

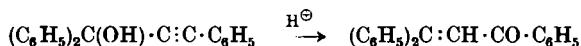
130. Alfred Dornow und Friedrich Ische: Über die Umlagerung von 1-Methoxy-penten-(1)-in-(3)-ol-(5) in saurem Medium. Synthesen mit Acetylenverbindungen, IV. Mitteil.¹⁾

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover]

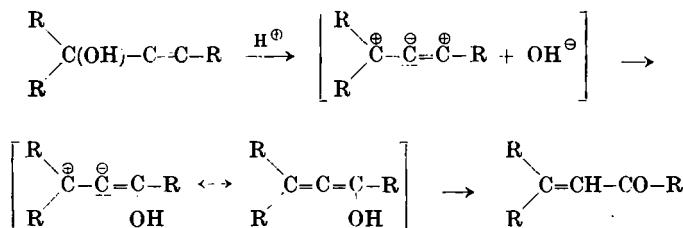
(Eingegangen am 11. November 1955)

1-Methoxy-penten-(1)-in-(3)-ol-(5) lagert sich in Gegenwart von sauren Katalysatoren zu einer Verbindung um, die durch Addition von Methanol 1-Methoxy-pentanon-(3)-al-(5)-dimethylacetal ergibt. Die Umsetzung dieser Verbindung mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin führt zum erwarteten Pyrazolderivat.

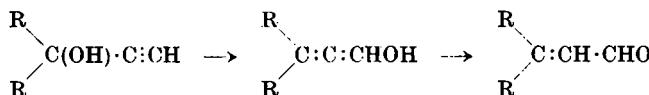
Tertiäre Acetylen-carbinole lagern sich nach Untersuchungen von K. H. Meyer und K. Schuster²⁾ unter dem Einfluß verdünnter Säuren zu ungesättigten Ketonen um:



Man darf annehmen, daß unter dem Einfluß des Katalysators Polarisierung der Acetylenbindung und Wanderung der OH-Gruppe erfolgen. Das entstehende Enol isomerisiert sich dann zum ungesättigten Keton:



Nach Untersuchungen von H. Rupe³⁾ sollten auch tertiäre Acetylen-alkohole mit freier Methingruppe in analoger Weise durch Erhitzen mit Ameisensäure zu den entsprechenden α, β -ungesättigten Aldehyden umgelagert werden:



Die Nachprüfung einiger der beschriebenen Reaktionen durch F. G. Fischer und K. Löwenberg⁴⁾ sowie durch C. D. Hurd und R. E. Christ⁵⁾ ergab, daß die Haupt-

¹⁾ III. Mitteil.: A. Dornow u. F. Ische, Chem. Ber. 89, 876 [1956], vorstehend.

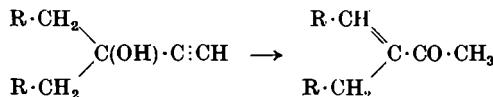
²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 819 [1922].

³⁾ H. Rupe u. E. Kambl, Helv. chim. Acta 9, 672 [1926]; H. Rupe u. F. Kuenzy, ebenda 14, 708 [1931].

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 475, 183 [1929].

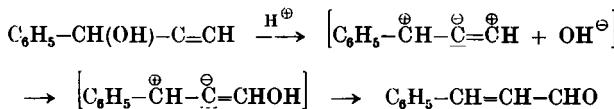
⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 59, 118 [1937].

produkte ungesättigte Ketone waren, die wahrscheinlich durch Dehydratisierung der Carbinole und anschließende Hydratisierung der Dreifachbindung entstanden sind⁵⁾:



J. D. Chanley⁶⁾ konnte später zeigen, daß sich dabei sowohl die ungesättigten Ketone als auch ungesättigte Aldehyde bilden, wobei die Ausbeute an Aldehyd in jedem Falle allerdings sehr klein ist.

Auch die Umlagerung von sekundären Acetylen-alkoholen ist bereits untersucht worden. Nach W. S. MacGregor⁷⁾ entsteht aus 3-Phenyl-propin-(1)-ol-(3) unter dem Einfluß von Säuren auf folgendem Wege Zimtaldehyd:

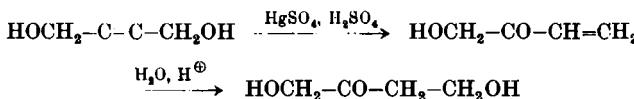


Über eine entsprechende Reaktion von primären Alkoholen mit Dreifachbindung wurde von E. D. Venus-Danilowa und S. N. Danilow⁸⁾ berichtet, die 3-Phenyl-propin-(2)-ol-(1)- und 3-*tert*.-Butyl-propin-(2)-ol-(1) in Gegenwart von sauren Katalysatoren hydratisierten. Sie erhielten als Hauptprodukte Phenyl-vinylketon bzw. *tert*.-Butyl-vinyl-keton neben wenig 3-Phenyl-propanol-(1)-on-(3) bzw. 3-*tert*.-Butyl-propanol-(1)-on-(3):



Nach Ansicht der Verfasser wird zunächst die Dreifachbindung hydratisiert, und anschließend erfolgt Wasserabspaltung zum Vinylketon.

Auch Acetylen-glykole werden unter dem Einfluß saurer Katalysatoren zu den entsprechenden Vinyl-ketonen umgelagert. Nach Untersuchungen von W. Reppe und H. Pasedach⁹⁾ wird aus Butin-(2)-diol-(1.4) in Gegenwart saurer Quecksilbersalze Hydroxy-methyl-vinyl-keton gebildet. Durch Addition von Wasser entsteht daraus das Butanon-(2)-diol-(1.4).



In methanolischer Lösung entsteht aus Butin-(2)-diol-(1.4) bei Anwesenheit saurer Quecksilbersalze 4-Methoxy-butanol-(1)-on-(2)¹⁰⁾.

Die gleiche Reaktion wurde später von I. N. Nazarow und Mitarbb.¹¹⁾, von Y. K. Yurew und Mitarbb.¹²⁾ und von G. F. Hennion und F. P. Kupiecki¹³⁾ beschrieben.

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 70, 244 [1948]. ⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 70, 3953 [1948].

⁸⁾ Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. (UdSSR) 264, 645 [1932]; C. 1938 II, 47.

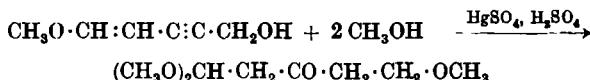
⁹⁾ I. G. Farbenindustrie, Dtsch. Reichs-Pat. 750057 [1940]; C. 1947 I, 926.

¹⁰⁾ W. Reppe u. H. Pasedach, I.G. Farbenindustrie, Dtsch. Reichs-Pat.-Anm. I. 70052 [1941]; s. a. W. Reppe: Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylen und Kohlenoxyds (1949), S. 40f.

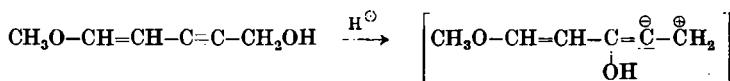
¹¹⁾ I. N. Nazarow, L. N. Terekhowa u. I. V. Torgow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 1949, 287; C. A. 43, 6624f [1949].

¹²⁾ Y. K. Yurew, I. K. Korobitsyna u. E. K. Brige, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 62, 645 [1948]; C. A. 43, 2577h [1949]. ¹³⁾ J. org. Chemistry 18, 1601 [1953].

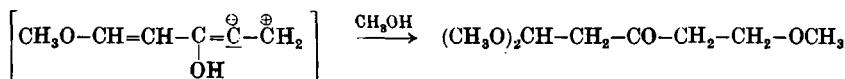
Eine derartige Umlagerung konnten wir an einem anderen primären Acetyl-alkohol, dem 1-Methoxy-penten-(1)-in-(3)-ol-(5)¹⁴⁾, beobachten. Durch Reaktion mit Methanol in Gegenwart von Quecksilbersulfat und wenig konz. Schwefelsäure entsteht aus dieser Verbindung das 1-Methoxy-pantanone-(3)-al-(5)-dimethylacetal:



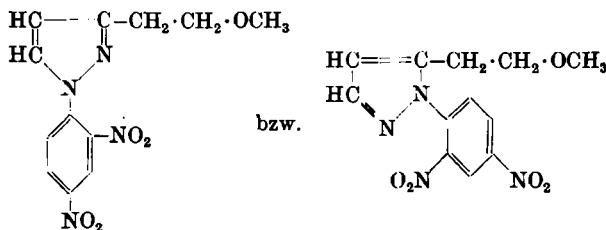
Da hier eine Addition von Wasser nicht eintreten kann, verläuft die Reaktion wahrscheinlich auf folgendem Wege: In Analogie zu der Meyer-Schuster-Umlagerung wandert auch hier die OH-Gruppe:



An die entstehende polarisierte Doppelbindung lagert sich nun Methanol an unter gleichzeitiger Acetalisierung des Enoläthers und Isomerisierung der Verbindung zum Keton.



Aus dem erhaltenen 1-Methoxy-pantanone-(3)-al-(5)-dimethylacetal konnte mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin das 1-[2,4-Dinitro-phenyl]-3- oder 5-[β-methoxy-äthyl]-pyrazol gewonnen werden:



Den Chemischen Werken Hüls A.G. (Herrn Dir. Dr. F. Zobel und Herrn Dr. W. Franke) danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

1. 1-Methoxy-pantanone-(3)-al-(5)-dimethylacetal: Eine Lösung von 25 g 1-Methoxy-penten-(1)-in-(3)-ol-(5)¹⁴⁾ in 250 ccm Methanol wurde mit 0.1 g Quecksilbersulfat und einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt. Dabei erfolgte lebhafte

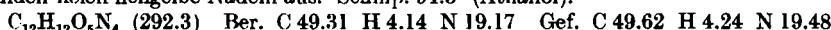
¹⁴⁾ Chem. Werke Hüls, A.G. (W. Franke), Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. p 46188 D 1205/09 v. 17. 6. 49, bek. gem. 15. 3. 51. Nach einer Privatmitteilung von Herrn Dir. Dr. Zobel u. Herrn Dr. Franke (Chem. Werke Hüls AG.) wird diese Verbindung aus 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3) in Gegenwart von methanol. Kalilauge mit Formaldehyd in etwa 55-proz. Ausbeute erhalten.

Reaktion unter starker Erwärmung. Die Reaktion wurde durch 1 stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Dann wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, die Lösung einige Minuten mit Aktivkohle erhitzt und filtriert. Das Methanol wurde abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Fast ohne Vorlauf gingen bei 101–102°/12 Torr 24 g (61 % d.Th.) 1-Methoxy-pantanone-(3)-al-(5)-dimethylacetal über.



Die IR-Absorptionsbanden liegen bei 2880, 2800, 1707, 1615, 1590, 1445, 1383, 1190, 1113, 1076, 960, 918, 848 cm⁻¹.*

2. 1-[2,4-Dinitro-phenyl]-3 oder 5-[β-methoxy-äthyl]-pyrazol: Die währ. Lösung von 1 g 1-Methoxy-pantanone-(3)-al-(5)-dimethylacetal wurde mit einer schwefelsauren Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin versetzt. Nach einigen Sekunden fielen hellgelbe Nadeln aus. Schmp. 94.5° (Äthanol).



131. Arthur Simon, Roland Paetzold und Heinrich Kriegsmann: Über die Methylierung des Sulfitions und über die Umlagerungsmechanis- men der Schweflige-Säure- in Sulfonsäure-Abkömmlinge

[Aus dem Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der
Technischen Hochschule Dresden]
(Eingegangen am 28. November 1955)

Die Sulfonsäurederivate Na-Methansulfonat (I) und Methansulfonsäure-methylester (II) sind stabiler als die isomeren Sulfat-abkömmlinge Na-Methylsulfit (III) und Dimethylsulfit (IV). Daher lassen sich III bzw. IV leicht in I bzw. II isomerisieren. Die Umlagerung von III in I und die von IV in II wird durch CH₃J und die von IV in I durch Alkalijodid bewirkt. Die Reaktionsmechanismen dieser Umlagerungen werden angegeben. Im Zusammenhang damit wird gezeigt, daß die durch CH₃J bewirkte Methylierung des SO₃²⁻-Ions am Schwefel und nicht am Sauerstoff erfolgt. In der Diskussion werden die Umlagerungs- und Methylierungsreaktionen theoretisch gedeutet.

Die Untersuchungen von A. Simon und K. Waldmann^{1,2)} an den Sulfiten und sauren Sulfiten und die von H. Kriegsmann³⁾ durchgeföhrten ramanspektroskopischen Arbeiten über die Isomerie und Tautomerie der Derivate der Schwefligen Säure ließen es wünschenswert erscheinen, die in der Literatur oft widerspruchsvoll beschriebene Einwirkung der Alkylhalogenide auf Sulfite und die Umlagerungen von Alkyl- und Dialkylsulfiten in Alkylsulfonate bzw. in Alkylsulfonsäureester neu zu bearbeiten, vor allem, da auch in führenden modernen Lehrbüchern^{3a)} Auffassungen vertreten werden, die uns unwahrscheinlich erschienenen.

*) Die Aufnahme des IR-Spektrums ist in der Dissertation Friedrich Ische, Technische Hochschule Hannover, (1955) enthalten.

¹⁾ A. Simon u. K. Waldmann, Z. physik. Chem. **204**, 235 [1955].

²⁾ A. Simon u. K. Waldmann, I. und II. Mitteil.: Z. anorg. allg. Chem., **281**, 113, 135 [1955]; **283**, 359 [1956]. III. und IV. Mittteil.: ebenda im Druck. K. Waldmann, Dissertat. Dresden 1954; A. Simon u. K. Waldmann, Angew. Chem. **66**, 148 [1954].

³⁾ H. Kriegsmann, Dissertat. Dresden 1955.

^{3a)} P. Karrer, Lehrb. d. organ. Chemie, XII. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1954, S. 124.