen Gruppen, und, da bei den sekundären Ketoalkoholen die Gefahr besteht, daß bei den aktiven Verbindungen durch innermolekulare Reaktion Racemisierung eintritt, auch tertiäre Ketole analoger Struktur.

Unser Hauptaugenmerk richteten wir auf die Charakterisierung der Ketoalkohole, die, wie auch neuere Angaben²⁾ zeigen, häufig recht schwierig ist.

Bei der Bearbeitung der sekundären Ketoalkohole konnte nun festgestellt werden, daß ihre Charakterisierung sehr bequem über ihre gut kristallisierenden p-Nitrobenzoate erfolgen kann. Fallen diese (oder auch die Benzoate der Ketole) einmal in öligiger Form an, so empfiehlt sich ihre Überführung in die entsprechenden Semicarbazone, die sich außerordentlich rasch und in großer Reinheit bilden. Verbindungen dieses Typs dürften auch geeignet sein, um Ketoalkohole von Alkoholen zu trennen, indem man das Gemisch in üblicher Weise mit dem Säurechlorid verestert und dann auf das ölige Estergemisch Semicarbazid einwirken läßt. Während die p-Nitrobenzoate und Benzoate im all-

¹⁾ F. NERDEL u. E. HENKEL, Chem. Ber. **86**, 1002 (1953).

²⁾ S. z. B. L. WILLIMANN u. H. SCHINZ, Helv. chim. Acta XXXII, 251 (1949).

gemeinen in Alkohol oder Methanol sehr gut löslich sind, zeigen die eben erwähnten Semicarbazone in diesen Lösungsmitteln Schwerlöslichkeit, aber ausgezeichnetes Kristallisiervermögen.

Die Charakterisierung der beiden tertiären Ketoalkohole gelang mit einiger Mühe über ihre Semicarbazone. Diese erhält man durch Eindunsten einer das Ketol enthaltenden Lösung von Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in der Kälte und anschließendes Aufnehmen mit Wasser und wenig Methanol. Arbeitet man in der Wärme, so erhält man höherschmelzende Produkte, die eine völlig andere analytische Zusammensetzung, insbesondere einen hohen N-Gehalt, aufweisen. Im Falle des 3-Methylhexanol-3-on-5 konnte in geringer Menge auch ein öliges 3,5-Dinitrobenzoat dargestellt werden, das nach einer Methode von REICHSTEIN^{2a)} in seine rote, kristalline Molekülverbindung mit α -Naphthylamin übergeführt wurde.

Weiterhin suchten wir nach Wegen zur Spaltung der racemischen Carbonyl-Verbindungen. In der alipathischen Reihe sind außer dem durch Gärung gewonnenen Acetoin und Propionin noch keine optisch aktiven Ketole bekannt. Bei den p-Nitrobenzoaten der α -Ketole konnten wir mit l-Menthyl-N-aminocarbamat³⁾ eine Spaltung erreichen, während bei den β -Ketolen alle Versuche negativ verliefen. Weitere Ergebnisse auf diesem Gebiet sind bereits an anderer Stelle⁴⁾ veröffentlicht.

Das Pentanol-2-on-3⁵⁾, das Pentanol-2-on-4⁶⁾ und das Hexanol-3-on-4⁷⁾ haben wir nach bekannten Verfahren dargestellt. Das Hexanol-2-on-5 erhielten wir durch Oxydation des Monobenzoates des Hexan-2,5-diols⁸⁾, wobei die Chromsäureoxydation bessere Ausbeuten lieferte als die Oxydation nach OPPENHEIMER.

Zum Hexanol-2-on-5 sollte auch die Umsetzung von β -Cyanpropionaldehyd mit Methyl-magnesium-jodid führen, die aber nur sehr unbefriedigende Ausbeute gab. Hierbei fanden wir, daß der β -Cyanpropionaldehyd leicht dimerisiert. Die Dimerisation, die wir zuerst zufällig beobachteten, ließ sich durch Spuren konz. Schwefelsäure auslösen. Die dimere Verbindung reagiert nicht mit Carbonylreagenzien und hat zwei aktive Wasserstoffatome. Diese Ergebnisse sind mit einem cyclischen

^{2a)} Th. REICHSTEIN, *Helv. chim. Acta* IX, 799 (1929).

³⁾ R. WOODWARD, T. KOHMANN u. G. HARRIS, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 120 (1941).

⁴⁾ F. NERDEL u. E. HENKEL, *Chem. Ber.* **85**, 1138 (1952).

⁵⁾ D. GAUTHIER, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **152**, 1101 (1911).

⁶⁾ L. CLAISEN, *Liebigs Ann. Chem.* **306**, 322 (1899).

⁷⁾ *Organic Syntheses* **13**, 26 (1933).

⁸⁾ Für die Überlassung des Hexandiols danken wir Herrn Prof. Dr. REPPE, Ludwigs-hafen.

Dialdol zu vereinbaren. Bei trockenem Erhitzen im Vakuum spaltet das Dimere zurück. Die Dimerisation kann zur Abtrennung und Reinigung des Aldehyds benutzt werden.

Die beiden tertiären Ketole 3-Methyl-hexanol-3-on-4 und 3-Methyl-hexanol-3-on-5 sind nicht beschrieben. FAWORSKY⁹⁾ isolierte lediglich das Semicarbazon des 3-Methyl-hexanol-3-on-4 und in einem amerikanischen Patent¹⁰⁾ findet sich die Angabe, daß das 3-Methyl-hexanol-3-on-5 im Gemisch mit 2-Methyl-hexanol-2-on-4 bei der Kondensation von Aceton und Methyläthylketon in Gegenwart von Alkalien entsteht.

Das 3-Methyl-hexanol-3-on-4 erhielten wir glatt durch Umsetzung von Hexanol-3-on-4 mit Methyl-magnesium-jodid zu dem bisher unbekanntem 3-Methyl-hexandiol-3,4, das bei der Oxydation mit Chromsäure den gesuchten Ketoalkohol lieferte. Die Umsetzung des Methyläthylglykolsäure-amids mit Äthylmagnesiumbromid, in Analogie zur Darstellung von d-(–)-Phenyl-propionyl-carbinol nach ROGER¹¹⁾, die zur Darstellung optisch aktiver Verbindungen herangezogen werden sollte, lieferte sehr unbefriedigende Ausbeute.

Das 3-Methyl-hexanol-3-on-5 erhielten wir durch Umsetzung von Acetyl-aceton mit Äthyl-magnesiumbromid. Ein zweiter Weg war die Chromsäure-Oxydation des bisher unbekanntem 3-Methyl-hexandiol-3,5, das wir aus Pentanol-2-on-4 und Äthyl-magnesiumbromid darstellten.

Die konfigurativen Beziehungen der isomeren Ketole wollten wir durch reduktive Entfernung der Carbonylgruppe klären. Wir hofften, daß das bei veräthert Hydroxylgruppe möglich wäre, nur mußten dann wieder Wege zur Verätherung des Ketols gefunden werden, bei denen die Carbonylgruppe nicht in Mitleidenschaft gezogen wird. Als ein möglicher Weg erschien uns die Darstellung des Alkoholats durch Umsetzung des Ketols mit 1 Mol Alkylmagnesiumhalogenid, wobei durch die Kohlenwasserstoffbildung die Reduktionswirkung der normalen Alkoholatdarstellung vermieden wird. Diese Versuche haben wir am Pentanol-2 durchgeführt, wozu wir dessen bisher unbekanntem Methyläther darstellten. Diese Verätherungsmethode liefert aber recht unbefriedigende Ergebnisse.

Beim Pentanol-2-on-4 und Hexanol-2-on-5 haben wir versucht, durch physikalische Messungen Aufschluß über die Fragen zu erhalten, ob diese Verbindungen in der Keto-Enol- bzw. cyclischen Halbactalform vorliegen. Beim Pentanol-2-on-4 deuten die Ergebnisse der Bromtitration und die Molrefraktion darauf hin, daß ein Gemisch von Keto-

⁹⁾ A. FAWORSKY, Bull. Soc. chim. France (4) **37**, 1227 (1925).

¹⁰⁾ U. S. Pat. 1926567.

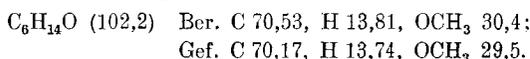
¹¹⁾ R. ROGER, Helv. chim. Acta XII, 1060 (1929).

und Enolform vorliegt. Zu diesem Ergebnis kam auch KOHLRAUSCH¹²⁾ durch spektroskopische Untersuchungen, während der Parachor für eine cyclische Halbacetalform spricht.

Beim Hexanol-2-on-5 scheint unmittelbar nach der Destillation die reine Ketoform vorzuliegen, beim Stehen steigt der Brechungsindex an und der Parachor, der an einer etwa 14 Tage alten Probe bestimmt wurde, spricht für die cyclische Halbacetalform.

Beschreibung der Versuche

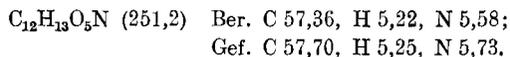
Pentanol-(2)-methyläther. In 30 g Pentanol-2 wurden 3 g Natrium gelöst und dann 10 cm³ Methyljodid eingetropt. Nach einstündigem Erwärmen wurde aufgearbeitet, mit Calciumchlorid getrocknet und über eine kleine Kolonne destilliert. Die zwischen 70 und 105° übergehende Fraktion wurde aufgefangen. Diese Fraktion wurde noch einmal über Natrium destilliert. Der Äther ist eine erfrischend riechende Flüssigkeit. Sdp.₍₇₆₀₎ 91–92°. Ausbeute 6,9 g (52% d. Th.).



100 g n-Propylbromid wurden mit 20 g Magnesium-Spänen in der üblichen Weise zur Reaktion gebracht (200 cm³ Äther). Die GRIGNARD-Lösung wurde mit 36 g Acetaldehyd in Äther umgesetzt. Nach beendigter Zugabe wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbad gekocht und dann mit 100 g Dimethylsulfat versetzt. Nach zweistündigem Kochen auf dem Wasserbad wurde wie üblich aufgearbeitet. Ausbeute an Pentanol-2-methyläther 12 g (15% d. Th.). Eine aus 27,5 g Äthylbromid bereitete GRIGNARD-Lösung wurde mit 22 g Pentanol-2 und nach Beendigung der Äthanentwicklung mit 32 g Dimethylsulfat versetzt. Ausbeute 2,5 g Pentanol-2-methyläther (10% d. Th.).

Pentanol-2-on-4: Dargestellt durch Kondensation von Aceton mit Acetaldehyd. Sdp.₁₂ 69–70°; d₂₀²⁰ 0,9608, d₂₀³⁰ 0,9531, d₂₀⁴⁰ 0,9449, d₂₀⁵⁰ 0,9363, d₆₇⁶⁷ 0,9265, d₆₇⁸⁰ 0,9129, n_D²⁰ 1,4255; MR 27,215 (berechnet für Ketoform 26,826, für Enolform 27,875). Die Bromtitration ergab ein Enolgehalt von 15,8%. Der Dampfdruck betrug bei 65° C 13,5 mm und bei 100° C 67,0 mm. Die Verbrennungswärme wurde zu 753,4 kcal/Mol bestimmt. Die Oberflächenspannung betrug σ_{20} 35,25 dyn · cm⁻¹, σ_{30} 34,06 dyn · cm⁻¹, σ_{40} 32,90 dyn · cm⁻¹, σ_{50} 31,93 dyn · cm⁻¹. Daraus ergibt sich die Ertvösse Konstante zu k = 2,491 und die kritische Temperatur zu T_{kr} 616° K. Der Wert des Parachors P 259 (berechnet für die Enol- bzw. Ketoform 276, für die cyclische Halbacetalform 263) die Viskosität η_{18} 0,0347; $\eta_{26,5}$ 0,0275; η_{40} 0,0203; η_{50} 0,0165.

2-[p-Nitrobenzoyloxy]-pentanon-4. 4 g Pentanol-2-on-4 in 15 cm³ Pyridin wurden mit 5 g p-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Am nächsten Tage wurde wie üblich aufgearbeitet. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl, das innerhalb von 3 Tagen erstarrte. Wurde der letzte Teil des Äthers im Vakuum verjagt, so bildeten sich gleich Kristalle. Zweimal aus Petroläther umkristallisiert gelbe Plättchen Smp. 56–57°.



2-[p-Nitrobenzoyloxy]-pentanon-4-semicarbazon. 1 g Nitrobenzoat in Methanol wurde zu 0,5 g Semicarbazid-hydrochlorid und 0,5 g Natrium-acetat in wäbrigem

¹²⁾ K. W. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. 70, 213 (1937).

Methanol gegeben. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Minute begannen schnell Kristallflöckchen auszufallen. Zweimal aus Methanol umkristallisiert schwach gelbliche Nadelchen. Smp. 137–137,5°.

$C_{13}H_{16}O_5N$ (308,3) Ber. C 50,64, H 5,51, N 18,18;
Gef. C 51,48, H 5,23, N 17,93.

2-[Benzoyloxy]-pentanon-4. 10 g Pentanol-2-on-4 wurden mit 16 g Benzoylchlorid in wasserfreiem Pyridin unter Kühlung umgesetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung blieb der Ester als Öl zurück. Er läßt sich im Vakuum mit geringer Zersetzung destillieren. Sdp.₍₁₋₂₎ 98–99°. Er kristallisiert dann nach einiger Zeit. Aus Methanol oder Petroläther umkristallisiert klare, durchsichtige Prismen. Smp. 43°.

$C_{12}H_{14}O_3$ (206,2) Ber. C 69,78, H 6,84;
Gef. C 69,81, H 6,78.

2-[Benzoyloxy]-pentanon-4-semicarbazon. Aus dem Benzoessäurester mit Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in wäßrigem Methanol. Aus wäßrigem Methanol umkristallisiert. Smp. 130°.

$C_{13}H_{17}O_3N_3$ (263,2) Ber. N 15,97; Gef. N 16,14.

Phenylhydrazon des Benzoates: Aus dem Ester mit Phenylhydrazin in ätherischer Lösung. Smp. 166° (aus Petroläther.)

Der Oxim des Benzoates könnte nur als hochviskoses Öl erhalten werden, ebenso kristallisierte dessen Benzoylierungsprodukt nicht.

2-[Acetoxy]-pentanon-4: Aus dem Ketol mit Acetylchlorid in Pyridin. Öl. Sdp.₍₂₀₎ 92°.

$C_7H_{12}O_3$ (144,1) Ber. C 58,30, H 8,39;
Gef. C 57,98, H 8,22.

2-[Acetoxy]-pentanon-4-semicarbazon. Smp. 145–146° (aus Methanol).

$C_8H_{15}O_3N_3$ (201,2) Ber. N 20,89; Gef. N 21,04.

Pentanol-2-on-4-semicarbazon. Aus dem Ketol mit Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in wäßriger Lösung. Feine, glänzend weiße Kristalle Smp. 248° (aus wäß. Alkohol).

Pentanol-2-on-4-[2,4-dinitrophenyl]-hydrazon: Mit Dinitrophenylhydrazin erhielten wir zwei Derivate. Smp. 145–146° rote Kristalle aus Petroläther. Smp. 194–195 gelbe Nadeln Wasser. Die Mischung mit dem Reagens (Smp. 198°) beginnt bei 170° zu schmelzen.

Pentanol-2-on-3. Das Pentanol-2-on-3 wurde dargestellt nach dem Verfahren von GAUTHIER (l. c.) aus Acetaldehydcyanhydrin und Äthylmagnesiumbromid Sdp.₍₁₂₎ 49–54° farbloses Öl. Ausbeute 25%.

2-[p-Nitrobenzoyloxy]-pentanon-3: Gelbe Nadeln, Smp. 78–79° (aus Petroläther).

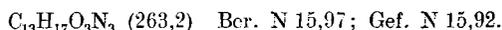
$C_{12}H_{13}O_5N$ (251,1) Ber. N 5,58; Gef. N 5,69.

2-[p-Nitrobenzoyloxy]-pentanon-3-semicarbazon: Glänzende Kristalle, Smp. 174–176 (Zers.), aus Methanol.

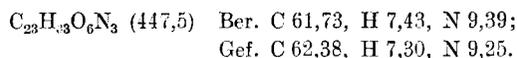
$C_{13}H_{16}O_5N_4$ (302,2) Ber. N 18,18; Gef. N 17,95.

2-[Benzoyloxy]-pentanon-3: wurde nicht kristallin erhalten und war nicht destillierbar.

2-[Benzoyloxy]-pentanon-3-semicarbazon: Prismen aus Methanol und Wasser, Smp. 225–226 (Zers.).

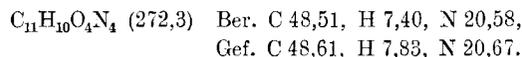


2-[p-Nitrobenzoyl]-pentanon-3-[l-menthylhydrazon]. Aus dem p-Nitrobenzol und l-Menthyl-N-aminocarbonat in siedenden Methanol. Glänzende weiße Nadeln, Smp. 140–141° (α)_D¹⁶ –47,2°. ($c = 0,159$; in Methanol).



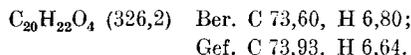
Durch Umkristallisieren aus Petroläther wurden drei Fraktionen erhalten mit (α)_D¹⁸ –62,6°, –43,3° und –37,9° (in Methanol), wodurch erwiesen ist, daß eine optische Spaltung möglich ist. Bei Pentanol-2-on-4 gelang die Darstellung des entsprechenden Derivats nicht, ebenso führten die Versuche zur Darstellung der l-Menthoxycetate nur zu öligen Produkten.

Pentandion-2,3-bis-carbäthoxyhydrazon: Bei der Einwirkung von Hydrazincarbonsäureester auf Pentanol-2-on-3 bildet sich unter Oxydation der sekundären Hydroxylgruppe die Osazon-analoge Bisverbindung. Glänzende Kristalle, Smp. 218 bis 219,5°.



Hexanol-2-on-5. Das auf dem nachstehend beschriebenen Wege dargestellte Keton zeigte folgende Konstanten Sdp.₍₁₂₎ 74°; d_4^{20} 0,9667; n_D^{25} 1,4362 (nach 3 Tagen n_D^{25} 1,4411, nach 14 Tagen n_D^{25} 1,4603) MR 31,45 (Ber. Ketoform 31,44, Enolform 30,91). Dipolmoment μ 2,59 D. Oberflächenspannung der 14 Tage alten Probe σ_{22} 28,757 dyn · cm⁻¹, Parachor P 278,27 (berechnet für Cycloform 283,0; für Oxoform 299,0).

Hexandiol-2,5-dibenzoat. 10 g Diol wurden mit 30 g Benzoylchlorid in 50 cm³ Pyridin umgesetzt, nach 2 Stunden wurde aufgearbeitet. Rohausbeute 22,5 g. Aus Petroläther kristallisiert der Ester in großen, farblosen, tetragonalen Tafeln. Smp. 95,5°. Nebenbei fiel ein Öl an, das ein Gemisch von Mono- und Dibenzoat darstellte.

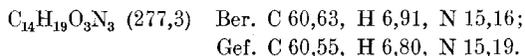


Hexandiol-2,5-monobenzoat: 50 g Diol in 100 cm³ Pyridin wurden tropfenweise mit 52,5 g Benzoylchlorid versetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Monobenzoat destilliert. Ausbeute: 48,6 g (51,6% d. Th.). Sdp.₍₁₂₎ 178–181°.

Der Destillationsrückstand erstarrte nach dem Erkalten und bestand in der Hauptsache aus Dibenzoat. Das Monobenzoat kristallisierte bisher nicht.

2-[Benzoyloxy]-hexanon-5: 38,7 g Hexandiolmonobenzoat wurden in Eisessig bei 50° mit 25 g Chromtrioxyd in 300 cm³ Eisessig unter öfteren Umschütteln im Verlauf von 3 Stunden versetzt und anschließend noch 7 Stunden erwärmt. Die grüne Lösung wurde mit soviel Wasser verdünnt, bis sich am Boden ein farbloses Öl abschied. Das Öl wurde abgetrennt und die wäßrige Lösung ausgeäthert, Öl und Ätherlösung vereinigt und dreimal mit Sodalösung und dann mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde im Vakuum destilliert. Sdp.₍₁₂₎ 165–168°. Ausbeute: 26,4 g (68% d. Th.). Bei der Destillation tritt geringe Zersetzung auf.

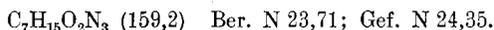
2-[Benzoyloxy]-hexanon-5-semicarbazon. Aus dem Benzoat mit Semicarbazidhydrochlorid und Natrium-acetat in Methanol-Wasser. Aus Benzol schneeweiße Kristalle. Smp. 157,5°.



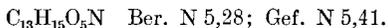
Hexanol-2-on-5: 28,5 g 2-[Benzoyloxy]-hexanon-5 wurden mit der doppelten Menge an 10proz. Natronlauge eine Stunde unter Rückfluß gekocht, wobei eine homogene Lösung entstand. Diese wurde mit Pottasche gesättigt, die sich absetzende gelbe Ölschicht abgetrennt und die wäßrige Lösung gründlich ausgeäthert. Die ätherische Lösung und des Öl wurden vereint, mit Pottasche getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Das Ketol siedet bei 74° (12 mm). Die höhersiedenden Anteile wurden nochmals verseift. Ausbeute: 9,9 g (66% d. Th.).

Zur Identifizierung wurde das Ketol wieder in das Benzoat und dieses in das Semicarbazon übergeführt.

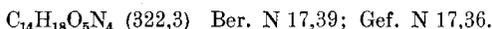
Hexanol-2-on-5-semicarbazon: Das Semicarbazon wurde wie üblich dargestellt durch Umsetzung einer wäßrigen Lösung gleicher Mengen Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat mit der berechneten Menge Ketol. Es kristallisierte erst nach 2tätigem Stehen. Das Produkt wurde mit Äther gewaschen und aus Dioxan umkristallisiert, Smp. 161°. LIPP und SCHELLER¹³⁾ geben Smp. 149–150° für die nicht ganz reine Verbindung an.



2-[p-Nitrobenzoyloxy]-hexanon-5: Schwach gelb gefärbte Kristalle Smp. 74° (Petroläther).

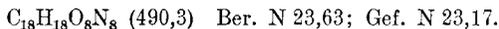


2-[p-Nitrobenzoyloxy]-hexanon-5-semicarbazon: Schwach gelbe Kristalle, Smp. 200° (aus Methanol).

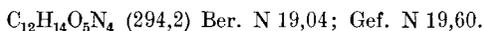


Hexandion-2,5: Das Diketon wurde dargestellt durch Ketonspaltung von Diacetbernsteinsäureester und durch Oxydation von Hexandiol-2,5.

Die Darstellung eines Monosemicarbazons und eines Monoxims gelang nicht, es bildeten sich stets die bekannten Diverbindungen. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Salzsäure und Methanol bildete sich ein orangeroter Kristallbrei, der bei mehrfacher Behandlung mit heißem Methanol nur zum Teil in Lösung ging. Der gelbe Rückstand ließ sich aus Dioxan umkristallisieren und war die Diverbindung. Smp. 251°.



Aus der methanolischen Lösung konnte die rote Monoverbindung isoliert werden. Smp. 175° (aus Methanol).



Das Gemisch der Mono- und Diverbindung schmilzt bei 214°. Mit Natriumbisulfid bildet das Diketon eine schwerlösliche Bisulfidverbindung, die sich gut aus Methanol umkristallisieren läßt und bis 260° nicht schmilzt.

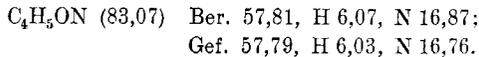
β -Cyan-propionaldehyd: Die Umsetzung von β -Chlor-propionacetal mit Kaliumcyanid nach WOHL¹⁴⁾ liefert in guter Ausbeute das Cyanacetal und dessen Ver-

¹³⁾ A. LIPP u. E. SCHELLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 1960 (1909).

¹⁴⁾ H. WOHL, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 1951 (1906).

seifung nach TANAKA¹⁵) mit ganz verdünnter Schwefelsäure den Aldehyd. Versetzt man den Aldehyd mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so bilden sich nach einiger Zeit Kristalle, nach einigen Tagen ist die gesamte Masse erstarrt.

Die Substanz kristallisiert aus Alkohol in weißen Nadelchen, Smp. 129°, sie ist in heißem Wasser gut löslich mit neutraler Reaktion, ebenso in Alkohol, höheren Alkoholen und Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. Sie reagiert nicht mit Ketonreagenzien und reduziert amoniakalische Silbersalzlösung nicht, beim Kochen mit Alkali tritt Ammoniak-Entwicklung ein. Die analytische Zusammensetzung entspricht nach dem Ausgangsmaterial



Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab den Wert 166,1. Für die dimere Verbindung berechnete sich der Wert 166,2.

92,4 mg Substanz entwickelten mit Methylmagnesiumjodid 29,5 cm³ Methan. (Ber. für zwei aktive Wasserstoffatome 24,92 cm³.)

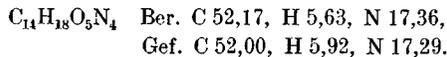
Depolymerisation des dimeren β -Cyanpropionaldehyds: Der dimere β -Cyanpropionaldehyd ließ sich durch trockenes Erhitzen im Vakuum glatt depolymerisieren. Bei einer Badtemperatur von 165° begann der monomolekulare Aldehyd abzu-destillieren, die Temperatur wurde langsam bis auf 200° erhöht, wobei die Hauptmenge der Substanz überging, geringe Mengen blieben im Kolben als Harze zurück. 22 g dimerer Aldehyd lieferten 16 g reinen Aldehyd (73,1%), dieser gab mit Semicarbazidhydrochlorid und Natrium-acetat in methanolischer Lösung das Semicarbazon und ließ sich mit Schwefelsäure glatt wieder dimerisieren.

Hexanol-3-on-4: Dargestellt durch Kondensation von Propionsäure-methylester mit Natrium nach McELVAIN und SNELL¹⁶).

3-[p-Nitrobenzoyloxy]-hexanon-4: Gelbe Stäbchen Smp. 42–44° (aus Petroläther-Methanol).



3-[p-Nitrobenzoyloxy]-hexanon-4-semicarbazon: Glänzende Nadelbüschel, Smp. 159–161° (aus Alkohol.)



Der saure Phthalsäureester des Hexanol-3-on-4 konnte nur als schwach gelbes Öl erhalten werden, das nicht zur Kristallisation zu bringen war, doch bildete er mit Brucin in Aceton ein Brucinsalz, das aus Alkohol in schönen Nadelbüscheln kristallisierte. Smp. 200–203,5°.

3-Methyl-hexandiol-3,5: Zu 1,3 Mol Äthylmagnesiumbromid in etwa 500 cm³ Äther wurden 65 g (0,66 Mol) Pentanol-2-on-4, gemischt mit der gleichen Menge Äther, getropft, wobei es zu lebhafter Äthanentwicklung und Aufsieden kam. Nach 1½stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde mit Eis und Schwefelsäure hydrolysiert, die Ätherschicht abgetrennt und die wäßrige Schicht 12 Stunden mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Sodalösung gewaschen und mit Natriumsulfat ge-

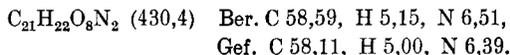
¹⁵) J. TANAKA, J. pharm. Soc. Japan **60**, 75 (1940).

¹⁶) McELVAIN u. I. M. SNELL, Organic Syntheses **13**, 26 (1933).

trocknet. Nach einem geringen Verlauf von Pentanol-2-on-4 destilliert das Diol bei Sdp_{12} : 108–110°. Ausbeute 34 g (40% d. Th.). Angenehm riechendes Öl.

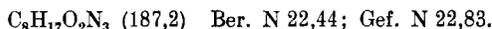


3-Methyl-hexandiol-3,5-di[p-nitrobenzoat]: schwach gelbe Nadeln, Smp. 140–144° (aus Methanol).



3-Methyl-hexanol-3-on-5: 10 g 3-Methyl-hexandiol-3,5 wurde mit einer Mischung von 15 g Kaliumdichromat, 8 cm³ konz. Schwefelsäure und 75 cm³ Wasser bei 45° oxydiert. Ein zweiter Weg zur Darstellung ist die Umsetzung von Acetylaceton mit Äthylmagnesiumbromid, hierbei reagieren im Gegensatz zu anderen Beobachtungen¹⁷⁾ teilweise beide Carbonylgruppen und es entsteht als Nebenprodukt 3,5-Dimethyl-heptandiol-3,5, von dem wir allerdings trotz häufiger Destillation keine ganz exakte Analyse bekamen.

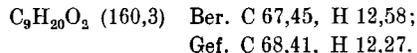
Die Konstante des Ketols sind $Sdp_{(12)}$ 72–74°; n_D^{25} 1,4351; d_4^{25} 0,9811. Das Semicarbazon ist nur in der Kälte zu erhalten. Smp. 232–233° (Zers.).



Das ölige 3,5-Dinitrobenzoat gab nach der Methode von REICHSTEIN (l. c.) mit α -Naphthylamin eine orangerote Molekülverbindung, Smp. 108–109° (aus Methanol).

3,5-Dimethyl-heptandiol-3,5: $Sdp_{(12)}$ 120–122°; n_D^{19} 1,5428; d_4^{19} 0,9288; MR 46,63 (Ber. 46,81).

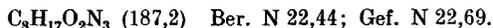
Molgewicht (kryoskopisch, Benzol) 167,0 (Ber. 160,28).



3-Methyl-hexandiol-3,4: Durch Umsetzung von Hexanol-3-on-4 mit Methylmagnesiumjodid. Ausbeute 60%, Sdp_{12} 93–94°.

3-Methyl-hexanol-3-on-4: Durch Oxydation des vorstehenden Glykols mit Chromschwefelsäure. Ausbeute 50%, farblose angenehm riechende Flüssigkeit. $Sdp_{(15)}$ 64°.

3-Methyl-hexanol-3-on-4 semicarbazon: Das Semicarbazon ist nur in der Kälte darstellbar. Smp. 227–228°. (FAWORSKI, l. c. Smp. 229°).



¹⁷⁾ Vgl. F. RUNGE, Org. Metallverbindungen, Stuttgart 1944, S. 422.

Berlin-Charlottenburg, Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Oktober 1955.