

Mit Jod gibt die Substanz eine dunkelgrüne Verbindung, mit Brom erfolgt in heftiger Reaktion Violettfärbung und Bildung einer violetten Verbindung.

Beim Erhitzen am Blech entwickelt die Substanz angenehm aromatisch (Räucherharze) riechende Dämpfe.

Die Chloroform-Lösung absorbiert im Ultraviolett. Das Absorptionsspektrum der blauen Lösung in Chloroform mit SbCl_3 zeigt ein Maximum bei $510 \mu\mu$ und ein langes Absorptionsband nach dem Ultraviolett, bei $430 \mu\mu$ beginnend⁹⁾. Die Substanz ist recht beständig gegen kochende Alkalien und gegen heiße verdünnte Säuren.

Die rote Lösung der Mutterlauge enthält einen anderen Körper. Beim Versetzen der Lösung mit Aceton erfolgt Umschlag in braun. Wasser fällt aus dieser Lösung ein braunes, zähes Harz, das ähnlich riecht wie das Brunstsekret der Katzen. Mit der Untersuchung dieser Substanz sind wir beschäftigt. Erwähnt sei, daß dieser Körper die Sterin-Reaktionen nicht gibt und sich bereits in kaltem 96-proz. Alkohol leicht löst. Die SbCl_3 -Reaktion ist gelblich.

Wir haben versucht, Carotin den gleichen Bedingungen zu unterwerfen wie das β -Jonon. Die Erscheinungen und die resultierenden Produkte sind dieselben wie die aus β -Jonon erhaltenen.

Die Weiterführung der Versuche behalten wir uns vor.

Schreckenstein, im Juni 1933.

228. Kurt Packendorff, N. D. Zelinsky und L. Leder-Packendorff: Über das Verhalten des Ketens bei der Friedel-Craftsschen Reaktion.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Chem. Instituts d. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 24. Juni 1933.)

Da sich das Keten in seinen Reaktionen wie ein Säure-anhydrid verhält¹⁾, war es interessant zu verfolgen, wie diese außerordentlich reaktionsfähige Verbindung sich bei der Friedel-Craftsschen Reaktion verhalten würde. Da viele Säure-anhydride mit Benzol-Abkömmlingen in Gegenwart von Aluminiumchlorid reagieren²⁾, war zu erwarten, daß das Keten unter diesen Bedingungen sich ebenfalls reaktionsfähig erweisen würde. Allerdings mußte von Anbeginn der Arbeit damit gerechnet werden, daß sich das Keten in Anwesenheit von Aluminiumchlorid verändern könnte, und daß die neu entstandenen Verbindungen sich ebenfalls reaktionsfähig zeigen würden.

Die Untersuchung ergab, daß, neben den zu erwartenden fettaromatischen Ketonen, Produkte entstehen, die nicht mehrfach acetylierte Derivate des Benzols, sondern vermutlich cyclische β -Diketone der Naphthalin-Reihe sind.

⁹⁾ Die Messungen verdanke ich dem Entgegenkommen der HHrn. Dr. K. Bernhauer u. Dr. Irrgang in Prag, Biochem. Abtlg. d. Chem. Labor. d. Deutsch. Universität.

¹⁾ Wilshire, Journ. chem. Soc. London **91**, 1938 [1907]; W. Stewart, B. **41**, 1025 [1908]; Staudinger, Klever, B. **41**, 1516 [1908].

²⁾ vergl. z. B. Michaelis, B. **15**, 185 [1882].

Die Versuche wurden so angestellt, daß Keten-Gas in eine Suspension von Aluminiumchlorid in dem in Frage kommenden Benzol-Kohlenwasserstoff eingeleitet wurde.

In der Regel setzte die Reaktion sofort ein, gekennzeichnet durch starke Selbsterwärmung und Chlorwasserstoff-Entwicklung. Letztere Tatsache ist ziemlich unerwartet, da man vermuten könnte, daß das Keten sich an den betreffenden Kohlenwasserstoff direkt anlagern und das Aluminiumchlorid lediglich die Rolle eines Katalysators spielen würde. Der Reaktionsverlauf könnte aber auch so gedeutet werden, daß zunächst eine Anlagerung des Ketens an das Aluminiumchlorid stattfindet (etwa im Sinne der Formel $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{AlCl}_2$), und daß diese Anlagerungsverbindung in Gegenwart weiterer Mengen Aluminiumchlorid in normaler Weise mit dem Kohlenwasserstoff reagiert. Für diese Formulierung des Reaktionsverlaufs spricht die Tatsache, daß die Reaktion nach kurzer Zeit stillsteht, falls man ungenügende Mengen Aluminiumchlorid verwendet, dagegen wieder in Gang kommt, sobald man mit der Zugabe des Aluminiumchlorids fortfährt. Der frei werdende Chlorwasserstoff lagert sich hierbei wohl an das Keten an unter Bildung von Acetylchlorid, das in bekannter Weise am weiteren Reaktionsverlauf teilnimmt. Am günstigsten gestalten sich die Ausbeuten an Ketonen vom Acetophenon-Typus, falls man auf 1 Mol. des Kohlenwasserstoffs $1\frac{1}{2}$ Mole Aluminiumchlorid verwendet und durch die Mischung Keten-Gas leitet, bis dieses selbst bei Wasserbad-Temperatur unverbraucht entweicht. Das Reaktionsprodukt wird in bekannter Weise aufgearbeitet.

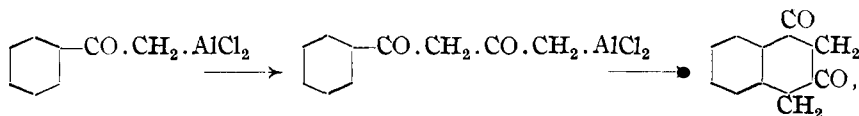
Als Benzol zur Reaktion verwendet wurde, zeigte das entstandene Keton einen eigentümlichen Geruch, der so intensiv war, daß er selbst durch den Geruch des Acetophenons nicht verdeckt wurde. Das über das Semicarbazon gereinigte Keton (der Schmp. des Semicarbazons wurde zu 202° gefunden, wobei bereits bei 165° Sintern eintrat) wurde einer katalytischen Hydrierung unterworfen, einerseits um das erhaltene Acetophenon in Äthyl-benzol überzuführen, andererseits um die Natur des Nebenproduktes festzustellen³⁾.

Es zeigte sich, daß nach erschöpfender Hydrierung unter Normalbedingungen noch ein Keton übrig blieb, das als Semicarbazon isoliert werden konnte (Schmp. dieses Semicarbazons nach Umkrystallisieren aus Alkohol 212°). Dieser Befund deutet darauf hin, daß das Nebenprodukt nicht Diacetyl-benzol sein kann, da dieses bei der katalytischen Hydrierung in Diäthyl-benzol übergeht³⁾. Da das Semicarbazon des Nebenproduktes auch nicht mit dem des Benzyl-acetons identisch ist, das bei 145° schmilzt, und die Analyse auf ein Keton der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ deutet, nehmen wir an, daß es sich um ein cyclisches Keton, das β -Keto-tetrahydro-naphthalin, handelt. Ein Semicarbazon dieses cyclischen Ketons ist noch nicht beschrieben, wohl aber dessen Oxim⁴⁾. Deshalb wurde aus dem Semicarbazon das Keton durch Erwärmen mit verd. Oxalsäure-Lösung in Freiheit gesetzt und in das Oxim übergeführt. Letzteres schmolz bei 60° und nach dem Abpressen auf Ton bei 74° (Literatur-Angabe⁴⁾: $77.5-78^{\circ}$). Leider waren die uns zur Verfügung stehenden Mengen des Semicarbazons (0.4 g) und Oxims für eine weitere Reinigung zu gering. Das Auftreten dieses Neben-

³⁾ B. 66, 872 [1933].

⁴⁾ Bamberger, Voss, B. 27, 1547 [1894]; Bamberger, Lotter, A. 288, 115.

produktes deuten wir so, daß zunächst 1.3-Diketo-tetrahydro-naphthalin entsteht:



welches dann bei der katalytischen Hydrierung durch Reduktion der α -ständigen Carbonylgruppe in β -Keto-tetrahydro-naphthalin übergeht. Ob diese Ansicht richtig ist, muß natürlich noch geprüft werden, jedenfalls soll sie vorläufig als Arbeits-Hypothese beibehalten werden. Man könnte aber noch die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß Acetophenon in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Keten unter Bildung desselben Nebenproduktes reagiert.

Daß zur Erklärung der Entstehung dieses Nebenproduktes nicht etwa intermediär sich bildendes Cyclobutandion benutzt werden kann, konnten wir dadurch zeigen, daß wir die Friedel-Craftssche Reaktion auch mit diesem Diketon ausführten. Da sich das Cyclobutandion wie ein „inneres Anhydrid“ der Acetessigsäure verhält⁵⁾, wäre zu erwarten, daß als Hauptprodukt der Reaktion Benzoyl-aceton entstehen würde, was jedoch nicht der Fall ist. Die Reaktion verläuft auch in diesem Fall unter Selbsterwärmung und Chlorwasserstoff-Entwicklung. Als einziges Reaktionsprodukt (von geringen Mengen Harz abgesehen) entsteht ausschließlich Acetophenon, frei von dem oben erwähnten Nebenprodukt, was schon am Geruch zu erkennen ist. Auch nach der katalytischen Hydrierung konnte kein Keton erhalten werden, sondern lediglich Äthyl-benzol. Die Ausbeuten zeigten, daß in unserem Spezialfall das Cyclobutandion ein viel besseres „Acetylierungsmittel“ ist als Keten. Letzteres gibt Ausbeuten an Acetophenon von etwa 10% (bezogen auf das Benzol), während Cyclobutandion etwa 30% liefert. Von dem oben erwähnten Nebenprodukt erhielten wir im günstigsten Fall etwa 0.2%.

Mit Toluol verläuft die Reaktion ähnlich unter Bildung von *p*-Methyl-acetophenon, wobei ebenfalls ein Nebenprodukt entsteht, dessen Geruch an denjenigen des aus Benzol erhaltenen erinnert. Nach der katalytischen Hydrierung des Roh-ketons konnte dieses als Semicarbazon vom Schmp. 219° isoliert werden.

Mit der näheren Untersuchung der Nebenprodukte, sowie des Reaktionsverlaufes sind wir zurzeit beschäftigt.

Beschreibung der Versuche.

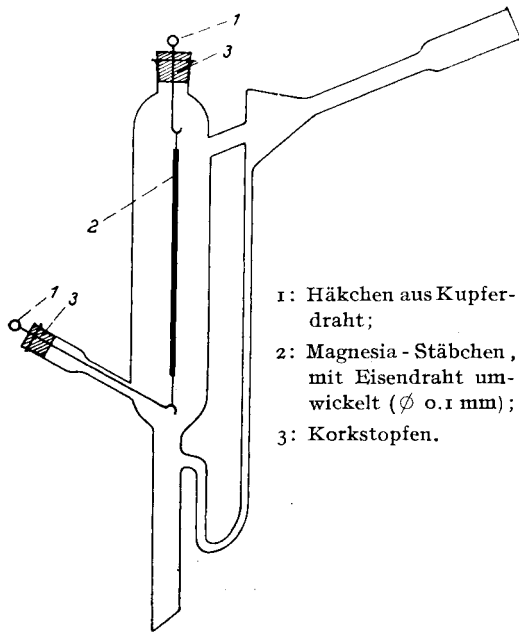
Zur Darstellung des Ketens verwendeten wir das von Chick und Wilsmore⁶⁾ ausgearbeitete Prinzip der pyrogenen Spaltung von Acetylgruppen enthaltenden Verbindungen mittels eines Heizdrahtes. Ein ähnlicher Apparat ist von E. Ott und K. Packendorff⁷⁾ beschrieben worden.

⁵⁾ Chick u. Wilsmore, Journ. chem. Soc. London **93**, 946 [1905], **97**, 1980 [1909]; Staudinger, Bereza, B. **42**, 4912 [1909]; Schroeter, B. **49**, 2741 [1916].

⁶⁾ Wilsmore, Journ. chem. Soc. London **91**, 1938 [1904]; Chick u. Wilsmore, Journ. chem. Soc. London **93**, 946 [1905].

⁷⁾ E. Ott u. K. Packendorff, Journ. prakt. Chem. [2] **130**, 177 [1931].

Für unsere Arbeiten vereinfachten wir die letztgenannte Konstruktion dahingehend, daß wir statt einer elektrischen Glühbirne ein zylindrisches



- 1: Häkchen aus Kupferdraht;
 2: Magnesia-Stäbchen, mit Eisendraht umwickelt (\varnothing 0,1 mm);
 3: Korkstopfen.

Rohr verwendeten, in welchem ein mit Eisendraht umwickeltes Magnesia-Stäbchen als Glühkörper aufgehängt war. Die Konstruktion ergibt sich ohne weiteres aus der Zeichnung. Die heißen Spaltprodukte passierten einen gut wirkenden Rückflußkühler und darauf ein Gefäß, das auf -50° gekühlt war. Letztere Einrichtung diente dazu, um möglichst alles mitgerissene Aceton zurückzuhalten. Das so gereinigte Gas wurde in das Reaktionsgefäß, in dem die Umsetzung mit dem Kohlenwasserstoff und Aluminiumchlorid stattfand, eingeleitet.

Für die Reaktion setzten wir in einem Rundkolben, der mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr versehen war, 80 g Benzol und 40 g fein

gemahlenes Aluminiumchlorid an und leiteten durch die Mischung das Keten-Gas. Unter Selbsterwärmung setzte die von starker Chlorwasserstoff-Entwicklung begleitete Umsetzung sofort ein. Nach etwa 1 Stde. war die Reaktion beendet, und das Keten entwich unverbraucht aus der Apparatur. An diesem Zeitpunkt wurden weitere 40 g Aluminiumchlorid zugegeben, wonach die Reaktion sofort wieder in Gang kam. Nach einer weiteren Stunde wurden abermals 40 g Aluminiumchlorid hinzugefügt. Als auch diese Menge Aluminiumchlorid verbraucht war, wurde noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt und danach das Reaktionsprodukt auf Schnee gegossen. Das erhaltene Produkt wurde mit Wasserdampf abdestilliert, das übergegangene Keton mit Äther extrahiert und getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde im Vakuum destilliert, wobei die ganze Masse zwischen $120-150^{\circ}$ überging. Ausbeute an Rohketon 13 g. Zur weiteren Reinigung des Ketons wurde dieses in das Semicarbazon übergeführt. Ausbeute 17 g. Schmp. nach Umkrystallisieren aus Alkohol $165-202^{\circ}$.

Das aus dem Semicarbazon mittels Oxalsäure regenerierte Keton wurde in der Kälte in Gegenwart von Pt-Kohle hydriert³⁾. 10 g Keton wurden mit 0,5 g Pt-Kohle und 2 ccm Palladiumchlorid-Lösung (= 0,05 g Pd) in 25 ccm Alkohol hydriert. Nach etwa 3 Stdn. war die Hydrierung beendet. Das vom Katalysator abfiltrierte Hydrierungsprodukt wurde an einer Kolonne vom Alkohol befreit und weiterhin einer Fraktionierung unterworfen; das erhaltene Äthylbenzol wies den Sdp_{750} 135° auf. Der höher siedende Rückstand, der einen eigentümlichen Geruch aufwies, wurde nicht weiter

destilliert, sondern direkt in das Semicarbazon übergeführt. Dieses Semicarbazon krystallisierte in filzigen Nadeln, deren Schmp. nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei 212° lag.

4.145 mg Sbst.: 0.745 ccm N (18° , 748 mm).

$C_{11}H_{13}N_3O$. Ber. N 20.68. Gef. N 20.75.

Das Semicarbazon wurde mit Oxalsäure zerlegt und das erhaltene Keton durch Erwärmen mit Hydroxylamin-Chlorhydrat und Soda-Lösung in das Oxim verwandelt. Dieses schmolz bei 60° und nach dem Abpressen auf Ton bei 74° . Ausbeute etwa 50 mg.

Um das Verhalten des Toluols bei der Reaktion mit Keten in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu prüfen, wurden 75 g Aluminiumchlorid mit 100 g Toluol zur Reaktion angesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde wie oben aufgearbeitet, wobei wir 9 g eines Roh-ketons erhielten, das über das Semicarbazon gereinigt und wie oben hydriert wurde. Aus dem Hydrierungsprodukt konnten wir etwa 0.4 g eines Semicarbazons isolieren, das bei 219° schmolz. Als Hauptprodukt der Hydrierung wurde *p*-Äthyl-toluol erhalten, das bei $162^{\circ}/755$ mm siedete.

Je $\frac{1}{4}$ Mol. Benzol, Cyclobutandion⁵⁾ (Sdp. $123-127^{\circ}$) und Aluminiumchlorid wurden so zur Reaktion gebracht, daß in das Benzol-Cyclobutandion-Gemisch das fein gemahlene Aluminiumchlorid eingetragen wurde. Die Reaktion verläuft sehr stürmisch unter Chlorwasserstoff-Entwicklung und Selbsterwärmung. Eine neue Menge Aluminiumchlorid wurde erst dann hinzugefügt, wenn die vorhergehende ausreagiert hatte. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stdn. wurde die Masse zur Vollendung der Umsetzung auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die Chlorwasserstoff-Entwicklung aufgehört hatte, wurde auf Schnee gegossen und mit Wasserdampf destilliert. Das über das Semicarbazon gereinigte Keton wurde wie oben beschrieben hydriert; als alleiniges Produkt der Hydrierung ergab sich Äthyl-benzol vom Sdp.₇₃₃ $133.5-134^{\circ}$ und $n_D^{20} = 1.4942$.

Bereits das zur Hydrierung angesetzte Acetophenon war sehr einheitlich und zeigte folgende Konstanten: Sdp. $200-201^{\circ}$; $n_D^{17} = 1.5352$ (Vergleichs-Präparat von Kahlbaum: $n_D^{17} = 1.5362$).

229. Fritz Wrede und Gerhard Feuerriegel: Über eine Reaktion des Tryptophans mit Acetylchlorid.

[Aus d. Abteil. für Physiolog. Chemie d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 23. Juni 1933.)

Vor kurzem berichteten wir darüber, daß die meisten α -Aminosäuren sich mit Acetylchlorid und Essigsäure zu Derivaten vom Oxazol umsetzen¹⁾. Dieselben Substanzen bildeten sich auch aus Eiweißstoffen mit Acetylchlorid und Essigsäure. Es wurde von uns aber darauf hingewiesen, daß diese Homologen des Oxazols nicht als Bestandteile des Eiweiß-Moleküls betrachtet werden dürfen; sie sind vielmehr erst sekundär nach erfolgter Acetolyse des Proteins aus acetylierten Aminosäuren entstanden.

1) F. Wrede u. W. Keil, Ztschr. physiolog. Chem. **203**, 279 [1931]; F. Wrede, ebenda, **206**, 146 [1932]; F. Wrede u. G. Feuerriegel, ebenda, **218**, 129 [1933].