

die Einwirkung von Chlorwasserstoff-Dämpfen kann eine Explosion herbeigeführt werden. Ungefähr 0.3 g Selenat wurden unter einer Glasglocke, die unten gelüftet war, auf einem Uhrglase neben ein Uhrglas mit einigen Tropfen konz. Salzsäure gestellt. Das Selenat, das ursprünglich schwach rötlich gefärbt war, wurde unter der Einwirkung der ersten HCl-Mengen farblos, wurde dann allmählich wieder rot und feucht, zeigte einige Gasblasen und explodierte dann, wobei die Glasglocke in Trümmer ging.

Zweifellos liegt ebenso wie bei den organischen Selenensäure-estern eine innere Oxydation vor, wie wir sie ja auch bei der Salpetersäure kennen.

Wegen der Gefährlichkeit des sauren Hydrazin-Selenates empfiehlt es sich, bei der analytischen Bestimmung von Selenaten und Selenensäure diese zuerst durch sorgfältiges Kochen mit starker Salzsäure in selenige Säure zu verwandeln und erst diese mit Hydrazin-Hydrat zu reduzieren. Gießt man Salzsäure und Hydrazin-Hydrat gleichzeitig zu den Selenatlösungen, so kann sich durch Selen rot gefärbtes Hydrazin-Selenat ausscheiden, das dann beim Trocknen explodiert.

---

**288. Hans Meerwein und Willy Burneleit:**  
**Über die Einwirkung von Diazo-methan auf Ketone in Gegenwart von Katalysatoren<sup>1)</sup>.**

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg.]

(Eingegangen am 11. August 1928.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung<sup>2)</sup> hat der eine von uns über die Vergrößerung der Ionisationsfähigkeit schwacher Elektrolyte durch Komplexbildung und ihre Bedeutung für katalytische Prozesse berichtet. Im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen haben wir uns auch mit der Frage nach der Aktivierungsmöglichkeit rein homöopolarer Verbindungen bzw. Atomgruppen durch Komplexbildung beschäftigt und als Beispiel einer solchen zunächst die Carbonylgruppe gewählt. In diesem Falle konnte es sich naturgemäß nicht um eine Vergrößerung der Ionisationsfähigkeit handeln, wie bei den bisher behandelten heteropolaren Verbindungen, vielmehr gingen wir von der Vorstellung aus, daß durch Anlagerung geeigneter Komplexbildner an das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe eine Verzerrung der Elektronenbahnen in dem Sinne eintritt, daß dadurch das Dipolmoment der Carbonylgruppe vergrößert bzw. ein räumlich eingebauter oder elektrostatisch abgeschirmter Dipol freigelegt und damit die Additionsfähigkeit der Carbonylgruppe gesteigert wird<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> An den Vorversuchen beteiligte sich Hr. Dr. Th. Bersin.

<sup>2)</sup> A. 455, 227 [1927].

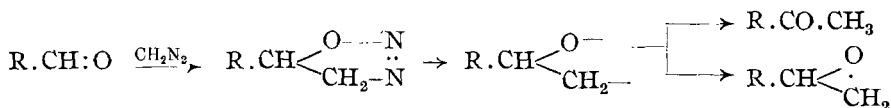
<sup>3)</sup> Ich bin der Überzeugung, daß den Dipol-Molekülen im Sinne der Debye'schen Definition (vergl. Handbuch der Radiologie, Bd. VI, S. 605 [1925]) für die meisten organischen Reaktionen oder, allgemeiner gesagt, für alle Reaktionen zwischen rein homöopolaren Verbindungen etwa die gleiche Bedeutung zukommt, wie sie die Ionen für die anorganischen Reaktionen besitzen, und daß die Lage des Dipols und die Größe des Dipolmoments, ebenso wie für die Assoziation, so auch für die Reaktions-

Als geeignete Komplexbildner kommen in Frage: Säuren, Wasser, Alkohole und Metallsalze, von denen wir auf Grund der Halochromie-Erscheinungen der Aldehyde und Ketone annehmen müssen, daß sie sich an das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe anzulagern vermögen:



Als Reaktion zur Prüfung der Additionsfähigkeit der Carbonylgruppe wählten wir die Umsetzung mit Diazo-methan.

Wie zuerst Schlotterbeck<sup>4)</sup> gefunden hat, entstehen bei der Einwirkung von Diazo-methan auf Aldehyde Ketone. Neuerdings hat F. Arndt<sup>5)</sup> nachgewiesen, daß in einzelnen Fällen, so beim Chloral, *o*- und *p*-Nitro-benzaldehyd, an Stelle der Ketone ganz oder teilweise die isomeren Äthylenoxyde erhalten werden. In beiden Fällen verläuft die Reaktion zweifellos über die Zwischenstufe der Dihydro-furodiazole, für deren intermediäres Auftreten auch eine Reihe von Beobachtungen spricht<sup>6)</sup>:



Ketone reagieren nach den bisherigen Beobachtungen nicht mit Diazo-methan<sup>7)</sup>. In Übereinstimmung damit stellten auch wir fest, daß eine Aceton-Diazo-methan-Lösung bei 0° nur eine kaum merkliche Zersetzung erleidet. Fügt man jedoch zum Aceton 10–15% Wasser, so setzt eine lebhaft Stickstoff-Entwicklung ein, die auch bei weiterem Einleiten von Diazo-methan anhält. Wenn etwa 80% der dem Aceton äquivalenten Menge Diazo-methan verbraucht sind, trennt sich das Reaktionsgemisch in zwei Schichten, die Einwirkung von Diazo-methan wird langsamer und hört schließlich ganz auf. Die untere Schicht besteht aus Wasser, ungefähr

geschwindigkeit von ausschlaggebender Bedeutung ist. Die Wirkung von Katalysatoren bei solchen Reaktionen führe ich auf die Bildung neuer oder die Vergrößerung vorhandener Dipolmomente durch Induktion oder Komplexbildung zurück. Die in einer unlängst erschienenen Abhandlung über die Umlagerung von Maleinsäure-ester in Fumarsäure-ester (B. 58, 1266 [1925]) eingehend erörterte Aktivierung der Kohlenstoffdoppelbindung betrachte ich nicht mehr als eine Übertragung eines Valenz-Elektrons von einem ungesättigten Kohlenstoffatom auf das andere, sondern als Induzierung eines Dipols durch Annäherung des umlagernden Katalysators, ebenso wie ich annehme, daß den meisten Additionsvorgängen die Induzierung eines Dipols bzw. die Vergrößerung eines bereits vorhandenen Moments vorangeht.

Eine Komplexbildung bedingt jedoch keineswegs in allen Fällen eine Vergrößerung des Dipolmoments und damit eine Zunahme der Reaktionsfähigkeit, vielmehr kann auch, ganz entsprechend den von Debye für die Assoziations-Erscheinungen entwickelten und experimentell begründeten Vorstellungen (vergl. l. c., S. 633), durch Aneinanderlagerung zweier Moleküle das Dipolmoment und damit die Reaktionsfähigkeit verringert werden. Ich werde bei einer späteren Gelegenheit diese Ansichten näher ausführen und experimentell zu begründen versuchen.

<sup>4)</sup> F. Schlotterbeck, B. 40, 479 [1907], 42, 2559 [1909].

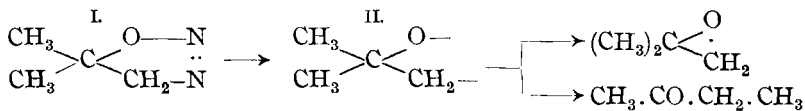
<sup>5)</sup> F. Arndt und Mitarbeiter, Ztschr. angew. Chem. 40, 1099 [1927]; B. 61, 1107 [1928].

<sup>6)</sup> vergl. Schlotterbeck, B. 42, 2560 [1909].

<sup>7)</sup> vergl. H. Biltz und Paetzold, A. 433, 87 [1923]; nur die aromatischen  $\alpha$ -Diketone und die Thio-ketone reagieren mit Diazo-methan (Biltz und Paetzold, A. 433, 81 [1923]; Staudinger und Siegwart, Helv. chim. Acta 3, 833 [1920]).

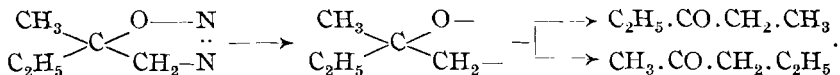
in der zugesetzten Menge, die obere, ätherisch riechende enthält als Hauptprodukt das *asymm.* Dimethyl-äthylenoxyd,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \text{CH}_2 \end{array}$  (etwa 40% d. Th.), das wir, um es von den übrigen Produkten zu trennen, durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure in das *asymm.* Dimethyl-äthylenglykol überführten. Daneben entstehen Homologe des Acetons, von denen wir das Methyl-äthyl-keton in Form seines Semicarbazons in reiner Form abscheiden und identifizieren konnten. Das Diäthylketon und Methyl-*n*-propyl-keton, dessen Anwesenheit ebenfalls mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden konnte, vermochten wir wegen der relativ geringen Mengen und wegen ihrer ähnlichen Eigenschaften nicht voneinander zu trennen. Ein klein wenig Isobutyraldehyd, der sich durch den Geruch und die Fuchsin-schwefligsäure-Reaktion zu erkennen gab, dürfte erst sekundär durch Isomerisation des Dimethyl-äthylenoxyds unter der Einwirkung der verd. Schwefelsäure entstanden sein.

Die Bildung des *asymm.* Dimethyl-äthylenoxyds und Methyl-äthylketons bei der Einwirkung von Diazo-methan auf Aceton kann durch folgende Formelbilder wiedergegeben werden:



Das Methyl-äthyl-keton entsteht danach unter Wanderung einer Methylgruppe, d. h. durch eine Umlagerung, welche den bekannten Radikal-Wanderungen bei der Pinakolin-Umlagerung analog ist. Ein dem Molekültorso II entspr. rechendes Zwischenprodukt hat bekanntlich Tiffeneau bei der Umlagerung der  $\alpha$ -Glykole angenommen.

Die höheren homologen Ketone: Diäthylketon und Methyl-*n*-propyl-keton verdanken ihre Entstehung einer ganz analog verlaufenden weiteren Einwirkung von Diazo-methan auf das primär entstehende Methyl-äthyl-keton. Hierbei wandert, wie das folgende Schema zeigt, im ersteren Falle eine Methyl-, im zweiten Falle eine Äthylgruppe:



Die zu erwartenden höhermolekularen Äthylenoxyde haben wir bisher nicht nachweisen können.

Eine Methylierung des zugesetzten Wassers tritt nicht oder doch nur spurenweise ein; in der fraglichen Fraktion ließ sich mit Hilfe von *p*-Nitrobenzoylchlorid kein Methylalkohol nachweisen. Das Wasser wirkt also lediglich katalytisch<sup>8)</sup>. Daß nicht den Wasserstoff-Ionen, sondern dem nicht-dissoziierten Wasser diese katalytische Wirkung zukommt, geht daraus

<sup>8)</sup> Auch in anderen Fällen, so bei der Diazo-methan-Methylierung des Glykokolls und einiger Polysaccharide beschleunigt ein Zusatz von einigen Tropfen Wasser die Reaktion außerordentlich. Wahrscheinlich wird es sich in diesen Fällen jedoch nur um eine Löslichkeits-Verbesserung handeln (H. Biltz und Paetzold, B. 55, 1069 [1922]; L. Schmid, B. 58, 1963 [1925]).

hervor, daß eine  $n/_{10}$ -Natronlauge annähernd die gleiche Wirkung hervorruft wie reines Wasser.

Ähnlich wie das Wasser, wenn auch anscheinend nicht ganz so energisch, wirken die Alkohole. In diesem Falle läßt sich die Wirkung der Komplexbildung besonders schön demonstrieren: eine alkohol. Diazo-methan-Lösung zeigt, ebenso wie eine Aceton-Diazo-methan-Lösung, nur eine kaum merkliche Zersetzung. Gibt man aber beide Lösungen zusammen, so tritt sofort eine energische Stickstoff-Entwicklung ein, und nach kurzer Zeit ist die Lösung entfärbt. Aus anderen, hier nicht wiederzugebenden Versuchen geht hervor, daß der Methylalkohol die stärkste Wirkung hat; mit steigendem Molekulargewicht, ebenso beim Übergang von den primären zu den sekundären und tertiären Alkoholen verringert sich die Wirksamkeit.

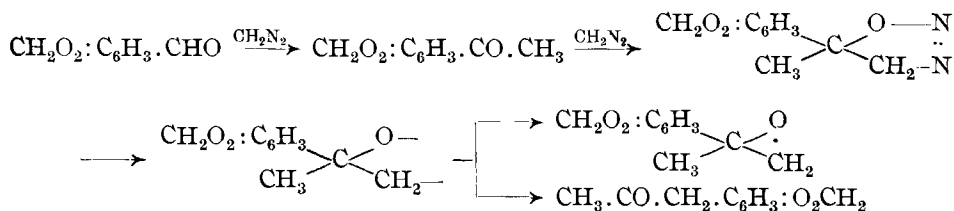
Die Produkte der Einwirkung von Diazo-methan auf Aceton in alkoholischer Lösung sind die gleichen, wie bei der Umsetzung in Gegenwart von Wasser. Auch hier bildet das *asymm.* Dimethyl-äthylenoxyd das Hauptprodukt. Daneben entstehen Methyl-äthyl-keton und wahrscheinlich auch dessen Homologe, deren Nachweis jedoch in diesem Falle unsicher blieb. Eine Methylierung des Alkohols erfolgt nur spurenweise.

Auch Metallsalze vermögen die Diazo-methan-Methylierung der Ketone zu katalysieren. Chlorzink, Zinntetrachlorid und Antimonpentachlorid schieden wegen ihrer kondensierenden Wirkung aus; Quecksilberchlorid wird durch Diazo-methan reduziert. Dagegen erwies sich das wasserfreie Lithiumchlorid als brauchbarer Katalysator. Eine  $n/_{10}$ -Aceton-Lithiumchlorid-Lösung zeigt gegenüber Diazo-methan etwa das gleiche Verhalten, wie eine mit 10% Wasser verdünnte Aceton-Lösung. Allerdings läßt die Wirksamkeit des Lithiumchlorids nach einiger Zeit nach, da sich mit zunehmender Methylierung das Lithiumchlorid anscheinend aus der Lösung ausscheidet. Die Diazo-methan-Einwirkung kann daher nicht bis zum Verschwinden des Acetons durchgeführt werden, sondern kommt schon zum Stillstand, wenn 70% der theoretischen Diazo-methan-Menge eingeleitet ist. Die Ausbeute an *asymm.* Dimethyl-äthylenoxyd betrug 31%, berechnet auf das angewandte Diazo-methan; daneben vermochten wir eine geringe Menge Methyl-äthyl-keton in Form seines Semicarbazons zu isolieren.

Ob auch Säuren die Diazo-methan-Methylierung der Ketone katalysieren, was a priori wahrscheinlich ist, ließ sich auf präparativem Wege nicht entscheiden, da ja die Säuren bekanntlich fast momentan von Diazo-methan methyliert werden und damit ihre eventuelle Wirksamkeit verschwindet. Um wenigstens qualitativ die katalytische Wirkung der Säuren auf die Diazo-methan-Methylierung des Acetons nachzuweisen, haben wir eine ätherische Diazo-methan-Lösung einmal mit einer ätherischen, das zweite Mal mit einer acetonischen Salzsäure- bzw. Oxalsäure-Lösung titriert. Da bei Verwendung der acetonischen Lösungen in beiden Fällen etwa 10% Säure weniger verbraucht werden als bei Verwendung der ätherischen Lösungen, so scheint daraus hervorzugehen, daß in der Tat Aceton in Gegenwart von Säuren mit Diazo-methan reagiert<sup>9)</sup>.

<sup>9)</sup> Wir haben ferner eine Reihe von Metallalkoholaten und Orthosäureestern, wie Aluminiumalkoholate, Borsäure-ester und Antimonigsäure-ester, auf ihre katalytische Wirksamkeit geprüft, da wir aus anderen Versuchen wußten, daß diese

Die Wirksamkeit der vorgenannten Katalysatoren ist nicht auf die Diazo-methan-Methylierung der Ketone beschränkt. Vielmehr reagieren auch andere Carbonyl-Verbindungen, wie die Säure-ester, Säure-amide und sogar das Kohlenoxyd unter den obigen Bedingungen mehr oder weniger energisch mit Diazo-methan. Hier sind wir jedoch bisher über rein qualitative Vorversuche nicht hinausgekommen, wie überhaupt die vorliegende Untersuchung noch keineswegs so abgerundet ist, wie wir es gewünscht hätten. Wir sahen uns aber schon jetzt zu einer kurzen Mitteilung unserer bisherigen Ergebnisse veranlaßt infolge einer im Juni-Heft der „Berichte“ erschienenen Arbeit von E. Mosettig<sup>10)</sup>, in der derselbe über die beschleunigende Wirkung des Methylalkohols bei der Einwirkung von Diazo-methan auf Piperonal in ätherischer Lösung das normale Reaktionsprodukt, das Acetopiperon,  $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{CH}_3$ . In Gegenwart von Methylalkohol entstanden dagegen zwei weitere Produkte, das Piperonyl-aceton und eine mit diesem isomere Verbindung, welche weder Aldehyd- noch Keton-Eigenschaften zeigt, also jedenfalls zur Klasse der Äthylenoxyde gehört. Nach unseren, oben mitgeteilten Versuchen kann es kaum zweifelhaft sein, daß diese beiden Substanzen der Einwirkung von Diazo-methan auf das primär sich bildende Acetopiperon ihre Entstehung verdanken, wobei der Methylalkohol die sonst ausbleibende Wirkung des Diazo-methans auf das Keton hervorruft. Der gesamte Reaktionsverlauf wird hiernach durch das folgende Schema wiedergegeben:



Das fragliche Äthylenoxyd, dessen Konstitution Mosettig offen gelassen hat, ist also das  $\beta$ -Piperonyl-propylenoxyd; die Entstehung des Piperonyl-acetons erklären wir, ebenso wie die Bildung der höhermolekularen Ketone aus Aceton, durch Wanderung des Piperonyl-Restes<sup>11)</sup>. Eine Isomerisierung des Äthylenoxyds zum Keton scheint unter den herrschenden Bedingungen ausgeschlossen. Wie man sieht, kann die Einwirkung von Diazo-methan auf Ketone auch zur Lösung der Frage nach der Wanderungs-Leichtigkeit der Radikale verwertet werden.

Verbindungen mit Carbonylverbindungen Komplexe liefern. Es zeigte sich jedoch, daß diese Substanzen eine stark zersetzende Wirkung auf das Diazo-methan ausüben, so daß die Lösungen unter plötzlichem, fast explosionsartigem Aufschäumen unter Abscheidung von Polymethylen zu einer Gallerte erstarren.

<sup>10)</sup> E. Mosettig, B. **61**, 1391 [1928].

<sup>11)</sup> Die von F. Arndt, B. Eistert und W. Partale (B. **61**, 1107 [1928]) beobachtete Bildung von *o*-Nitrophenyl-aceton bei der Einwirkung von Diazo-methan auf *o*-Nitro-benzaldehyd ist wahrscheinlich in gleicher Weise, nämlich durch Einwirkung von Diazo-methan auf primär entstehendes *o*-Nitro-acetophenon, zu erklären.

Die Untersuchung wird fortgesetzt. Das Studium der Einwirkung aliphatischer Diazoverbindungen auf Ketone und andere Carbonyl-Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren möchten wir uns vorbehalten.

### Beschreibung der Versuche.

Das Diazo-methan wurde aus Nitroso-methyl-urethan durch Zugabe einer 6-proz. Lösung von Natrium in Glykol (10 ccm auf 5 ccm Urethan) entwickelt; zur Vermeidung von Explosionen wurde während der Entwicklung ein schwacher Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet. Das Aceton befand sich in einer bzw. zwei hintereinander geschalteten Waschflaschen, an die sich zur Kondensation der leicht flüchtigen Produkte ein mit Äther-Kohlensäure gekühltes Gefäß anschloß. Außerdem war die Einrichtung getroffen, die Geschwindigkeit der Stickstoff-Abspaltung jeweilig zu messen.

#### Einwirkung von Diazo-methan auf Aceton in Gegenwart von Wasser.

Angewandt: 16.5 g Aceton und 3.5 ccm Wasser. 1 g Diazo-methan wurde anfangs in etwa 1 Stde. verbraucht; nach dem Einleiten von 10 g trennte sich das Reaktionsgemisch in zwei Schichten. Insgesamt wurden 13.5 g Diazo-methan (ber. 12 g) eingeleitet; die Reaktion war dann fast zum Stillstand gekommen. Zur Umwandlung des *asymm.* Dimethyl-äthylenoxyds in das Glykol wurde das Reaktionsgemisch mit 100 ccm Wasser und 5 Tropfen 10-proz. Schwefelsäure geschüttelt, bis eine klare Lösung entstanden war. Dann wird mit Barytwasser eben alkalisch gemacht und destilliert. Zuerst geht Wasser und ein mit Wasser nicht mischbares Öl über, das durch Zusatz von Kaliumcarbonat völlig abgeschieden und über Carbonat getrocknet wird (7.5 g). Dann wird im Vakuum weiter destilliert, wobei das *asymm.* Dimethyl-äthylenglykol unter 15 mm Druck bei 85–89° als dickflüssiges, farbloses, mit Wasser mischbares Öl übergeht; erhalten 10 g = 38.7% der Theorie.

Der Vorlauf riecht nach Isobutyraldehyd und gibt eine schwache Reaktion mit fuchsin-schweflicher Säure. Durch mehrmalige Destillation werden zwei Fraktionen vom Sdp. 75–82° und 95–102° abgetrennt. Beide Fraktionen werden mit Semicarbazid umgesetzt; die Semicarbazone bilden sich rasch.

Das Semicarbazon der ersten Fraktion (75–82°) krystallisiert aus Ligroin, in dem es sehr schwer löslich ist, in kleinen prismatischen Krystallen, welche dem Semicarbazon des Methyl-äthyl-ketons völlig gleichen. Die am gleichen Thermometer ausgeführten Schmelzpunkts-Bestimmungen ergaben: für die Versuchs-Substanz 138°, für Methyl-äthyl-keton-Semicarbazon 140°, für das Gemisch 139°; die Schmelzpunkte der Semicarbazone fallen je nach der Erhitzungs-Geschwindigkeit etwas verschieden aus.

0.1208 g Sbst.: 34.65 ccm N (24°, 762 mm). —  $C_5H_{11}ON_3$ . Ber. N 32.6. Gef. N 32.7.

Es liegt demnach das Semicarbazon des Methyl-äthyl-ketons vor.

Das Semicarbazon der zweiten Fraktion (95–102°) ist in Ligroin erheblich leichter löslich und krystallisiert daraus in feinen, langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Sie gleichen äußerlich völlig dem Semicarbazon des Diäthylketons und Methyl-*n*-propyl-ketons, die einander sehr ähnlich

sehen und kaum zu unterscheiden sind. Die Analyse ergab die Zusammensetzung dieser Semicarbazone:

0.1045 g Sbst.: 27.1 ccm N (22°, 759 mm). —  $C_6H_{13}ON_3$ . Ber. N 29.4. Gef. N 29.7.

Der Schmelzpunkt zeigt, daß ein Gemisch zweier isomerer Semicarbazone vorliegt: Sintern bei 105°, klare Schmelze bei 125°. Der Schmelzpunkt des Methyl-*n*-propyl-keton-Semicarbazons liegt bei 104–106° derjenige des Diäthylketon-Semicarbazons bei 130°. Es liegt demnach ein Gemisch der Semicarbazone des Diäthylketons und Methyl-*n*-propyl-ketons vor.

#### Einwirkung von Diazo-methan auf Aceton in *n*-butylalkoholischer Lösung.

In ein Gemisch von 30 g Aceton und 250 g *n*-Butylalkohol wurden insgesamt 27 g Diazo-methan (ber. 21.7 g) eingeleitet. Durch mehrmalige Destillation wurden die folgenden Fraktionen erhalten: Fraktion I: Sdp. 50–80° (27.1 g), Fraktion II: Sdp. 80–100° (ca. 2 g).

Fraktion I wird mit 80 ccm Wasser und 2 Tropfen 10-proz. Schwefelsäure geschüttelt, bis eine nahezu klare Lösung entstanden ist. Durch den Geruch ist jetzt das Vorhandensein von Methyl-*n*-butyl-äther deutlich nachzuweisen; die Menge ist jedoch so minimal, daß es unmöglich war, den Äther präparativ herauszuarbeiten. Nach dem Neutralisieren mit Barytwasser wird destilliert und die leicht flüchtigen, mit dem Wasser übergehenden Substanzen durch Pottasche abgeschieden. Es wurden erhalten: 4.6 g vom Sdp. 60–102°, nicht mischbar mit Wasser, besteht aus einem Gemisch von Aceton und Methyl-äthyl-keton (infolge unrichtiger Verarbeitung wurde das Methyl-äthyl-keton aus dieser Fraktion leider nicht isoliert), 17.5 g *asymm.* Dimethyl-äthylenglykol vom Sdp.<sub>12</sub> 78–83° = 50% der Theorie.

Die obige Fraktion II (80–100°) wurde nochmals destilliert und in 0.9 g vom Sdp. 75–82° und einen höher siedenden Anteil getrennt. Beide Fraktionen wurden in die Semicarbazone verwandelt. Das aus der niedrig siedenden Fraktion erhaltene Semicarbazone erwies sich als Methyl-äthyl-keton-Semicarbazone: kleine Prismen aus Ligroin, Schmp. 142°, Schmp. des Methyl-äthyl-keton-Semicarbazons 144°, Misch-Schmp. 143°.

0.0888 g Sbst.: 25.45 ccm N (21°, 761 mm). —  $C_5H_{11}ON_3$ . Ber. N 32.6. Gef. N 33.0.

Das Semicarbazone des höher siedenden Anteils lieferte aus Ligroin die charakteristischen langen, feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln des Diäthylketon- bzw. Methyl-*n*-propyl-keton-Semicarbazons. Die Menge war jedoch zu einer genauen Identifizierung zu gering.

#### Einwirkung von Diazo-methan auf Aceton in Gegenwart von Lithiumchlorid.

In 20 g einer *n*/<sub>10</sub>-Lithiumchlorid-Aceton-Lösung werden 10 g Diazo-methan (ber. 14 g) eingeleitet. Während anfangs die Entfärbung sehr rasch erfolgt, dauert nach dem Einleiten von 6 g Diazo-methan die Entfärbung von 1 g bereits 12 Stdn. Das Lithiumchlorid hat sich teilweise als kristallinischer Niederschlag abgeschieden. Das Reaktionsgemisch wird mit 100 ccm Wasser und 5 ccm 10-proz. Schwefelsäure geschüttelt, worauf unter

Erwärmen eine klare Lösung entsteht. Nach dem Neutralisieren mit Barytwasser wird destilliert und die leicht flüchtigen Bestandteile aus dem Wasser durch Pottasche ausgesalzen. Durch nochmalige Destillation erhält man folgende Fraktionen: Fraktion I: Sdp. 50—100° (12 g), Fraktion II: *asymm.* Dimethyl-äthylenglykol, Sdp.<sub>15</sub> 85—87°, 6.6 g = 30.8% der Theorie.

Aus Fraktion I ließen sich 0.5 g einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit vom Sdp. 74—75° abtrennen, aus der mit Semicarbazid ein durch etwas Aceton-Semicarbazon verunreinigtes Methyl-äthyl-keton-Semicarbazon erhalten wurde: kleine prismatische Krystalle aus Ligroin, Schmp. 132—140°, Schmp. des reinen Methyl-äthyl-keton-Semicarbazons 135°, Misch-Schmp. 137—140°.

0.1123 g Subst.: 32.45 ccm N (21°, 756 mm). — C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 32.6. Gef. N 33.1.

## 289. A. Windaus, K. Westphal und G. Stein: Über das Gitoxin.

[Aus d. Allgem. chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 1. August 1928.)

Wie Windaus und Schwarte<sup>1)</sup> im Jahre 1925 gezeigt haben, findet sich in den Digitalis-Blättern neben dem Gitoxin noch ein in Chloroform, in Alkohol und in Wasser fast unlösliches Glykosid, dem sie den Namen Gitoxin erteilt haben. Dieses Gitoxin ist auch der Hauptbestandteil des von Kraft<sup>2)</sup> schon im Jahre 1912 dargestellten Anhydro-gitalins, das auch Kiliani<sup>3)</sup> untersucht hat. Im Jahre 1926 hat dann M. Cloetta<sup>4)</sup> ein in den üblichen Lösungsmitteln beinahe unlösliches Glykosid aus Digitalis-Blättern genau beschrieben und als Bigitalinum crystallisatum bezeichnet. Gitoxin und Bigitalin sind zweifellos identisch; ein Unterschied besteht zwar scheinbar in den Schmelzpunkts-Angaben. Windaus und Schwarte finden 266—269° (unkorr.) und fügen hinzu, daß der Schmelzpunkt als Zersetzungspunkt wenig charakteristisch sei; im Gegensatz hierzu legt Cloetta gerade auf den Schmelzpunkt großen Wert: er findet bei raschem Erhitzen 282° (korr.) und hebt hervor, daß die Substanz bis 265° völlig rein bleibe, dann beginne sie sich etwas gelb zu färben und schäume bei 282° auf. Wir haben uns überzeugt, daß der Zersetzungspunkt bei raschem Erhitzen noch höher und bei langsamem Erhitzen niedriger als 282° gefunden werden kann, und möchten darum der Abweichung in den Schmelzpunkts-Angaben keine Bedeutung beimessen. Wir stimmen aber Cloetta durchaus zu, wenn er die vollständige Reindarstellung des Gitoxins (Bigitalins) als sehr schwierig bezeichnet.

Bei der Spaltung zerfällt das Gitoxin in 1 Mol. Gitoxigenin und 3 Mol. Digitoxose. Das Gitoxigenin spaltet sehr leicht 2 Mol. Wasser ab und geht in ein Dianhydro-Derivat über, dessen Identität mit dem Digitaligenin aus dem Samen-Glykosid Digitalinum verum mit voller Sicherheit nachgewiesen ist. Gitoxigenin muß also dieselbe Anzahl Kohlen-

1) B. 58, 1515 [1925].      2) Arch. Pharmaz. 250, 118 [1912].

3) Arch. Pharmaz. 251, 562 [1913], 252, 12 [1914]; B. 48, 334 [1915].

4) Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 112, 260 [1926].