

383. H. v. Pechmann und F. Dahl: Ueber die Reductionsproducte der 1.2.-Diketone.

[Aus dem chem. Laboratorium der Königl. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 16. Juli).

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns mitgetheilt¹⁾, dass Diacetyl durch Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub in der Kälte in $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ²⁾

sein Pinakon $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ übergeht, während es beim

Kochen mit Zink und Schwefelsäure einfach zwei Wasserstoffatome aufnimmt und Dimethylketol³⁾, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, das erste langgesuchte »Benzoin der Fettreihe« liefert. In den folgenden Zeilen ergänzen wir die bisherigen, lückenhaften Mittheilungen über die Ketole, indem wir Näheres über Darstellung und Eigenschaften des Dimethylketols und seines Homologen, des Methyläthylketols, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, bringen.

Zur allgemeinen Beschreibung der Ketole sei vorausgeschickt, dass dieselben farblose, süsslich riechende, so weit sie bekannt, mit Wasser mischbare Flüssigkeiten (ein besonderes Verhalten wurde beim Dimethylketol beobachtet, s. d.) sind, welche bei Luftabschluss unverändert destilliren. Ihr specifisches Gewicht ist höher als das der Diketone, aus welchen sie entstehen; es nimmt wie bei den letzteren mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab. In ihrem chemischen Verhalten erscheinen sie, ebenso wie nach Entstehung und Zusammensetzung, die Analoga des Benzoin. Wie letzteres gehen sie durch Oxydation wieder in Diketone, durch Reduction in secundäre Glykole über, wobei hier wie dort einfache Ketone als Nebenproducte auftreten können. Diese Glykole können nach einer bei dem *s*-Methyläthylglykol, welches aus Methyläthylidiketon dargestellt war, gemachten Beobachtung⁴⁾ durch gewisse Oxydationsmittel wieder in die entsprechenden Diketone verwandelt werden wie Hydrobenzoin in Benzil.

Dimethylketol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$.

Zur Reduction des Diacetyls erhitzt man in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade ein Gemisch von 30 g granulirtem Zink und 280 g verdünnter Schwefelsäure 1:5 und lässt durch das Kühlrohr 20 g einmal rectificirtes Diacetyl allmählich

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2214.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1421.

³⁾ Ueber die Nomenclatur vergl. diese Berichte XXII, 2214.

⁴⁾ Siehe die nächste Mittheilung.

zufließen. Es ist nicht zweckmässig, mehr als die angegebene Menge Diketon auf einmal zu verarbeiten. Sobald nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden die Atmosphäre im Kolben und Kühlrohr nicht mehr gelb erscheint, wird abgekühlt. Erhitzt man zu lange, so wird in Folge weitergehender Reduction zu Methyläthylketon die Ausbeute an Ketol schlecht. Die erkaltete Flüssigkeit wird durch zwanzigmaliges Ausschütteln mit gutem Aether erschöpft. Da das Ketol mit Aetherdämpfen flüchtig ist, verwendet man am besten immer wieder den abdestillirten Aether zu dieser Operation. Nachdem die Auszüge schliesslich auf $\frac{1}{2}$ Liter eingeengt sind, lässt man sie über Nacht mit entwässertem Glaubersalz stehen und fractionirt schliesslich im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom. Der Vorlauf enthält immer etwas Diacetyl, das bei $130-138^{\circ}$ Uebergehende ist noch schwach gefärbt, die bei $138-143^{\circ}$ siedende Hauptmenge ist farblos. Durch Rectification gewinnt man ein wasserhelles, bei $141-142^{\circ}$ destillirendes Material. Die Gesamtausbeute ist quantitativ. Die analytische Untersuchung hatte folgende Resultate:

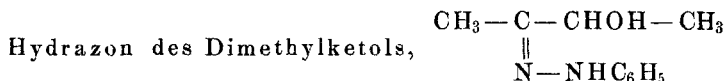
	Ber. für $C_4H_8O_2$	Gefunden	
C	54.54	54.23	54.45 pCt.
H	9.09	9.07	9.2 »

Die Dampfdichte beträgt in der Stickstoffatmosphäre im Anilindampf:

	Berechnet	Gefunden
H = 1	44	41

Reines Dimethylketol ist ein farbloses Liquidum von süsslichem Geruch. Specifisches Gewicht $\frac{d_{15}^0}{d_{40}^0} = 1,0021$. Mit Wasser und den meisten Lösungsmitteln mischbar, nicht mit Ligroin. Beim Aufbewahren färbt es sich gelb und riecht nach Diacetyl; ebenso beim Destilliren unter Luftzutritt. Beim Erwärmen mit Eisenchlorid, Quecksilberchlorid u. dergl. wird es rasch oxydirt. Aus Fehling'scher Lösung wird in der Kälte rasch Kupferoxydul abgeschieden.

Verhalten gegen Phenylhydrazin.



Bringt man moleculare Mengen Ketol und salzsaures Phenylhydrazin bei Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat in kalter wässriger Lösung zusammen, so scheiden sich an der Gefässwand wasserhelle Tropfen des Hydrazons ab, welche nach halbstündigem Stehen in Eiswasser zu farblosen Krystalldrüsen erstarren. Werden sie gut ausgewaschen, im Vacuum unter Lichtabschluss getrocknet und in Benzollösung mit viel Ligroin versetzt, so erhält man beim Abkühlen

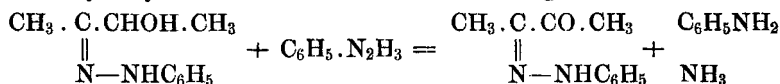
in Eiswasser weisse, sternförmig gruppirte Prismen, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 83—84° schmelzen.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O$	Gefunden
C 67.42	67.77 pCt.
H 7.86	8.02 »

Das Hydrazon ist unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser, ferner in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und verdünnten Säuren; Alkalien nehmen es nicht auf. Beim Aufbewahren wird es braun und schmierig. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erhitzen röthlich; Eisenchlorid und Kaliumdichromat rufen darin keine Farbenänderung hervor.

Osazon des Diacetyls. Durch Erwärmen des Ketols mit überschüssigem Phenylhydrazin, sei es für sich oder in essigsaurer oder alkoholischer Lösung, entsteht unter Oxydation obiges Osazon, Schmelzpunkt 242°.

Hydrazon des Diacetyls. Lässt man auf 1 Molekül Ketol in der Kälte ungefähr 2 Moleküle Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung einwirken, so entsteht zuerst das farblose Ketolhydrazon. Im Laufe eines oder zweier Tage verwandelt sich dasselbe in ein gelbes Krystallpulver, welches aus einem Gemenge von Osazon und Hydrazon des Diacetyls besteht. Letzteres kann nur dadurch entstanden sein, dass die Alkoholgruppe des Ketolhydrazons durch Phenylhydrazin zu Carbonyl oxydirt worden ist nach der Gleichung:



Zur Trennung kocht man mit wenig Alkohol aus, lässt das Osazon auskrystallisiren und fällt das Filtrat mit Wasser. Der Niederschlag wird mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und bildet dann gelbliche Nadeln, welche die Osazonreaction nicht zeigen, bei 132—133° schmelzen und sich auch sonst als identisch mit Diacetylhydrazon erweisen.

Modificationen des Dimethylketols.

Reines Dimethylketol ist durch Abkühlen in einer Kältemischung nicht fest geworden. Trotzdem verwandelte es sich beim Aufbewahren, manchmal nach mehreren Tagen, in der Regel erst nach Wochen und Monaten, in einen festen Körper, welcher farblose, gyps-glänzende, weiche Krystalle bildet und bei 126—128° schmilzt. Ein einfacher Uebergang von einem Aggregatzustand zum anderen scheint die Ursache dieser Veränderung nicht zu sein, denn es gelang nicht, das Festwerden durch Einwerfen eines Krystalles in flüssiges Ketol zu beschleunigen. Wohl aber glückte dies durch die Einwirkung

gewisser indifferenten Substanzen, am besten eines Stückchens granulierten Zinks. Das flüssige Ketol erstarrt in Berührung damit mehr oder weniger vollständig meist nach einigen Stunden zu farblosen, dünnen Blättchen, welche aber merkwürdigerweise verschieden von den spontan entstehenden Krystallen sind, keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen, in der Regel aber zwischen 94 und 98° schmelzen. Beide Verbindungen sublimieren, wenn man sie sehr vorsichtig erhitzt, in glänzenden Blättchen. In Lösungsmitteln sind sie langsam, aber reichlich löslich. Die Analyse, zu welcher die Krystalle zerrieben, mit Aether abgespült und im Vacuum getrocknet wurden, ergab, dass beide Verbindungen die procentische Zusammensetzung des flüssigen Ketols besitzen und daher wohl als Polymere desselben aufzufassen sind. Die Zahlen unter I beziehen sich auf eine bei $127-128^{\circ}$, die unter II auf bei $96-98^{\circ}$ schmelzende Substanz:

Ber. für $C_4H_8O_2$		Gefunden		
		I.		II.
C	54.54	53.90	54.16	54.40 pCt.
H	9.09	9.00	9.03	9.13 »

Noch leichter als die Bildung der Krystalle aus dem flüssigen Ketol findet der umgekehrte Vorgang, die Verwandlung der festen Polymeren in die einfache Form, statt. Der Process erfolgt nicht nur beim Schmelzen und Destilliren, sondern auch schon beim Auflösen, wie aus folgenden, an bei $127-128^{\circ}$ schmelzenden Krystallen gemachten Beobachtungen hervorgeht. Unterwirft man diese der Destillation, so gehen sie bei $140-142^{\circ}$, dem Siedepunkt der flüssigen Verbindung, über, und das Destillat verhält sich genau wie die letztere. Erhitzt man das polymere Ketol vorsichtig zum Schmelzen und wirft einen Krystall in den Schmelzfluss, so erstarrt er ebenso langsam wie die monomoleculare Verbindung. Aus einer Lösung der Krystalle in Aether, Alkohol, Wasser, Eisessig konnten dieselben nicht wieder gewonnen werden, eine solche Lösung verhält sich chemisch und physikalisch wie eine Lösung der flüssigen Verbindung. — Die bei 98° schmelzenden Krystalle verhalten sich, so weit es beobachtet wurde, ganz analog. Sie bilden die labilste Form des Dimethylketols. Beim Aufbewahren werden sie allmählich flüssig und gehen schliesslich in die hochschmelzende Form über.

Nach den geschilderten Beobachtungen müssen Versuche zur Bestimmung des Moleculargewichtes der polymeren Ketole resultatlos verlaufen, so lange man kein Mittel hat, diese Grösse an festen Körpern zu bestimmen. Thatsächlich wurden sowohl nach der Gefriermethode als durch Ermittlung der Dampfdichte nach dem Luftverdrängungsverfahren Zahlen gefunden, welche der monomolecularen Form entsprechen.

Die Dampfdichte der bei $127-128^{\circ}$ schmelzenden Krystalle wurde in der Stickstoffatmosphäre bei der Temperatur des siedenden Anilins bestimmt. Die theoretische Dichte des Ketols, auf Wasserstoff bezogen, beträgt 44, gefunden wurde 44.

Als Molekulargrösse (berechnet 88) wurden nach der Gefriermethode folgende Zahlen gefunden:

Ketol Schmp. $127-128^{\circ}$. Lösungsmittel: Eisessig. Beckmann'scher Apparat. Mol. 93. — Lösungsmittel: Phenol. Eyckman'scher Apparat. Mol. 99.

Ketol Schmp. $96-98^{\circ}$. Lösungsmittel: Eisessig. Beckmann'scher Apparat. Mol. 88.

Alle diese Thatsachen, namentlich die Leichtigkeit, mit welcher die drei verschiedenen Formen des Dimethylketols in einander übergehen, und ihr analoges chemisches Verhalten drängen zu der Annahme, dass hier keine chemische Isomerie vorliegt, sondern dass die verschiedenen Modificationen als physikalisch-isomere Formen desselben Körpers aufgefasst werden müssen. Das Ketol besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, und es wird daher von Interesse sein, zu untersuchen, ob die daraus durch Spaltung entstehenden optisch-activen Ketole ähnliche Erscheinungen zeigen. Die beschriebenen Substanzen sind optisch inactiv.

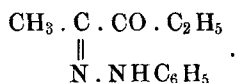
Methyläthylketol, $\text{CH}_3\text{.CO.CHOH.C}_2\text{H}_5$.

Dieser Ketonalkohol wird nach dem oben beschriebenen Verfahren aus Acetylpropionyl dargestellt. Das Reactionsproduct, in welchem ein Theil der in Salzlösungen schwer löslichen Verbindung obenauf schwimmt, lässt sich leicht mit Aether erschöpfen. Die Auszüge werden wie oben behandelt, das Rohketol wurde im Vacuum fractionirt. Der Vorlauf enthielt ein einfaches Keton, vermuthlich Methylpropylketon, die Hauptmenge ging unter einem Druck von 35 mm zwischen 70 und 85° über, nach dreimaliger Rectification war ein constant bei 77° siedendes Product für die Analyse gewonnen worden.

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	Gefunden
C 58.8	58.7 pCt.
H 9.8	9.7 »

Unter gewöhnlichem Luftdruck siedet das Methyläthylketol unter partieller Oxydation bei $152-153^{\circ}$. In reinem Zustande bildet es eine farblose, süsslich riechende Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht $\frac{d_{17.5^{\circ}}}{d_4} = 0.9722$ beträgt. Es ist demnach specifisch leichter als Dimethylketol. Mit den meisten Lösungsmitteln mischbar; aus Wasser wird es durch Natronlauge, Kochsalzlösung u. dergl. abgetrennt. Oxydationsmittel führen es leicht in Diketon über.

Verhalten gegen Phenylhydrazin. Durch eine molekulare Menge Phenylhydrazin wird das Ketol in ein flüssiges Hydrazon verwandelt, welches nicht untersucht wurde. Ueberschüssiges Phenylhydrazin führt zum Osazon des Acetylpropionyls, Schmp. 166—167°. Lässt man das flüssige Hydrazon in verdünnter essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin einen oder zwei Tage stehen, so verwandelt es sich in ein gelbes Krystallpulver, welches sich durch Alkohol in zwei Körper trennen lässt, das schwer lösliche, oben genannte Osazon und eine Verbindung, welche aus verdünntem Alkohol in fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 102—103° krystallisirt. Dieselbe zeigte sich als identisch mit dem α -Hydrazon des Acetylpropionyls,



Constitution. Die Bildung des Hydrazons entscheidet über die Constitution des Methyläthylketols. Während Diacetyl durch Addition von zwei Wasserstoffen nur ein Ketol zu liefern im Stande ist, kann Acetylpropionyl zu zwei verschiedenen Producten führen, je nachdem das der Methyl- oder das der Aethylgruppe benachbarte Carbonyl reducirt wird; im ersteren Falle wird ein Ketonalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, im letzteren ein solcher von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ entstehen. Durch Einführung von Phenylhydrazin und Oxydation der secundären Alkoholgruppe zu Carbonyl kann aber nur ein nach der zweiten Formel zusammengesetztes Ketol das α -Hydrazon des Acetylpropionyls liefern, woraus folgt, dass dem beschriebenen Methyläthylketol die ihm oben zugeschriebene Formel zukommt. Da neben dem angeführten α -Hydrazon keine β -Verbindung entdeckt werden konnte, so ergibt sich, dass bei der Reduction des Acetylpropionyls unter den angegebenen Bedingungen ausschliesslich die dem Aethyl benachbarte Ketongruppe angegriffen wird.

s-Methyläthyläthylenglykol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Die weitere Reduction der Ketole, welche am Methyläthylketol studirt wurde, wird mit Natriumamalgam bewerkstelligt. In eine kühlgehaltene Auflösung des Ketols in der 10—15fachen Menge Wasser wurde so lange 3procentiges Natriumamalgam unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes eingetragen, bis eine herausgenommene Probe Fehling'sche Lösung nicht mehr oder nur noch schwach reducirt; dieser Punkt wurde nach 5—6stündiger Einwirkung erreicht. Durch Sättigen der stark ketonartig riechenden Flüssigkeit mit Potasche wird ein farbloses Oel abgeschieden, worauf man das Ganze mehrmals mit Aether extrahirt. Die durch mehrtägiges Stehen über frisch geglühter Potasche getrockneten Auszüge enthalten das erwartete

Glycol, welches nach zweimaliger Destillation bei 186—187° übergang. Ausbeute 50 pCt. der Theorie. Es erscheint identisch mit dem durch Wagner und Saytzeff ¹⁾ aus *s*-Methyläthyläthylenbromid dargestellten Glykol.

	Ber. für C ₅ H ₁₂ O ₂	Gefunden
C	57.7	57.4 pCt.
H	11.5	11.5 »

Seiner Bildungsweise aus Methyläthylketol nach entspricht das angeführte Glycol dem Hydrobenzoïn; die Bildung einer dem Isohydrobenzoïn entsprechenden isomeren Verbindung konnte nicht beobachtet werden.

384. H. v. Pechmann: Oxydation des *s*-Methyläthyläthylenglykols.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Während Hydrobenzoïn durch Oxydation mit Salpetersäure ziemlich glatt in Benzil verwandelt werden kann, liefern die Analoga dieses Körpers in der Fettreihe nach den Untersuchungen von Wagner und Saytzeff ²⁾ und Anderen statt der entsprechenden Diketone Verbindungen mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt als das Ausgangsmaterial. Die Leichtigkeit, mit welcher Acetylpropionyl durch successive Reduction in saurer und alkalischer Lösung in ein Glycol übergang, veranlasste mich, Versuche zur Umkehrung der Reaction anzustellen. In der That hängt es nur von der Wahl des Oxydationsmittels ab, dass der Process im gewünschten Sinne verläuft.

Reines Methyläthylglykol wurde mit der vier Atomen Brom entsprechenden Menge Bromwasser in einer Stöpselflasche ins Sonnenlicht gestellt. Als am nächsten Tag die Farbe des Broms fast verschwunden war, wurde die gelbe Flüssigkeit, welche den charakteristischen Geruch der Diketone angenommen hatte, mit einigen Tropfen schwefliger Säure vollends entbromt und nach Zusatz von Kochsalz destillirt. Die übergelassenen Dämpfe enthielten reichliche Mengen Acetylpropionyl, das Destillat lieferte mit Phenylhydrazin dessen Osazon, Schmp. 166—167°. 0.25 g Glykol lieferten auf diese Weise etwa

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 179, 308.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 179, 310.