

$\text{SO}_2[\text{NNa.NH.CO.C}_6\text{H}_5]_2$ . Ber. S 8.47, N 14.84, Na 12.19.  
Gef. » 8.02, » 15.82, » 12.43.

In dieser Verbindung muß der Stickstoff nach Dumas bestimmt werden, da er durch Brom-Natronlauge nur etwa zur Hälfte austreibbar ist.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

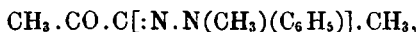
#### 54. Otto Diels und Jacob Martin Johlin:

#### Über eine neue Methode zur Darstellung von Keton-alkoholen.

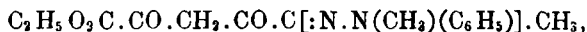
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Februar 1911.)

Vor kurzem haben O. Diels und A. Köllisch<sup>1)</sup> den Beweis erbracht, daß sich das Methyl-phenyl-hydrazon des Diacetyls:

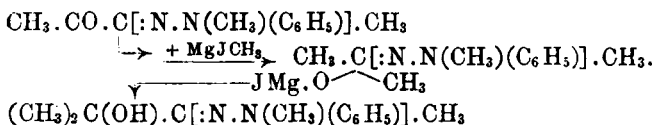


mit Oxalester zu einem Ketonsäureester:



kondensiert.

Wie aus der vorliegenden Mitteilung hervorgeht, läßt sich das Hydrazon auch für die Gewinnung von Keton-alkoholen verwerten. Es reagiert nämlich ohne Schwierigkeit mit Magnesiumhalogenalkylen<sup>2)</sup>, und bei der Zersetzung der primär entstehenden Doppelverbindungen bilden sich die Methyl-phenyl-hydrazone der entsprechenden Keton-alkohole:



Der Hydrazinrest kann dann durch einfaches Kochen mit Wasser und Benzaldehyd glatt abgespalten werden, so daß die Darstellung der freien Ketole:



leicht gelingt.

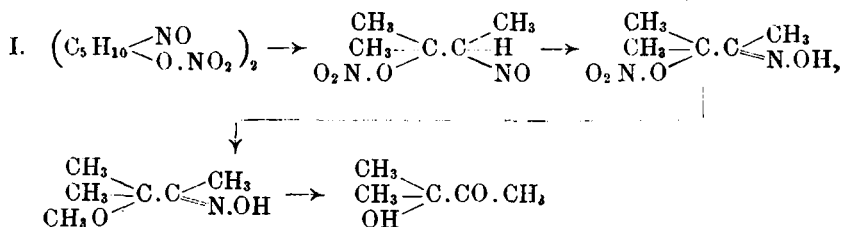
Das Trimethylketol — der einfachste Vertreter derartiger Ketonalkohole —,



<sup>1)</sup> B. 44, 263 [1911].

<sup>2)</sup> Vergl. auch Fritz ter Meer: Zur Kenntnis der Äther von Isonitrosoketonen. Inaugural-Dissertation, Berlin 1909.

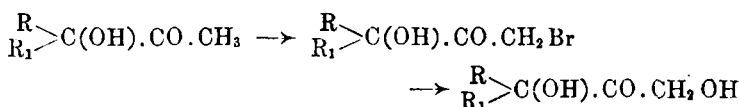
ist bereits früher von J. Schmidt und P. C. Austin<sup>1)</sup> aus dem Bis-Trimethyläthylennitrosat (I) auf folgendem Wege:



erhalten worden und stimmt in seinen Eigenschaften völlig mit dem nach unserem Verfahren gewonnenen Produkt überein.

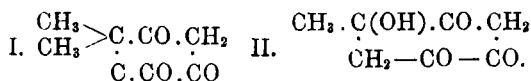
Außer ihm wurden noch das Dimethyl-äthyl- und das Dimethyl-phenyl-ketol dargestellt.

Der Versuch, in diesen Verbindungen in die dem Carbonyl benachbarte Methylgruppe Brom einzuführen, das letztere gegen Hydroxyl auszutauschen und so



zu einigen neuen, einfach zusammengesetzten Ketosen zu gelangen, hat vorläufig noch zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt.

Dagegen wurde ein eigenartiges Verhalten des Trimethylketols bei der Kondensation mit Oxalester beobachtet. Hierbei entstehen nämlich, je nachdem, ob 1 oder 2 Moleküle Natriumäthylat als Kondensationsmittel verwendet werden, zwei mit einander isomere Verbindungen, deren Formeln wir zunächst noch nicht sicher beweisen können. Immerhin glauben wir mit einiger Wahrscheinlichkeit die eine Substanz als Lacton (I), die zweite dagegen als Carbinol (II) ansprechen zu dürfen.



Auch die Methyläther, die sich durch Behandlung der beiden Verbindungen mit Diazomethan gewinnen lassen, sind verschieden von einander.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

<sup>1)</sup> B. 35, 3721 [1902].

Methyl-phenyl-hydrazon des Trimethylketols,  
 $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}[:\text{N}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)].\text{CH}_3.$

Zu einer aus 4.8 g Magnesium und 28.4 g Jodmethyl in 100 ccm absolutem Äther dargestellten Magnesiumjodmethyl-Lösung werden am Rückflußkühler 9.5 g Diacetyl-methylphenylhydrazon, mit 25 ccm Äther verdünnt, ohne Kühlung bei Zimmertemperatur unter gutem Umschütteln zugetropft. Die ätherische Lösung gerät ins Sieden und färbt sich schmutzig-grüngelb; nach beendetem Zutropfen wird sie noch zwei Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nunmehr wird sie vorsichtig unter fortwährendem Rühren auf zerkleinertes Eis getropft, wobei sorgfältig jegliche Erwärmung vermieden werden muß. Dann wird mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, dreimal mit viel Äther tüchtig ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherauszüge mit ganz verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird das zurückbleibende Öl unter vermindertem Druck destilliert; das Carbinol geht bei 12 mm Druck und 144–145° (F. i. D.) als eine ölige, gelbe, lichtbrechende Flüssigkeit über.

0.1625 g Sbst.: 0.4176 g  $\text{CO}_2$ , 0.1270 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1818 g Sbst.: 21.8 ccm N (22°, 762 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ . Ber. C 69.90, H 8.74, N 13.59.

Gef. » 70.09, » 8.74, » 13.70.

Das spezifische Gewicht des Carbinols ist 1.0179 (20°). Die Ausbeute beträgt 75–80% der Theorie. Die Menge und die Reinheit des Rohproduktes hängt wesentlich von der beim Zersetzen der MagnesiumjodmethylLösung angewandten Sorgfalt ab.

Trimethylketol,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3.$

25 g Trimethylketol-methylphenylhydrazon werden mit 250 ccm Wasser und 12.7 g frisch destilliertem Benzaldehyd drei Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Hierbei scheidet sich das Phenylhydrazon des Benzaldehyds als schweres Öl aus, während sich die Flüssigkeit trübt und grünlich färbt. Nach dem Erkalten wird von dem erstarrten Hydrazon abfiltriert, dieses nochmals mit wenig Wasser ausgekocht und abfiltriert. Die vereinigten Filtrate werden so lange einer Wasserdampf-Destillation unterworfen, bis alles Ketol übergetrieben ist. Das Destillat wird hierauf mit Kaliumcarbonat gesättigt, wobei sich die Hauptmenge des Ketols als Öl ausscheidet. Dieses wird mit Äther ausgeschüttelt und die Lauge nochmals gut ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl bei gewöhnlichem Druck destilliert. Die Fraktion 135–150° wird besonders aufgefangen und nochmals destilliert. Das Ketol geht bei 142° (750 mm) als farblose, lichtbrechende Flüssigkeit über.

0.1738 g Sbst.: 0.3758 g CO<sub>2</sub>, 0.1534 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 58.78, H 9.87.

Gef. » 58.97, » 9.87.

Das spezifische Gewicht der Substanz bei 13° ist 0.9595. Die Ausbeute beträgt ca. 70% der theoretischen. Doch erhält man nur dann gute Ausbeuten und ein reines Produkt, wenn man bei der Darstellung des angewandten Carbinols bezw. Hydrazons sehr reines Diacetyl verwendet. Das Ketol besitzt einen süßen, ketonartigen, nicht unangenehmen Geruch.

Methyl-phenyl-hydrazon des Dimethyl-äthyl-ketols,



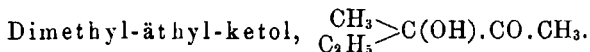
Die zu diesem Versuch nötige Magnesium-Jodäthyllösung wird aus 14.4 g Magnesium und 93.6 g Jodäthyl in 250 ccm absolutem Äther dargestellt. Zu dieser Lösung werden am Rückflußkühler 28.5 g Diacetyl-methyl-phenylhydrazon in 75 ccm absolutem Äther bei Zimmertemperatur unter gutem Umschütteln hinzugetropt. Die ätherische Lösung gerät ins Sieden und färbt sich schmutzig-grünlich. Sie wird zwei Stunden lang sich selbst überlassen und dann unter fortwährendem Rühren allmählich auf zerkleinertes Eis getropft, wobei jegliche Erwärmung zu vermeiden ist. Die Masse wird alsdann mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und mit viel Äther dreimal gut ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden mit wenig verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Das bei dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Carbinol wird unter vermindertem Druck destilliert, wobei es bei 12 mm Druck und 158—159° (F. i. D.) als ölige, gelbe, lichtbrechende Flüssigkeit übergeht. Die Ausbeute beträgt 65% der Theorie.

0.3280 g Sbst.: 0.8532 g CO<sub>2</sub>, 0.2642 g H<sub>2</sub>O. — 0.2380 g Sbst.: 96.4 ccm N (18°, 761 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 70.94, H 9.16, Cl 12.72.

Gef. » 70.86, » 9.02, » 12.80.

Das spez. Gewicht des Carbinols wurde zu 1.0146 (13°) gefunden.



30 g des eben beschriebenen Hydrazons werden mit 200 ccm Wasser und 14.5 g reinem Benzaldehyd versetzt und das Gemisch drei Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierauf wird abgekühlt, abfiltriert, der feste Rückstand nochmals mit wenig Wasser ausgekocht und die vereinigten Filtrate einer Wasserdampf-Destillation unterworfen. Das Destillat wird hierauf mit Kaliumcarbonat gesättigt, das sich ausscheidende Öl mit Äther ausgeschüttelt, die Lösung nochmals ausgeäthert und die vereinigten Ätherextrakte über Natriumsulfat getrocknet. Das beim Verdampfen des Äthers zurück-

bleibende Öl wird destilliert, die bei 145—146° übergehende Fraktion besonders aufgefangen und nochmals destilliert. Da indessen das Ketol auf diese Weise von einer geringen Menge Benzaldehyd durch Destillation nicht zu befreien ist, so muß es über das Semicarbazon gereinigt werden.

Hierzu werden 17.5 g Ketol in 100 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von 22.8 g Semicarbazidchlorhydrat in 50 ccm Wasser, sowie 22.8 g Kaliumacetat hinzugefügt. Nach kurzem Stehen in Eis fällt das Semicarbazon krystallinisch aus. Zur Trennung von dem gleichfalls entstandenen, in Wasser unlöslichen Semicarbazon des Benzaldehyds wird das Gemisch erhitzt und heiß filtriert. Das nunmehr beim Abkühlen aus dem Filtrat auskrystallisierende Semicarbazon des Ketols ist rein. Es wird auf Ton abgepreßt, aus wenig Wasser umkrystallisiert und zur Analyse bei 100° getrocknet.

0.2024 g Subst.: 0.3610 g CO<sub>2</sub>, 0.1580 g H<sub>2</sub>O. — 0.1513 g Subst.: 31.4 ccm N (17°, 764 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 48.52, H 8.73, N 24.26.

Gef. » 48.64, » 8.73, » 24.28.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 150°. Sie ist in Äther und Petroläther unlöslich, in Alkohol und Chloroform in der Kälte schwer, in der Wärme etwas leichter, in Methylalkohol und siedendem Wasser leicht löslich.

Um aus dem Semicarbazon das reine Ketol in Freiheit zu setzen, mischt man 7 g des ersteren mit 11.5 g Phthalsäureanhydrid und destilliert mit Wasserdampf. Das hierbei glatt übergehende Ketol wird, wie früher beschrieben, aus der wäßrigen Lösung gewonnen. Es siedet sehr konstant bei 154° (750 mm).

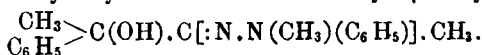
0.2288 g Subst.: 0.5188 g CO<sub>2</sub>, 0.2136 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 62.02, H 10.42.

Gef. » 61.84, » 10.44.

Die Verbindung besitzt ein spez. Gewicht von 0.9496 (13°) und stellt eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von süßlichem Geruch vor.

Methyl-phenyl-hydrazon des Dimethyl-phenyl-ketols,



Zu der aus 15 g Magnesium und 99 g Brombenzol in 300 ccm abs. Äther dargestellten Magnesiumbrombenzol-Lösung werden am Rückflußkühler 30 g Diacetyl-methylphenylhydrazon in 75 ccm abs. Äther bei Zimmertemperatur unter gutem Umschütteln hinzugefügt. Die ätherische Lösung gerät in gelindes Sieden, doch verläuft die Reaktion lange nicht so stürmisch, wie bei der Anwendung von Magnesiumjodmethyl bzw. -jodäthyl. Nach beendigter Reaktion wird die Lösung noch eine Stunde lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann unter fortwährendem Rühren auf zerkleinertes Eis getropft.

Auch hierbei verläuft die Einwirkung weniger stürmisch. Das Gemisch wird mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, dreimal gut ausgeäthert und die vereinigten ätherischen Extrakte über Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdampfen des Äthers bleibt eine krystallinische Masse zurück, die auf Ton abgepreßt, aus Petroläther umkrystallisiert, abermals auf Ton gebracht und zur Analyse im Vakuumexsiccator getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 76 % der Theorie.

0.2020 g Sbst.: 0.5624 g CO<sub>2</sub>, 0.1364 g H<sub>2</sub>O. — 0.1561 g Sbst.: 14.2 ccm N (17°, 762 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 76.07, H 7.51, N 10.44.

Gef. » 75.98, » 7.55, » 10.61.

Die Substanz schmilzt bei 68°. Sie krystallisiert aus Petroläther in weißen Prismen, die in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Essigäther leicht, in Petroläther in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich, in Wasser unlöslich sind.

Dimethyl-phenyl-ketol,  $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

25 g des Hydrazons werden mit 100 ccm Wasser und 10 g Benzaldehyd zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wird abgekühlt, abfiltriert und das Hydrazon zwei- oder dreimal mit Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden einer lebhaften Wasserdampf-Destillation unterworfen, wobei das Ketol nur schwer übergeht. Das Destillat wird mit Kaliumcarbonat gesättigt, dreimal ausgeäthert und die vereinigten ätherischen Extrakte über Natriumsulfat getrocknet.

Das beim Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl wird unter vermindertem Druck destilliert, und geht bei 8 mm Druck und 122–123° als ölige, farb- und geruchlose, lichtbrechende Flüssigkeit über. Die Ausbeute beträgt ca. 73 % der Theorie.

0.1741 g Sbst.: 0.4675 g CO<sub>2</sub>, 0.1150 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.13, H 7.31.

Gef. » 73.23, » 7.39.

Die Verbindung hat ein spez. Gewicht von 1.0801 (17°).

Lacton,  $\text{CH}_3 > \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{CH}_2 (?)$ .

2.25 g Natrium werden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst, der überschüssige Alkohol bei 200° im Wasserstoffstrom verjagt, das zurückbleibende trockne Äthylat mit 100 ccm absolutem Äther und 14.4 g frisch destilliertem Oxalester versetzt und unter Kühlung 10 g Trimethylketol in 10 ccm absolutem Äther langsam hinzugegeben. Es fällt sofort ein schwerer Niederschlag aus, der nach drei oder vier Stunden auf der Nutsche abfiltriert und mit absolutem Äther gut ausgewaschen wird. Er wird alsdann mit wenig Wasser versetzt, mit verdünnter

Schwefelsäure schwach angesäuert, die Lösung mit Äther dreimal ausgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Extrakte über Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers bleibt eine krystallinische Masse zurück, die auf Ton gebracht und aus Aceton umkrystallisiert wird. Die Ausbeute beträgt ca. 50% der Theorie. Sie sowohl als die Reinheit der Verbindung hängt in hohem Maße von der Qualität des Natriumäthylats, sowie von der Reinheit des verwendeten Ketols ab. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum-exsiccator getrocknet.

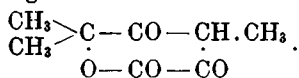
0.1449 g Sbst.: 0.2883 g CO<sub>2</sub>, 0.0700 g H<sub>2</sub>O. — 0.2105 g Sbst.: 0.4152 g CO<sub>2</sub>, 0.0984 g H<sub>2</sub>O. — 0.1644 g Sbst.: 0.3249 g CO<sub>2</sub>, 0.0779 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 53.85, H 5.17.

Gef. » 54.19, 53.75, 53.89, » 5.42, 5.23, 5.30.

Die Substanz krystallisiert in schönen Prismen, die bei 113° schmelzen. Sie färbt Eisenchlorid tief purpurrot und entwickelt mit Natriumcarbonat Kohlensäure. Sie ist in Petroläther sehr schwer, in Äther, Essigäther, Alkohol, Methylalkohol und Wasser leicht, in Aceton und Benzol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich.

Methylierung des Lactons mit Diazomethan,



2 g Lacton werden in 50 ccm Äther gelöst und so viel einer ätherischen Lösung von frisch dargestelltem Diazomethan hinzugefügt, bis die Stickstoff-Entwicklung beendet ist. Hierauf wird der Äther verdunstet und die zurückbleibende Krystallmasse aus wenig Wasser umkrystallisiert. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum-exsiccator getrocknet.

0.2017 g Sbst.: 0.4166 g CO<sub>2</sub>, 0.1088 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 56.44, H 5.92.

Gef. » 56.33, » 6.03.

Die Verbindung krystallisiert in kompakten Krystallen und schmilzt bei 89°. Sie ist in Alkohol und Äther ziemlich leicht, in Benzol und Essigäther leicht, in kaltem Wasser schwer, in siedendem leicht löslich.

Isomeres Carbinol,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CO} \end{array} (?)$ .

4.45 g Natrium werden in 60 ccm absolutem Alkohol gelöst, der überschüssige Alkohol bei 200° im Wasserstoffstrom verjagt, das Äthylat mit 100 ccm absolutem Äther und 14.4 g Oxalester versetzt und unter Kühlung und Umschütteln 10 g Trimethylketol in 10 ccm

absolutem Äther hinzutropft. Nach etwa 12 Stunden wird abfiltriert, der Rückstand mit Äther ausgewaschen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dreimal gut ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und der beim Verdunsten des Äthers zurückbleibende Sirup im Vakuum-Exsiccator sich selbst überlassen. Innerhalb von 4 oder 5 Tagen scheidet sich eine reichliche Menge von Krystallen aus, die vom Sirup abfiltriert, auf Ton abgepreßt und aus Benzol umkrystallisiert werden. Die Mutterlauge wird eingedampft und zur weiteren Krystallisation stehen gelassen. Die aus dem Benzol erhaltene Verbindung wird zur völligen Reinigung nochmals aus Essigester umkrystallisiert. Sie fällt aus diesem Lösungsmittel in fein zerteilten Krystallen aus und schmilzt bei 179°. Die Ausbeute ist sehr gering. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum-Exsiccator getrocknet.

0.1749 g Sbst.: 0.3438 g CO<sub>2</sub>, 0.0862 g H<sub>2</sub>O. — 0.1809 g Sbst.: 0.3570 g CO<sub>2</sub>, 0.0854 g H<sub>2</sub>O. — 0.1694 g Sbst.: 0.3323 g CO<sub>2</sub>, 0.0772 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 53.83, H 5.17.  
Gef. » 53.61, 53.82, 53.49, » 5.52, 5.28, 5.09.

Der Körper ist in Benzol und Essigäther in der Kälte schwer, in der Wärme leicht, in Wasser und in Äther ziemlich leicht, in Petroläther fast unlöslich.

Methylierung mit Diazomethan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$   
 $\text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CO}$

0.3 g Carbinol werden in 20 ccm Äther gelöst und mit soviel einer ätherischen Lösung von frisch dargestelltem Diazomethan versetzt, bis kein Stickstoff mehr entwickelt wird. Beim Verdunsten des Äthers bleibt der Methyläther krystallinisch zurück und wird zur Reinigung aus wenig Wasser umkrystallisiert. Aus diesem Lösungsmittel scheidet er sich in sehr feinen Nadeln aus, die getrocknet wie Glaswolle aussehen. Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum-Exsiccator getrocknet.

0.1550 g Sbst.: 0.3206 g CO<sub>2</sub>, 0.0842 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 56.44, H 5.92.  
Gef. » 56.41, » 6.08.

Die Verbindung schmilzt bei 70°. Sie ist in Benzol und Essigester leicht, in Äther weniger löslich, in Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme ein wenig leichter, in Wasser in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich.