

Zur Kenntnis des Diacetonalkohols und des Mesityloxyds

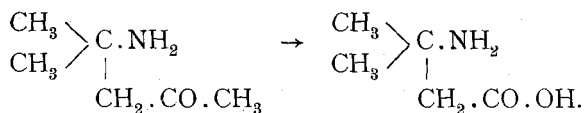
von

Dr. Moritz Kohn.

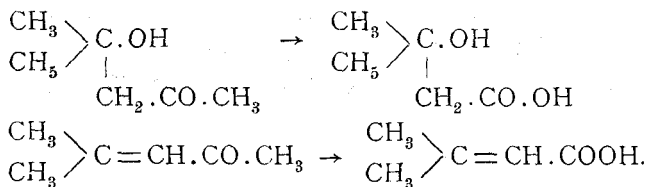
Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1903.)

Durch Oxydation des Diacetonamins mit Chromsäure erhielt Heintz¹ als Hauptprodukt die β -Amidoisovaleriansäure neben geringen Mengen der α -Amidoisobuttersäure. Es war also bei dieser Oxydation im wesentlichen ein Abbau des Ketons zu der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Säure erfolgt:

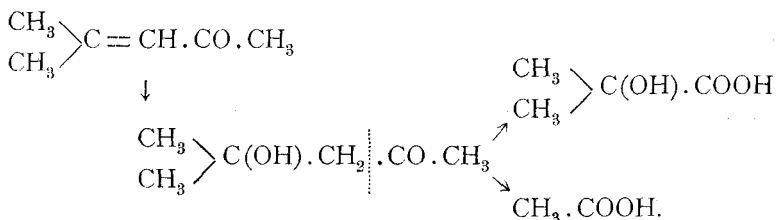


Die nahe Beziehung des Diacetonalkohols und des Mesityloxyds zum Diacetonamin ließ es möglich erscheinen, daß man bei der Oxydation des Diacetonalkohols zur β -Oxyisovaleriansäure und bei der Oxydation des Mesityloxyds zur β -Dimethylacrylsäure gelangen könnte:



¹ Annalen, 198, 46 und 51. M. D. Slimmer erhielt übrigens die β -Amidoisovaleriansäure auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Dimethylacrylsäure (Berl. Ber., 35, 408).

Während das Verhalten des Diacetonalkohols bei der Oxydation bisher noch nicht untersucht worden ist, liegen bereits Angaben über die Oxydation des Mesityloxyds vor. Claisen¹ fand, daß bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf das Mesityloxyd Essigsäure und Oxalsäure entstehen, und später lehrte Pinner,² daß die Oxydation des Mesityloxyds mit Kaliumpermanganat Essigsäure neben geringen Mengen von Oxyisobuttersäure liefert. Pinner erklärt die Bildung der Oxyisobuttersäure so, daß das Mesityloxyd wenigstens teilweise die Elemente des Wassers addiert, wobei Diacetonalkohol entstehen müßte, der dann bei der Oxydation in Essigsäure und Oxyisobuttersäure zerfällt:



Tiemann und Semmler³ haben gezeigt, daß Methylketone, mit Alkalihypobromitlösung bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, mehr oder minder glatt sich zu den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Säuren abbauen lassen, indem gleichzeitig Bromoform entsteht. Ich erwartete demgemäß, daß auch beim Diacetonalkohol und beim Mesityloxyd dieses Oxydationsverfahren in der analogen Weise verlaufen dürfte, wobei aus dem Diacetonalkohol die β -Oxyisovaleriansäure, aus dem Mesityloxyd die β -Dimethylacrylsäure entstehen müßte. Wie aus den im folgenden beschriebenen Versuchen hervorgeht, sind tatsächlich beim Abbau des Diacetonalkohols und des Mesityloxyds mit Brom und Kali die genannten Säuren aufgefunden worden.

¹ Annalen, 180, 6.

² Berl. Ber., 15, 591.

³ Semmler, Berl. Ber., 25, 3349; Tiemann und Semmler, Berl. Ber., 29, 539; 30, 432 und 434; Tiemann, Berl. Ber., 30, 254 und 597; 31, 860; Tiemann und Schmidt, Berl. Ber., 31, 883.

Oxydativer Abbau des Diacetonalkohols mit Brom und Kali.

160 g Ätzkali wurden in ungefähr $1\frac{1}{2}$ l Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit 140 g Brom versetzt. Die so erhaltene Hypobromitlösung wurde in eine Lösung von 58 g Diacetonalkohol¹ in $1\frac{1}{2}$ l Wasser allmählich einfließen gelassen. Nachdem das Gemisch etwa 24 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen gelassen worden war, wurde zunächst die alkalische Lösung von dem abgeschiedenen Bromoform durch Abheben getrennt, hierauf mit Äther ausgeschüttelt und schließlich auf dem Wasserbade eingeeengt, wobei die Flüssigkeit sich dunkelbraun verfärbte. Nun wurden die entstandenen Säuren mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und im Schacherl'schen Apparate so lange mit Äther extrahiert, als nach dem Abdestillieren des Äthers noch merkliche Mengen eines Rückstandes erhalten wurden, wozu eine mehrtägige Extraktion erforderlich war. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden durch Abdestillieren vom Äther befreit, wobei ein nach flüchtigen Fettsäuren riechender, braun gefärbter Sirup (ungefähr 20 g) zurückblieb. Derselbe wurde in ungefähr 500 cm^3 Wasser gelöst und die wässrige Lösung unter Ersatz des übergegangenen Wassers der Destillation unterworfen. Es wurde hiebei ein stark saures Destillat erhalten, das die Reaktionen der Ameisensäure zeigte. Als die Menge dieses Destillates ungefähr 1 l betrug und die saure Reaktion der übergehenden Anteile noch immer nicht verschwunden war, wurde die Destillation unterbrochen. Der die mit Wasserdampf nicht flüchtige Säure enthaltende Kolbeninhalt wurde mit überschüssigem Baryumcarbonat bis zum Verschwinden der sauren Reaktion digeriert und die filtrierte Lösung des Baryumsalzes mit Tierkohle auf dem Wasserbade erwärmt. Nach neuerlicher Filtration wurde die noch immer gelbe Lösung auf dem Wasserbade abgedampft. Das zurückgebliebene, im Wasser sehr leicht lösliche Baryum Salz wurde mit Alkohol (etwa 80 cm^3) verrührt, mehrere Stunden stehen gelassen, dann abgesaugt und mit Alkohol nach-

¹ Nach den Angaben Kölichen's (Zeitschrift für phys. Chemie, 33, 129) bereitet.

gewaschen. So wurde ein rein weißes Baryumsalz erhalten, während die gelb färbenden Verunreinigungen in die alkoholische Lösung gingen.

Ein Teil dieses reinen Baryumsalzes wurde in Wasser gelöst und die filtrierte Lösung mit Silbernitratlösung versetzt, wobei ein in feinen Nadeln krystallisierendes Silbersalz ausfiel. Dasselbe wurde abgesaugt, mit Wasser so lange nachgewaschen, bis im Filtrate kein Baryum mehr nachgewiesen werden konnte, dann im Vakuum getrocknet und endlich der Analyse unterzogen.

- I. 0·2662 g lieferten bei der Verbrennung 0·0898 g H₂O und 0·2567 g CO₂.
 II. 0·3054 g ließen beim Abglühen 0·1466 g metallisches Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₅ H ₉ O ₃ Ag
	I.	II.	
C.....	26·30	—	26·67
H.....	3·75	—	4·04
Ag.....	—	48·00	47·96

Dieses durch Fällung erhaltene Silbersalz ließ sich auch aus heißem Wasser umkrystallisieren und fiel beim Erkalten in langen dünnen lichtbeständigen Nadeln aus. Die Analyse des umkrystallisierten Salzes ergab:

- I. 0·2932 g vakuumtrockenes Silbersalz ließen beim Abglühen 0·1396 g metallisches Silber.
 II. 0·1808 g vakuumtrockenes Salz ließen 0·0864 g Silber.

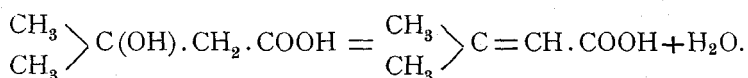
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₅ H ₉ O ₃ Ag
	I.	II.	
Ag.....	47·61	47·79	47·96

Die erhaltenen Zahlen beweisen unzweifelhaft, daß das Silbersalz einer Oxyvaleriansäure vorliegt. Die Eigenschaften dieses Silbersalzes, namentlich seine Lichtbeständigkeit, seine geringe Löslichkeit in kaltem Wasser und das Aussehen der

Krystalle entsprechen genau den Angaben von M. und Al. Saytzeff¹ über das β -oxyisovaleriansäure Silber. Die genannten Forscher erhielten vor längerer Zeit die β -Oxyisovaleriansäure durch Oxydation des Allyldimethylcarbinols und später zeigte W. v. Miller,² daß diese Säure auch bei der Oxydation der Isovaleriansäure entsteht, indem Ersatz eines Wasserstoffatoms gegen Hydroxyl erfolgt.

Als β -Oxysäure spaltet die β -Oxyisovaleriansäure leicht Wasser ab und geht in die entsprechende ungesättigte Säure, die β -Dimethylacrylsäure, über:



Semljanitzin und Al. Saytzeff³ bewirkten die Wasserabspaltung durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf den Äthylester der Oxysäure, wobei sie zum Dimethylacrylsäure-äthylester gelangten, der dann bei der Verseifung Dimethylacrylsäure gab, und etwa gleichzeitig berichtete W. v. Miller,⁴ daß bei der Destillation der β -Oxyisovaleriansäure mit verdünnter Schwefelsäure Dimethylacrylsäure entsteht.

Es wurde demgemäß der gesamte Rest des reinen Baryumsalzes mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zerlegt, das Baryumsulfat abfiltriert und das Filtrat der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine schön krystallisierende Säure zurück, deren Schmelzpunkt bei etwa 68° lag. Die Analyse ergab:

0·1990 g vakuumtrockene Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1370 g Wasser und 0·4385 g Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$
C	60·09	59·96
H	7·64	8·08

¹ Annalen, 185, 163.

² Annalen, 200, 273.

³ Annalen, 197, 73.

⁴ A. a. O.

Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser zeigte die Säure den Schmelzpunkt 69 bis 70°. Der gleiche Schmelzpunkt findet sich in der Literatur¹ für die Dimethylacrylsäure angegeben.

Oxydativer Abbau des Mesityloxyds mit Brom und Kali.

80 g Ätzkali wurden in ungefähr 1 l Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit 70 g Brom versetzt. Diese Hypobromitlösung wurde zu 30 g Mesityloxyd, das in etwa 1 l Wasser suspendiert war, unter häufigem Umschütteln allmählich hinzufießen gelassen. Nach 24 Stunden wurde die alkalische Lösung von dem abgeschiedenen Bromoform durch Abheben getrennt, mit Äther ausgeschüttelt und hierauf auf dem Wasserbade eingengt. Auch hier hatte sich die Flüssigkeit beim Abdampfen stark gebräunt. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure schied sich ein bräunliches Öl ab, das bald erstarrte und durch Ausschütteln mit Äther von der wässrigen Schichte getrennt wurde. Nach dem Verjagen des Äthers blieben ungefähr 15 g einer braun gefärbten krystallisierten Säure zurück. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden lange weiße Nadeln erhalten, die zwischen 68 und 70° schmolzen.

Die Elementaranalyse der vakuumtrockenen Substanz ergab:

0.1729 g lieferten 0.1259 g Wasser und 0.3788 g Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_8O_2$
C	59.75	59.96
H	8.09	8.08

¹ Semljanitzin und Saytzeff (Annalen, 197, 74), Schmelzpunkt 68.5 bis 69°; W. v. Miller (Annalen, 200, 274), Schmelzpunkt 69.5°; Gorbow und Kessler (Berl. Ber., 20, Ref. 777), Schmelzpunkt 69.5 bis 70°; Ustinoff (Journal für prakt. Chemie, 34, 479), Schmelzpunkt 69.5 bis 70°; Massot (Berl. Ber., 27, 1226), Schmelzpunkt 69°; Weinig (Annalen, 280, 255), Schmelzpunkt 69.0 bis 69.2°; Pauly (Berl. Ber., 30, 484), Schmelzpunkt 69°.

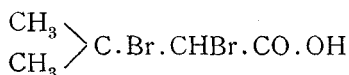
Ein Teil der Säure wurde in verdünntem Ammoniak unter Vermeidung eines Überschusses gelöst und die Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitratlösung gefällt. Der weiße Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, bis im Filtrate keine Salpetersäure nachgewiesen werden konnte, und vakuumtrocken analysiert.

- I. 0·2473 g ließen beim Abglühen 0·1288 g metallisches Silber.
 II. 0·2708 g ließen 0·1407 g metallisches Silber.

in 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_5H_7O_3Ag$
Ag	52·08	51·96	52·14

Der Schmelzpunkt der freien Säure, die Analyse derselben und der Silbergehalt ihres Silbersalzes beweisen, daß reine Dimethylacrylsäure vorliegt. Um dies noch zu bestätigen, wurde auch das Dibromid,



die α - β -Dibromisovaleriansäure, dargestellt.

Zu diesem Zwecke wurde die Säure in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit einer Lösung der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstoff (unter Anwendung eines ganz geringen Überschusses an Brom) bei guter Kühlung versetzt und ungefähr 24 Stunden stehen gelassen. Das nach dem Verjagen des Schwefelkohlenstoffs zurückgebliebene, lichtgelb gefärbte, rohe Dibromid wurde auf einer Tonplatte abgepreßt und hierauf in wenig Äther gelöst. Die filtrierte ätherische Lösung wurde mit überschüssigem Ligroin versetzt. Beim Abdunsten des Lösungsmittels schieden sich weiße würfelähnliche Krystalle ab, die mit reinem Ligroin nachgewaschen wurden. Die vakuumtrockene Substanz schmolz zwischen 104 und 106° (unkorrigiert). Etwa

den gleichen Schmelzpunkt fanden Ustinoff¹ und Massot² für die α - β -Dibromisovaleriansäure, während M. Ariff³ als Schmelzpunkt dieser Säure 107·5 bis 108° und W. Goodwin und W. H. Perkin⁴ 108 bis 110° angeben.

¹ Journal für prakt. Chemie, 34, 483 (F. P. 105 bis 106°).

² Ber. Ber., 27, 1226 (F. P. 105·6 bis 106·8°).

³ Annalen, 280, 259.

⁴ Berl. Ber., 29; Ref. 660.