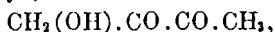


### 307. Otto Diels und Milan Farkaš: Zur Kenntnis des Oxy-diacetyls.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

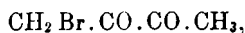
(Eingegangen am 16. Juni 1910.)

Das Oxy-diacetyl,



repräsentiert einen bisher noch unbekanntem Typus; denn während sich in seinem Molekül einmal die den Ketosen eigentümliche  $\text{CH}_2(\text{OH})$  CO-Gruppe findet, enthält es andererseits zwei in 1.2-Stellung zu einander stehende CO-Gruppen, so daß es neben den Eigenschaften eines Kohlenhydrats auch noch die eines  $\alpha$ -Diketons besitzen muß.

Zu seiner Darstellung müßte sich am besten das Monobromdiacetyl,



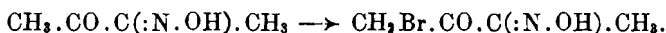
eignen, denn bei der großen Beweglichkeit des Halogenatoms in dieser Verbindung darf man als sicher annehmen, daß man durch vorsichtige Verseifung zum Oxydiacetyl gelangen kann.

Bisher ist uns indessen die Darstellung des Monobromdiacetyls nicht gelungen; denn wie bereits Fittig, Keller und Daimler<sup>1)</sup> beobachtet haben, wird selbst bei vorsichtig durchgeführter Bromierung stets Dibromdiacetyl,

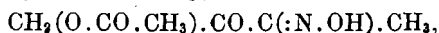


gebildet.

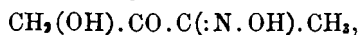
Wir haben daher für die vorliegenden Versuche auf die Beobachtung zurückgegriffen<sup>2)</sup>, daß sich das Monoxim des Diacetyls mit der größten Leichtigkeit in ein Monobromderivat verwandeln läßt:



Das letztere reagiert mit Kaliumacetat ziemlich glatt unter Bildung einer Acetylverbindung,



die bei der Verseifung mit Baryt in das Oxim des Oxy-diacetyls:



eine sehr charakteristische Verbindung, übergeht. Die Darstellung des Oxydiacetyls aus diesem Monoxim ist uns bisher in einwandfreier Weise

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **249**, 207 [1888].

<sup>2)</sup> Vergl.: M. Stern, Versuche zur Kondensation des Diacetyls mit Säureestern. Inaug.-Dissert., Berlin 1906. — ter Meer, Zur Kenntnis der Äther von Isonitrosoketonen. Inaug.-Dissert., Berlin 1908.

nicht gelungen. Zwar läßt sich durch sehr vorsichtige Behandlung des Oxims mit salpetriger Säure ein stickstoffreies Produkt vom Charakter der Osone isolieren, doch ist es uns zweifelhaft, ob die Substanz wirklich das gesuchte Oxydiacetyl vorstellt.

Das Osazon des Oxy-diacetyls entsteht aus dem Monoxim durch Behandlung mit Phenylhydrazin in der Wärme, wobei die Oximido-gruppe durch den Rest des Phenylhydrazins verdrängt wird.



Aber auch das Osazon läßt sich weder mit Benzaldehyd, noch auf andere Weise zum Oxydiacetyl verseifen.

Die Versuche zur Gewinnung des Oxydiacetyls werden fortgesetzt.

Zur Darstellung des Diacetyl-monoxims,  
 $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{C}(:\text{N}.\text{OH}).\text{CH}_3.$

Die von O. Diels und H. Jost<sup>1)</sup> angegebene Methode zur Gewinnung des Diacetylmonoxims wurde in mancher Hinsicht modifiziert, so daß es angebracht erscheint, dessen Darstellungsweise hier anzuführen.

850 ccm Methyläthylketon werden mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gewicht 1.19) vermischt und unter beständigem Rühren mit einer Turbine ein Liter Amylnitrit tropfenweise hinzugefügt (im Verlauf von etwa 2 Stunden). Während dieser Operation soll die Temperatur des Reaktionsgemisches ziemlich genau auf 50° gehalten werden. Die nun gelb gefärbte Flüssigkeit wird mit etwa 800 g zerstoßenem Eis, sowie 800 g 33-prozentiger Natronlauge versetzt und eine Stunde lang im Schüttelapparat geschüttelt. Die dunkler gefärbte Lauge wird im Scheidetrichter von der amylnitritalkoholischen Schicht getrennt und zur Entfernung des Amylnitrits 2—3-mal mit der gleichen Äthermenge ausgeschüttelt.

Nun wird mit Eisessig zweckmäßig unter Kühlung angesäuert, um eine ölige Abscheidung des Oxims zu verhindern. Das ausgefallene Diacetylmonoxim wird kräftig abgesaugt und mit eiskaltem, essigsäurehaltigem Wasser nachgewaschen. Der Niederschlag wird zur Befreiung von Verunreinigungen hydraulisch gepreßt. Man verfährt am besten so, daß man in der ersten halben Stunde einen Druck von 200 Atmosphären wirken läßt, welchen man in der nächsten Viertelstunde auf 300 Atmosphären steigert. Das Diacetylmonoxim ist alsdann nur noch ganz schwach rosa gefärbt und fast vollkommen trocken. Zur vollständigen Reinigung wird das Produkt aus wenig Wasser, unter Zusatz von Tierkohle, umkristallisiert. Auch das so gereinigte Produkt wird zur Beseitigung der Mutterlauge eine halbe Stunde hindurch bei 300 Atmosphären hydraulisch gepreßt und schließlich über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **35**, 3292 [1902].

Zur Erzielung einer guten Ausbeute muß man möglichst rasch arbeiten, weswegen das jedesmalige hydraulische Pressen unerläßlich ist. Die Ausbeuten an dem so dargestellten Diacetylmonoxim betragen 63% der Theorie.

Der Schmelzpunkt liegt bei 74°; das ganz reine Produkt schmilzt bei 76°. Letzteres wird erhalten, indem man das Rohprodukt der Wasserdampf-Destillation unterwirft und die übergegangene Flüssigkeit mit Äther ausschüttelt. Nach dem Verdampfen des letzteren bleiben große, rein weiße Krystalle zurück.

Bromierung des Diacetyl-monoxims<sup>1)</sup>:  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CO}.\text{C}(\text{N}.\text{OH}).\text{CH}_3$ .

20 g sorgfältig getrocknetes und gepulvertes Diacetylmonoxim werden in 20 ccm reinem Methylalkohol gelöst. Diese Lösung wird in einer großen, flachen Porzellanschale auf 0° abgekühlt und unter Umrühren 10.4 ccm ganz trocknes, reines Brom auf einmal hinzugefügt. Die Masse schäumt bald danach heftig auf, und nach wenigen Sekunden ist die Reaktion beendet.

Es entsteht ein gelbliches Öl, welches nach Zugabe einiger Stückchen Eis und etwa 10 ccm Eiswassers durch starkes Rühren zum Krystallisieren gebracht wird. Dieser Krystallbrei wird rasch abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser nachgewaschen. Die sich im Filtrat befindenden öligen Tropfen können durch Schütteln mit viel Eis gleichfalls zum Krystallisieren gebracht werden.

Das so erhaltene Rohprodukt wird — wie beim Diacetylmonoxim angegeben — hydraulisch gepreßt und aus siedendem Benzol umkrystallisiert. Zur Befreiung von der Mutterlauge wird dieses Produkt abermals in der hydraulischen Presse gepreßt und endlich über Paraffin im Vakuum von den letzten Benzolresten befreit.

Die Ausbeute an dem so bereiteten Produkt beträgt 46% der Theorie. Das Monobromderivat des Diacetylmonoxims schmilzt bei 83—84°; es ist ein schön krystallisierter, gelblich-weißer Körper, welcher in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln — außer Petroläther — ziemlich leicht löslich ist.

In gelöstem Zustand ist diese Verbindung mit den Dämpfen des Lösungsmittels leicht flüchtig und greift die Augen und Schleimhäute stark an. Auf der Haut ruft sie eitrige Entzündungen hervor.

Acetylverbindung des Oxy-diacetyl-monoxims,  
 $\text{CH}_3(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3).\text{CO}.\text{C}(\text{N}.\text{OH}).\text{CH}_3$ .

14 g vollkommen trocknes Monobrom-diacetylmonoxim werden in 15 ccm reinem Methylalkohol gelöst und auf 0° abgekühlt. Dazu wird eine ebenfalls auf 0° abgekühlte Lösung von 15 g reinem Kaliumacetat in 70 ccm Methyl-

<sup>1)</sup> Vergl. M. Stern, Versuche zur Kondensation des Diacetyls mit Säureestern. Inaug.-Dissert., Berlin 1906. — ter Meer, Zur Kenntnis der Äther von Isonitrosoketonen. Inaug.-Dissert., Berlin 1909.

alkohol gegeben. Die Kaliumacetatlösung muß schwach sauer reagieren, also event. mit Essigsäure angesäuert werden, da sonst die Ausbeute stark herabgesetzt wird. Bald nach dem Vermischen der zwei Lösungen beginnt die Abscheidung von Bromkalium. Man läßt das Reaktionsgemisch am vorteilhaftesten über Nacht bei Zimmertemperatur stehen.

Hierauf wird die rötlich-braune Lösung vom Bromkalium abfiltriert und bei möglichst niedriger Temperatur der Vakuumdestillation unterworfen. Ist der Methylalkohol abdestilliert, so hinterbleibt im Destillationskolben eine rote, pechartige Masse. Diese wird mehrmals mit siedendem Äther am Rückflußkühler je eine halbe Stunde extrahiert. Die gelblich gefärbte ätherische Lösung wird zunächst im Vakuum von der Hauptmenge des Äthers befreit. Hat man die Lösung auf etwa ein Drittel des Volumens eingeeengt, so dunstet man den Rest des Lösungsmittels in einer Krystallisierschale über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator ab. Es bleiben Krystalle zurück, welche man zur Befreiung der anhaftenden, pechartigen Masse eine halbe Stunde in der hydraulischen Presse bei 200 Atmosphären preßt.

Zur vollständigen Reinigung wird das Rohprodukt aus siedendem Benzol umkrystallisiert. Die abgesaugten Krystalle werden wieder hydraulisch gepreßt, und zwar läßt man eine Viertelstunde lang den Druck von 200 Atmosphären wirken. Zur Beseitigung der letzten Benzolreste wird über Paraffin im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 63%.

0.1704 g Sbst.: 0.2823 g CO<sub>2</sub>, 0.0850 g H<sub>2</sub>O. — 0.1749 g Sbst.: 13.2 ccm N (16°, 765 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 45.28, H 5.66, N 8.74.

Gef. » 45.19, » 5.64, » 8.87.

Das Acetyloxy-diacetylmonoxim bildet weiße Krystalle, welche bei 93.5—94° schmelzen und in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln — außer Petroläther — leicht löslich sind.

Monophenylhydrazon des Acetyloxy-diacetyl-monoxims,  
 CH<sub>3</sub>.CO.O.CII<sub>2</sub>.C(:N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).C(:N.OH).CH<sub>3</sub>.

Zu einer gekühlten Lösung von 2 g Acetyloxy-diacetylmonoxim in 5 ccm absolutem Alkohol wird eine gleichfalls kalte Lösung von 1.5 g Phenylhydrazin in 4 ccm 50-prozentiger Essigsäure hinzugefügt. Bald scheidet sich ein hellgelber Niederschlag ab, welcher abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure nachgewaschen und auf Ton gepreßt wird. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt aus siedendem absolutem Alkohol umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 77% der Theorie.

0.1358 g Sbst.: 0.2878 g CO<sub>2</sub>, 0.0770 g H<sub>2</sub>O. — 0.1332 g Sbst.: 19.5 ccm N (15.5°, 753 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 57.79, H 6.08, N 16.87.

Gef. » 57.80, » 6.34, » 16.97.

Der Körper krystallisiert in schönen, schwefelgelben, dichroitischen Krystallen. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt er bei 132—133° (korr.).

In Methylalkohol, Äther, Pyridin, Chloroform und Essigester ist er sehr leicht löslich, in Aceton und Alkohol nur in der Wärme, in Petroläther endlich so gut wie unlöslich.

Oxy-diacetyl-monoxim,  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ .

15 g reines, im Vakuum getrocknetes Bariumhydroxyd werden in 500 ccm Wasser gelöst und die Lösung auf  $0^\circ$  abgekühlt. Zu dieser fügt man in kleinen Portionen 10 g trocknes, fein gepulvertes Acetyloxy-diacetylmonoxim hinzu. Man schüttelt nun die eiskalte Flüssigkeit bis zur völligen Lösung und stellt dann das gelblich-grüne Reaktionsgemisch auf eine halbe Stunde in Eis. Hierauf wird neutralisiert, indem man erst 31.5 ccm verdünnte Schwefelsäure (spez. Gewicht 1.16) zusetzt und nachher vorsichtig bis zur vollkommenen Neutralisation Schwefelsäure bezw. Bariumhydroxyd hinzufügt. Das Bariumsulfat wird durch Zentrifugieren von der Flüssigkeit getrennt, diese im Vakuum bei  $35\text{--}40^\circ$  und 12—14 mm Druck eingeeengt und schließlich im Exsiccator zur Trockne gebracht.

Das Oxydiacetyl-monoxim kann der wäßrigen Lösung auch entzogen werden: die vom Bariumsulfat befreite neutrale Lösung wird mit Kochsalz gesättigt und mit Essigester ausgeschüttelt. Der Ester färbt sich gelblich, die Lösung schwach rosa. Man läßt nun den Ester ab und extrahiert die Flüssigkeit noch etwa 4—5-mal mit demselben Lösungsmittel. Die gesamte Estermenge wird nun mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat im Vakuum destilliert. Der letzte Rest Essigester wird vorteilhaft im Vakuumexsiccator weggedunstet, wobei schließlich schöne, weiße Kristalle zurückbleiben. Sie werden zunächst mit wenig Chloroform gewaschen und dann aus sehr wenig heißem Wasser umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet.

Die Ausbeute an so dargestelltem Oxydiacetyl-monoxim beträgt 72% der Theorie.

0.1612 g Sbst.: 0.2422 g  $\text{CO}_2$ , 0.0883 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1893 g Sbst.: 20.2 ccm N ( $20^\circ$ , 759 mm).

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 40.99, H 6.06, N 11.95.

Gef. » 40.98, » 6.13, » 12.24.

Das Oxydiacetyl-monoxim bildet, aus Wasser umkrystallisiert, prachtvolle lange Prismen. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt es bei  $118.5\text{--}119.5^\circ$  (korr.) unter Zersetzung. Auf einem Platinblech erhitzt, bläht sich die Substanz zunächst auf und verkohlt dann unter explosionsartiger Verpuffung. Ihr Geschmack ist ziemlich bitter und erinnert an Caramel.

Monophenylhydrazon des Oxy-diacetyl-monoxims,

$\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ .

1 g Oxydiacetyl-monoxim wird in 12 ccm 50-prozentiger Essigsäure gelöst und auf  $0^\circ$  abgekühlt; dazu gibt man eine ebenfalls auf  $0^\circ$  abgekühlte Lösung von 3.7 g Phenylhydrazin in 3 ccm 50-prozentiger Essigsäure. Es

bilden sich sehr bald kleine Nadelchen des Hydrazons, und nach einer halben Stunde ist die Abscheidung beendet. Es wird nun an der Saugpumpe filtriert, der Niederschlag mit verdünnter Essigsäure ausgewaschen und zur Reinigung aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Die Ausbeute beträgt 87% der Theorie.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

0.1722 g Sbst.: 0.3665 g CO<sub>2</sub>, 0.0993 g H<sub>2</sub>O. — 0.1203 g Sbst.: 21.4 ccm N (19°, 755 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 57.94, H 6.34, N 20.28.

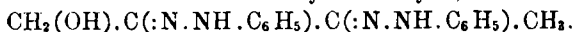
Gef. » 58.04, » 6.45, » 20.38.

Das Monohydrazon des Oxydiacetyl-monoxims krystallisiert aus Alkohol in langen, hellgelben, lichtbrechenden Nadeln.

Der Schmelzpunkt liegt bei 197.5° (korr.).

In Essigester, Aceton und Pyridin ist es sehr leicht löslich, in Methylalkohol und Äther erst in der Wärme; in Benzol, Chloroform und Petroläther ist es fast unlöslich.

Osazon des Oxy-diacetyls,



2 g Oxydiacetyl-monoxim werden in einem Gemisch von 100 ccm 50-prozentiger Essigsäure und 100 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 10 g Phenylhydrazin, welches vorher in einem Gemenge von 30 ccm 50-prozentiger Essigsäure und 20 ccm Wasser gelöst wurde. Das Reaktionsgemisch wird eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Es scheiden sich sehr bald goldgelbe Blättchen ab, welche sich immer mehr vermehren, bis schließlich die ganze Flüssigkeit von ihnen durchsetzt ist. Sie werden nach dem Erkalten abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure nachgewaschen und nach dem Trocknen aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Die Ausbeute beträgt 77% der Theorie.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

0.1432 g Sbst.: 0.3571 g CO<sub>2</sub>, 0.0857 g H<sub>2</sub>O. — 0.1074 g Sbst.: 19.0 ccm N (21°, 748 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 68.04, H 6.44, N 19.80.

Gef. » 68.01, » 6.69, » 19.91.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt das Osazon gegen 189° (korr.) unter Zersetzung. Es bildet schöne, goldgelbe Blättchen, welche in warmem Methylalkohol und Äthylalkohol, in Äther bereits in der Kälte löslich sind.

Befeuchtet man eine Probe der Substanz mit absolutem Alkohol, erwärmt mit einem Tropfen Ferrichlorid und schüttelt nach dem Erkalten mit Äther aus, so färbt sich der Äther rotbraun (Osazon-Reaktion von Pechmann).