

119. Otto Diels und Erich Andersonn:
Über Benzal-diacetyl.

[I. (vorläufige) Mitteilung.]

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

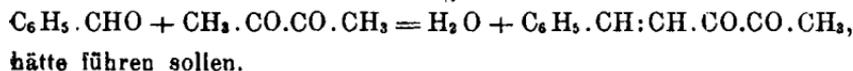
(Eingegangen am 27. März 1911.)

Die Fülle eigenartiger Reaktionen und Umsetzungen, die wir bei α, β -ungesättigten Ketonen — beim Mesityloxyd, Benzal-aceton oder Benzal-acetophenon — beobachten, ließ den Wunsch in uns aufkommen, analoge, ungesättigte Typen auch von den 1.2-Diketonen darzustellen. Denn man durfte erwarten, daß sich derartige Verbindungen, welche die Gruppierung



enthalten, durch große Reaktionsfähigkeit auszeichnen; einmal wegen der Anwesenheit der Doppelbindung, die sich in der besonderen α, β -Stellung zur einen Carbonylgruppe befindet und zweitens wegen der zwei benachbarten Ketogruppen, die, wie wir vom Diacetyl und seinen Homologen wissen, manche eigenartigen Erscheinungen mit sich bringen.

Für die Darstellung ungesättigter 1.2-Diketone kam zunächst die direkte Kondensation von Aldehyden mit Diacetyl in Betracht, die bei Verwendung von Benzaldehyd zum Benzal-diacetyl:



Allein die ungewöhliche Empfindlichkeit des Diacetyls selbst gegen schwach alkalisch wirkende Kondensationsmittel ließ die Aussicht, auf diesem direkten Wege zum Ziele zu kommen, nicht eben groß erscheinen, und wirklich fielen alle diesbezüglichen Versuche negativ aus.

Es kam also darauf an, ein Derivat des Diacetyls aufzufinden, das sich erstens mit Aldehyden in der gewünschten Weise zu kondensieren vermag und ferner durch Abspaltung des eingeführten Restes in das ungesättigte 1.2-Diketon umwandeln läßt. Verbindungen, die der erstgenannten Forderung entsprechen, existieren, wie es scheint, in größerer Zahl. Wir erwähnen zunächst die früher von O. Diels und M. Stern¹⁾ für den gleichen Zweck verwendeten Oximäther, z. B. den Diacetyl-monoximmethylether:

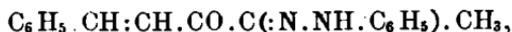


¹⁾ B. 40, 1625 [1907].

der mit Benzaldehyd glatt kondensiert werden kann. Allein alle Bemühungen, das Kondensationsprodukt:



durch Verseifung in Benzal-diacetyl überzuführen, waren vergebens, und das Gleiche gilt für zwei Verbindungen analoger Art, in denen sich die Reste des Phenylhydrazins resp. Methylphenylhydrazins vorfinden:

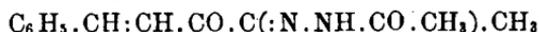


und welche sich ohne Schwierigkeit aus den entsprechenden Hydrazone des Diacetyls durch Kondensation mit Benzaldehyd gewinnen lassen.

Nach langem Suchen haben wir endlich im Monoacetyl-hydrazone des Diacetyls¹⁾,



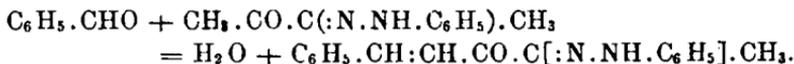
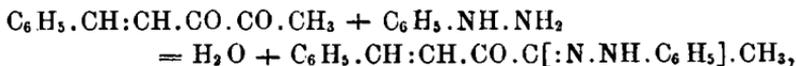
eine Substanz aufgefunden, die beiden oben genannten Forderungen gerecht wird. Einerseits vermag sie mit Benzaldehyd zu der gewünschten Verbindung:



zusammenzutreten und kann außerdem durch vorsichtige Spaltung in Benzal-diacetyl übergeführt werden.

Leider verläuft die letztere Metamorphose so wenig glatt, daß wir bisher nicht in der Lage waren, uns etwas größere Mengen des interessanten Produkts zu verschaffen.

Immerhin haben wir seine Zusammensetzung durch die Analyse und durch die Reaktion mit Phenylhydrazin in einwandfreier Weise feststellen können. Denn hierbei entsteht das gleiche Produkt wie bei der Kondensation von Diacetyl-monophenylhydrazone mit Benzaldehyd:

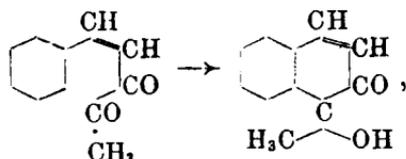


Auch in den Eigenschaften verhält sich das Benzaldiacetyl so, wie man es von einer Substanz seiner Struktur erwarten darf. Es ist eine intensiv gelb gefärbte, schön krystallisierende Verbindung, die einen ziemlich niedrigen Schmelzpunkt besitzt und sich durch einen charakteristischen, angenehmen Geruch auszeichnet.

Bereits beim Aufbewahren erfährt das Benzaldiacetyl spontan eine Veränderung und verwandelt sich im Laufe einiger Tage in eine fast

¹⁾ O. Diels, B. 35, 350 [1902].

farblose Substanz von erheblich höherem Schmelzpunkt. Ob es sich hierbei um eine Polymerisation oder eine Kondensation etwa unter intramolekularer Aldolbildung:



handelt, muß eine eingehende Untersuchung entscheiden, die wir uns ausdrücklich vorbehalten.

Benzaldiacetyl-methylphenylhydrazon,
 $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C[:N \cdot N(CH_3)(C_6H_5)] \cdot CH_3$.

5 g Diacetyl-methylphenylhydrazon und 3 g Benzaldehyd werden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und 0.5 g einer 40-proz. Natronlauge zugesetzt. Aus der Lösung scheiden sich beim Abkühlen und Reiben schon nach kurzer Zeit gelbe Krystalle ab. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Gemisch 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt, der entstandene Krystallbrei filtriert und hierauf zuerst mit wenig kaltem Methylalkohol, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen. Die so gewonnene Substanz wird auf Ton abgepreßt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 5 g, an umkrystallisiertem Produkt 3.5 g.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1151 g Sbst.: 0.3248 g CO_2 , 0.0709 g H_2O . — 0.1649 g Sbst.: 0.4655 g CO_2 , 0.1026 g H_2O . — 0.1349 g Sbst.: 11.7 ccm N (22°, 766 mm).

$C_{18}H_{18}ON_2$. Ber. C 77.69, H 6.47, N 10.07.
 Gef. » 76.96, 76.99, » 6.89, 6.96, » 9.87.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester schmilzt die Substanz bei 138—139°.

Sie krystallisiert in citronengelben Nadeln und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, schwerer in Methylalkohol und Petroläther.

Benzaldiacetyl-phenylhydrazon,
 $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$.

2.6 g Diacetyl-monophenylhydrazon und 3 g Benzaldehyd werden mit 0.3 g Natriumhydrat in 20 ccm 50-proz. Äthylalkohol 24 Stunden bei 37° auf der Maschine geschüttelt. Das gut krystallisierende Rohprodukt wird filtriert, zuerst mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, dann mit

wenig reinem, kaltem Äthylalkohol gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 3.2 g, an reiner Substanz 2.7 g.

Zur Analyse wurde die letztere im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2210 g Sbst.: 0.6233 g CO₂, 0.1251 g H₂O. — 0.1319 g Sbst.: 12.1 ccm N (19.5°, 768 mm).

C₁₇H₁₆ON₂. Ber. C 77.27, H 6.06, N 10.60.

Gef. » 76.92, » 6.33, » 10.69.

Der Schmelzpunkt des völlig reinen Hydrazons liegt bei 186—187° (korr. 189—190°).

Es krystallisiert in schön ausgebildeten, gelben Nadeln und ist ziemlich leicht löslich in Äther, Essigester, Aceton und Chloroform, schwieriger in Äthylalkohol und Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

Benzaldiacetyl-monoacetylhydrazon,
C₆H₅.CH:CH.CO.C(:N.NH.CO.CH₃).CH₃.

20 g Diacetyl-monoacetylhydrazon (Schmp. 167°) werden mit 16 g Benzaldehyd und 200 ccm Barytwasser 4 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Hierauf wird die Lösung abgegossen, der Rückstand mit Wasser gewaschen, dieses dekantiert und der Rückstand mit 20 ccm ca. 95-prozentigen Alkohols kurz geschüttelt, wobei das Reaktionsprodukt krystallinisch wird. Das letztere wird dann filtriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 9 g. Aus dem Barytwasser läßt sich durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Alkohol noch 1 g gewinnen, so daß die Gesamtausbeute 10 g oder 30 % der Theorie beträgt.

Zur Analyse wurde die Substanz zuerst aus Alkohol, dann aus Essigester umkrystallisiert.

0.1502 g Sbst.: 0.3728 g CO₂, 0.0843 g H₂O. — 0.1371 g Sbst.: 14.6 ccm N (22°, 753 mm).

C₁₃H₁₄O₂N₂. Ber. C 67.82, H 6.08, N 12.17.

Gef. » 67.69, » 6.27, » 12.01.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 185—186°. Sie krystallisiert in gut ausgebildeten, grünlich schimmernden Nadeln, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich sind und von etwa 23 Tln. siedenden Essigesters aufgenommen werden.

Benzal-diacetyl, C₆H₅.CH:CH.CO.CO.CH₃.

2 g Benzaldiacetyl-monoacetylhydrazon werden in einem Destillierkolben mit etwa 50 ccm Wasser und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Hierbei geht mit den Wasserdämpfen ein flüchtiges, gelbes Öl über, welches bereits im Kühler zu Krystallblättchen erstarrt. Die Ausbeute an diesem Produkte ist leider nur sehr gering: Durch Zersetzung von 15 g des Ausgangsmaterials wurden 0.5 g Benzal-

diacetyl gewonnen. Der Grund für die schlechte Ausbeute ist wahrscheinlich in dem Umstand zu suchen, daß die Substanz schon nach kurzem Erhitzen ölig wird und dann die Einwirkung der Schwefelsäure aufhört. Weiteres Erhitzen hat nur ein Verschmieren der Substanz zur Folge. Hat man nur kurze Zeit erhitzt, so erstarrt die im Destillationskolben zurückbleibende Substanz beim Abkühlen krystallinisch und läßt sich dann mit einer Ausbeute von etwa 50 % der angewendeten Menge zurückgewinnen. Durch Wiederholung dieser Operationen kann man die Ausbeute an Benzaldiacetyl schließlich bis auf etwa 8 % der Theorie bringen.

Die mit dem Wasserdampf übertriebene, tief gelb gefärbte Substanz wird auf Ton gestrichen, getrocknet und aus sehr wenig niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert. Zur Analyse wurde ein so gewonnenes Präparat kurze Zeit im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet:

0.1267 g Sbst.: 0.3562 g CO₂, 0.0708 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₂. Ber. C 76.43, H 5.75.

Gef. » 76.67, » 6.25.

Der Schmelzpunkt des Benzaldiacetyls liegt bei 52—53°. Es krystallisiert in reingelben Blättchen und ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigester und Äther; schwieriger wird es von Petroläther und Wasser aufgenommen.

Sehr charakteristisch ist der intensive angenehme Geruch des Benzaldiacetyls, der gleichzeitig an Benzaldehyd und Diacetyl entfernt erinnert, aber auch mit dem der Homologen des Diacetyls zu vergleichen ist.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin entsteht das bereits beschriebene Benzaldiacetyl-mono-phenylhydrazon:

0.2 g Benzaldiacetyl werden in 100 ccm Wasser suspendiert, erwärmt und 0.4 g Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung zugegeben. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Reaktionsprodukt krystallinisch aus. Es wird filtriert, auf Ton gepreßt, getrocknet und aus Essigester umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 0.13 g. Schmelzpunkt, Aussehen und Löslichkeit stimmen mit den Eigenschaften der auf anderem Wege hergestellten Verbindung überein, und auch die Analyse bestätigte die Identität beider Körper.

0.1039 g Sbst.: 9.5 ccm N (18.5°, 763 mm).

C₁₇H₁₆ON₂. Ber. N 10.60. Gef. N 10.63.

Reines Benzaldiacetyl — im Exsiccator auf einer Tonplatte liegend — verändert schon nach wenigen Tagen sein Aussehen und verwandelt sich in etwa 14 Tagen in eine nahezu farblose Verbindung. Sie ist in Petroläther — im Gegensatz zu Benzaldiacetyl — sehr schwer löslich, läßt

sich aber sehr schön aus siedendem Alkohol umlösen und krystallisiert dann in grünlichen, wohl ausgebildeten Nadeln vom Schmp. 168—169°.

Dieses Produkt, von dem vorläufig aus Materialmangel eine Analyse nicht ausgeführt werden konnte, ist in Äther und Petroläther schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol, Essigester und Aceton.

**120. Felix Ehrlich und K. A. Jacobsen:
Über die Umwandlung von Aminosäuren in Oxysäuren
durch Schimmelpilze.**

[Aus dem Landwirtschaftlich-technologischen Institut der Universität Breslau.]
(Eingegangen am 29. März 1911.)

Durch frühere Untersuchungen¹⁾ war festgestellt worden, daß Hefe bei der Assimilation nicht das ganze Molekül von Aminosäuren verwertet, sondern diese im wesentlichen nur zu Alkoholen resp. Säuren der nächst niederen Kohlenstoffreihe abbaut, die dann von den lebenden Hefezellen ausgeschieden und für den weiteren Stoffwechselprozeß nicht mehr verwendet werden. Es schien nun von Interesse, diese Untersuchungen auch auf andere Mikroorganismen auszudehnen, namentlich in der Richtung, ob hier ähnliche chemische Vorgänge des Eiweißauf- und -abbaues stattfinden und welche Stoffwechsel-Endprodukte dabei aus den verschiedenen Aminosäuren entstehen.

Wir haben zu diesem Zwecke ungefähr 50 verschiedene bekanntere Arten von Hefen, Schimmelpilzen und ihnen nahestehenden Organismen auf Lösungen einzelner Aminosäuren gezüchtet und die bei der Vegetation auftretenden stickstofffreien Abbausubstanzen isoliert und näher untersucht. Über diese sehr umfangreichen Arbeiten wird später an anderer Stelle im Zusammenhang ausführlich berichtet. Hier seien zunächst nur einige Resultate mitgeteilt, die sich als bemerkenswert für den biochemischen Abbau der Aminosäuren ergeben haben.

Die Eigenschaft, bei Gegenwart von Zucker Aminosäuren zu Alkoholen zu vergären, besitzen außer den früher untersuchten Kulturhefen die meisten wilden Heferassen, auch die sogenannten Kahl-

¹⁾ F. Ehrlich, B. 39, 4072 [1906]; 40, 1027, 2538 [1907]; 44, 139 [1911]; Zeitschr. Vereins Deutsch. Zuckerind. 55, 539 [1905]. Bio. Z. 1, 8 [1906]; 2, 52 [1906.]; 8, 438 [1908]; 18, 391 [1909]. Landw. Jahrb. 1909, Ergänzungsbd. V, 289.