

## Mitteilungen.

### 33. Otto Diels und Anton Köllisch: Zur Kenntnis des Diacetyls: Über die Diacetyl-monophenyl- hydrazone und ihre Verwendbarkeit für Kondensationen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

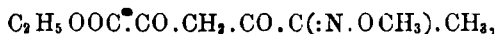
(Eingegangen am 23. Januar 1911.)

Vor mehreren Jahren hat O. Diels<sup>1)</sup> gezeigt, daß es gelingt, Diacetyl und Oxalester zum Diacetyl-*bis*-oxalester zu kondensieren:  $\text{CH}_3\text{.CO.CO.CH}_3 + (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{.OH} + (\text{.CO.CH}_2\text{.CO.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

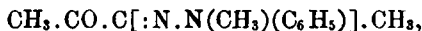
Allein die Hoffnung, auf diese Weise den interessanten Diacetyl-monooxalester oder das Tetraketo-hexamethylen direkt zu gewinnen, erfüllte sich nicht. Vielmehr stellte sich heraus, daß die außerordentliche Empfindlichkeit des Diacetyls gegen alkalische Agenzien für derartige Kondensationen ein kaum zu überwindendes Hindernis darstellt.

Infolgedessen hat der eine von uns gemeinsam mit mehreren Mitarbeitern<sup>2)</sup> nach solchen Derivaten des Diacetyls gesucht, die sich einerseits mit Oxalester, Aldehyden und dergleichen leicht und glatt kondensieren und andererseits durch Spaltung in die entsprechenden Kondensationsprodukte des Diacetyls verwandeln lassen.

Der zuerst genannten Anforderung entsprachen in vorzüglicher Weise die Äther des Diacetyl-monoxims:  $\text{CH}_3\text{.CO.C(:N.OR).CH}_3$ . Doch gelang es auf keine Weise, aus den Kondensationsprodukten, z. B.:



den Rest des Hydroxylamins abzuspalten, ohne gleichzeitig das gesamte Molekül weitgehend zu verändern. — Wie wir nun gefunden haben, sind auch die Monohydrazoe des Diacetyls, und zwar neben dem gewöhnlichen Phenylhydrazon vor allem das — im Vakuum unzersetzt destillierbare — Methyl-phenyl-hydrazon<sup>3)</sup>,



<sup>1)</sup> B. **36**, 957 [1903].

<sup>2)</sup> O. Diels und G. Plaut, B. **38**, 1917 [1905]; O. Diels und M. Stern, B. **40**, 1622 [1907]; O. Diels und F. ter Meer, B. **42**, 1940 [1909].

<sup>3)</sup> Vergl. Fritz ter Meer: Zur Kenntnis der Äther von Isonitrosoketonen. Inaugural-Dissertation, Berlin 1909.

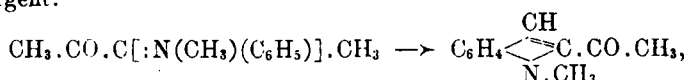
für Kondensationen sehr brauchbar. Mit Oxalester verbindet es sich äußerst glatt zum Methylphenylhydrazon des Diacetyl-monooxalesters:



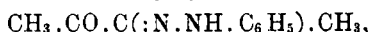
Allein auch bei diesen Produkten ist uns bis jetzt die erhoffte Abspaltung des Hydrazinrestes in einwandfreier Weise noch nicht gelungen. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die zu erwartenden 1.3.4-Triketonsäureester zweifellos ziemlich empfindliche Substanzen sein werden; doch zweifeln wir nach Beobachtungen bei den entsprechenden Hydrazonen der Trialkylketole — die sich durch Aldehyde ohne Schwierigkeit spalten lassen<sup>1)</sup>:

$(CH_3)_2C(OH)C[:N.N(CH_3)(C_6H_5)]CH_3 \rightarrow (CH_3)_2C(OH).CO.CH_3$ ,  
nicht daran, daß sich auch die Triketonsäureester nach unserer Methode gewinnen lassen werden.

Bei den hiermit im Zusammenhang stehenden Versuchen über die Einwirkung verdünnter Salzsäure auf das Monomethylphenylhydrazon des Diacetyls fanden wir, daß die Substanz hierbei überraschend leicht in ein Derivat des Indols, das  $\alpha$ -Acetyl-*N*-methyl-indol übergeht:

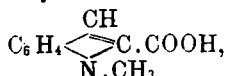


während das gewöhnliche Phenylhydrazon des Diacetyls:



selbst von kochender Salzsäure nicht angegriffen wird. Diese Resultate stehen im Einklange mit Beobachtungen, die E. Fischer<sup>2)</sup> bei den entsprechenden Derivaten der Brenztraubensäure:

$CH_3.C[:N.NH.C_6H_5].COOH$  und  $CH_2.C[:N.N(CH_3)(C_6H_5)]COOH$ , gemacht hat: Das gewöhnliche Phenylhydrazon wird von Salzsäure kaum verändert, dagegen das Methylphenylhydrazon mit der größten Leichtigkeit in die *N*-Methyl- $\alpha$ -indol-carbonsäure:



verwandelt. — Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Diacetyl-methylphenylhydrazon,  
 $CH_3.CO.C[:N.N(CH_3)(C_6H_5)].CH_3.$

14.1 g Diacetyl (Sdp. 87–89°) werden in Eis gut gekühlt, und dazu unter tüchtigem Schütteln eine eiskalte Lösung von 20 g *as*-Methylphenyl-

<sup>1)</sup> Über diese gemeinsam mit Hrn. cand. phil. Johlin ausgeführte Arbeit wird demnächst berichtet werden.

<sup>2)</sup> B. 16, 2241 [1883].

Hydrazin in 50 ccm 50-prozentiger Essigsäure allmählich zugegeben. Hierbei setzt sich das Hydrazon als ein orangefarbenes Öl ab, aus dem sich nach mehrstündigem Stehen in Eis und öfterem Durchschütteln eine geringe Menge von Krystallen ausscheidet. Das Gemisch wird scharf abgesaugt, wobei auf dem Filter etwa 4 g reingelbe Krystalle: das entsprechende Osazon des Diacetyls, zurückbleiben. Aus dem Filtrat wird das Öl im Scheidetrichter abgetrennt, einmal mit Wasser und dann mit verdünnter Sodalösung zur Neutralisation der Essigsäure durchgeschüttelt, mit Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wird das Öl unter vermindertem Druck destilliert. Bei 12 mm Druck und 147—148° (unkorr., bezw. 14 mm 154—155° F. i. D.), geht das Hydrazon als tief-orangefarbenes Öl von eigentümlichem Geruch über:

0.1503 g Sbst.: 0.3814 g CO<sub>2</sub>, 0.1026 g H<sub>2</sub>O. — 0.1541 g Sbst.: 20.3 ccm N (20°, 757 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 69.47, H 7.37, N 14.74.  
Gef. » 69.21, » 7.63, » 15.08.

Das Hydrazon siedet sehr konstant, sein spez. Gew. ist 1.0809 (20°). Die Ausbeute hängt in erster Linie von der Reinheit des verwendeten Diacetyls ab. Benutzt man ein Präparat vom Sdp. 87—89°, so erhält man etwa 20 g Hydrazon = 64.2 % der Theorie, und etwa 4 g Osazon = 16.6 % des angewandten Methylphenylhydrazins. Um die Bildung des Osazons zu vermeiden, verwendet man also praktisch 2.5 g Diacetyl vom Sdp. 87—89° mehr als die berechnete Menge; die Ausbeute an Hydrazon erhöht sich dann auf 80—90 % der Theorie.

Methylphenylhydrazon des Diacetyl-oxalesters,  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO.CC(=O).CH<sub>2</sub>.CO.C[:N.N(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>].CH<sub>3</sub>.

Reines, trocknes, aus 2.2 g Natrium hergestelltes Natriumäthylat wird mit absolutem Äther übergossen, unter Eiskühlung mit 15.5 g Oxalester versetzt und das Gemisch etwa 20 Minuten sich selbst überlassen. Hierauf fügt man 17.1 g des eben beschriebenen Hydrazons hinzu, wobei die Flüssigkeit allmählich eine tiefrote Farbe annimmt. Nach etwa 1-stündigem Stehen beginnt die Abscheidung der gelben Natriumverbindung des Kondensationsproduktes und ist nach 17 Stunden größtenteils beendet. Hierauf wird der Niederschlag filtriert und mit nicht allzuviel absolutem Äther ausgewaschen. Das Gewicht des im Exsiccator getrockneten Niederschlages beträgt 26.2 g.

Um daraus den freien Keton säureester zu gewinnen, haben wir die Substanz gepulvert, im Scheidetrichter in Wasser verteilt, mit viel Äther überschichtet und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die rotgefärbte, ätherische Lösung des Esters wird abgehoben, der Äther größtenteils abdestilliert und die konzentrierte Lösung im Vakuum eingedunstet. Hierbei krystallisiert die neue Verbindung in schönen,

roten Nadeln aus, die zur Reinigung aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert werden und dann 13.5 g wiegen.

Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

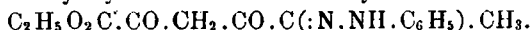
0.2220 g Sbst.: 0.5025 g CO<sub>2</sub>, 0.1268 g H<sub>2</sub>O. — 0.1866 g Sbst.: 15.7 ccm N (21°, 757 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 62.07, H 6.21, N 9.65.

Gef. » 61.73, » 6.39, » 9.58.

Die Verbindung schmilzt nach vorherigem Sintern bei 88°. Sie ist sehr leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol und sehr schwer löslich in Petroläther und Ligroin.

#### Phenylhydrazon des Diacetyl-oxalesters,



0.46 g Natrium werden auf trocknes Natriumäthylat verarbeitet, dieses mit absolutem Äther übergossen und unter Kühlung durch Eiswasser 3.2 g Oxalester hinzugefügt. Nachdem man dieses Gemisch 20 Minuten sich selbst überlassen hat, gibt man eine Lösung von 3.65 g Diacetylphenylhydrazon in viel absolutem Äther hinzu. Hierauf läßt man die Flüssigkeit, die zuerst eine gelbe, dann tiefrote Färbung annimmt, etwa 17 Stunden stehen und versetzt sie dann mit sehr wenig Wasser, wobei die orangefarbige Natriumverbindung des gesuchten Esters ausfällt. Sie wird filtriert, mit nicht zu viel Äther ausgewaschen, getrocknet und wiegt dann 4.3 g.

Sie wird alsdann gepulvert, im Scheidetrichter in Wasser verteilt, mit Äther überschichtet und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die dunkelgelb gefärbte, ätherische Lösung wird zunächst konzentriert und dann im Vakuum eingedunstet. Das hierbei zurückbleibende Rohprodukt wird aus siedendem Alkohol umgelöst und daraus in glänzenden, goldgelben Blättchen oder Nadelbündeln gewonnen. Die Ausbeute beträgt 2.1 g.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

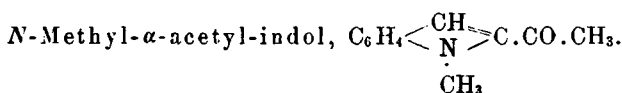
0.1566 g Sbst.: 0.3483 g CO<sub>2</sub>, 0.0850 g H<sub>2</sub>O. — 0.1930 g Sbst.: 16.8 ccm N (16°, 752 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 60.87, H 5.79, N 10.14.

Gef. » 60.66, » 6.07, » 10.06.

Die Verbindung schmilzt bei 148—149° (korr.).

Sie ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Methylalkohol, Äther, Benzol und Eisessig, leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer löslich in Ligroin.



1 Tl. Diacetyl-methylphenylhydrazon wird mit etwa 25 Tln. verdünnter Salzsäure übergossen und unter kräftigem Umschütteln er-

wärmt. Das Hydrazon geht allmählich in Lösung, die Flüssigkeit färbt sich zunächst gelb, dann wird sie wieder heller, zuletzt farblos, und gleichzeitig beginnt die Abscheidung des Indolderivates. Hierauf unterwirft man die salzsaure Lösung der Wasserdampf-Destillation, wobei das Indol als gelbliches, bereits im Kühler zu einer weißen Krystallmasse erstarrendes Öl übergeht. Die Ausbeute beträgt etwa 50 % der Theorie.

Zur völligen Reinigung wird das Produkt am besten aus Petroläther umkrystallisiert und bildet dann dicke, weiße Blättchen von lebhaftem Glanze. Der Schmelzpunkt liegt bei 72°.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1969 g Sbst.: 0.5506 g CO<sub>2</sub>, 0.1176 g H<sub>2</sub>O. — 0.1937 g Sbst.: 13.6 ccm N (18°, 751 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. C 76.30, H 6.36, N 8.09.  
Gef. » 76.26, » 6.68, » 8.04.

Die Verbindung löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Chloroform, Aceton und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin und Petroläther. Auch von heißem Wasser wird sie aufgenommen und krystallisiert daraus in langen, feinen Nadeln.

Sie destilliert offenbar unzersetzt, doch konnte der Siedepunkt wegen Mangel an Material nicht festgestellt werden.

Zur Gewinnung des Pikrats werden 0.45 g des Indols in heißem, absolutem Alkohol gelöst und mit einer kaltgesättigten Lösung von 0.54 g Pikrinsäure in Alkohol versetzt. Sofort tritt eine tieforange Färbung ein, und alsbald scheidet sich das Pikrat ab. Die Ausbeute beträgt 0.65 g. Zur Reinigung wird das Produkt aus heißem Alkohol umgelöst und scheidet sich dann in langen, orange-farbenen Nadeln wieder aus, deren Schmelzpunkt bei 117° liegt.

Zur Analyse wurde das Pikrat im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1648 g Sbst.: 20.3 ccm N (20.5°, 762 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ON, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Ber. N 14.66. Gef. N 14.16.

#### Phenylhydrazon des *N*-Methyl- $\alpha$ -acetyl-indols.

1.73 g des Indols werden in 50 ccm 50-proz. Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 1.2 g Phenylhydrazin in 1.3 g 50-proz. Essigsäure versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 1/2-stündigem Erwärmen kühlt man ab, gießt die über dem öligen Phenylhydrazon stehende Lösung ab und bringt dieses durch Decken mit Alkohol leicht zur Krystallisation. Das Gewicht des Rohproduktes beträgt 1.4 g.

Zur Reinigung wird es aus siedendem Alkohol umgelöst, aus dem es in langen, kaum gefärbten, häufig zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisiert, die bei 117—118° schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1474 g Sbst.: 20.4 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{17}H_{17}N_3$ . Ber. N 15.97. Gef. N 15.82.

### 34. Iwan Ostromisslensky:

#### Über eine neue, auf dem Massenwirkungsgesetz fußende Analysenmethode einiger binären Verbindungen.

[I. vorl. Mitteilung, a. d. Chem. Laborat. d. Kais. Techn. Hochschule z. Moskau.]

(Eingegangen am 27. Dezember 1910.)

Es seien die Lösungen zweier mit einander nach der Gleichung  $mA + nB \rightleftharpoons mA nB$  reagierender Stoffe bei verschiedenen Molekularverhältnissen, aber immer bei gleicher Summe der Gramm-Mol. in der Volumeneinheit gegeben:  $a + b = k'$  (1); das Lösungsmittel muß sich chemisch zu beiden Reaktionskomponenten vollkommen passiv verhalten. Es entsteht nun die Frage, in welcher dieser Lösungen die Menge der Verbindung  $mA nB$  ( $y$ ) ein Maximum erreichen wird; sie ist, auf Grund des Gesetzes der Massenwirkung  $y = ka^m b^n$  (2), in folgender Weise leicht zu lösen.

Man logarithmiert die Gleichung (2):  $\log y = \log k + m \log a + n \log b$ , differenziert die erhaltene Gleichung und setzt den ersten Differentialquotienten gleich 0.  $\frac{dy}{y} = m \frac{da}{a} + n \frac{db}{b}$ ;  $\frac{m da}{a} + n \frac{db}{b} = 0$  (3); jetzt differenziert man die Gleichung (1):  $da + db = 0$  und ersetzt in (3)  $da$  durch die ihr gleiche Größe  $-db$ . Man erhält:  $-\frac{m db}{a} + n \frac{db}{b} = 0$  und hieraus:  $\frac{m}{a} = \frac{n}{b}$ ; d. h.: Bei verschiedenem Verhältnis  $\frac{a}{b}$  und bei konstanter Summe  $a + b$  erreicht  $y$  in der Lösung ein Maximum, wenn die Reaktionskomponenten gerade in demselben Verhältnisse zusammengebracht sind, in welchem sie mit einander reagieren<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Dieses Ergebnis ist für die Reaktionen, die in einer und derselben Richtung bis zum Verbrache der Komponente A und B verlaufen, augenscheinlich.