

$C_{21}H_{10}OS_2$ . Ber. C 71.6, H 5.7, S 18.2.

Gef. » 71.44, 71.7, » 5.8, 6.4, » 18.2.

Mol.-Gew. Ber. 352. Gef. in siedendem Benzol 573.

Das *o,o'*-Dimethyldimercapto-triphenylcarbinol löst sich mäßig in heißem Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig und heißem und kaltem Ligroin, von Benzol wird es in der Kälte und Hitze leicht aufgenommen. Die Ausbeute betrug 8 g an reinem Carbinol. Die Lösung in Eisessig oder Alkohol färbt sich auf Zusatz von konz. Schwefel- oder Salzsäure tief gelbstichig grün, die Farbe ist viel satter als die der entsprechenden Lösung des *o*-Methylmercapto-triphenylcarbinols. Die Lösung in reiner konz. Schwefelsäure sieht ebenfalls gelbstichig grün aus, doch schlägt die Farbe dieser Lösung bald in braunrot bis rot um.

Gießen, Chem. Laborat. der Universität.

### 185. Otto Diels und Walter Poetsch:

#### Über den Verlauf der Reduktion beim Benzal-diacetylmonoxim und die Darstellung des Benzyl-diacetyls.

[Aus dem Chemischen Institute der Universität Kiel.]

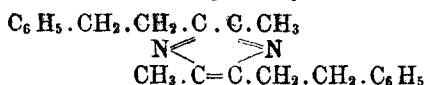
(Eingegangen am 19. April 1921.)

Der Versuch, das leicht zugängliche Benzal-diacetylmonoxim,  $C_6H_5.CH:CH.C(:N.OH).CO.CH_3$ , zum Oxim des Benzyl-diacetyls,  $C_6H_5.CH_2.CH_2.C(:N.OH).CO.CH_3$ , zu reduzieren, bot darum ein gewisses Interesse, weil die Hoffnung bestand, aus dem letzteren das noch unbekannte und zweifellos äußerst reaktionsfähige Benzyl-diacetyl,  $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CO.CH_3$ , zu gewinnen.

Wie nicht anders zu erwarten, bietet die Reduktion des Benzal-diacetylmonoxims ein ziemlich wechselvolles Bild: Bei der Reduktion mit Aluminium-Amalgam bildet sich ein Gemisch, aus dem das Hauptprodukt 1-Phenyl-pentan-4-on,  $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ , verhältnismäßig leicht isoliert werden kann. Bei seiner Entstehung wird also nicht bloß die doppelte Bindung aufgehoben, sondern auch die Oximidogruppe als Ammoniak abgestoßen und durch Wasserstoff ersetzt.

Anders ist der Verlauf der katalytischen Reduktion unter Verwendung von Platin oder Palladium als Katalysator: Mit Platin wurden keine besonders günstigen Resultate erhalten; auch verläuft die Aufnahme des Wasserstoffes nur träge. Weit besser und schneller kommt man mit kolloidalem Palladium zum Ziel. Der Wasserstoff wird in diesem Falle sehr rasch aufgenommen, und die Beendigung

der Reaktion gibt sich scharf zu erkennen. Allerdings erhält man auch in diesem Falle — wenigstens unter den bis jetzt innegehaltenen Bedingungen — ein Gemisch verschiedener Substanzen. Die eine davon ist sauerstoff-frei und dürfte nach dem Ergebnis der Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung als Pyrazin von der Formel:



aufzufassen sein; umsomehr, da man derartigen Verbindungen auch sonst bei der Reduktion von Isonitrosoketonen zu begegnen pflegt.

Eine andere ist dagegen zweifellos das gesuchte Oxim des Benzyl-diacetyls. Sie bildet sich auch aus dem eben erwähnten 1-Phenyl-pentanon-(4) bei der Einwirkung von salpetriger Säure und geht mit Hydroxylamin in ein Dioxim über, für welches die Nachbarstellung der beiden :N.OH-Gruppen durch den Übergang in das entsprechende Furoxan bewiesen wurde.

Im Einklang damit steht die Leichtigkeit, mit der das Monoxim unter der Wirkung verdünnter Säuren in Benzyl-diacetyl übergeht. Dieses zeigt die typischen Eigenschaften eines aliphatischen 1.2-Diketons, wenn ihr auch die Anwesenheit der Phenylgruppe deutliche Spuren einprägt. Über die eingehende Untersuchung des neuen 1.2-Diketons wird später berichtet werden.

#### Überführung von Benzal-diacetylmonoxim in 1-Phenyl-pentanon-(4).

Eine Lösung von 20 g des Oxims in 400 ccm 95-proz. Alkohol wird auf 10 g frisch aktiviertes Aluminium gegossen und das Gemisch 2 Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Eine Verringerung der Aluminiummenge ist unzweckmäßig; denn systematisch angestellte Versuche haben ergeben, daß eine plötzlich einsetzende, heftige Wasserstoff-Entwicklung die Ausbeute an faßbaren Reaktionsprodukten erhöht. Auch die Menge des Lösungsmittels ist wichtig, weil das sich bildende Aluminiumhydroxyd durch seine voluminöse Beschaffenheit bei zu geringer Flüssigkeitsmenge die Wasserstoff-Entwicklung und damit die Reduktion anscheinend behindert. Während des Kochens entweichen große Mengen von Ammoniak.

Nach beendigter Umsetzung wird das Aluminiumhydroxyd und das unveränderte Metall abfiltriert, noch 4—5-mal mit siedendem Alkohol ausgezogen und die gesamten alkoholischen Filtrate vereinigt.

Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit riecht stark nach Ammoniak und gleichzeitig angenehm aromatisch. Sie wird auf dem Wasserbade eingedampft, wobei in einer Ausbeute von 75—80% von

der Menge des angewandten Oxims ein dunkelrotbraunes, in der Kälte zähflüssiges Öl von angenehmem Geruch hinterbleibt.

Bei seiner Destillation im luftverdünnten Raum geht unter 2 mm Druck bei 105—110° als I. Fraktion ein leichtbewegliches, gelblich gefärbtes Öl über, das in einer Menge von 10—15% vom angewandten Oxim erhalten wird und einen intensiven, sehr angenehmen Geruch besitzt. Die II. Fraktion, die unter 0.5 mm bei 200—215° destilliert, stellt ein in der Kälte sehr zähes, gelbgefärbtes Produkt vor, aus dem sich durch Auskochen mit Methylalkohol 2 krystallinische Verbindungen isolieren lassen. Sie sind aber nur in so geringer Menge vorhanden, daß vorläufig von ihrer genaueren Untersuchung Abstand genommen wurde. Das Gleiche gilt von einer III. Fraktion, deren Siedepunkt unter 0.5 mm bei 260—270° liegt und die eine in der Kälte lackartig erstarrende, tief rotbraun gefärbte Masse von schwach basischen Eigenschaften bildet.

Der Hauptbestandteil der I. Fraktion ist 1-Phenyl-pentan-4-on. Es ist in reinem Zustande eine farblose, bewegliche, mit den organischen Lösungsmitteln mischbare Flüssigkeit, die dem Methyl-hexyl-keton täuschend ähnlich riecht.

Zur Analyse wurden frisch destillierte Präparate verwendet:

0.2612 g Sbst.: 0.7666 g CO<sub>2</sub>, 0.2100 g H<sub>2</sub>O. — 0.1606 g Sbst.: 0.4800 g CO<sub>2</sub>, 0.1292 g H<sub>2</sub>O. — 0.1808 g Sbst.: 0.5382 g CO<sub>2</sub>, 0.1438 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 81.4, H 8.7.

Gef. » 80.05, 81.51, 81.18, » 8.99, 9.0, 8.88.

#### Semicarbazon des 1-Phenyl-pentanons-(4).

Eine Lösung von salzsaurem Semicarbazid in möglichst wenig warmem Wasser wird mit der gleichen Gewichtsmenge Kaliumacetat in methylalkoholischer Lösung vermischt und abgekühlt. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Kaliumchlorids wird die so erhaltene Semicarbazid-Lösung zu der entsprechenden Menge des gleichfalls in Methylalkohol gelösten Ketons hinzugefügt. Es fällt dann nach kurzer Zeit ein öliges Körper aus, der bald krystallinisch erstarrt. Er wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol gereinigt und bildet dann feine, glänzende Blättchen vom Schmp. 125°.

Sie wurden zur Analyse im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 60° getrocknet.

0.1500 g Sbst.: 0.3590 g CO<sub>2</sub>, 0.1070 g H<sub>2</sub>O. — 0.1422 g Sbst.: 23.9 ccm. N (20°, 751.3 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 65.75, H 7.76, N 19.18.

Gef. » 65.28, » 7.98, » 19.02.

### Überführung von 1-Phenyl-pentanon-(4) in Benzyl-diacetylmonoxim.

Werden 10 g des Ketons mit 4 Tropfen konz. Salzsäure und 7.2 g Amylnitrit versetzt und das Gemisch gelinde erwärmt, so beobachtet man bei etwa 50° eine lebhafte Reaktion, Temperatursteigerung bis zum Sieden und starke Gelbfärbung der Reaktionsflüssigkeit. Man kühlt nun etwas ab, hält dann die Temperatur 20 Min. auf 50°, schüttelt hierauf die Flüssigkeit 20 Min. mit 33-proz. Natronlauge durch, hebt die Lauge ab und äthert sie zur Entfernung des Amylalkohols zweimal gründlich aus. Beim Ansäuern der gekühlten, alkalischen Lösung mit verd. Schwefelsäure fällt eine kleine Menge eines braun gefärbten Öles aus, das nach kurzer Zeit teilweise krystallinisch erstarrt. Wird diese Masse aus viel siedendem Wasser umgelöst, so erhält man 1 g schwach gelb gefärbter, langer, verfilzter Nadeln, die bei 93° schmelzen und mit dem weiter unten eingehend beschriebenen Benzyl-diacetylmonoxim identisch sind.

Reduktion des Benzal-diacetylmonoxims unter Verwendung von kolloidalem Palladium: Übergang in Benzyl-diacetylmonoxim und 2.5-Dimethyl-3.6-bis-[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-pyrazin.

Eine kaltgesättigte Lösung von Benzal-diacetylmonoxim in Alkohol wird mit 1—2 % von der Menge der zu hydrierenden Substanz an kolloidalem Palladium — gelöst in wenig Wasser — versetzt und in einer Schüttel-Eute in einer Wasserstoff-Atmosphäre solange geschüttelt, wie eine freiwillige Gasaufnahme zu beobachten ist. Der Wasserstoff wurde einem Kippschen Apparat entnommen, mit 33-proz. Kalilauge und gesättigter, wäßriger Kaliumpermanganat-Lösung gewaschen und zur Messung im Eudiometer über Wasser aufgefangen. Bei Beginn des Schüttelns setzt die Wasserstoff-Aufnahme, unter deutlicher Erwärmung der Reaktionsflüssigkeit, sehr lebhaft ein, hält sich während des ganzen Versuchs auf annähernd gleicher Höhe, um mit Beendigung der Hydrierung plötzlich abzubrechen. Am bequemsten läßt sich der Verlauf der Hydrierung an der Hand der kleinen Tabelle auf S. 1589 studieren.

Da das Reduktionsprodukt ein Gemisch vorstellt, läßt sich eine genaue Dosierung der Gasmenge nicht ermöglichen. Nach Beendigung der Hydrierung wird die Flüssigkeit durch Abdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade stark eingeeengt, wodurch das Palladium ausgeflockt wird und sich leicht abfiltrieren läßt. Aus dem Filtrat wird der Alkohol möglichst vollständig abgedampft und der Rückstand, der in der Kälte krystallinisch erstarrt und einen eigentümlichen, an Hydrozimtsäure erinnernden Geruch besitzt, mit heißem Methylalkohol aufge-

nommen. Beim Abkühlen fällt aus dieser Lösung ein krystallinischer Körper aus, der durch nochmaliges Umkrystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel in langen, feinen, glänzenden, rein weißen Nadeln vom Schmp.  $104^{\circ}$  erhalten wird.

Substanzmenge in g	Menge des Pd in g	Hydrierungsdauer in Minuten	Temperatur und Barometerstand	aufgenommene Gasmenge:		
				Gesamt	Durchschn. für 1 g Sbst.	dgl. bei $0^{\circ}$ , 760 mm und trocken
2	0.10	195	$20^{\circ}$ 764 mm	478	239	218
2	0.25	20	$19^{\circ}$ 763 »	463	231.5	211.9
5	0.20	75	$21^{\circ}$ 762 »	1290	258	233.6
10	0.10	255	$19^{\circ}$ 758 »	2442	244.2	222
10	0.20	105	$20^{\circ}$ 755 »	2430	243	218.5
14	0.20	105	$20^{\circ}$ 755 »	3235	231.1	208.2
15	0.20	150	$18^{\circ}$ 770 »	3410	227.3	211.0
14	0.10	210	$17^{\circ}$ 754 »	3366	240.4	219.5
12	0.20	180	$18^{\circ}$ 753 »	2940	245	222.3
10	0.20	195	$17^{\circ}$ 761 »	2463	246.3	227.0
Gesamtdurchschnitt						
1	—	—	—	—	—	219.2

Zur Analyse wurde diese Substanz durch Umkrystallisation aus heißem Methylalkohol gereinigt und im Vakuum bei  $50^{\circ}$  über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1629 g Sbst.: 0.4952 g  $\text{CO}_2$ , 0.1182 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1778 g Sbst.: 0.5400 g  $\text{CO}_2$ , 0.1220 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1908 g Sbst.: 0.5822 g  $\text{CO}_2$ , 0.1342 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1102 g Sbst.: 8.1 ccm N ( $11^{\circ}$ , 773 mm). — 0.1806 g Sbst.: 13.7 ccm N ( $21^{\circ}$ , 750 mm). — 0.1818 g Sbst.: 14.1 ccm N ( $23^{\circ}$ , 754 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2$ . Ber. C 83.54, H 7.6, N 8.86.  
Gef. » 82.92, 82.85, 83.24, » 8.12, 7.68, 7.87, » 8.91, 8.53, 8.69.

0.3428 g Sbst. in 9.055 g Benzol:  $0.35^{\circ}$  Siedepunktserhöhung. — 0.3278 g Sbst. in 9.863 g Benzol:  $0.30^{\circ}$  Siedepunktserhöhung. — 0.3596 g Sbst. in 7.802 g Benzol:  $0.39^{\circ}$  Siedepunktserhöhung.

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2$ . Ber. M 318. Gef. M 289, 296, 316.

Wird aus der Mutterlauge von der eben beschriebenen Verbindung der Methylalkohol abgedampft, so hinterbleibt ein in der Kälte erstarrendes Öl, das den oben erwähnten Geruch sehr deutlich zeigt. Die Krystalle sind in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln äußerst leicht löslich, lassen sich aber durch Umkrystallisieren aus heißem Ligroin oder siedender 50-proz. Essigsäure reinigen und bilden dann lange Prismen von schwach gelber Farbe. Im ganz reinen Zustande sind die Krystalle völlig farblos und schmelzen bei  $94^{\circ}$ .

Zur Analyse wurde die Substanz nochmals aus siedendem Ligroin umgelöst und im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet.

0.1868 g Sbst.: 0.4706 g CO<sub>2</sub>, 0.1198 g H<sub>2</sub>O. — 0.1800 g Sbst.: 0.4522 g CO<sub>2</sub>, 0.1129 g H<sub>2</sub>O. — 0.2116 g Sbst.: 13.7 ccm N (21°, 769 mm). — 0.2296 g Sbst.: 14.5 ccm N (22°, 769 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 69.11, H 6.80, N 7.33.

Gef. » 68.72, 68.54, » 7.18, 7.02, » 7.46, 7.26.

Als Isonitroso-keton löst sich die Verbindung in verd. Alkalien mit gelber Farbe.

#### Phenyl-hydrazon des Benzyl-diacetylmonoxims.

2 g Oxim werden in wenig Methylalkohol gelöst, etwas Essigsäure und dann 1.2 g Phenyl-hydrazin hinzugefügt. Nach wenigen Minuten erstarrt dann das Gemisch unter schwacher Erwärmung vollständig zu einem Brei derber Krystalle, die, aus Äthylalkohol umkrystallisiert, feine, schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 149° vorstellen.

Sie wurden zur Analyse bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.1898 g Sbst.: 0.5002 g CO<sub>2</sub>, 0.1198 g H<sub>2</sub>O. — 0.1756 g Sbst.: 0.4644 g CO<sub>2</sub>, 0.1108 g H<sub>2</sub>O. — 0.1420 g Sbst.: 18.2 ccm N (20°, 772 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 72.59, H 6.67, N 14.94.

Gef. » 71.86, 72.15, » 7.06, 7.06, » 14.92.

#### Benzyl-diacetyldioxim.

2 g Oxim werden in wenig Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge Hydroxylamin — aus salzsaurem Hydroxylamin und Kaliumacetat, ebenfalls in methylalkoholischer Lösung — vermischt. Bei Zimmertemperatur scheiden sich dann nach wenigen Minuten etwa 2 g weißer, knöpfchenförmiger Krystallgebilde ab, die durch Umkrystallisieren aus siedendem Methylalkohol in rein weißen Krystallblättchen erhalten werden.

0.1588 g Sbst.: 0.3702 g CO<sub>2</sub>, 0.1010 g H<sub>2</sub>O. — 0.1530 g Sbst.: 17.8 ccm N (21°, 775 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 64.08, H 6.80, N 13.60.

Gef. » 63.60, » 7.17, » 13.51.

#### Übergang des Benzyl-diacetyldioxims in ein Furoxan.

1 g des Dioxims wird in absolut-ätherischer Lösung mit 0.5 g flüssigem Stickstofftetroxyd versetzt. Die zunächst rote Lösung läßt man 15 Min. unter Eiskühlung, dann 15 Min. bei Zimmertemperatur stehen, wobei die Farbe in grün umschlägt. Die ätherische Lösung wird sodann mit 20-proz. Natronlauge gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt in einer Ausbeute von ca. 1 g ein gelbbrauner Krystallkuchen, der in den meisten organischen Lösungsmitteln äußerst leicht löslich ist. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol erhält man derbe, weiße, perlmutterartig glänzende Krystalle.

Zur Analyse wurde die Substanz bei Zimmertemperatur im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1728 g Subst.: 0.4082 g CO<sub>2</sub>, 0.0936 g H<sub>2</sub>O. — 0.1686 g Subst.: 19.1 ccm N (20°, 777 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 64.70, H 5.88, N 13.72.

Gef. » 64.44, » 6.06, » 13.67.

Das Furoxan schmilzt bei 63—64°, nachdem es kurz vorher zu sintern begonnen hat.

### Benzyl-diacetyl.

5 g Benzyl-diacetylmonoxim werden mit 200 g 35-proz. Schwefelsäure am absteigenden Kühler gekocht. In der Vorlage sammelt sich, zusammen mit dem übergehenden Wasser, ein schweres, gelbes Öl von charakteristischem, stechendem, aber angenehmem Geruch an. Nach etwa 1 Stde. läßt sich auch beim weiteren Einleiten von Wasserdampf kein Öl mehr übertreiben. Durch Ausäthern des Destillats erhält man 3.5 g eines tiefgelben Öls, das mit Chlorcalcium getrocknet und zur Reinigung im Vakuum destilliert wurde. Sein Siedepunkt liegt unter 19 mm bei 128—129°.

0.1920 g Subst.: 0.5256 g CO<sub>2</sub>, 0.1202 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.00, H 6.82.

Gef. » 74.68, » 7.00.

### 188. Otto Mumm und Wilhelm Beth:

#### Partielle Hydrierung von Pyridincarbonsäure-estern.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 14. April 1921.)

Während die Umwandlung von Pyridin und Pyridin-Derivaten in die entsprechenden Hexahydro-Verbindungen keine besonderen Schwierigkeiten bereitet, ist es bisher noch nicht gelungen, die Reduktion so zu leiten, daß sie auf der Stufe der Dihydro-Verbindung stehen bleibt.

Dihydro-pyridin-Derivate sind vielmehr bisher nur durch Kondensations-Reaktionen, und zwar besonders durch die bekannte Pyridin-Synthese von Hantzsch<sup>1)</sup> erhalten worden. Da infolgedessen die Mannigfaltigkeit der zugänglichen Dihydro-Verbindungen verhältnismäßig gering ist, schien die Auffindung eines Verfahrens zur direkten Umwandlung von Pyridin-Körpern in ihre Dihydro-Verbindungen erwünscht. Um so mehr als derartige Dihydride bei

<sup>1)</sup> A. 215, 1 [1882].