

## Über die Kondensation von Dioxoverbindungen mit Nitromethan

I. Mitteilung:

### Die Kondensation von $\alpha$ -Diketonen

Von A. J. Jakubowitsch

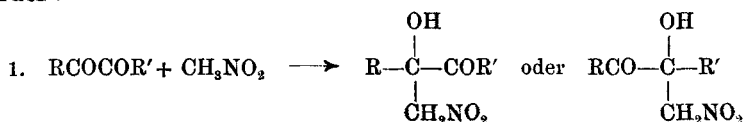
(Eingegangen am 15. November 1934)

Die Kondensation des Nitromethans mit Verbindungen, die ein Carbonyl enthalten, wurde hauptsächlich in der Reihe der aromatischen und weniger in der der aliphatischen Aldehyde studiert; Fälle der Kondensation mit Ketonen waren bis in die letzte Zeit fast gar nicht bekannt<sup>1)</sup>. Ganz allgemein ist die Fähigkeit zu Anlagerungsreaktionen bei Ketonen weniger ausgesprochen als bei Aldehyden, aber in der Reihe der  $\alpha$ -Diketone verlaufen solche Reaktionen verhältnismäßig leicht, was auf die gegenseitige Beeinflussung der Carbonyle zurückzuführen ist. Daher war zu erwarten, daß sich Nitromethan mit  $\alpha$ -Diketonen ebenso leicht würde kondensieren lassen wie mit Aldehyden. Unsere Untersuchung der Umsetzung des Nitromethans mit aromatischen Diketonen (Phenanthrenchinon und Benzil) sowie mit einem aliphatischen Diketon (Diacetyl) zeigte, daß die Kondensation der Erwartung gemäß sehr leicht vonstatten geht und zur Bildung der auf andere Weise schwer zugänglichen Nitro-keto-alkohole oder -Phenole führt. Allgemein

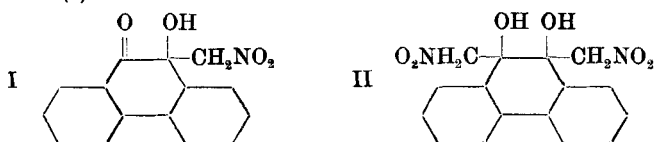
---

<sup>1)</sup> Der einzige beschriebene Fall einer ähnlichen Kondensation ist die einigermaßen ungewöhnlich verlaufende Reaktion von Nitromethan mit 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure (F. Sachs, E. Berthold u. B. Zaar, Chem. Zentralbl. 1907, I, 1131). Außerdem veröffentlichten nach Abschluß der vorliegenden Arbeit H. Fraser u. G. Kon (Journ. chem. Soc., London 1934, 604) eine Arbeit, in der sie die Kondensation des Nitromethans mit aliphatischen und alicyclischen Ketonen beschreiben.

läßt sich diese Reaktion durch die folgende Gleichung ausdrücken:

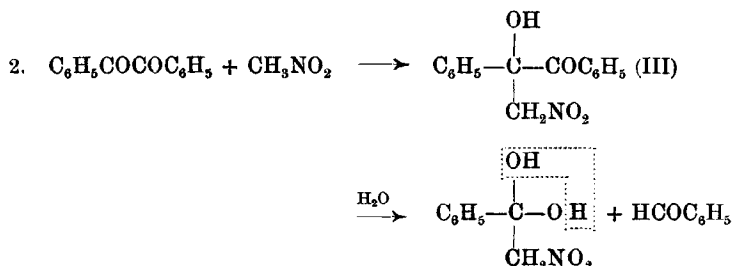


Am leichtesten verläuft die Reaktion beim Phenanthrenchinon; denn schon beim einfachen Schütteln eines Gemisches von Nitromethan und Phenanthrenchinon in methylalkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur geht das Chinon größtenteils in das 9-Keto-10-Nitromethyl-9,10-dihydro-phenanthrol-10 (I) über.

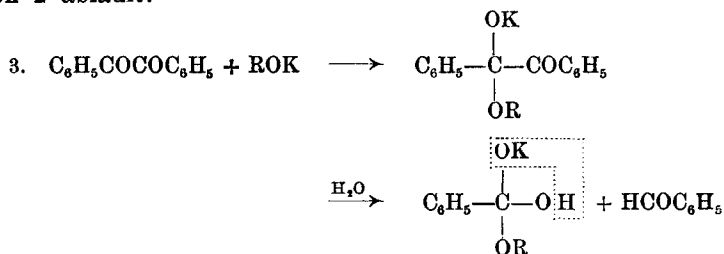


Dieses Produkt entsteht in guter Ausbeute beim Erwärmen von Phenanthrenchinon mit einem Überschuß von Nitromethan in Gegenwart von Spuren von Lauge. Versuche, das Kondensationsprodukt aus 2 Mol. Nitromethan mit einem Chinonmolekül (II) zu gewinnen, ergaben kein Ergebnis. Sowohl die Kondensation im Überschuß von Nitromethan, ebenso wie die Versuche, in methylalkoholischer Lösung mit der entsprechenden Menge (2 Mol.) Nitromethan und Lauge (2 Mol.) die Kondensation durchzuführen, führten immer zur Bildung des Produktes I.

Ebenso leicht tritt auch Dibenzoyl mit Nitromethan in Reaktion. Zwar kommt es in Abwesenheit von Lauge weder in der Kälte, noch beim Erwärmen zu einer Reaktion; arbeitet man jedoch in alkoholisch-alkalischer Lösung und nimmt auf 1 Mol. Benzil 2 Mol. Nitromethan und 2 Mol. Ätzkali, so beginnt schon bei Zimmertemperatur eine energische Umsetzung, bei der sich ein krystallisierter Niederschlag ausscheidet. Doch erwies sich dieser nicht als das Salz des erwarteten Kondensationsproduktes, sondern stellte die Kaliumverbindung des  $\omega$ -Nitroacetophenons dar. Die Bildung dieser Verbindung ist wohl auf den Zerfall des Phenyl-benzoyl-(nitromethyl)-carbinols (III) zurückzuführen, das als Zwischenprodukt der Umsetzung wahrscheinlich ist:



Tatsächlich läßt sich aus dem Reaktionsgemisch auch das andere Zerfallsprodukt, der Benzaldehyd, isolieren. Doch wird die Kondensation des Benzils mit Nitromethan noch von einer ganzen Reihe von Nebenreaktionen begleitet, die zur Bildung folgender Produkte führen: Der Benzoesäureester des Alkohols, der als Lösungsmittel verwendet worden war, Benzylalkohol, Benzoesäure und 1,4-Dinitro-2,3-diphenylbutan. Außerdem entstehen in ziemlich großer Menge Harze. Die Bildung von Estern der Benzoesäure bei der Kondensation läßt sich durch folgende Reaktionsreihe erklären, die parallel mit der Reaktion 2 abläuft:



Eine ähnliche Aufspaltung des Benzils in alkoholischer Lösung in Anwesenheit von Kaliumcyanid wurde von Jourdan<sup>1)</sup> beobachtet, der dabei Benzaldehyd und Äthylbenzoat auffand. Durch eine Reihe von Versuchen wurde festgestellt, daß der Zerfall des Benzils in Gegenwart von Nitromethan lediglich in alkalischem Medium stattfindet; wird zum Reaktionsgemisch nur ganz wenig Alkali hinzugefügt, so bilden sich Benzaldehyd und Benzoat in unbedeutenden Mengen und fast alles Benzil bleibt unverändert. Andererseits ruft in Gegenwart hinreichender Alkalimengen schon ein geringer Zusatz von Nitromethan eine merkliche Bildung von Zerfallsprodukten hervor. Es ist daher wahrscheinlich, daß ein Additionsprodukt<sup>2)</sup> von Alkoholat und Benzil dem Zerfall

<sup>1)</sup> T. Jourdan, Ber. 16, 659 (1883).

<sup>2)</sup> Vgl. G. Scheuing, Ber. 56, 259 (1923).

unterliegt (vgl. Gleichung 3), das sich nur bei genügender Alkalimenge und Alkalikonzentration in größerem Ausmaße bildet.

Das Auftreten von Benzylalkohol und Benzoesäure ist wahrscheinlich vom Benzaldehyd nach der Reaktion von Cannizzaro herzuleiten. Das bei der Reaktion in geringer Menge entstehende 1,4-Dinitro-2,3-diphenyl-butan wurde von Soon und Schellenberg<sup>1)</sup> beschrieben, die es durch Reduktion von  $\omega$ -Nitrostyrol mit Wasserstoff und Platinschwarz erhielten. Die Bildung dieser Verbindung in unserem Falle ist nicht ganz klar.

Es wurde versucht, das als Zwischenprodukt beschriebene Phenyl-benzoyl-nitromethyl-carbinol (III) mit Hilfe von Kühlen und durch Verwendung molekularer Mengen der reagierenden Stoffe zu gewinnen, jedoch ohne Erfolg. Dabei gelang es überhaupt nicht, irgendwelche stickstoffhaltige Produkte zu erhalten; neben vielem Harz erscheinen Benzoat und Benzaldehyd als die Hauptprodukte der Reaktion. Erwärmt man die alkoholische Lösung, die man beim Mischen molekularer Mengen der Reaktionskomponenten erhält, so kommt es zu einer lebhaften Reaktion, die zur Abscheidung des Salzes von  $\omega$ -Nitroacetophenon führt. In Abhängigkeit von der Temperatur erleidet das Benzil mithin entweder lediglich eine Aufspaltung oder es wird auch mit dem Nitromethan kondensiert; die Reaktionen 2 und 3 erscheinen somit als zwei selbständige Prozesse.

Auch bei der Kondensation von Benzil in überschüssigem Nitromethan gelang es nicht, Phenyl-benzoyl-nitromethyl-carbinol zu isolieren.

Wie schon von einer Reihe von Autoren beschrieben wurde, geht das  $\omega$ -Nitro-acetophenon unter der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure ziemlich rasch in Benzoesäure über<sup>2)</sup>, dagegen verläuft die Umsetzung mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure, wie es von uns festgestellt ist, einigermäßen ungewöhnlich, indem  $\omega$ -Chlor- $\omega$ -isonitroso-acetophenon  $C_6H_5COCHClNO$  (IV) entsteht. Diese Verbindung wurde von Steinkopf und Jürgens<sup>3)</sup> und anderen beschrieben, die sie durch Ein-

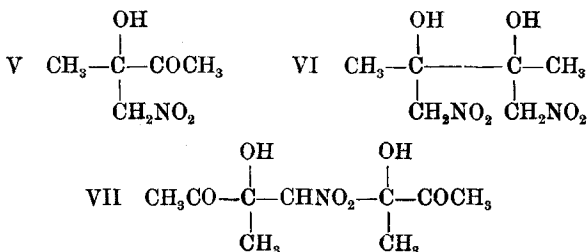
<sup>1)</sup> Ber. 50, 1515 (1917).

<sup>2)</sup> Es möge bemerkt werden, daß der Zerfall des  $\omega$ -Nitro-acetophenons unter Bildung von Benzoesäure nicht so leicht verläuft, wie es von einigen Autoren beschrieben wird; vgl. Lucas, Ber. 32, 602 (1899) und den Versuchsteil der vorliegenden Arbeit.

<sup>3)</sup> W. Steinkopf u. B. Jürgens, Chem. Zentralbl. 1912, I, 561.

wirkung gasförmiger Salzsäure auf das trockne Ammoniumsalz des  $\omega$ -Nitro-acetophenons in Äther erhielten.

Die Kondensation von Diacetyl verläuft analog der des Phenanthrenchinons. Bei der Umsetzung von Diacetyl mit einem Überschuß von Nitromethan in Anwesenheit von Kaliumcarbonat kommt es zu einer energischen Reaktion unter Bildung von 2-Nitromethyl-butanon-3-ol-2 (V).



V bildet sehr leicht ein Semicarbazon, das isoliert und gekennzeichnet wurde. Ein Kondensationsprodukt aus 2 Mol. Nitromethan und 1 Mol. Diacetyl (VI) ließ sich nicht beobachten. Wird die Kondensation des Nitromethans in einem Überschuß an Diacetyl durchgeführt, so bildet sich ein Gemisch, aus dem sich nur schwer ein Produkt isolieren läßt, das scheinbar 3,5-Dimethyl-4-nitro-heptan-dion-2,6-diol-3,5 (VII) darstellt.

Die durchgeführte Untersuchung zeigt also, daß die Anlagerung von Nitromethan an  $\alpha$ -Diketone, die zur Bildung von Nitro-keto-olen führt, eine allgemeine Reaktion dieser Verbindungsklasse ist. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

## Versuchsteil

### I. Kondensation von Phenanthrenchinon mit Nitromethan

#### A. Kondensation in alkoholisch-alkalischer Lösung

##### *9-Keto-10-nitromethyl-9,10-dihydrophenanthrol-10*

Die Suspension von 2 g (0,01 M.) Phenanthrenchinon in 20 ccm Methylalkohol, der 1,2 g Ätzkali (0,02 M.) enthält, wird bei Zimmertemperatur mit 1,2 g Nitromethan (0,02 M.) versetzt. Nach dem Schütteln ist in einigen Minuten alles in Lösung gegangen, die sich dabei tiefrot färbt. Es wird nun rasch filtriert und über Nacht stehen gelassen; schon nach 10—15 Minuten

beginnt die Ausscheidung der farblosen, körnigen Krystalle des Kaliumsalzes der Kondensationsverbindung. Das Salz wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und unter gutem Rühren mit 40 ccm 20 prozent. Salzsäure behandelt, zuerst unter Kühlung (1,5 Stunden bei 5°) und hierauf bei gewöhnlicher Temperatur (1,5 Stunden). Dabei geht das krystallisierte Salz in einen amorphen, leicht gelb gefärbten Niederschlag über, der abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wird. Nach dem Trocknen löst man die zu einem feinen Pulver zerriebene Substanz in 40 ccm heißem Alkohol (Tierkohle), wobei aber ein längeres Erhitzen zu vermeiden ist. Beim Abkühlen der Lösung fallen gelbliche Prismen aus. Ausbeute 1,4 g. Beim Erhitzen in der Capillare beginnt die Substanz bei 105—110° sich gelb zu färben, sintert bei 139—141° und schmilzt bei 141—142° zu einer orangefarbenen Flüssigkeit. Erhitzt man über die Schmelztemperatur hinaus, so zersetzt sich die Substanz unter Aufschäumen und in der Capillare bildet sich ein festes, orange gefärbtes Produkt mit dem Schmp. 206—207° (Phenanthrenchinon).

Die Substanz ist in reinem Zustand beständig, beim Erwärmen mit einem Lösungsmittel zerfällt sie ziemlich leicht unter Bildung von Phenanthrenchinon. Das Kaliumsalz ist in Wasser gut löslich; beim Stehenlassen dieser Lösung erfolgt quantitative Zersetzung unter Ausscheidung von Phenanthrenchinon.

0,1537 g Subst.: 0,3758 g CO<sub>2</sub>, 0,0591 g H<sub>2</sub>O. — 4,9018 mg Subst.: 0,243 ccm N (16°, 750 mm).

C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N	Ber. C 66,91	H 4,09	N 5,20
	Gef. „ 66,67	„ 4,33	„ 5,70

Kaliumsalz: 5,1947 mg Subst.: 0,2070 ccm N (17°, 755 mm). — 0,1113 g Subst.: 0,0325 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> NK	Ber. N 4,56	K 12,35
	Gef. „ 4,59	„ 12,90

## B. Kondensation bei Anwesenheit von Spuren Alkali

Zur Mischung von 1 g Phenanthrenchinon, 3 ccm Nitromethan und 3 ccm absolutem Methylalkohol fügt man 5 Tropfen einer 5-prozent. alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd hinzu und kocht einige Sekunden lang, wobei alles in Lösung

geht. Beim Abkühlen scheidet sich das Kondensationsprodukt in farblosen Krystallen aus, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden. Ausbeute 0,7 g. Farblose Prismen aus Benzol, die beim Erhitzen in der Capillare bei 70—80° gelb werden, Schmp. 139—141°. Die Substanz ist mit der oben beschriebenen identisch.

4,3778 mg Subst.: 0,199 ccm N (14°, 770 mm).

$C_{15}H_{11}O_4N$  Ber. N 5,20 Gef. N 5,41

### C. Kondensation ohne Alkali

1 g Chinon, 10 ccm trockner Methylalkohol und 1 g Nitromethan werden 5 Stunden lang bei Zimmertemperatur gut geschüttelt. Schon nach  $\frac{1}{2}$  Stunde zeigt sich in dem Gemisch neben dem Chinon ein körniger, leicht gelb gefärbter Niederschlag. Um das Kondensationsprodukt vom nicht umgesetzten Chinon zu trennen, wird der Niederschlag mit 50 ccm Äther gekocht (Tierkohle) und das Filtrat mit der 2,5- bis 3-fachen Menge Ligroin (Sdp. 95—130°) versetzt. Dabei scheidet sich das Produkt in Form von leicht gelb gefärbten Nadeln aus (0,3 g). Beim Erhitzen in der Capillare beginnt die Substanz bei 140—145° sich gelb zu färben, sintert bei 145—148° und schmilzt bei 148—148,5° zu einer orangefarbenen Flüssigkeit. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ist das gleiche zu beobachten wie bei den früher beschriebenen Produkten.

4,9084, 4,9208 mg Subst.: 0,225, 0,227 ccm N (13°, 770 mm).

$C_{18}H_{11}O_4N$  Ber. N 5,20 Gef. N 5,41, 5,44

Das Produkt ist mit den beiden oben beschriebenen Präparaten identisch. Was den Schmelzpunkt anbetrifft, so ist seine Veränderung unserer Meinung nach dem Umstande zuzuschreiben, daß in den Produkten der alkalischen Kondensation Spuren von Alkali vorhanden sind, die den Schmelz- und Zersetzungspunkt der Verbindung herabsetzen.

## II. Kondensation von Benzil mit Nitromethan

### A. Kondensation in alkoholisch-alkalischer Lösung

#### a) *o*-Nitro-acetophenon

Die Lösung von 3,5 g Ätzkali in 15 ccm Methanol wird bei Zimmertemperatur mit 6 g Benzil versetzt und zu dem

Brei 3,5 ccm Nitromethan portionenweise zugesetzt, ohne aber eine zu starke Erwärmung zuzulassen. Am Ende ist der gesamte Niederschlag in Lösung gegangen, worauf fast sogleich die Ausscheidung des Kaliumsalzes des Nitro-acetophenons in Form von glänzenden Plättchen beginnt. Man läßt  $\frac{1}{2}$  Stunde bei Zimmertemperatur stehen, kühlt darauf mit einem Eis-Salzmischung, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit absolutem Alkohol. Das Salz wird in der Kälte mit überschüssiger 10-prozent. Salzsäure behandelt, wobei die Krystalle in einen farblosen amorphen Niederschlag übergehen. Aus fünf Operationen, die wie oben beschrieben durchgeführt und dann gemeinsam verarbeitet worden waren, wurden 11,5 g Nitro-acetophenon (Schmp. 100—102°) erhalten. Farblose, glänzende Plättchen aus verdünntem Alkohol; Schmp. 105—106°. Die Mischprobe mit Nitro-acetophenon, das nach Parkers und Williams<sup>1)</sup> erhalten war, ergab Schmp. 105—106°.

3,990 mg Subst.: 8,580 mg CO<sub>2</sub>, 1,690 mg H<sub>2</sub>O. — 7,52 mg Subst.: 0,288 ccm N (20°, 752 mm).

C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> N	Ber. C 58,18	H 4,24	N 8,48
	Gef. „ 58,65	„ 4,74	„ 8,34

b) *1,4-Dinitro-2,3-diphenyl-butan*

Das alkoholische Filtrat vom Kaliumsalz des Nitro-acetophenons wird in eine Mischung von 150 ccm Wasser und 15 ccm konz. Salzsäure gegossen; dabei scheidet sich ein Öl ab, das nach Benzoesäuremethylester riecht. Nach dem Stehen über Nacht wird das Öl abgetrennt, mit etwas Wasser gewaschen und in der 3—5-fachen Menge Äther gelöst. Sehr rasch beginnen kleine, glänzende Plättchen von Dinitro-diphenyl-butan sich aus der Lösung auszuschleiden. Nach dem Abfiltrieren wird auf dem Filter mit Äther gewaschen.

Ausbeute 0,3 g. Die Substanz ist unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in Eisessig und leicht löslich in Benzoesäuremethyl- und -äthylester. Aus einem Gemisch von Äthylbenzoat und Alkohol krystallisiert sie in Form von kleinen, glänzenden, farblosen Plättchen aus. Nach 2-maligem Umkrystallisieren sintern sie unter leichter Dunkelfärbung bei

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc., London 1934, 67.



238° und schmelzen unter lebhafter Gasentwicklung, bei 238,5° bis 239,5° [nach Soon und Schellenberg Schmp. 238° bis 239°<sup>1)</sup>]. Dinitro-diphenyl-butan ist in wäßriger Lauge schwer, in wäßrig-alkoholischer sehr gut löslich. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung scheiden sich braun gefärbte Flocken aus.

3,870, 4,290 mg Subst.: 9,130, 10,110 mg CO<sub>2</sub>, 1,870, 2,120 mg H<sub>2</sub>O.  
— 4,920, 4,985 mg Subst.: 0,400 (19°, 741,1 mm), 0,393 (16°, 745,6 mm)  
ccm N.

C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 64,00	H 5,33	N 9,33
	Gef. „ 64,34, 64,27	„ 5,41, 5,55	„ 8,99, 8,97

c) *Andere Nebenprodukte der Reaktion*

Die nach dem Abtrennen der Dinitro-diphenyl-butan-kry-  
stalle [vgl. b)] erhaltene ätherische Lösung wird mit Natrium-  
sulfat getrocknet und fraktioniert. Bei 80—90° (10 mm) geht  
ein farbloses, leicht bewegliches Öl über (11,8 g); beim weiteren  
Erwärmen beginnt die Zersetzung und es destilliert nur ganz  
wenig (0,1 g) einer Substanz über, die sich im Ableitungsrohr  
des Kolbens in Form farbloser Krystalle absetzt und Benzoe-  
säure darstellt. (Identifiziert auf Grund des Mischschmelz-  
punktes mit reiner Benzoesäure.) Damit wird die Destillation  
unterbrochen; im Kolben bleibt ein beträchtlicher, harzartiger  
Rückstand, der beim Abkühlen eine dicke, nicht krystallisierende  
Masse bildet. Aus dem Destillat konnten isoliert werden:

a) Bei der Umsetzung mit Benzoylchlorid Benzylbenzoat  
(0,5 g) identifiziert auf Grund des Mischschmelzpunktes mit  
einem synthetischen Produkt (Schmp. 19°).

b) Beim Umsetzen mit Bisulfit Benzaldehyd (1 g), dessen  
Identifizierung mit Hilfe des Siedepunktes (Sdp. 178°) und  
des p-Nitro-phenyl-hydrazons (Schmp. 195°) erfolgte.

c) Benzoesäure-methylester (8 g), identifiziert durch Siede-  
punkt (Sdp. 198—199°) und Benzoesäurenachweis nach der  
Verseifung. Aus dem harzartigen Destillationsrückstand geht  
bei der Vakuumdestillation unter starker Zersetzung ein Ge-  
misch von Öl und Krystallen über. Nach dem Umkrystalli-  
sieren aus verdünntem Alkohol scheidet sich die feste Sub-  
stanz in Form farbloser Nadeln aus, die bei 55° sintern und

<sup>1)</sup> Ber. 50, 1515 (1917).

bei 56—57° schmelzen. Der flüssige Anteil des Destillats (Gemisch) besitzt einen an Benzaldehyd erinnernden Geruch und liefert ein in Alkohol leicht lösliches p-Nitro-phenyl-hydr-azon. Diese Substanzen sind bisher noch nicht näher unter- sucht worden.

Verwendet man an Stelle des Methylalkohols Äthylalkohol als Lösungsmittel, so findet sich unter den Reaktionsprodukten neben anderen Substanzen eine beträchtliche Menge Benzoe- säureäthylester.

### B. Die Einwirkung von Mineralsäuren auf $\omega$ -Nitro-aceto-phenon

Wird Nitro-aceto-phenon 2 Stunden lang mit 20-prozent. Schwefelsäure (1 g : 60 ccm Säure) gekocht, so erfolgt völlige Zersetzung; wird mit 4-prozent. Säure (1 g : 50 ccm) 4 Stunden gekocht, so zeigt sich in den Reaktionsprodukten neben Benzoe- säure auch  $\omega$ -Nitro-aceto-phenon (Trennung durch Fällen der benzolischen Lösung mit Petroläther, im Niederschlag das Nitro-aceto-phenon). Nach 8-stündigem Kochen kann Nitro- aceto-phenon nicht aufgefunden werden.

Ein Gemisch von 10 ccm Wasser, 10 ccm Salzsäure ( $d = 1,19$ ), 10 ccm Alkohol und 1 g Nitro-aceto-phenon wird 2—2,5 Stunden lang am Rückfluß gekocht, wobei vollständige Lösung eintritt. Die Lösung wird heiß filtriert, beim Abkühlen scheidet sich das Chlorderivat in farblosen, glänzenden Plätt- chen ab. Durch Einengen der Mutterlauge kann man noch eine geringe Menge dieses Produktes erhalten. Ausbeute an nicht umkrystallisiertem Produkt (Schmp. 126—128°, sintert bei 122—123°) — 0,6 g. Aus der benzolischen Lösung wird die Substanz durch Petroläther in glänzenden, platten Nadeln erhalten, die bei 130° sintern und bei 131—132° schmelzen. [Nach Claisen und Manasse<sup>1)</sup> Schmp. 131—132°.]

4,010 mg Subst.: 7,690 mg CO<sub>2</sub>, 1,310 mg H<sub>2</sub>O. — 5,773 mg Subst.:  
0,418 ccm N (27°, 749,1 mm) Mikro-Carius. — 5,381 mg Subst.:  
4,225 mg AgCl.

C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> NCl	Ber. C 52,32	H 3,27	N 7,63	Cl 19,35
	Gef. „ 52,3	„ 3,65	„ 7,92	„ 19,43

<sup>1)</sup> L. Claisen u. O. Manasse, Ann. Chem. 274, 96 (1893).

## III. Kondensation von Diacetyl mit Nitromethan

## A. Kondensation im Überschusse von Nitromethan

*2-Nitromethyl-butanon-3-ol-2*

Ein Gemisch von 5,5 g Diacetyl, 15 ccm Nitromethan und 0,2 g Kaliumcarbonat werden unter Rückfluß bis zum Eintreten der stürmischen Reaktion erhitzt. Nach deren Beendigung wird noch 10—15 Minuten lang gekocht und die dunkelrote Lösung nach dem Abkühlen mit 3—4 Tropfen konz. Schwefelsäure neutralisiert. Nach dem Filtrieren wird im Vakuum destilliert. Bei 129—131° (14 mm) geht das Nitroketol als gelbes, dickes Öl über. Ausbeute 60 Proz. d. Th. Nach mehrfacher Fraktionierung erhält man die Substanz in Form eines leicht gelb gefärbten, dicken Öls; Sdp.<sub>11</sub> 125°, D<sub>21</sub> 1,2350, n<sub>D</sub><sup>21</sup> 1,4571. M<sub>R</sub> ber. 32,45, gef. 32,42. Die Substanz ist in Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

7,490 mg Subst.: 11,3 mg CO<sub>2</sub>, 4,02 mg H<sub>2</sub>O. — 3,924 mg Subst.: 0,325 ccm N (16°, 750,4 mm).

C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> N	Ber. C 40,82	H 6,12	N 9,52
	Gef. „ 41,14	„ 6,01	„ 9,24

Das Semicarbazon scheidet sich aus dem alkoholisch-wäßrigen Reaktionsgemisch in Form großer, farbloser Nadeln aus, die leicht in Wasser und sehr schwer in Alkohol löslich sind. Farblose, seidenartige Nadeln aus 50% Alkohol, Schmelzpunkt 214—215° (unter teilweiser Zersetzung).

3,605 mg Subst.: 0,890 ccm N (22°, 748 mm).

C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	Ber. N 27,45	Gef. N 27,44
--	--------------	--------------

## B. Kondensation im Überschusse von Diacetyl

*3,5-Dimethyl-4-nitro-heptandion-2,6-diol-3,5 (?)*

Ein Gemisch von 17,5 g Diacetyl, 6,1 g Nitromethan und 0,2 g Kaliumcarbonat wird am Rückfluß erhitzt wie unter A. angegeben. Nach Beendigung der Reaktion wird noch 0,5 bis 1 Minute gekocht. Die erkaltete, dicke sirupöse Masse wird mit 3—4 Tropfen Schwefelsäure neutralisiert, mit der 5—6-fachen Menge Äther verdünnt und nach dem Abfiltrieren des Niederschlages im Vakuum destilliert. Von 127° (11 mm) an geht

ein gelbes, dickes Öl über; im Kolben verbleibt ein reichlicher harziger Rückstand. Nach mehrfacher Destillation im Vakuum wird die Fraktion zwischen 127—128° (11 mm) gesammelt; sie stellt ein sirupöses, citronengelbes Öl dar, das in üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist.  $D_{20}$  1,2063,  $n_D^{20}$  1,4598,  $M_R$  ber. 52,46, gef. 52,93. Mit Semicarbazid liefert die Substanz ein Carbazon.

5,100, 4,280 mg Subst.: 8,690, 7,310 mg  $CO_2$ , 2,900, 2,410 mg  $H_2O$ .  
— 5,872 mg Subst.: 0,350 ccm N (19°, 746,1 mm).

$C_9H_{15}O_6N$	Ber. C 46,35	H 6,44	N 6,01
	Gef. „ 46,47, 46,58	„ 6,37, 6,30	„ 6,68

Moskau, im November 1934.

### Berichtigung

In dem Aufsatz von W. Dilthey u. Mitarb., dies. Journ. [2] 141, 331 (1934) muß die Formel auf S. 348 heißen:

