

Analyse: Ber. für  $C_6H_{15}N_3O$ .

Procente: N 28.96.

Gef. » » 28.82.

Die Arbeit soll noch mit einigen anderen primären Aminen und Aldehyden, sowie auch bezüglich der Hydrazine fortgesetzt werden.

Rostock, im August 1896.

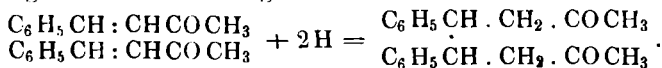
**397. C. Harries und G. Eschenbach: Ueber das 4.5-Diphenyl-octan-2.7-dion.**

(II. Mittheilung über Reduction ungesättigter Ketone.)

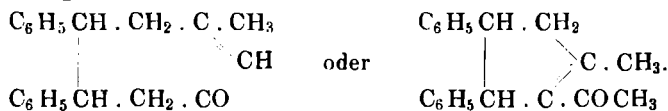
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. Juli von Hrn. C. Harries.)

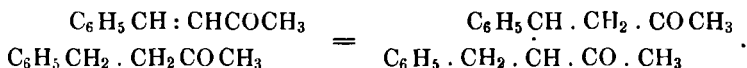
Vor Kurzem<sup>1)</sup> haben wir eine Mittheilung über das 4.5-Diphenyl-octan-2.7-dion gegeben, welches bei der Reduction des Benzylidenacetons in schwach saurer oder neutraler Lösung entsteht. Den Vorgang deuteten wir in folgender Weise:



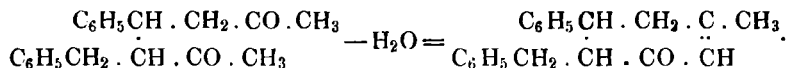
Der daraus durch innere Condensation mittels Natriumäthylat entstehende Körper besitzt dann nach unserem Dafürhalten eine der beiden folgenden Formeln:



Inzwischen sind wir von befreundeter Seite darauf aufmerksam gemacht worden, dass unser Diketon auch als Product einer anderen Reaction betrachtet werden könne. Wie wir beobachtet haben, entsteht bei der Reduction des Benzylidenacetons auch Benzylaceton, dieses lagere sich in statu nascendi an unverändertes Benzylidenaceton an:



Der Körper, welchen man daraus unter dem condensirenden Einfluss von Natriumäthylat erhalte, würde dann folgende Constitution besitzen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 381.

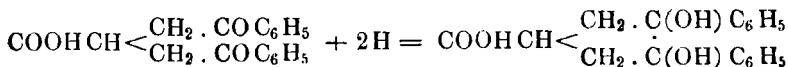
Diese Reaction entspräche den von D. Vorländer<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Acetessigester auf Benzylidenaceton und von St. v. Kostanecki und G. Rossbach<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Benzaldiacetophenon auf Benzalacetophenon beobachteten Vorgängen.

Wir haben nun versucht, Benzylidenaceton und Benzylaceton direct durch Natriumäthylat oder andere condensirende Mittel zu vereinigen, konnten hierbei aber nicht die Bildung unseres Diketons constatiren. Vielmehr stehen die Resultate, welche unsere weitere Untersuchung über das 4.5-Diphenyloctan-2.7-dion ergeben haben, besonders seine Oxydation mit Salpetersäure und sein Abbau durch Brom, mit der von uns bisher vertretenen Auffassung in vollkommenem Einklang.

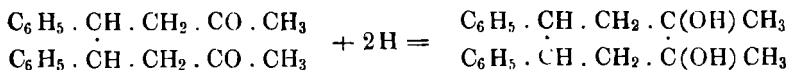
### Experimenteller Theil.

#### Reduction des 4.5-Diphenyloctan-2.7-dions.

Zunächst war es von Interesse zu erfahren, in welcher Weise sich das Diketon bei der Einwirkung reducirender Agenzien verhielte. Im vorigen Jahre hat August Pusch<sup>3)</sup> auf Veranlassung von Joh. Wislicenus die Reduction der Diphenacylessigsäure vorgenommen und ist dabei zunächst zum intramolekularen Pinakon derselben, der 3.4-Diphenyldioxy-pentamethen-(1)-carbonsäure, gelangt:



In analoger Weise sollte durch Reduction unseres Diketons das Diphenyldimethyldioxy-cyclohexamethylen entstehen:



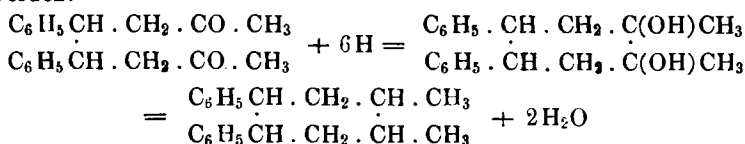
Nun wird dasselbe aber, wie wir schon in unserer ersten Abhandlung beschrieben haben, durch alkalische Reductionsmittel anscheinend verharzt, von sauren dagegen nur sehr schwer verändert. Wir gaben an, dass bei energischer Behandlung der Verbindung mit Zinkstaub und Salzsäure ein Körper vom Schmp. 120° entsteht. Diesen Versuch haben wir jetzt genauer durchgeführt und dabei gefunden, dass der Körper vom Schmp. 120° noch nicht einheitlich ist. Mit besserem Erfolg wendeten wir sodann zur Reduction Zinkstaub und starke alkoholische Salzsäure an, erhielten aber nun einen sauerstofffreien Körper, einen Kohlenwasserstoff der Formel C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>. Wir erklären den Vorgang in der Weise, dass an dem sicherlich zunächst gebildeten intramolekularen Pinakon durch den Einfluss des starken

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2058.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1489.

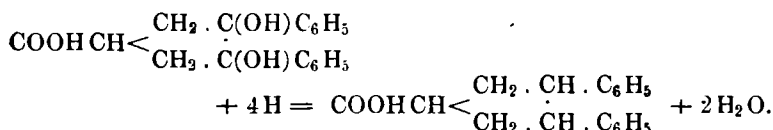
<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 2102.

Reductionsmittels gleich die beiden Hydroxylgruppen weiter reducirt werden:



(1.2-Dimethyl-4.5-diphenylhexamethylen).

Pusch hat diese Reduction bei der 3.4-Diphenyldioxy-pentamethen-(1)-carbonsäure erst in zweiter Phase durch Behandlung mit rauchender Jodwasserstoffsäure bewirkt.



Die Darstellung 1.2-Dimethyl-4.5-diphenylhexamethylen ist folgende:

Je 2 g Diketon werden in 100 ccm absoluten, heissen Alkohols gelöst, dann 40 g Zinkstaub und 50 ccm mit Salzsäure in der Kälte gesättigten 80procentigen Alkohols hinzugegeben und das Ganze unter mehrmaliger Erneuerung des Zinkstaubes (je 5 g) und der alkoholischen Salzsäure (je 25 ccm) 24 Stunden am Rückflusskühler auf dem Sandbade gekocht. Der Alkohol wird darauf zum grössten Theil abdestillirt, wobei sich schon ein Theil des Kohlenwasserstoffes abscheidet. Der Rest wird dem Filtrat durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entzogen und nach dem Verdampfen desselben mit verdünnter Natronlauge zur Entfernung der Zinkverbindungen behandelt. Zur weiteren Reinigung wird der Körper aus Petroläther umkrystallisirt, sollte noch unverändertes Diketon beigemischt sein, so wird dasselbe hierbei vom Petroläther ungelöst zurückgelassen. 1 g des Kohlenwasserstoffes wird von 6 ccm siedendem Petroläther aufgenommen, bei langsamem Verdunsten desselben krystallisirt er in ziemlich grossen wasserhellen schiefen Würfeln aus. Ausbeute 1.5 g.

Nach Messungen, die Hr. Dr. Klautsch, Assistent am hiesigen Mineralogischen Institut, auszuführen die Liebenswürdigkeit hatte, ist das Krystallsystem: Triklin.

Beobachtete Formen:

$$\infty P \propto (100), \infty P \tilde{\propto} (010), 0P (001),$$

ausserdem Andeutung von  $m P \propto (h 01)$ .

Gemessene Winkel:

$$\infty P \propto : \infty P \tilde{\propto} = 91^\circ 52' 40''$$

$$\infty P \tilde{\propto} : 0P = 95^\circ 30'$$

$$\infty P \propto : 0P = 115^\circ 29'$$

Auf  $\infty P \infty$  erkennt man im Natriumlicht excentrisch gelegen, ein hyperbolisches Interferenzkurvensystem 1 b.

Die Auslöschungsschiefe beträgt auf

$$\infty P \infty \text{ zur Kante } \infty P \infty : \infty P \infty 22^\circ.$$

Wir sprechen auch an dieser Stelle Hrn. Dr. Klautsch für seine Bemühungen unseren verbindlichsten Dank aus.

Von kochendem Alkohol wird die Substanz etwas schwerer aufgenommen, nämlich 1 g von 12 ccm, beim Abkühlen scheidet sich sofort die grösste Menge wieder ab. Der Schmelzpunkt liegt ziemlich scharf bei  $97^\circ$ , jedoch bleiben in der geschmolzenen Masse geringe Krystallpartikelchen suspendirt und schmelzen erst gegen  $140^\circ$ . Vielleicht erklärt sich dieser Umstand aus einer Beimengung eines stereoisomeren Kohlenwasserstoffes, wie ja auch aus der gegebenen Formel sich eine ganze Reihe von cis-trans-isomeren Körpern ableiten lassen.

Der Kohlenwasserstoff siedet unzersetzt bei einer Temperatur von circa  $270^\circ$  bei gewöhnlichem Druck, genauer konnten wir den Siedepunkt, weil uns hierfür nur eine kleine Menge Substanz zur Verfügung stand, nicht ermitteln, und erstarrt beim Uebergehen sofort zu einem weissen Krystallkuchen.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Gefrierpunktserniedrigung bestätigte die von uns angenommene Molekulargrösse, wir fanden die Zahl 250, während die Theorie für  $C_{20}H_{24}$  264 verlangt.

Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für  $C_{20}H_{24}$ .

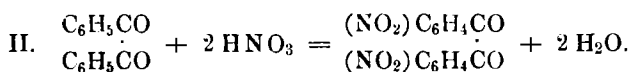
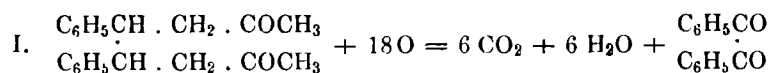
Procente: C 90.90, H 9.09.

Gef. » » 90.92, 90.67, » 9.65, 9.50.

#### Oxydation des 4.5-Diphenyl-octan-2.7-dions.

Wie wir schon früher mitgetheilt haben, wird das Diphenyloctandion von gelinden Oxydationsmitteln gar nicht angegriffen und von starken sofort bis zur Benzoësäure oxydirt. Mit concentrirter Salpetersäure erhielten wir ein stickstoffhaltiges Product, über dessen Herstellung und Verhalten wir jetzt Folgendes angeben können. 2 g des Diketons werden in 20 g concentrirter Salpetersäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, wobei bald eine heftige Reaction eintritt. Die Flüssigkeit schäumt stark auf und es entwickeln sich braune Dämpfe. Nachdem die Hauptreaction vorüber ist, digerirt man noch ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade, bis keine braunen Dämpfe mehr auftreten und giesst dann die ganze Masse in die 20 fache Menge Wasser. Es scheidet sich sofort der neue Körper in gelblich weissen Flocken ab, die sich in kaltem Aether lösen und durch Petroläther daraus wieder fällen lassen. Die auf diese Weise gereinigte Substanz schmilzt ungenau unter Aufschäumen bei  $120-135^\circ$  und bildet augenscheinlich ein Gemisch von zwei Körpern. Durch Behandlung mit

Alkalien kann aus diesem Product keine Nitrobenzoesäure isolirt werden, die Masse verharzt damit beim Erwärmen. Die Ausbeute beträgt 1—1.2 g. Die Substanz verhält sich durchaus ähnlich, was die Löslichkeits-, Krystallisationsverhältnisse und Schmelzpunkt anbetrifft, wie das von Zagumeny<sup>1)</sup> bei der Nitrirung von Benzil erhaltene Gemisch von zwei isomeren Dinitrobenzilen. Die Reaction dürfte unseres Erachtens demnach in folgenden zwei Phasen verlaufen. Zunächst entsteht unter Zerstörung der Acetylgruppen Benzil, welches durch überschüssige Salpetersäure gleich weiter in die isomeren Dinitrobenzile verwandelt wird:



Da die Trennung der beiden isomeren Benzile bereits ausgeführt ist, haben wir uns weiter nicht mit derselben befasst und nur das Rohproduct analysirt.

Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für  $2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CO}]$ :

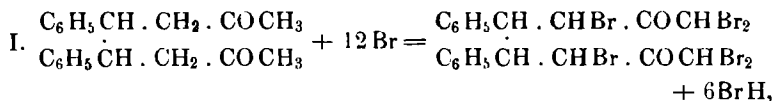
Procente: C 56.00, H 2.66, N 9.33.

Gef. » » 56.22, 56.56, » 3.62, 3.46, » 9.59.

Wenn wir auch bei den Wasserstoffbestimmungen nicht ganz genau stimmende Werthe erhalten haben, so scheint es uns doch nicht zweifelhaft, dass ein Gemisch von Dinitrobenzilen vorliegt.

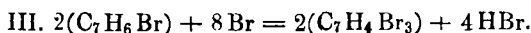
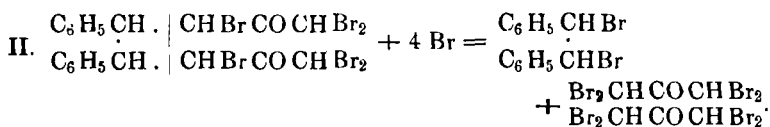
Verhalten des 4.5-Diphenyloctan-2.7-dions gegen Brom.

Von Brom wird das Diketon zunächst gar nicht verändert, bei längerer Einwirkung in der Wärme geht jedoch eine complicirte Reaction mit demselben vor sich. Es gelang uns, als Product derselben mehrere Körper zu isoliren und ihre Constitution zu ermitteln. Es entstehen, je nachdem man die Versuchsbedingungen lenkt, Hexabrom-4.5-diphenyloctan-2.7-dion, ein wenig Stilbendibromid vom Schmp. 237°, Gemische von höher bromirten Stilbenen einerseits und Tetra- und Pentabromaceton andererseits. Wir glauben die Reaction hiernach in folgender Weise erklären zu können. Zunächst bildet sich das Hexabromdiphenyloctandion.



und dieses zerfällt bei weiterer Einwirkung von Brom in Stilbendibromid, bezüglich höher bromirte Stilbene und Bromacetone.

<sup>1)</sup> Journ. d. russ.-chem. Gesellschaft 4, 278.



Werden genau die von uns später gegebenen Versuchsbedingungen eingehalten, so entstehen ausschliesslich Hexabromdiphenyloctandion, Hexabromstilben (bez. Hexabromdibenzyl) und ein Gemenge von Tetra- und Pentabromaceton. Die Gesamtausbeute entspricht ungefähr dem angegebenen Vorgange, 2 g Diketon liefern 6.5 g bromirtes Rohproduct. 2 g Diketon werden in 40 ccm Eisessig gelöst und mit 8 g Brom 2—3 Stunden am Rückflusskühler auf 130° im Oelbade erwärmt. Das kaum gefärbte Reaktionsgemisch scheidet in der Wärme eine beträchtliche Quantität einer festen Substanz aus, welche abfiltrirt und aus kochendem Xylol mehrfach umkrystallisirt, sich in harten kleinen Prismen darbietet, welche bei 267° unter Verkohlung schmelzen. Dieselben sind fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und zeigen grosse Aehnlichkeit mit den von Fittig und Stelling<sup>1)</sup> für das Hexabromdibenzyl angegebenen Eigenschaften, welches sie seiner Zeit bei der Behandlung von Dibenzyl mit Brom direct erhalten, aber keinen Schmelzpunkt dafür mitgetheilt haben.

Analysen des bei 105° getrockneten Körpers. Ber. für 2(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>3</sub>).

Procente: C 25.61, H 1.22, Br 73.17.

Gef. » » 25.13, » 1.36, » 73.02,

#### Hexabrom-4.5-diphenyloctan-2.7-dion.

Das Filtrat von dem eben beschriebenen Körper wird mit der 20fachen Menge Wasser versetzt, wodurch ein amorpher weisser Niederschlag entsteht, welcher abfiltrirt und in der gerade genügenden Menge heissen Alkohols gelöst wird. Beim Erkalten scheiden sich weisse Nadelchen in einer Ausbeute von 55 pCt. vom angewandten Ausgangsmaterial ab, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig den Schmp. 190 bis 191° anzeigen. 1 g der Substanz wird von 20 ccm siedendem Eisessig aufgenommen, in Alkohol ist sie in reinem Zustande sehr schwer löslich.

Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers. Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>.

Procente: C 31.25, H 2.08, Br 62.50.

Gef. » » 31.04, » 2.42, » 62.55.

Aus der eisessigsuren Mutterlauge des eben beschriebenen Körpers wird durch Zusatz von 2 Theilen Wasser eine röthlich-weiße Krystallmasse abgeschieden, welche als ein Gemisch von Tetra- und Pentabromaceton erkannt wurde. Der Schmelzpunkt der-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 137, 266.

selben liegt bei ca. 60—70°, während Tetrabromaceton bei 42—43° und Pentabromaceton bei 76° schmelzen.

Für Tetrabromaceton,  $C_3H_2OBr_4$ , berechnen sich 85.86 pCt. Brom, für Pentabromaceton,  $C_3HOBr_5$ , 88.30, während eine in der Mitte liegende Zahl, 87.34 pCt. Brom, gefunden wurde. Da diese beiden Bromacetone schon beschrieben sind, wurde von einer weiteren Bearbeitung Abstand genommen.

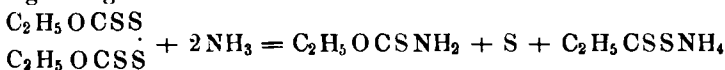
Im Anschluss an diese Arbeit bemerken wir, dass die Untersuchung der Reductionsproducte des Mesityloxyds, Phorons, Benzalacetophenons und anderer ungesättigter Ketone im Gange ist und weiterhin zu Resultaten geführt hat, welche mit unseren bisherigen Ergebnissen durchaus übereinstimmen.

### 398. M. Busch: Ueber Derivate des Hydrosulfamins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August.)

Während die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Disulfide und die hierbei stattfindenden Spaltungsprocesse wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen sind<sup>1)</sup>, liegen bisher keine näheren Angaben über das Verhalten des alkoholischen Ammoniaks gegen Disulfide vor, obwohl Debus bereits vor längerer Zeit eine interessante Beobachtung nach dieser Richtung hin gemacht hat. Debus<sup>2)</sup> fand nämlich, dass Aethyldioxydisulfocarbonat, das Disulfid der Aethylxanthogensäure, durch das erwähnte Agens im Sinne folgender Gleichung zerlegt wird:



es entsteht Aethylxanthogenamid, Schwefel und äthylxanthogensaures Ammoniak.

Gelegentlich der Untersuchung der von mir gewonnenen Biazolondisulfide<sup>3)</sup> habe ich ebenfalls die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf diese Verbindungen geprüft, Versuche, die um so anziehender erschienen, als hier bei analogem Reactionsverlauf Aminobiazolone entstehen mussten und damit also eine Methode gegeben war, die Hydrosulfürgruppe durch die Aminogruppe zu ersetzen. Meine Erwartung täuschte mich insofern nicht, als in der That Ammoniak in alkoholischer Lösung sehr leicht mit den genannten Disulfiden in Reaction tritt, die resultirenden Producte zeigten jedoch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 1636 und Ann. d. Chem. 75, 122.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 72, 11.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 2507.