

Mitteilungen.

157. V. Hâncu: Über die Tautomerie aliphatischer Ketone.

[Aus dem Chemischen Staatsinstitut Bukarest.]

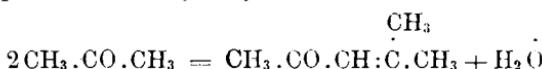
(Eingegangen am 16. Februar 1909.)

Unter Mitwirkung des Hrn. Dr. Mannich, Dozent an der Berliner Universität, hatte ich dort die »Tautomerie cyclischer Monoketone«¹⁾ ausgearbeitet. Im Anschluß daran gedachte ich, auch die Tautomerie aliphatischer Ketone zu untersuchen.

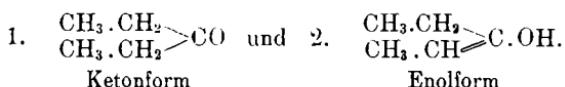
Sämtliches Material wurde aus der chemischen Fabrik Kahlbaum, Berlin bezogen; es wurden angewandt: Aceton, Diäthylketon, Dipropylketon, Methylpropylketon, Methylbutylketon, Benzylidenketon.

Nachdem mir der Nachweis der Tautomerie cyclischer Monoketone vollständig gelungen war, vermutete ich, daß sich in derselben Weise (energische Einwirkung von Essigsäureanhydrid), auch die aliphatischen Ketone tautomerisieren ließen.

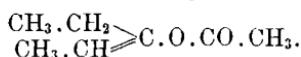
Dies war aber nicht allgemein der Fall, denn es zeigte sich, daß es ganz ausgeschlossen ist, eine Enolform des Acetons bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid in geschlossenem Rohr (50 Stdn. lang auf 220—240° erhitzt) nachzuweisen. Es entstand vielmehr ein Kondensationsprodukt: Mesityloxid:



Diäthylketon kann hypothetisch zwei Formen mit tautomerem Charakter aufweisen:



Wenn man in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat in geschlossenem Rohr 70 Stdn. auf 205—215° erwärmt, entsteht ein braunes Produkt, aus dem nach Neutralisierung und Destillieren bei 124—125° eine klare, farblose Flüssigkeit mit ausgesprochenem Fruchtäthergeruch fortgeht, deren chemische Zusammensetzung wahrscheinlich die folgende ist:

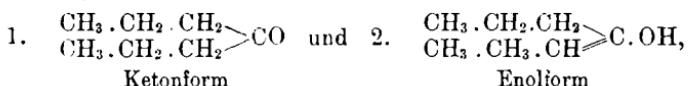


¹⁾ Diese Berichte 41, 564 [1908].

Durch Verseifung geht sie wieder in die ursprüngliche Ketonform über. Beweis dafür ist die Tatsache, daß nach Verseifung bei Behandlung mit Hydroxylamin Diäthylketoxim entstand.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß man charakteristische Formen beider tautomerer Arten, Ketonform sowie auch Enolform, erhalten kann.

Auch beim *n*-Dipropyl-keton konnten Derivate der beiden tautomeren Formen



erhalten werden. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht beim Erhitzen auf 230—240° im geschlossenen Rohr während 70 Stdn. eine braune Flüssigkeit, welche nach Neutralisierung mit Natronlauge mit Äther aufgenommen wird. Beim Destillieren entweicht eine farblose Flüssigkeit mit dem Sdp. 145—147°.

Dieser Ester geht, $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit alkoholischer Kalilösung gekocht, wieder in die Ketonform über.

Die erhaltene Quantität beider Esterformen ist nicht sehr groß; sie dürfte ca. 32% Ester betragen. Nach diesen Erfahrungen an den einfachen Ketonen ging ich zu den gemischten über. Obzwar die Methoden ungefähr dieselben waren, erhielt ich keine deutlichen Endresultate.

Es wurden Methyläthylketon, Methylpropylketon, Methylbutylketon und Benzylidenaceton mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat auf dieselbe Temperatur und dieselbe Zeit lang wie die einfachen Ketone erhitzt, doch bisher ohne Erfolg. Ich behalte mir vor, darauf noch einmal zurückzukommen.

Experimenteller Teil.

Es wurden 60 g Aceton, 40 g Essigsäureanhydrid, 4 g geschmolzenes Natriumacetat in zugeschmolzenem Rohr 50 Stdn. auf 220—240° erhitzt. Die braune Verbindung wurde mit 4-prozentiger Natronlauge neutralisiert, mit Äther aufgenommen und mit Calciumchlorid getrocknet; darauf wurde fraktioniert destilliert. Der Teil zwischen 130—131° gab eine farblose Flüssigkeit, ein nach frischen Wurzeln riechendes Produkt. Es erwies sich als Mesityloxyd.

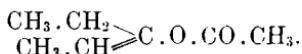
0.2347 g Sbst.: 0.6338 g CO₂, 0.2105 g H₂O.

C₆H₁₀O. Ber. C 73.41, H 10.28.

Gef. » 73.65, » 10.04.

Das Semicarbazон hatte den Schmp. 162—163°, welcher genau mit den Angaben über das Semicarbazон des Mesityloxyds übereinstimmt.

I. Essigsäureester der Enolform des Diäthylketons,



80 g Diäthylketon, 120 g Essigsäureanhydrid, 10 g geschmolzenes Natriumacetat wurden in geschlossenem Rohr 70 Stdn. auf 205—215° erhitzt. 2 Tl. der gefärbten Flüssigkeit wurden mit 1 Tl. Wasser verdünnt und mit 4-prozentiger Natronlauge neutralisiert, mit Äther aufgenommen und fraktionsweise destilliert. Der Teil, der zwischen 124—125° überging, war eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Die Analyse ergab:

0.1685 g Sbst.: 0.4057 g CO₂, 0.1374 g H₂O.

C₇H₁₂O₂. Ber. C 65.60, H 9.40.

Gef. » 65.65, » 9.13.

Zur Verseifung wurden 0.3640 g Ester 1/2 Stde. mit einer alkoholischen 1/10-n. Kalilauge gekocht. — 1/10-n. Kalilauge verbraucht 0.7104 g KOH, während die chemische Formel des Esters C₇H₁₂O₂, 0.7164 g verlangt.

Das so erhaltene Diäthylketon kann durch Einwirkung einer alkoholischen, warmen, salzauren Hydroxylaminlösung beim Erhitzen 1/2—2 Stdn. im Destillierkolben am Rückflußkübler in Diäthylketoxin übergeführt werden. Ölige Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, Sdp. 162—163°, identisch mit Diäthylketoxin, R. Scholl¹⁾ (Sdp. 162—162^{1/2}°).

II. Essigsäureester der Enolform des Dipropylketons.



70 g Dipropylketon, 15 g Essigsäureanhydrid, 10 g geschmolzenes Natriumacetat, 60 Stdn. auf 190—200° in geschlossenem Rohr erhitzt. Die braune Verbindung wurde mit dem gleichen Teil Wasser verdünnt, mit 3-prozentiger Natronlauge neutralisiert, mit Äther aufgenommen und im luftleeren Raum destilliert. Ölige Flüssigkeit, Sdp. 145—147°, farblos, angenehm riechend. Die Analyse ergab:

0.1234 g Sbst.: 0.3117 g CO₂, 0.1128 g H₂O.

C₉H₁₆O₂. Ber. C 69.20, H 10.20.

Gef. » 68.90, » 9.85.

Zur Verseifung kommen 0.3360 g Ester in Anwendung, welche mit einer alkoholischen 1/10-n. Kalilauge (entsprechend 0.8568 g KOH, während für die Formel des Esters C₉H₁₆O₂ theoretisch 0.8736 g erforderlich sind) 1/2 Stde. lang gekocht wurden. Die verseifte Lösung wurde

¹⁾ R. Scholl, diese Berichte 21, 509 [1888].

mit gleichen Teilen salzaurem Hydroxylamin und geschmolzenem Natriumacetat versetzt und $1\frac{1}{2}$ Stdn. im Destillierkolben mit Rückfluß gekocht.

Der ölige Rückstand wurde nach Entfernung des Alkohols mit Äther aufgenommen und destilliert, wobei eine ölige Flüssigkeit mit dem Sdp. 191—195° und einem campherähnlichen Geruch entstand. In die Kältemischungen gebracht, zeigte sie dieselben Eigenschaften wie das Dipropylketoxim von W. Mayer und Warrington¹⁾.

Aus dem Gesagten geht hervor:

1. Durch eine energische Zersetzung mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat lassen sich einfache Ketone der aliphatischen Serie in die Enolform überführen.

2. Eine Ausnahme hiervon macht das Aceton, welches, statt sich zu tautomerisieren, in ein Kondensationsprodukt übergeht.

3. Die gemischten Ketone derselben Serie unterwerfen sich dieser Regel nicht.

Die Ursachen, warum sie sich nicht tautomerisieren lassen, müssen noch untersucht werden. Im übrigen werde ich noch darüber weiter forschen und berichten.

158. L. Bouveault: Bemerkungen zur Abhandlung der Hrn. Perkin jun. und O. Wallach.

(Eingegangen am 5. März 1909.)

In einer Reihe von Veröffentlichungen zeigte O. Wallach, daß die \mathcal{A}_1 -Cyclohexenessigsäure und auch das \mathcal{A}_1 -Methylcyclohexen bei der Oxydation mittels Kaliumpermanganat bei 0° in mehrere Produkte verwandelt werden, unter welchen sich ein fünfgliedriges cyclisches Keton, das \mathcal{A}_1 -Acetylcylopenten, befindet²⁾. Fast zu gleicher Zeit wurde der Mechanismus dieser Reaktion von W. Harding, W. Haworth und W. Perkin erklärt³⁾, indem diese Autoren auf \mathcal{A}_1 -cyclohexenessigsaurer Äthyl Ozon einwirken ließen und dabei einen acyclischen Aldehydesther erhielten, der durch Kochen mit Schwefelsäure in Acetylcylopenten übergeht. Nun brachten Wallach und Kurt v. Martius die Ergänzung dieser Arbeit, indem sie die

¹⁾ Mayer und Warrington, diese Berichte 20, 501 [1887].

²⁾ Ann. d. Chem. 343, 53; 353, 292; 359, 298, 308.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 1908, 1946.