

I. Ueber die Wirkung der Substitution auf den Gang der Ketonreactionen;

von *P. Petrenko-Kritschenko*, *L. Pissarschewsky* und
M. Herschkowitsch.

(Eingelaufen am 2. August 1895.)

Schon seit langer Zeit wurden mehrmals mannigfaltige Einflüsse der Substituenten auf die Eigenschaften der organischen Verbindungen beobachtet; aber systematische Untersuchungen auf diesem Gebiete erschienen erst in der letzten Zeit. Zu den ersten systematischen Arbeiten auf diesem Gebiete gehört die Untersuchung von Menschutkin über die Esterification von Alkoholen und Säuren. Sodann sind ausser einer ganzen Reihe von nichtsystematischen Arbeiten (wie z. B. von Rudolph¹⁾, Lellmann²⁾, Lange³⁾ u. s. w.) die bekannten Untersuchungen von Bischoff zu erwähnen, welcher die Wirkung von Substituenten, die „dynamische Wirkung“, wie er sie nennt, auf die Ringschliessung, die molekularen Umlagerungen, den anomalen Gang einiger Reactionen u. s. w. beschrieb. Ferner können wir auf Kehrman's Arbeiten⁴⁾ über die Wirkung der Seitengruppen auf die Chinonreactionen hinweisen; Kehrman fand nämlich, dass Chinone von der Structur



mit Hydroxylamin zu reagiren nicht fähig sind. Dem fügen Herzig und Zeisel⁵⁾ hinzu, dass ähnliche Verbindungen auch mit Phenylhydrazin nicht reagiren. Im vorigen Jahre erschienen

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **48**, 441.

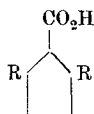
²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2889.

³⁾ Diese Annalen **271**, 2.

⁴⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **40**, 257.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 3443.

V. Meyer's Untersuchungen⁶⁾, welcher constatirt, dass die aromatischen Säuren von der Structur



mit HCl und Alkohol keine Ester geben. Die Arbeiten von Kehrman und V. Meyer beweisen, dass bei den aromatischen Verbindungen die Diorthosubstitution durch zwei Radicale (Alkyle, Halogene, Carboxyle) auf den Gang der typischen Reactionen hemmend einwirkt.

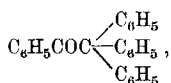
Es fragt sich nun, ob es nicht möglich ist, diesen wichtigen Satz auch auf die Fettreihe zu übertragen und in welcher Form sich diese Wirkung dort äussern wird?

Nach V. Meyer wäre diese Frage ein Mittel, zu prüfen ob aliphatische Verbindungen mit offenen Ketten in Bezug auf die räumliche Stellung ihrer Atome den cyclischen Verbindungen vergleichbar sind⁷⁾.

Von dieser Frage ausgehend, haben wir eine Gruppe von Ketonen ausgewählt und wollen die Wirkung der Substitution an einer grossen Menge Reactionen dieser Verbindungen untersuchen.

Ehe wir aber zu unserer Arbeit übergehen, müssen wir die früheren Arbeiten erwähnen, welche zu der uns interessirenden Frage in Bezug stehen.

Beckmann⁸⁾ zeigte, dass Benzpinacolin,



mit Hydroxylamin nicht reagirt. Für die vorliegende Frage ist diese Beobachtung keineswegs entscheidend, denn ausser dem Grade der Substitution kann auch die Vergrösserung des

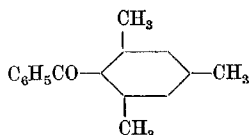
⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 510 u. ff.

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 188.

⁸⁾ Diese Annalen **252**, 14.

Molekulargewichts eine hemmende Wirkung auf die Reaktionsfähigkeit ausüben; es darf daher nur aus Versuchen mit Substanzen von nicht zu verschiedenem Molekulargewichte auf die Wirkung der Substitution geschlossen werden. Beckmann's Beobachtung zeigt nur die Wirkung des Molekulargewichtes (oder der Grösse der Radicale); das analog gebaute Pinacolin $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$ reagirt ganz deutlich mit Hydroxylamin.

Weiter machte Hantzsch⁹⁾ die Beobachtung, dass

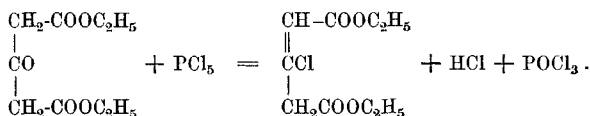


mit Hydroxylamin nicht reagirt; aber dies zeigt nur den Einfluss der Substitution, wenn sie im Benzolkern stattfindet.

Endlich seien die Arbeiten von Fittig¹⁰⁾ und Faworsky¹¹⁾ erwähnt, welche zeigen, dass die Ketone von der Formel $-\text{CO}-\text{CCl}_2-$ mit Phosphorpentachlorid nicht reagiren.

Als passendes Material für unsere Untersuchungen wählten wir den Acetondicarbonsäureester, welcher nach Pechmann mono-, di-, tri- und tetrasubstituirte Producte liefert und demgemäss sehr geeignet ist, um zu untersuchen, welchen Einfluss Zahl und Natur der Substituenten ausüben.

Die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf den Acetondicarbonsäureester ist von Pechmann¹²⁾ untersucht, sie verläuft wie für die Ketonsäuren gewöhnlich:



Wir untersuchten das Verhalten der substituirten Acetondicarbonsäureester. Diese ganz rein zu erhalten ist sehr schwer,

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2772.

¹⁰⁾ Diese Annalen **133**, 114.

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 562.

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 143.

weil ihre Siedepunkte nahe bei einander liegen. Darum verwandten wir zur Untersuchung jedesmal eine analysirte Fraction, die ein Gemisch der Substitutionsproducte darstellt.

Die Reaction wurde folgendermassen ausgeführt. In einem mit Kühler und Chlorcalciumrohr versehenen Kolben wurde eine kleine Menge des Aethers mit etwas mehr als der entsprechenden Menge Phosphorsuperchlorid versetzt; das Gemisch wurde ungefähr fünf Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Reaction ganz vollendet war und nach dem Abkühlen in kaltes Wasser gegossen. Das ölige Product wurde tüchtig mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und im trocknen Producte der Chlorgehalt bestimmt.

Monomethyl- und Monoäthylacetondicarbonsäureester reagiren mit Phosphorsuperchlorid stürmisch schon in der Kälte, und auf dem Wasserbade vollzieht sich die Reaction sehr schnell. Dimethyl- und Diäthylproducte reagiren auch leicht mit Phosphorsuperchlorid.

In den Trisubstitutionsproducten tritt die Grösse des substituierenden Radicals hervor; das Trimethylproduct reagirt, das Triäthylproduct aber nicht.

Wir benutzten ein Gemisch von Di- und Trimethylproducten, das der Analyse nach ungefähr 25 pC. trimethylirten Esters enthielt. Ausser durch die Analyse wurde der Gehalt an trimethylirtem Product dadurch constatirt, dass wir durch Verseifung mit Kali Dimethylmalonsäure erhielten. Das Gemisch reagirte mit Phosphorsuperchlorid ganz leicht. Das Product der Reaction enthielt ungefähr 15 pC. Chlor, während die Theorie für Dimethyläther 14,2 pC. und für Trimethyläther etwas weniger fordert. Der etwas grössere Gehalt an Chlor erklärt sich dadurch, dass bei der Reaction des Mono- und Dimethyläthers mit Phosphorsuperchlorid nicht nur der Carboxylsauerstoff, sondern auch etwas Wasserstoff durch Chlor substituiert wird, da das Waschwasser etwas phosphorige Säure enthält.

Nach dem grossen Gehalt an Chlor scheint es, dass auch Trimethylacetondicarbonsäureester mit Phosphorsuperchlorid re-

agirt, Triäthylacetondicarbonsäureester dagegen zeigt keine Reaction mit Phosphorsuperchlorid. Wir hatten ein Gemisch von Di- und Triäthyläther, in welchem der Analyse nach ungefähr 50 pC. Triäthyläther waren. Das Product der Reaction mit Phosphorsuperchlorid enthielt ungefähr 6 pC. Chlor, das heisst nur halb so viel als es enthalten müsste, wenn auch Triäthyläther in Reaction getreten wäre.

Tetramethyl- und Tetraäthyläther reagiren mit Phosphorsuperchlorid gar nicht. Der Tetramethylacetondicarbonsäureester ist von uns zum ersten Male dargestellt; er siedet unter 25 mm Druck bei 146—152°.

0,3208 g gaben 0,7164 CO₂ und 0,2474 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	60,46	60,90
H	8,53	8,57

Das wie oben angegeben ausgewaschene und getrocknete Product der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Tetramethyläther enthielt nur ungefähr 2 pC. Chlor; sogar beim Erwärmen des Gemisches bei 200° wurde keine weitere Reaction bemerkt. Dieser kleine Gehalt an Chlor erklärt sich durch Beimischung von etwas Trimethylacetondicarbonsäureester.

Teträthylacetondicarbonsäureester reagirt mit Phosphorsuperchlorid nicht.

Diese Untersuchung hoffen wir durch eine Reihe von Versuchen zu erweitern, aber auch schon jetzt zeigt sie, wie uns scheint, den Einfluss der Substituenten auf den Gang einer solchen typischen Ketonreaction, wie die mit Phosphorsuperchlorid.

Dass es hier sich nicht um die Grösse des Molekulargewichts, sondern um den Grad der Substitution handelt, geht daraus hervor, dass Diäthyl- und Tetramethyläther sich ganz verschieden gegen Phosphorsuperchlorid verhalten.

Ausser dem Grade der Substitution wirkt auch die Grösse der substituierenden Radicale hemmend auf die Aeusserung der typischen Ketonreaction. Das ist schon ersichtlich aus dem Vergleich der Methyl- und Aethylabkömmlinge des Aceton-

dicarbonsäureesters und noch deutlicher aus dem Umstande, dass der Dibenzylacetondicarbonsäureester, nach Pechmann¹³⁾ bereitet, auf dem Wasserbade keine Reaction mit Phosphorsuperchlorid zeigt.

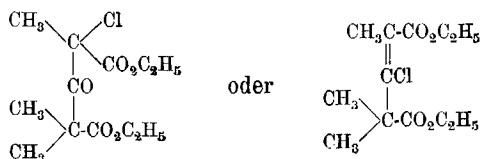
Acetessigsäureester giebt nur Disubstitutionsproducte, deshalb kann man aus ihm kein Product bekommen, welches gegen Phosphorsuperchlorid indifferent wäre; doch tritt auch hier der Einfluss der Substitution hervor, indem die für den Acetessigsäureester normale Reaction mit Phosphorsuperchlorid bei dem Mono- und Disubstitutionsproducte in einfache Chlorirung übergeht¹⁴⁾.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass wir aus dem gechlorten Producte bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf das Gemisch von Dimethyl- und Trimethylacetondicarbonsäureester durch Verseifung mit Kali in wässrigem Alkohol zwei Säuren erhalten haben, von denen die eine Dimethylmalonsäure ist; sie schmilzt unter Kohlensäureentwicklung bei 186° und liefert beim Ueberdestilliren Isobuttersäure, welche letztere durch den Siedepunkt und die Analyse des Silbersalzes identificirt wurde.

0,104 g gaben 0,0574 Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	55,3	55,2

Die Dimethylmalonsäure wurde vermuthlich aus dem Chlorproducte des Trimethylacetondicarbonsäureesters erhalten; wir können aber nicht sagen, welcher der folgenden zwei Formeln:



dieses Chlorproduct entsprach.

¹³⁾ Diese Annalen **261**, 185.

¹⁴⁾ Diese Annalen **231**, 235; **234**, 181.

Die zweite der erwähnten Säuren ist noch nicht näher untersucht. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, schmilzt bei 135° unter Zersetzung und färbt sich mit Eisenchlorid roth.

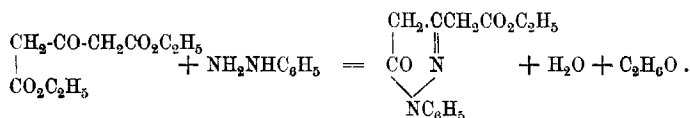
II. Ueber die Wirkung der Substitution auf den Gang der Ketonreactionen;

von *P. Petrenko-Kritschenko* und *S. Ephrussi*.

In der vorigen Abhandlung wurde die Wirkung der Substitution auf den Gang der Reaction der substituirten Acetondicarbonsäureester mit Phosphorpentachlorid beschrieben; dabei wurde constatirt, dass diese Reaction erst dann völlig verhindert wird, wenn drei oder vier Radicale in den Acetondicarbonsäureester eingeführt sind.

Um die weniger energische Reaction der substituirten Acetondicarbonsäureester mit Phenylhydrazin zu verhindern, genügen nach unseren Beobachtungen zwei Radicale an zwei dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatomen (Diorthosubstitution).

Die Reaction von Phenylhydrazin mit Acetondicarbonsäureester wurde von Pechmann beschrieben¹⁾; dieselbe verläuft folgendermassen:



Monomethyl- und Monoäthylacetondicarbonsäureester reagiren ganz deutlich mit Phenylhydrazin: beim Zusammengiessen findet eine bedeutende Erwärmung und Trübung durch Tröpfchen des sich ausscheidenden Wassers statt. Die Reaction verläuft viel energischer bei dem Methyl- als beim Aethylacetondicarbonsäureester.

¹⁾ Diese Annalen **261**, 170.