

## 453. C. Harries und Pappos: Ueber eine Trimethyltriose.

(Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.)

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Bei der Oxydation des Mesityloxyds mit wässriger Kaliumpermanganatlösung erhielt vor vielen Jahren Pinner<sup>1)</sup> Essigsäure und Oxyisobuttersäure. Eine Oxydation des Mesityloxyds unter Erhaltung seines Kohlenstoffskeletts ist bisher nicht ausgeführt worden. Es gelingt nun, die Reaction in diesem Sinne zu leiten, wenn man eine 1-proc. wässrige Permanganatlösung bei guter Kühlung anwendet. Es entsteht dann, wie dies G. Wagner<sup>2)</sup> bei vielen ungesättigten Verbindungen beobachtet hat, ein Glykol, die Trimethyltriose:



Die Oxydation verläuft bequemer, wenn nach dem Verfahren von Sachs<sup>3)</sup> gearbeitet und nicht Wasser allein, sondern Aceton und wenig Wasser als Lösungsmittel für das Permanganat benutzt wird.

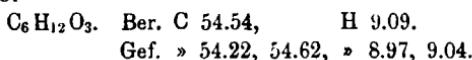
Zu einer gut gekühlten und stetig durchgerührten Mischung von 10 g Mesityloxyd in 20 ccm Aceton lässt man langsam eine Lösung von 21.6 g Permanganat 40 ccm Wasser und 750 ccm Aceton tropfen. Nach kurzem Stehen filtrirt man vom abgeschiedenen Manganschlamm ab und leitet in das Filtrat Kohlensäure, bis Kaliumbicarbonat ausfällt. Die farblose Lauge wird dann im Vacuum bei 25° Heiztemperatur eingeengt, wobei schliesslich eine wässrige Lösung des Dioxydihydromesityloxyds zurückbleibt. Zur Isolirung des Letzteren wird mit Kaliumcarbonat übersättigt und die sich abscheidende Oelschicht mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdunsten des Aethers wird das Oel im Vacuum vorsichtig fraktionirt. Der grössere Theil des Oeles siedet bei 20 mm Druck von 100—110°, und es lässt sich durch wiederholtes Destilliren daraus leicht ein bei 109° unter 19 mm Druck siedendes Liquidum herausfractioniren, welches das gesuchte Dioxydihydromesityloxyd ist. Es ist eine hellgelbe, wie verbrannter Zucker riechende, sirupöse Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.077 bei 22°, welche Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducirt; sie wird leicht von Aether, Alkohol, Chloroform und Wasser aufgenommen. Die Ausbeute kann bei vorsichtigem Arbeiten bis auf 60 pCt. an destillirter Verbindung gebracht werden, ein Theil des Mesityloxyds bleibt stets unangegriffen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 591 [1882], vergl. Claisen, Lieb. Ann. 180, 1 [1875].

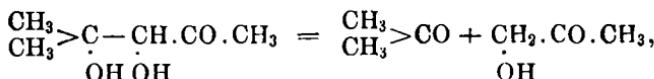
<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1230, 3359 [1888], 24, 1683 [1891].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 500 [1901].

0.1718 g Sbst.: 0.3403 g CO<sub>2</sub>, 0.1387 g H<sub>2</sub>O. — 0.1691 g Sbst.: 0.3387 g CO<sub>2</sub>, 0.1376 g H<sub>2</sub>O.



Hydrazon und Osazon konnten bisher nicht anders als in öliger Form erhalten werden. Das krystallisirende Einwirkungsproduct von *p*-Bromphenylhydrazin ist dagegen bereits das Derivat eines Zersetzungspredicetes des Dioxydihydromesityloxyds. Dasselbe scheint nämlich sehr leicht im Sinne folgender Gleichung in Aceton und Acetol zu zerfallen:



und zwar scheint dieser Zerfall schon beim Destilliren des Rohproduktes vor sich zu gehen. Aus dem von 50—100° bei 20 mm Druck siedenden Vorlauf lässt sich nämlich durch essigsaures Phenylhydrazin das Osazon des Methylglyoxals<sup>1)</sup> in reichlicher Menge abscheiden, welches jedenfalls von der Einwirkung des Phenylhydrazins auf Acetol herrührt<sup>2)</sup>. Die aus Alkohol umkrystallisierten Nadelchen zeigen den Schmp. 146°.

0.1257 g Sbst.: 21 ccm N (21.5°, 767 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 22.22. Gef. N 21.95.

Da aus dem Vorlauf ein Semicarbazon dargestellt werden konnte, welches nach der Analyse das Semicarbazon des Acetols ist, so spricht dieser Umstand für den Zerfall des Dioxydihydromesityloxyds in Aceton und Acetol. Bei Gegenwart von Methylglyoxal hätte ein Disemicarbazon entstehen müssen.

Das Acetolsemicarbazon wurde aus Alkohol umkrystallisiert und in weissen Blättern erhalten; es schmolz bei 196°.

0.122 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 33.4 ccm N (20°, 766 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 32.00. Gef. N 31.56.

Wir beabsichtigen, aus dem Dioxydihydromesityloxyd dimethylierte Tetrosen darzustellen, Verbindungen, welche im Hinblick auf die schönen Untersuchungen Kiliani's über die Digitalisglucoside beson deres Interesse beanspruchen werden.

<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 20, 2453 [1887]: 21, 2755 [1888].

<sup>2)</sup> Perkin, Soc. 59, 791 [1891].