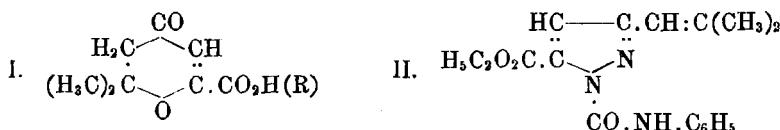


358. **W. Borsche und K. Thiele: Über Tetrahydro- γ -pyrone,
III.: Katalytische Hydrierung der Mesityloxyd-oxalester¹⁾.**

[Aus d. Allgem. chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 24. August 1923.)

Trotzdem wir bereits eine ganze Reihe von γ -Pyronen durch katalytische Hydrierung in die zugehörigen Tetrahydroverbindungen haben verwandeln können, sind der präparativen Gewinnung der letzteren nach diesem Verfahren doch ziemlich enge Grenzen gezogen, weil die Anzahl der gut zugänglichen γ -Pyrone vorläufig nur gering ist. Bequem zugänglich sind dagegen die β -Formen der Mesityloxyd-oxalsäure und ihrer Ester, die nach W. Dieckmann²⁾ entgegen der bisherigen Anschauung als Dihydro- γ -pyrone (I) betrachtet werden müssen. Wir haben deshalb



versucht, auch von ihnen aus zu Tetrahydro- γ -pyronen zu gelangen, und zwar um so lieber, als ihr Verhalten bei der katalytischen Hydrierung unter Umständen geeignet erschien, eine weitere Stütze für Dieckmanns Beweisführung zu liefern. Die katalytische Hydrierung ungesättigter cyclischer Ketone vom Typus der γ -Pyrone vollzieht sich nämlich, namentlich wenn sie in α -Stellung substituiert sind, nach unseren Erfahrungen auffallend viel langsamer als die Wasserstoff-Anlagerung an α, β -ungesättigte Ketone mit offener Kette. Lagen also in der β -Mesityloxyd-oxalsäure und ihren Estern Dihydro- γ -pyrone vor, so mußte die Wasserstoff-Absorption bei ihnen unter den gleichen äußeren Bedingungen wesentlich träger verlaufen als bei den isomeren α -Formen. Das geschieht nun in der Tat. β -Mesityloxyd-oxalsäure-äthylester brauchte ein Vielfaches der Zeit, die α -Mesityloxyd-oxalester benötigte, um die für eine Äthylenbindung berechnete Menge Wasserstoff aufzunehmen.

Es hätte uns weiter interessiert, auch die Hydrierungsgeschwindigkeit des an dem ungesättigten α -Kohlenstoffatom nicht mehr substituierten α, β -Dimethyl- α, β -dihydro- γ -pyrons mit der des β -Mesityloxyd-oxalesters zu vergleichen. Aber als wir es durch trockne Destillation der β -Mesityloxyd-oxalsäure zu gewinnen versuchten, bekamen wir, wie Claisen³⁾, neben gasförmigen und kohligen Zerfallsprodukten ausschließlich Mesityloxyd⁴⁾. Es läge nahe, darin im Widerspruch mit den sonstigen Befunden einen Beweis für die acyclische Konstitution der β -Mesityloxyd-oxalsäure zu sehen. Wir glauben aber nicht, daß es notwendig ist, die Reaktion in diesem Sinne zu deuten. Ringöffnungen ganz ähnlicher Art sind auch bei

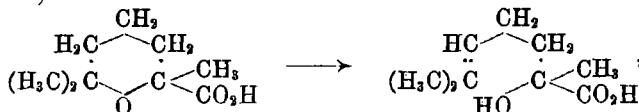
¹⁾ II. Mitteilung: B. 56, 2012 [1923].

²⁾ B. 53, 1772 [1920]; siehe auch v. Auwers und Dieckmann, B. 56, 1527 [1923].

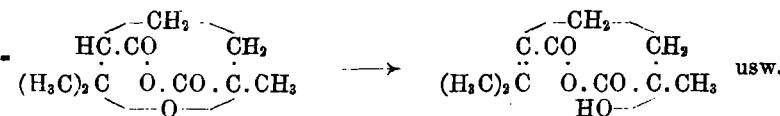
³⁾ A. 291, 123 [1896].

⁴⁾ Charakterisiert durch sein bei 163–164° schmelzendes Semicarbazon (Harries und Kaiser, B. 32, 1339 [1899]) und das bei 135° schmelzende Phenylcarbamidsäure-hydrazon, farblose Nadeln aus Alkohol: 0.0772 g Sbst.: 0.1919 g CO₂, 0.0514 g H₂O. C₁₃H₁₇ON₃. Ber. C 67.53, H 7.36. Gef. C 67.81, H 7.45

anderen Verbindungen der Hydropyrangruppe beobachtet worden, in denen das eine Kohlenstoffatom neben dem Oxyd-Sauerstoff carboxyliert, das zweite doppelt methyliert ist. So wird die Cinensäure von Rupe, mit Wasser auf 160° erhitzt, z. T. in die isomere ungesättigte Säure mit offener Kette umgewandelt⁵⁾:



und der bekannte Übergang des Cineolsäure-anhydrids in Methyl-heptenon⁶⁾ läßt sich demselben Reaktionsschema unterordnen:



Beschreibung der Versuche.

I. Katalytische Hydrierung des α -Mesityloxid-oxalsäure-äthylesters.

Das Ausgangsmaterial für unsere Versuche bereiteten wir uns in genauem Anschluß an die Vorschrift von Claisen. Es verwandelte sich bei Sommertemperatur schon innerhalb weniger Tage wieder in die β -Form. Wir haben deshalb immer möglichst frisch dargestellte Präparate davon benutzt. Sie vereinigen sich, wie schon Dieckmann beobachtet hat, mit monosubstituierten Hydrazinen leicht zu Pyrazolen.

Von solchen haben wir zu diagnostischen Zwecken neu gewonnen:

1-Carbanilido-3-isobutyl-pyrazol-5-carbonsäure-äthylester (II): Aus äquimolekularen Mengen von Ester, Phenyl-carbamidsäurehydrazid-chlorhydrat und Natriumacetat in verdünnt-alkoholischer Lösung durch 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 238–239°.

2.788 g Sbst.: 0.316 ccm N (15°, 750 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. N 13.40. Gef. N 13.26.

1-[4'-Cyan-2'-nitro-phenyl]-3-isobutyl-pyrazol-5-carbonsäure-äthylester: Aus 0.45 g 4-Cyan-2-nitro-phenylhydrazin in 80 ccm heißem Wasser + 40 ccm Alkohol + 20 ccm *n*-Salzsäure durch 0.5 g α -Mesityloxid-oxalsäure-äthylester. Sofort milchige Trübung, die bei weiterem Erwärmen schnell in feine, hellgelbe Nadeln übergeht. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 190°.

0.0903 g Sbst.: 0.1989 g CO_2 , 0.0404 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. C 60.00, H 4.71. Gef. C 60.09, H 5.00.

Methyl-isobutyl-keton-oxalsäure-äthylester (6-Methyl-2-oxy-4-keto- Δ^2 -heptensäure-äthylester), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CO}(\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$:

a) Durch katalytische Hydrierung von α -Mesityloxid-oxalsäure-äthylester: 4 g des Esters in 20 ccm Alkohol wurden mit 0.05 g koll. Pd in einigen Kubikzentimetern Wasser versetzt und mit Wasserstoff von Atmosphärendruck geschüttelt. Bereits nach $1/2$ Sde. waren 400 ccm

⁵⁾ B. 33, 1136 [1900]; siehe auch Rupe und Schlochhoff, B. 38, 1502 [1905].

⁶⁾ dessen Bruttoverlauf (I.) durch ein zufälliges Zusammentreffen vollkommen der Wärmeersetzung der β -Mesityloxid-oxalsäure (II.) entspricht:

I. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (Cineolsäure-anhydrid) = $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2$;

II. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ (β -Mesityloxid-oxalsäure) = $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2$.

davon, mehr als $\frac{4}{5}$ des für die Absättigung der Äthylenbindung erforderlichen Volumens, absorbiert, der Rest, nach weiteren $1\frac{1}{2}$ Stdn. Danach wurde mit Wasser verdünnt, das abgeschiedene Öl nach einiger Zeit durch Alkohol wieder in Lösung gebracht, vom Pd abfiltriert, mit einigen Tropfen verd. Essigsäure versetzt und dann mit gesättigter Kupferacetatlösung die Cu-Verbindung des Methyl-isobutyl-keton-oxalsäure-äthylesters gefällt. Sie krystallisiert aus Benzol in grünen, zu Drusen vereinigten Nadeln und schmilzt bei $151-152^{\circ}$ ⁷⁾.

0.1360 g Sbst. (vakuumtrocken): 0.2596 g CO_2 , 0.0831 g H_2O .
 $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4)_2\text{Cu}$. Ber. C 52.00, H 6.50. Gef. C 52.08, H 6.83.

In der üblichen Weise zerlegt, lieferte sie den freien Methyl-isobutyl-keton-oxalsäure-äthylester, der in seinen Eigenschaften, wie denen seiner Derivate völlkommen mit den auf anderem Wege erhaltenen Präparaten übereinstimmte.

b) Aus Methyl-isobutyl-keton und Oxalsäure-äthylester: Zu 2.3 g Natriumdraht, die mit 80 ccm trocknen Äther übergossen waren, wurde unter Eiskühlung eine Mischung von 10 g Methyl-isobutyl-keton (aus Mesityloxyd durch katalytische Hydrierung) und 14.6 g Oxalsäure-äthylester gegeben, und zwar in mehreren Anteilen, da die Umsetzung zwischen beiden mit ziemlicher Lebhaftigkeit vor sich geht. Nach einigen Stunden wurde das bräunliche Reaktionsgemisch mit einem Überschuß verd. Schwefelsäure durchgeschüttelt, die Ätherschicht über CaCl_2 getrocknet und der Ester daraus unter verminderter Druck rektifiziert. $\text{Sdp.}_{20} 130-133^{\circ}$, fast farblose ölige Flüssigkeit, die beim Abkühlen nicht erstarrt und in Alkohol mit Eisenchlorid eine tief rotbraune Färbung gibt.

0.1713 g Sbst.: 0.3751 g CO_2 , 0.1238 g H_2O .
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 60.00, H 8.00. Gef. C 59.74, H 8.09.

Von den krystallisierten Kondensationsprodukten, die der Ester mit Carbamidsäurehydrazid, Phenyl-carbamidsäurehydrazid usw. ergibt, haben wir als besonders charakteristisch nur das mit 4-Cyan-2-nitro-phenylhydrazin rein dargestellt und analysiert. Es erwies sich als Cyan-nitro-phenylhydrazon des Methyl-isobutyl-keton-oxalsäure-äthylesters (Ringschluß zum Pyrazol war nicht eingetreten, obgleich wir die Reaktionsbedingungen genau so gewählt hatten wie beim α -Mesityloxyd-oxalester!), krystallisierte aus Alkohol in feinen, gelblichen Nadeln und schmolz bei $184-185^{\circ}$.

0.1023 g Sbst.: 0.2122 g CO_2 , 0.0519 g H_2O .
 $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_4$. Ber. C 56.67, H 5.56. Gef. C 56.59, H 5.68.

II. Katalytische Hydrierung des β -Mesityloxyd-oxalsäure-äthylesters: α, α -Dimethyl-tetrahydro- γ -pyron- α' -carbon-säure-äthylester.

4 g der sorgfältig gereinigten β -Verbindung wurden wie vorher in der zu volliger Lösung erforderlichen Menge Alkohol (etwa 40 ccm) mit Wasserstoff und kolloidalem Pd geschüttelt. Die Reduktion setzte nur langsam ein, erst nach einer Woche und nach zweimaligem Nachfüllen von Katalysator war etwa die berechnete Menge Wasserstoff absorbiert. Danach wurde vom Pd abfiltriert, etwa die Hälfte des Alkohols abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt, ausgeäthert usw. Das Reduktionsprodukt bildete ein

⁷⁾ Cu-Verbindung des α -Mesityloxyd-oxalsäure-äthylesters: Schmp. 165° , Claisen, A. 291, 127 [1896].

schwach gelb gefärbtes Öl, Sdp.₁₈ 150—152° mit geringem Vor- und Nachlauf, das auch in einer Kältemischung keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

0.1445 g Sbst.: 0.3159 g CO₂, 0.1050 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₄. Ber. C 59.97, H 8.05. Gef. C 59.64, H 8.13.

Trotz der auf die Tetrahydroverbindung stimmenden Analysenwerte schien das Präparat noch durch Reste von nicht reduziertem Ester verunreinigt zu sein; Proben davon gaben nach der Behandlung mit Na-Athylat zwar keine Fällung mehr mit Essigsäure und Kupferacetat, aber noch eine schwache Rotfärbung mit Eisenchlorid. Bei der Kondensation mit den üblichen Ketonreagenzien (Semicarbazid, Phenyl-semicarbazid, Phenylhydrazin und seinen Substitutionsprodukten) hat sie uns bisher nur amorphe, zähflüssige Stoffe geliefert.

Von den bei dieser Gelegenheit zum Vergleich neu dargestellten Derivaten des β -Mesityloxyd-oxalsäure-äthylesters krystallisiert das Phenylcarbamidsäure-hydrazon aus Alkohol in farblosen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp 219°:

0.1159 g Sbst.: 0.2625 g CO₂, 0.0690 g H₂O.

C₁₇H₂₁O₄N₃. Ber. C 61.63, H 6.35. Gef. C 61.79, H 6.60,

das 4-Cyan-2-nitro-phenylhydrazon in roten, bei 175° schmelzenden Prismen:

0.1092 g Sbst.: 0.2292 g CO₂, 0.0473 g H₂O.

C₁₇H₁₈O₅N₄. Ber. C 56.98, H 5.03. Gef. C 57.26, H 4.85.

359. A. von Antropoff: Ein einfacher Vorlesungsversuch zur Gewinnung von Neon und Helium aus der Luft und zur absorbierenden Wirkung der Kohle.

(Eingegangen am 6. August 1923.)

Schon vor einer Reihe von Jahren hat Gehlhoff¹⁾ unter verschiedenen anderen schönen Vorlesungsversuchen mit Edelgasen auch gezeigt, daß die Gewinnung von Neon und Helium aus der Luft als Vorlesungsversuch ausgeführt werden kann, obgleich diese Gase nur im Verhältnis von 1:80 000, bzw. 1:200 000 in der Luft enthalten sind. Gleichzeitig und unabhängig habe auch ich einen Apparat zum gleichen Zweck konstruiert und wiederholt vorgeführt²⁾. Da mein Apparat besonders einfach ist, so glaube ich, seine Beschreibung veröffentlichen zu sollen.

Während der Apparat von Gehlhoff aus einem Spektralrohr, einem Rohr mit Absorptionskohle, zwei mit einem Schlauch verbundenen Behältern mit Quecksilber und drei Hähnen besteht, besteht der nachstehend abgebildete Apparat nur aus dem Spektralrohr und dem Kohlerohr. Die Quecksilberbehälter und alle Hähne fallen fort. Letzteres ist deshalb besonders angenehm, weil Hähne, die selten gebraucht werden, leicht undicht sind und ein Mißlingen des Versuches verursachen können.

Dem aus dünnem Glase angefertigten Kohlerohr gibt man am besten eine Länge von 18 cm und einen Durchmesser von 1.8 cni. Man füllt es mit Kokosnusskohle oder mit aktiver A-Kohle von Bayer & Co. Letztere wird grob pulverisiert und möglichst viel von ihr in das Rohr gebracht. Das Pulverisieren ist zu empfehlen: 1. da von der pulverisierten Kohle ca. 50% mehr ins Rohr gehen als von der grobkörnigen Kohle, 2. weil die

¹⁾ Phys. Zeitschr. 14, 838 [1913].

²⁾ Ch. Z. 37, 937 [1913].