

III. Bei diesem Versuch wurden 0.9 g Ammonmolybdat und 0.06 g kolloidales Palladium (= 0.03 g Pd), in 90 ccm Wasser gelöst, angewandt.

In den ersten 3½ Stdn. nahm die Reduktion bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck folgenden Verlauf:

Zeit in Minuten: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 70, 90, 120, 170, 215,
Abs. H in ccm: 17, 30, 57, 62, 66, 68.4, 69.6, 70.6, 74, 78, 80, 82.2, 83.2.

Die absorbierten 83.2 ccm Wasserstoff entsprechen 74.6 ccm (0°, 760 mm), woraus sich für das Reduktionsprodukt in wasserfreiem Zustande das Verhältnis 1 Mo : 2.34 O ergibt.

Die Wasserstoffabsorption verlangsamte sich bei weiterer Dauer des Versuchs mehr und mehr und kam nach 3 Tagen zum Stillstand. Es war dann die für die Reduktion zu MoO₂ bezw. dessen Hydrat nötige Wasserstoffmenge annähernd verbraucht worden. Die Reduktion wurde dann unter Anwendung von Wärme und Überdruck fortgesetzt. Nach 8 Tagen war der Prozeß beendigt und 169 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) statt der von der Theorie verlangten 169.95 ccm verbraucht worden. Das wasserfreie Reduktionsprodukt besaß demnach die Zusammensetzung 1 Mo : 1.53 O.

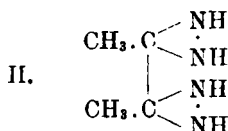
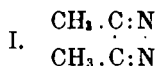
Das Molybdänhydroxyd hatte sich wieder als schwarzer Schlamm abgeschieden, der auch das kolloidale Palladium adsorbiert enthielt. In einer Wasserstoffatmosphäre getrocknet, bildete das Reduktionsprodukt schwarze, spröde, glänzende Krusten mit bläulichem Oberflächenschimmer.

31. Otto Diels und Karl Pflaumer: Über Azibutanon (I).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Januar 1915.)

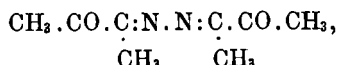
In ihrer Arbeit über die »Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monoketone und Orthodiketone« haben Th. Curtius und K. Thun¹⁾ auch die Umsetzung zwischen Diacetyl und Hydrazin untersucht und dabei zwei Reaktionsprodukte: Dimethyl-aziätban (I) und Dimethylbishydrazimethylen (II):



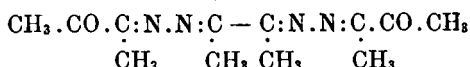
fassen können.

¹⁾ J. pr. [2] 44, 174 [1891].

Beim näheren Studium dieser Reaktion konnten wir feststellen, daß außerdem noch mehrere z. T. einfacher, z. T. komplizierter zusammengesetzte Hydrazone des Diacetyls existieren. Von diesen erwähnen wir zunächst das prächtig krystallisierende und durch seinen angenehmen Geruch ausgezeichnete normale Ketazin:



sowie eine komplizierter gebaute Verbindung, die die Struktur:



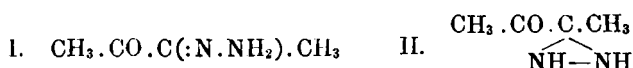
besitzen dürfte.

Beide Azine entstehen mit Leichtigkeit aus dem einfachen Diacetyl-monohydraxon:



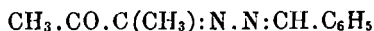
dessen Isolierung uns gleichfalls gelungen ist.

Bei der Diskussion seiner Formel muß man die beiden Möglichkeiten in Betracht ziehen, daß die Verbindung ein normales Hydraxon (I) oder aber ein Derivat des Hydrazi-methylens (II):



vorstellt.

Die Eigenschaften der Substanz sprechen für die Annahme der Hydraxonformel, denn sie läßt sich mit Benzaldehyd glatt zu einem tief gelb gefärbten Azin:



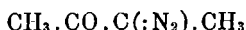
kondensieren und in normaler Weise acetylieren.

Im letzteren Falle entsteht ein Acetylkörper, der mit einem bereits früher¹⁾ aus Diacetyl und Acetyl-hydrazin²⁾ gewonnenen Produkte:



identisch ist.

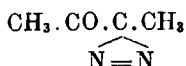
Durch Oxydationsmittel wird das Hydraxon in eine flüssige, orange gefärbte Substanz übergeführt, die nach Zusammensetzung und Eigenschaften als Azibutanon:



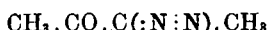
zu betrachten ist.

¹⁾ B. 35, 351 [1902].

Ob man dieses als Derivat des Azimethylens:



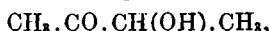
oder nach Thiele¹⁾ als Diazoverbindung:



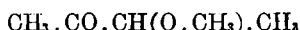
formulieren muß, bleibe zunächst dahingestellt.

Azibutanon ist, wie zu erwarten, äußerst reaktionsfähig und seine zahlreichen Umsetzungen erfordern ein eingehendes Studium.

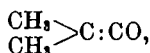
Mit Wasser reagiert es langsam in der Kälte, schneller in der Wärme unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Dimethylketol:



das zuerst von v. Pechmann²⁾ durch Reduktion von Diacetyl dargestellt worden ist. Analog erhält man den Methyläther des Dimethylketols:



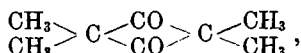
bei der Zersetzung mit heißem Methylalkohol und mit Benzoesäure die Benzoylverbindung: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$. Säuren wirken auf Azibutanon augenblicklich unter stürmischer Gasentwicklung ein, und bei Verwendung von Chlorwasserstoff beobachtet man die Entstehung einer Substanz von höchst stechendem Geruch: vermutlich das von M. Démètre-Vladesco³⁾ durch Chlorierung von Methyl-äthyl-keton gewonnene Chlor-butanon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$. Die Erscheinungen bei der thermischen Zersetzung des Azibutanons bedürfen noch der gründlichen Durchforschung. Ob dabei Dimethylketen:



in größerer Menge entsteht, wie man nach den Beobachtungen von G. Schröter⁴⁾ beim Zerfall des Azibenzils:



annehmen könnte, haben wir bisher noch nicht sicher festgestellt, ebensowenig die Bildung von Tetramethyl-cyclobutandion:



das nach E. Wedekind und W. Weißwange⁵⁾, sowie H. Staudinger und H. W. Klever⁶⁾ als Umwandlungsprodukt des Dimethylketens auftritt.

¹⁾ B. 44, 2522 [1911].

²⁾ B. 23, 2421 [1890].

³⁾ Bl. [3] 6, 408, 807 [1891].

⁴⁾ B. 42, 2346 [1909].

⁵⁾ B. 39, 1638, 1644 [1906].

⁶⁾ B. 39, 968 [1906]; 40, 1149 [1907].

Dagegen hat sich gezeigt, daß Azibutanon durch Behandlung mit Anilin in der Wärme zu mindestens 50—60 % in Isobutyranilid verwandelt wird:

$$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N}_2) \cdot \text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 = \text{N}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5,$$

was auf einen vorübergehenden Übergang in Dimethylketen schließen läßt.

Mit einer wäßrigen Lösung von Formaldehyd reagiert Azibutanon unter Entstehung von Methyl-acetessigsäurealdehyd (I) und Oxymethylen-butanon (II):



die, wie es scheint, nebeneinander entstehen und sich von einander trennen lassen. Die Beschreibung dieser interessanten Verbindungen soll einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

Monohydraton des Diacetyls¹⁾, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$.

Eine Mischung von 6 g Hydrazinhydrat und 3 ccm Wasser wird bei -20° langsam in 10 ccm Diacetyl eingetroppt. Sobald sich die Flüssigkeiten völlig miteinander vermischt haben, läßt man die Lösung bei Zimmertemperatur stehen. Die Krystallisation setzt alsbald ein und wird durch Einstellen des Reaktionsgefäßes in eine Kältemischung vollendet. Die Ausbeute beträgt nach dem Abpressen auf Ton 5 g. Zur Reinigung wurde die Substanz aus wenig siedendem Benzol umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1365 g Sbst.: 0.2408 g CO_2 , 0.0975 g H_2O . — 0.1469 g Sbst.: 36.0 ccm N (17° , 753 mm).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{ON}_2$. Ber. C 48.0, H 8.0, N 28.0.
Gef. » 48.12, » 7.99, » 28.24.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 67° . Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln und auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich.

In völlig reinem Zustande und in großen Krystallen ist sie recht haltbar, im fein krystallinischen Zustande dagegen färbt sie sich bald gelb und zersetzt sich.

¹⁾ Diese Verbindung ist bereits in der unter meiner Leitung ausgeführten Inaugural-Dissertation von P. Sharkoff: »Zur Kenntnis der α, β -ungesättigten 1,2-Diketone« beschrieben. Berlin 1913. Vergl. S. 29. O. Diels.

Sie ist sehr empfindlich gegen verdünnte Säuren aller Art und wird davon in ein gelblichweißes, amorphes Produkt verwandelt, das vielleicht identisch ist mit dem von Curtius und Thun beschriebenen Dimethyl-aziäthan.

Benzalverbindung des Diacetyl-monohydrazons,
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$.

Eine Lösung von 2 g des Hydrazons in 33 ccm Wasser wird bei Zimmertemperatur mit 2 ccm Benzaldehyd geschüttelt. Man beobachtet beim Zusammenbringen der Reagenzien sofort eine tiefe Gelbfärbung, und nach etwa halbstündigem Schütteln bilden sich dicke, harte, gelbe, krystallinische Klumpen, deren Menge nach dem Abpressen auf Ton 2.1 g beträgt. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in ganz wenig heißem Methylalkohol gelöst, filtriert, das Filtrat in Eis gekühlt und die abgeschiedenen Krystalle auf einer gekühlten Tonplatte abgepreßt.

0.1559 g Sbst.: 0.3990 g CO_2 , 0.0886 g H_2O . — 0.1849 g Sbst.: 24.8 ccm N (18° , 745 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$. Ber. C 70.2, H 6.4, N 14.9.
 Gef. » 69.80, » 6.37, » 15.22.

Die Benzalverbindung bildet intensiv gelb gefärbte Blättchen, deren Schmelzpunkt bei $45-46^\circ$ liegt. Sie ist in den organischen Lösungsmitteln bereits in der Kälte sehr leicht löslich und wird beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Diacetyl, Benzaldehyd und Hydrazin gespalten.

Acetylierung des Diacetyl-monohydrazons.

Werden 1.5 g Hydrazon und 5 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht eine Lösung, die beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Die Krystallmasse, deren Menge nach dem Abpressen auf Ton 0.9 g beträgt, wird am besten aus siedendem Aceton umkrystallisiert und schmilzt dann bei 163° .

0.1511 g Sbst.: 0.2794 g CO_2 , 0.0937 g H_2O . — 0.1050 g Sbst.: 17.9 ccm N (17° , 761 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 50.7, H 7.0, N 19.7.
 Gef. » 50.43, » 6.93, » 19.85.

Das Ergebnis der Analyse, der Schmelzpunkt und ein direkter Vergleich mit einem aus Diacetyl und Acetylhydrazin hergestellten Präparate beweisen die Identität der vorliegenden Substanz mit dem Diacetyl-monoacetylhydrazon.

Überführung des Diacetyl-monohydrazons in das Azin,



1. Durch Einwirkung von salpetriger Säure
auf das Hydrazon.

7 g Hydrazon werden in 140 ccm Wasser von Zimmertemperatur gelöst und dann durch Kühlen in Eis wieder als feines Krystallmehl zur Abscheidung gebracht. In diese Suspension leitet man alsdann unter weiterer Eiskühlung etwa 6 Minuten einen kräftigen Strom nitroser Gase (aus Arsenrioxyd und Salpetersäure 1.3) ein und erwärmt schließlich noch kurze Zeit auf dem Wasserbade bis gegen 40°. Überläßt man nunmehr die Reaktionsflüssigkeit einige Zeit im Eisschrank sich selbst, so scheiden sich schöne, zu Sternen vereinigte Nadeln aus, die abfiltriert, auf Ton abgepreßt (1.5 g) und zweimal aus wenig siedendem Petroläther umkrystallisiert werden. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 39°.

2. Durch Kondensation mit Diacetyl.

2 g Hydrazon werden in 35 ccm Wasser gelöst, 1.7 g Diacetyl hinzugefügt und das Ganze in einer Stöpselflasche $\frac{1}{4}$ Stunde kräftig geschüttelt. Wird die Flüssigkeit alsdann in Eis gekühlt, so trübt sie sich allmählich und erfüllt sich mit krystallinischen Flocken, die nach einiger Zeit abfiltriert und auf Ton abgepreßt werden. Die Ausbeute beträgt 1.6 g.

Zur Analyse wurde die Substanz durch wiederholtes Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther gereinigt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1564 g Sbst.: 0.3282 g CO₂, 0.1000 g H₂O. — 0.1608 g Sbst.: 23.5 ccm N (14.5°, 755 mm).

C₈H₁₂O₂N₂. Ber. C 57.14, H 7.14, N 16.66.

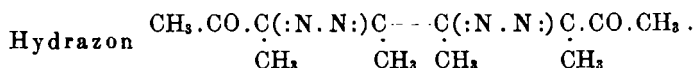
Gef. » 57.23, » 7.16, » 17.03.

0.2150 g Sbst.: 20.32 g Benzol, 0.32° Gefrierpunktserniedrigung. — 0.3887 g Sbst.: 20.32 g Benzol, 0.58° Gefrierpunktserniedrigung.

C₈H₁₂O₂N₂. Ber. M 168. Gef. M 168.6, 168.2.

Die Verbindung schmilzt bei 39° und läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren (unter 12 mm bei etwa 104—109°). — Sie bildet dicke, wohlausgebildete Krystalle von gelblichweißer Farbe, die zwischen den Fingern zerrieben schmelzen und dann einen intensiven Geruch nach Rosengeranien verbreiten. Von Wasser wird die Substanz kaum aufgenommen, sie löst sich dagegen recht leicht in den

meisten organischen Lösungsmitteln und erteilt diesen eine intensiv gelbe Farbe.



Wird das Filtrat von dem nach der zweiten Methode dargestellten, im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Hydrazon einige Zeit in der Kälte aufbewahrt, so scheidet sich aufs neue eine gelblichweiße, krystallinische Substanz aus, die zunächst auf Ton abgepreßt und dann durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Petroläther oder noch zweckmäßiger durch mehrfaches Fraktionieren unter stark vermindertem Druck (17 mm, 144°) gereinigt wird.

0.1503 g Sbst.: 0.3152 g CO₂, 0.0926 g H₂O. — 0.1270 g Sbst.: 24.8 ccm N (19°, 751 mm).

C₁₂H₁₈O₂N₄. Ber. C 57.6, H 7.2, N 22.3.
Gef. » 57.2, » 6.89, » 22.35.

0.1724 g Sbst.: 19.49 g Benzol, 0.195° Gefrierpunktserniedrigung. —
0.2367 g Sbst.: 19.49 g Benzol, 0.269° Gefrierpunktserniedrigung.

C₁₂H₁₈O₂N₄. Ber. M 250. Gef. 231.4, 230.4.

Die Verbindung bildet schöne, farblose, diamantglänzende Krystallschuppen und schmilzt bei 105°.



39 g völlig reines Diacetyl-monohydrazon werden in 500 ccm absolutem Äther gelöst und diese Flüssigkeit zu einer Aufschlammung von 90 g Silberoxyd und 100 g wasserfreiem Natriumsulfat in 100 ccm reinem Äther hinzugefügt. Beim Schütteln des Reaktionsgemisches beginnt alsbald die Reduktion des Silberoxydes und nach etwa 1/2 Stunde setzt eine so lebhaftere Reaktion ein, daß man durch gelindes Abkühlen ein zu stürmisches Aufkochen und Übersäumen des Äthers verhüten muß. Nach ca. 1 1/4 Stunde ist die Reaktion beendet. Die Flüssigkeit wird zunächst durch ein doppeltes Filter gegossen und dann durch nochmalige Filtration durch gehärtetes Filtrierpapier von den letzten Resten des feinen Silberschlammes befreit.

Das dunkelorange gefärbte Filtrat wird mit aufgesetzter, kurzer Kolonne aus einem erwärmten Wasserbade langsam destilliert, bis der Äther so vollständig, wie möglich, entfernt ist. Der Rückstand wird schließlich unter 12–13 mm Druck vorsichtig destilliert. Man erhält hierbei zunächst bis etwa 30° (Badtemperatur 45°) eine kleine Menge einer tief gelb gefärbten Flüssigkeit, dann die Hauptfraktion von 30–45° (Badtemperatur 55–57°), und endlich einen im Destillationskolben hinterbleibenden, pechartigen Rückstand. Die erste Fraktion

liefert bei einer zweiten Destillation noch einige Kubikzentimeter des bei 45° (Badtemperatur 55—57°) siedenden Anteils, der, mit der Hauptmenge vereinigt, eine Gesamtausbeute von 29—30 g Azibutanon liefert. Zur Analyse wurde ein Präparat verwendet, das durch nochmalige Destillation unter vermindertem Druck gereinigt war.

0.1530 g Sbst.: 0.2739 g CO₂, 0.0892 g H₂O. — 0.1013 g Sbst.: 25.0 ccm N (17°, 744 mm).

C₄H₈ON₂. Ber. C 48.98, H 6.12, N 28.5.

Gef. » 48.82, » 6.47, » 28.05.

Azibutanon bildet eine ziemlich bewegliche Flüssigkeit von betäubendem, ätherischem Geruch und tief oranger Farbe, deren Nüance an die Färbung einer starken, wäßrigen Bichromatlösung erinnert. Der Dampf der Substanz ist ausgesprochen hellolivgrün und explodiert mitunter mit heftigem Knall und starker Lichtentwicklung. Dieselbe Erscheinung tritt bisweilen auch bei der Vakuumdestillation ein, wenn bei der Unterbrechung derselben die Luft zu schnell in den mit dem verdünnten Dampf erfüllten Kolben einströmt.

Überführung von Azibutanon in Isobutyranilid.

5 g Azibutanon und 4.7 g Anilin werden in einem weiten Reagensglas miteinander vermischt und vorsichtig erhitzt. Bei 80° setzt eine Gasentwicklung ein, die gegen 105—110° lebhaft wird und die man durch schließliches Erwärmen auf 125° beendigt. Die Reaktionsmasse — ein braun gefärbtes, dickliches Öl — erstarrt beim Abkühlen zum größten Teil krystallinisch und wird nach mehrstündigem Aufbewahren in Eis scharf abgesaugt. Der Niederschlag, dessen Menge nach dem Abpressen auf Ton 5 g beträgt, wird durch Umkrystallisieren aus wenig siedendem Ligroin gereinigt und erscheint dann in hübschen, seideglänzenden, stark verfilzten Nadelchen, die bei 106—107° schmelzen.

0.1563 g Sbst.: 0.4240 g CO₂, 0.1103 g H₂O. — 0.1535 g Sbst.: 11.3 ccm N (16°, 763 mm).

C₁₀H₁₃ON. Ber. C 73.6, H 8.0, N 8.6.

Gef. » 73.98, » 7.83, » 8.64.

Die Verbindung ist identisch mit Isobutyranilid, wie durch den Mischschmelzpunkt mit einem aus Isobuttersäure und Anilin gewonnenen Präparate festgestellt wurde.

Methyläther des Dimethylketols, CH₃.CO.CH(O.CH₃).CH₃.

Werden 10 ccm Azibutanon und 50 ccm Methylalkohol am Rückflußkühler bis zum beginnenden Sieden erhitzt, so setzt eine sehr lebhaft Gasentwicklung ein und nach etwa 3—4-stündigem Kochen ist

die Reaktion vollständig beendet. Die hellgelb gefärbte Reaktionsflüssigkeit wird zunächst zur Entfernung des Lösungsmittels langsam an der Kolonne destilliert und hierauf der Rückstand, dessen Menge etwa 10 ccm beträgt, mehrmals sorgfältig fraktioniert. Es gelingt hierbei, in einer Ausbeute von 4—5 g eine gelblich gefärbte Fraktion herauszudestillieren, deren Siedepunkt unter 759 mm bei 113—114° liegt. Sie besitzt einen angenehmen, schwach pfefferminzartigen Geruch und gab bei der Analyse die für den Methyläther des Dimethylketols stimmenden Zahlen:

0.1322 g Sbst.: 0.2836 g CO₂, 0.1153 g H₂O.
 C₅H₁₀O₂. Ber. C 58.82, H 9.80.
 Gef. » 58.50, » 9.68.

32. Otto N. Witt: Über das Verhalten von Phenolen mit ungesättigten Seitenketten gegen Ozon.

(Eingegangen am 9. Februar 1915.)

Aus der von Hrn. C. Harries verfaßten geschichtlichen Einleitung zu einer im ersten Hefte der diesjährigen »Berichte« veröffentlichten Abhandlung der HHrn. C. Harries und Reinhold Haarmann (S. 33) erfahre ich zu meinem Erstaunen, daß nach einer Angabe des Hrn. Haller aus dem Jahre 1901 in Frankreich »Empörung« über von mir gemachte Angaben geherrscht hätte, und daß dies Hrn. Harries »im Interesse Deutschlands nicht angenehm« gewesen wäre. Hätte Hr. Haller, der während fast des ganzen Sommers 1900 täglich mit mir zu tun hatte, mir selbst die Mitteilung gemacht, die er später hinter meinem Rücken andren zu machen für gut befand, so hätte ich ihm sofort die Angaben zugänglich machen können, welche ich nachstehend in aller Kürze erst jetzt veröffentlichte, um mich zu rechtfertigen.

Zu einer früheren Veröffentlichung habe ich keine Veranlassung gehabt, weil es sich um Untersuchung einer Patentanmeldung handelte, welche ich im Auftrage der Firma Haarmann & Reimer ausgeführt habe. Die Versuche sind Anfang Dezember 1896 unter Benutzung einer Ozon-Anlage der Firma Siemens & Halske angestellt worden, wie sie damals für Bleichereizwecke von dieser Firma gebaut wurden. Schon einige Zeit vorher hatte ich selbst eine solche Anlage auf ihre Leistung untersucht. In diesen Apparaten wurde ein Strom sorgfältig gereinigter und getrockneter Luft in solcher Weise behandelt, daß ihr Ozongehalt beim Verlassen des Apparates 3 % betrug. An eine Ozo-