

Eine abgekühlte, gesättigte, wässrige Lösung von Diaquochlorid wird mit einer gesättigten Lösung von Natriumdithionat vermischt. Nach einigen Minuten scheidet sich ein braunes Krystallpulver aus, welches in Wasser mit schwach saurer Reaktion schwer löslich ist. Das durch Waschen mit Alkohol und Äther getrocknete Salz wurde zur Analyse verwendet.

0.1439 g Sbst.: 0.0422 g CoSO_4 . — 0.1524 g Sbst.: 13 ccm N (12°, 735 mm).
— 0.1060 g Sbst.: 0.1380 g BaSO_4 .

$\text{Co}_2\text{C}_{20}\text{N}_8\text{H}_{44}\text{S}_6\text{O}_{24}$. Ber. Co 10.83, N 10.3, S 17.63.

Gef. » 11.13, » 9.7, » 17.88.

Aus den wässrigen Lösungen des Diaquochlorids scheidet somit Natriumdithionat das normale Dithionat aus, während durch Fällung mit Kaliumbromid, wie gezeigt worden ist, Hydroxoquoquobromid entsteht.

Meinem Assistenten, Hrn. A. Schaarschmidt, der mich bei vorliegender Untersuchung in ausgezeichneter Weise unterstützt hat, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, Januar 1907.

74. Fritz Schlotterbeck: Umwandlung von Aldehyden in Ketone durch Diazomethan.

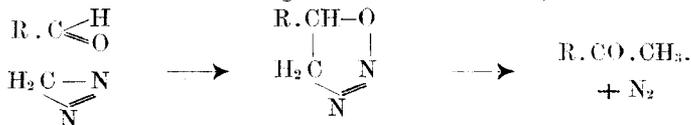
[Aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 19. Januar 1907; mitget. i. d. Sitzung von Hrn. W. Löb.)

Bei Gelegenheit von Untersuchungen, über die ich später berichten werde, erschien es mir wünschenswert, die Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyde näher zu studieren. In Anbetracht der Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffes in der Aldehydgruppe war zu erwarten, daß sich stickstoffhaltige Fünfringe bilden würden, ähnlich wie sie v. Pechmann und A. Nöld¹⁾ bei der Einwirkung von Diazomethan auf Phenylsenföls erhalten haben, also in diesem Falle Abkömmlinge hydrierter Furodiazole. In allen bisher von mir untersuchten Fällen wurde jedoch ziemlich glatt und in verhältnismäßig guter Ausbeute das dem Aldehyd entsprechende Methylketon erhalten. So gelangte ich vom Benzaldehyd zum Acetophenon, vom Önanthol zum Methylhexylketon, vom Isovaleraldehyd zum Methylisobutylketon. Die Identifizierung geschah in jedem Falle durch das entsprechende Semicarbazon.

¹⁾ Diese Berichte **20**, 2588 [1896].

Das Resultat erscheint mir bemerkenswert, insofern es zeigt, daß das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe dem Diazomethan gegenüber in derselben Weise reagiert, wie dasjenige der Hydroxylgruppe in den Alkoholen, Phenolen und Säuren. Man wird jedoch nicht fehl gehen, wenn man annimmt, daß hierbei primär die erwarteten Furodiazole entstehen, daß sie sich aber infolge allzu geringer Beständigkeit unter Stickstoffbindung umsetzen zum Keton, z. B.



Ich bin damit beschäftigt, die Reaktion auf andere Aldehyde, z. B. auf den Formaldehyd, auszudehnen, von dem aus man zum Aceton gelangen sollte. Doch sind hier Komplikationen zu erwarten, da Diazomethan auch auf Aceton unter Bildung einer leicht flüchtigen, stickstoffhaltigen Flüssigkeit einzuwirken scheint. Die Untersuchung dieser letzteren Reaktion und ebenso die Ausdehnung der Versuche auf andere Aldehyde der verschiedensten Art bitte ich die Herren Fachgenossen mir für einige Zeit zu überlassen.

Es sei noch bemerkt, daß bereits früher Untersuchungen in dieser Richtung unternommen wurden, so von Hrn. A. Nold¹⁾ und vor kurzer Zeit, als diese Versuche schon im Gange waren, von Hans Meyer²⁾, aber in beiden Fällen mit negativem Erfolge. Es liegt dies wohl hauptsächlich daran, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Molekulargewicht bedeutend abnimmt.

Experimentelles.

Die im folgenden verwendete ätherische Diazomethanlösung wurde hergestellt nach der Methode von v. Pechmann³⁾ aus Nitrosomethylurethan und methylalkoholischem Kali in ätherischer Lösung. Die Operation ist sehr einfach und lieferte immer ungefähr die gleiche Menge Diazomethan⁴⁾, oder, wie v. Pechmann bereits festgestellt hatte, 0,18—0,2 g auf 1 ccm Nitrosomethylurethan. Es wurde deshalb bei späteren Versuchen der Gehalt der Diazomethanlösung nicht bestimmt, um unnötige Verluste zu vermeiden, besonders da sich bald herausstellte, daß ein Ueberschuß von Diazomethan zum glatten Verlauf der Reaktion nötig war. Die von Hantzsch⁵⁾ benutzte Methode zur quantitativen Diazomethangewinnung hat sich wegen der Unbe-

¹⁾ Dissertation, Tübingen 1897.

²⁾ Chem. Zentralbl. **1906**, I, 556.

³⁾ Diese Berichte **28**, 856 [1895].

⁴⁾ Bestimmt durch Titration mit einer ätherischen Jodlösung von bekanntem Gehalt.

⁵⁾ Diese Berichte **35**, 897 [1902].

ständigkeit des methyl-(di)-azosauren Kaliums nicht mit Vorteil verwenden lassen.

Methyl-hexyl-keton aus Önanthol.

3 g frisch destilliertes Önanthol (Sdp. 62° bei 18 mm Druck) wurden in absolutem Äther gelöst mit einer ätherischen Diazomethanlösung, hergestellt aus 13 cem Nitrosomethylurethan, versetzt. Es beginnt zunächst eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung, die wohl zurückzuführen ist auf die Anwesenheit geringer Mengen Methylalkohol und Spuren von Wasser, und welche nach einiger Zeit aufhört. Die Lösung ist intensiv gelb gefärbt durch die Diazomethanlösung. Nach 6-tägigem Stehen im Dunkeln ist die Reaktion beendet, die Lösung farblos geworden. Nachdem im Reaktionsgemisch die Abwesenheit von Stickstoff festgestellt war, wurde der Äther im luftverdünnten Raum bei gewöhnlicher Temperatur abdestilliert und der Rückstand aus dem Wasserbade unter 11 mm Druck fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf geht die Hauptmenge bei 73° über und zurück bleibt ein hochsiedendes, schwach gelblich gefärbtes Öl, das im Exsiccator nach einiger Zeit erstarrt und wohl ein Polymerisationsprodukt des Önanthols darstellt. Das Destillat verhält sich indifferent gegen fuchsinschweflige Säure und gegen kalte ammoniakalische Silberlösung. In der Wärme wird letztere reduziert. Zur weiteren Reinigung wurde nochmals bei 14 mm Druck fraktioniert und das Hauptprodukt (2.4 g) bei 78—80° aufgefangen, nachdem eine geringe Menge Vorlauf zwischen 60° und 65° abgetropft war. Die Ausbeute entspricht 73 % der theoretisch möglichen Menge. Das Destillat ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, im Geruch an Drops erinnernde Flüssigkeit, welche unter 752 mm Druck bei 171° (korr. 173.5°) siedet. Für das Methyl-*n*-hexylketon (2-Octanon) schwanken die Literaturangaben über die Siedepunkte zwischen 171° und 173°.

0.2104 g Sbst.: 0.5727 g CO₂, 0.2348 g H₂O. — 0.2348 g Sbst.: 0.6408 g CO₂, 0.2610 g H₂O.

C₈H₁₆O. Ber. C 75.0, H 12.5.
Gef. » 74.2, 74.4, » 12.4, 12.35.

Die Analyse¹⁾ stimmt im Kohlenstoffgehalt ziemlich schlecht, doch lassen der Siedepunkt des Ketons, die Zusammensetzung und der Schmelzpunkt des Semicarbazons keinen Zweifel an der Identität des Produkts mit 2-Octanon.

¹⁾ Woher dieser Mindergehalt an Kohlenstoff rührt, konnte ich nicht eruieren. Doch scheint diese Eigenschaft des Ketons bereits früher beobachtet zu sein; denn Brühl veröffentlichte (Ann. d. Chem. **203**, 29) eine Analyse des Methylhexylketons, das er zu physikalischen Messungen rein brauchte, mit einem Mindergehalt von 0.6 % im Kohlenstoff gegenüber der Theorie.

Methylhexylketon-semicarbazon.

1 g des oben beschriebenen Produktes wurde mit einer alkoholisch-wäßrigen Lösung von 0.6 g Semicarbazidchlorhydrat und 0.7 g Kaliumacetat versetzt. Nach 10 Sekunden beginnt sich ein Krystallbrei abzusecheiden. Nach 12 Stunden scheint die Reaktion beendet. Ausbeute an Rohprodukt 1.2 g = 86 % der theoretisch möglichen Menge. Schmp. 118—121°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser und etwas Alkohol erhielt ich 0.9 g vom Schmp. 121°. Der Schmelzpunkt stimmt überein mit dem von Moureau und Delange¹⁾, sowie von Bouveault und R. Loequin²⁾ für das Semicarbazon bestimmten.

0.1125 g Stbst.: 22.5 cem N (17°, 736 mm). — 0.1127 g Stbst.: 22.6 cem N (16°, 736 mm). — 0.1172 g Stbst.: 0.2496 g CO₂, 0.1077 g H₂O.

C₉H₁₉O₂N₃. Ber. C 58.30, H 10.2, N 22.7.

Gef. » 58.08, » 10.2, » 22.5, 22.6.

Acetophenon aus Benzaldehyd.

3 g eines reinen, unter vermindertem Druck frisch destillierten Benzaldehyds wurden in reinem Äther gelöst und mit einer Diazomethanlösung, hergestellt aus 12 cem Nitrosomethylurethan, versetzt. Da nach fünftägigem Stehen die Lösung noch intensiv gelb gefärbt war, wurden noch 0.5 g Benzaldehyd nachgefüllt. Nach 10 Tagen war die Reaktion beendet, die Flüssigkeit farblos geworden. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde bei 15 mm Druck fraktioniert. Bei Wasserbadtemperatur geht nur eine ganz geringe Menge eines knoblauchartig riechenden Öles über. Aus dem Ölbad (140—160°) läßt sich dann die Hauptmenge gewinnen, während das Fraktions-thermometer langsam von 98° auf 108° steigt. Ausbeute 3.8 g = 97 % der theoretisch möglichen Menge. Zurück bleibt nur eine geringe Menge eines rotgelben, sehr hoch siedenden Öles, das nicht näher untersucht wurde. Beim nochmaligen Fraktionieren unter gewöhnlichem Druck ging fast die ganze Menge bei 198—202° über. Sdp. 104—105°. Siedepunkt des Acetophenons unter Atmosphärendruck 202°.

Acetophenon-semicarbazon.

1.5 g des aus Benzaldehyd und Diazomethan gewonnenen Produktes wurden analog wie das Octanon in das Semicarbazon übergeführt. Schüttelt man kräftig durcheinander, so erstarrt die ganze Masse nach etwa 3 Minuten zu einem Krystallbrei. Der Schmelzpunkt des Produktes lag nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und etwas Wasser bei 198°³⁾ (korr. 201°).

¹⁾ Chem. Zentralbl. **1903**, I, 1019. ²⁾ Chem. Zentralbl. **1904**, II, 1707.

³⁾ Von Stobbe, Ann. d. Chem. **308**, 124, zu 195—198° angegeben.

0.1408 g Sbst.: 29.2 ccm N (17°, 748 mm).

$C_9H_{11}ON_3$. Ber. N 23.7. Gef. N 23.6.

Methyl-isobutyl-keton aus Isovaleraldehyd.

3 g eines frisch unter vermindertem Druck fraktionierten Isovaleraldehyds wurden mit einer ätherischen Diazomethanlösung versetzt, die hergestellt war aus 9 ccm Nitrosomethylurethan. Bereits nach 24 Stunden ist das Reaktionsprodukt farblos geworden. Nach dem Abdestillieren des Äthers geht unter 16 mm Druck bei 35—40° eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über, dann steigt das Thermometer rasch, und bei 120—140° destilliert ein gelb gefärbtes Öl, das ich noch nicht untersucht habe. Die erste Fraktion (1.2 g) besitzt einen angenehm erfrischenden, etwas süßlichen Geruch. Sie wurde in das Semicarbazon übergeführt, doch gelang es diesmal nicht, dasselbe mit der Semicarbazidchlorhydrat-Kaliumacetat-Mischung, also in essigsaurer Lösung, zu erhalten, dagegen leicht in alkalischer Lösung unter Verwendung von Pottasche an Stelle des Kaliumacetats.

Semicarbazon. — 1.1 g der eben erwähnten ersten Fraktion wurden mit einer Lösung geschüttelt, die hergestellt war aus 1.4 g Semicarbazidchlorhydrat, wenig Wasser und soviel Pottasche, als eben zur Erzielung einer schwach alkalischen Reaktion genügte. Es scheidet sich rasch ein Öl ab, die Flüssigkeit wird trübe, und nach etwa 4 Minuten erstarrt ein großer Teil krystallinisch. Läßt man noch 24 Stunden stehen und krystallisiert dann aus Äther und Wasser mehrfach um, so erhält man das Semicarbazon in Gestalt von silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 129—130°¹⁾.

0.0574 g Sbst.: 26.5 ccm N (21°, 754 mm).

$C_7H_{15}ON_3$. Ber. N 26.7. Gef. N 26.5.

Aus den Mutterlaugen ließ sich noch ein zweites Semicarbazon gewinnen, das, aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert, bei 116° schmolz. Nach seinem Stickstoffgehalt ist es isomer mit dem vorigen.

0.0383 g Sbst.: 9.1 ccm N (20°, 754 mm).

$C_7H_{15}ON_3$. Ber. N 26.7. Gef. N 26.9.

¹⁾ Identisch mit dem von W. Dilthey, diese Berichte **34**, 2122 [1901], dargestellten Methylisobutylketonsemicarbazon.