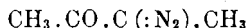


11. Otto Diels und Konrad Ilberg: Über Oxymethylenbutanon und eine neue Bildungsmethode für Oxymethylenverbindungen.

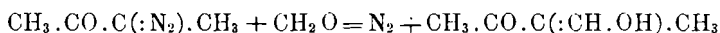
(Eingegangen am 13. Dezember 1915.)

Das von O. Diels und K. Pflaumer.¹⁾ entdeckte Azibutanon:



ist in seiner Reaktionsfähigkeit und der Art seiner Umsetzungen ein Analogon des Diazomethans und läßt sich wie dieses zu Synthesen verwerten. Dabei bietet es, abgesehen von anderen Vorzügen, den Vorteil, daß man es bequem in größerer Menge und in reinem Zustande herstellen und aufbewahren kann.

Wir berichten heute über den Reaktionsverlauf zwischen Azibutanon und Formaldehyd, der insofern Interesse bietet, als er uns ein neues Verfahren zur Gewinnung von Oxymethylen-Verbindungen an die Hand gibt. Zwar verläuft die Reaktion nicht ganz glatt, aber in der Hauptsache spielt sie sich doch nach der Gleichung:



ab und führt zum Oxymethylenbutanon.

Beim näheren Studium dieser Verbindung haben wir einige Beobachtungen gemacht, die uns der Mitteilung wert erscheinen.

Was zunächst die Darstellung betrifft, so besitzt das Verfahren der Gewinnung aus Azibutanon natürlich in diesem Falle nur ein theoretisches Interesse, und man erhält das Oxymethylenbutanon weit bequemer und billiger aus Methyläthylketon nach der Claisenschen Methode²⁾.

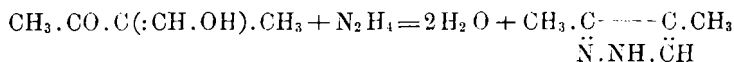
Oxymethylenbutanon zeichnet sich durch große Flüchtigkeit sowie durch eine äußerst intensive permanganatrote Eisenreaktion³⁾ aus und zeigt die charakteristischen Eigenschaften der Oxymethylenverbindungen.

¹⁾ B. 48, 229 [1915].

²⁾ Obwohl sich in der Literatur mehrere Angaben vorfinden, die sich auf Oxymethylenbutanon beziehen, haben wir doch nirgends eine Beschreibung seiner Eigenschaften entdecken können, ebensowenig wie die Verbindung in M. M. Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, III. Auflage, registriert ist.

³⁾ Vergl. die analoge Erscheinung bei der Oxymethylen-Verbindung des Diäthylketons. L. Claisen und L. Meyerowitz, B. 22, 3275 [1889].

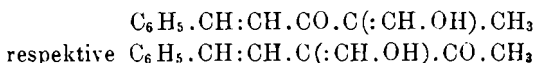
So reagiert es mit Ammoniak, Anilin und Phenylisocyanat und gibt, wie zu erwarten, mit Hydrazin das bereits von J. W. Brühl¹⁾ und O. Wallach²⁾ beschriebene 4.5-Dimethyl-pyrazol³⁾:



Oxymethylen-butanon wird leicht oxydiert und liefert dabei, je nach den Bedingungen, Diacetyl oder andre Produkte, über die später berichtet werden soll.

Überraschend ist die Leichtigkeit, mit der es in ein Hydrochlorid verwandelt wird. Es ist dies eine schön krystallisierende und gleichfalls flüchtige Verbindung, die von Basen, selbst in verdünnter Lösung, sofort wieder in die Ausgangssubstanz zurückverwandelt wird.

Der Versuch, durch Kondensation des Oxymethylen-butanons mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung zu einer Benzalverbindung:



zu gelangen, die sich zum Benzaldiacetyl hätte oxydieren lassen müssen, mißlang vorläufig.

Dagegen ergab sich ein unerwartetes Resultat, als die Kondensation in salzsaurer oder bromwasserstoffsaurer Lösung ausgeführt wurde. Hierbei wird nämlich nicht bloß eine Benzalgruppe eingeführt, sondern gleichzeitig die Oxymethylengruppe eliminiert und durch einen zweiten Benzalrest ersetzt. Außerdem findet noch eine Anlagerung von 1 Molekül Chlor- oder Bromwasserstoff statt.

Die prächtig krystallisierenden Endprodukte der Reaktion leiten sich wahrscheinlich vom Dibenzal-butanon ab. Unter den zwei Formeln für das letztere:

- I. $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{CH} \text{:CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{:CH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$,
- II. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{:CH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{:CH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5)$

dürfte die erstere wohl den Vorzug größerer Wahrscheinlichkeit besitzen.

Dieses Resultat ist insofern nicht ohne Interesse, als es bei früheren Versuchen von C. Harries und H. Müller⁴⁾ weder in saurer noch alkalischer Lösung gelungen war, mehr als eine Benzalgruppe in das Molekül des Butanons einzuführen.

¹⁾ Roscoe-Schorlemmers Lehrbuch der organischen Chemie, IV. S. 195.

²⁾ A. 329, 109 [1903].

³⁾ Obwohl auch diese Reaktion in dem Brühlschen Lehrbuch angeführt wird, haben wir sie vergeblich in der Literatur gesucht.

⁴⁾ B. 35, 971 [1902].

Es ist zu erwarten und wird schon jetzt durch das Ergebnis später mitzuteilender Versuche bestätigt, daß das Oxymethylen-butanon ein vortreffliches Ausgangsmaterial zur Ausführung interessanter Synthesen bildet.

Überführung von Azibutanon in Oxymethylen-butanon.

11.4 g reines, frisch dargestelltes Azibutanon wird mit 10 g einer wäßrigen 35-prozentigen Formaldehydlösung vermischt. Als bald verblaßt die tiefgelbe Farbe unter lebhafter Stickstoffentwicklung und gleichzeitig erwärmt sich die Flüssigkeit bis auf etwa 60°. Um einem zu stürmischen Reaktionsverlauf vorzubeugen, muß man durch gelegentliches Kühlen dafür sorgen, daß die Temperatur nicht noch höher steigt. Nach zweitägigem Stehen unterwirft man die gelbe, dickliche Flüssigkeit direkt einer sorgfältigen Destillation unter vermindertem Druck. Unter 14 mm geht bei 30° (Badtemperatur 60°) zunächst eine hellgelbe, bewegliche Flüssigkeit, dann bei 40° (Badtemperatur 75°) tiefgelbe Tropfen und von 60° (Badtemperatur 90°) ab ein rasch erstarrendes Destillat über. Die Hauptmenge destilliert bei etwa 90° und beträgt gegen 5 g. Die Krystalle sind in eine stark riechende Flüssigkeit eingebettet, von der sie am besten durch eine ganz langsame Sublimation getrennt werden. Man erhält so ohne Schwierigkeit mindestens 2–3 g ganz reines Oxymethylen-butanon.

Darstellung von Oxymethylen-butanon aus Methyl-äthyl-keton.

Trocknes und völlig alkoholfreies Natriumäthylat, aus 32 g Natrium in der üblichen Weise dargestellt, wird mit 1 l absolutem Äther übergossen, die Suspension durch eine Kältemischung gut abgekühlt und hierzu ein gleichfalls sorgfältig abgekühltes Gemisch von 100 g Methyl-äthylketon, 102 g säurefreiem Äthylformiat und 100 ccm absolutem Äther allmählich unter Umschütteln und fortwährender Kontrolle der Temperatur binzugefügt. Man erhält hierbei schließlich einen steifen, gelblichen Brei, den man einige Zeit bei 0° sich selbst überläßt, dann absaugt, mit Äther auswäscht und durch lange fortgesetztes hydraulisches Abpressen von der hartnäckig anhaftenden ätherischen Mutterlauge befreit. Die Menge des trocknen Preßrückstandes beträgt mindestens 150 g.

Zur Gewinnung des freien Oxymethylen-butanons wird die Natriumverbindung in wenig Eiswasser gelöst, mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die Flüssigkeit gründlich mit Äther extrahiert und der sorgfältig getrocknete Ätherauszug vorsichtig und langsam destilliert. Beim Abkühlen des zunächst öligen Abdampfrückstandes erhält man

meist direkt eine erste Krystallisation an Oxymethylen-butanon. Aus dem Filtrat hiervon gewinnt man durch Vakuumdestillation unter den im vorigen Abschnitt beschriebenen Bedingungen eine zweite Ausbeute neben anderen Reaktionsprodukten, über die erst in einer späteren Mitteilung berichtet werden soll.

Am zweckmäßigsten wird das Rohprodukt durch ganz langsames Sublimieren, am besten zwischen zwei großen Krystallisierschalen, gereinigt.

Die Gesamtausbeute an der völlig reinen Verbindung beträgt 15–20 g. Sie bildet schöne, farblose Blättchen von charakteristisch süßlichem und ranzigem Geruch, schmilzt bei 73° und siedet unter Atmosphärendruck nicht ganz unzersetzt bei $145\text{--}147^{\circ}$. Groß ist die Flüchtigkeit der Substanz. Eine Probe davon — etwa auf einer Tonplatte — ist nach kurzer Zeit verschwunden. Eine kleine Menge der reinsten Substanz, in ein Röhrchen eingeschmolzen, hält sich einige Wochen unverändert, allmählich aber färbt sie sich gelb, dann schmutzigrot, wobei die Umwandlung von einzelnen Stellen auszugehen scheint. Als ein solches Gläschen nach etwa 2 Monaten geöffnet und unter Wasser gehalten wurde, füllte sich reichlich $\frac{1}{3}$ des Volumens mit Wasser, ein Zeichen, daß der Luftsauerstoff verbraucht worden war.

0.1426 g Subst.: 0.3104 g CO_2 , 0.1025 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$. Ber. C 59.94, H 8.06.

Gef. • 59.37, • 8.04.

Oxymethylen-butanon ist äußerst löslich in Aceton, recht leicht löslich in Acetonitril, Methylalkohol, Essigester, Eisessig und Chloroform. Schwer löslich ist es in Ligroin und Petroläther und läßt sich am besten aus wenig siedendem Benzol oder aus etwa 5 Tln. heißem Wasser umkrystallisieren.

Fügt man zu der verdünnten wäßrigen Lösung der Verbindung einen Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, so entsteht eine sehr intensive, prächtige, permanganatrote Färbung. Ammoniakalische Silberlösung wird weder in der Kälte, noch in der Wärme reduziert, und auch aus Fehlingscher Lösung scheidet sich erst in der Wärme und ganz allmählich Kupferoxydul aus.

Das Kupfersalz des Oxymethylen-butanons, aus der wäßrigen Lösung durch Vermischen mit Kupferacetat dargestellt, bildet dunkelgrüne, glänzende Prismen und läßt sich aus wenig siedendem Alkohol bequem umkrystallisieren. Über den Schmelzpunkt, der bei $157\text{--}158^{\circ}$ liegt, hinaus erhitzt, zersetzt es sich plötzlich unter stürmischem Aufsieden und Entwicklung sauer riechender Dämpfe.

Zur Darstellung eines Hydrochlorides kann man entweder in die ätherische Lösung des Oxymethylen-butanons Chlorwasserstoff ein-

leiten oder in wäßriger, stark salzsaurer Lösung arbeiten. Werden — nach der letzteren Methode — 2 g Oxymethylen-butanon mit 6 ccm starker Salzsäure (37 %) 1 Minute im siedenden Wasserbade erhitzt, so erhält man eine braungefärbte, klare Lösung. Beim Abkühlen scheidet sich daraus eine reichliche Menge irisierender, aus schiefwinkligen Tafeln bestehender Kryställchen ab, die durch vorsichtiges Umlösen aus warmem Wasser oder Essigester gereinigt werden können und die reine Salzsäureverbindung vorstellen.

Sie bräunt sich beim Erhitzen im Capillarrohr bei etwa 90° und zersetzt sich gegen 107° unter Gasentwicklung und lebhafter Rotfärbung. Es ist bemerkenswert, daß das Salz ebenso flüchtig ist, wie die freie Substanz. Durch siedendes Wasser oder bei der Behandlung mit kalten, verdünnten Alkalien wird daraus Oxymethylen-butanon zurückgebildet.

0.2007 g Sbst.: 0.2048 g AgCl.

$C_5H_8O_2$, HCl. Ber. Cl 25.97. Gef. Cl 25.24.

Überführung von Oxymethylen-butanon in 4.5-Dimethyl-pyrazol.

Werden 2.5 g Oxymethylen-butanon in 18 ccm lauwarmem Wasser gelöst und mit 1.25 g Hydrazinhydrat versetzt, so erhitzt sich die Mischung sofort stark und eine gelbliche Trübung tritt auf, die sich bald zu einem Öl von scharfem Geruche verdichtet. Wird dieses mit Äther ausgeschüttelt, der Ätherextrakt getrocknet und dann verdampft, so erhält man einen zunächst flüssigen Rückstand, der aber beim Stehen im Eisschrank allmählich zu federartigen Krystallen erstarrt. — Die Ausbeute beträgt 1.5 g. — Zur Reinigung wird das Rohprodukt nach gründlichem Abpressen auf Ton entweder aus siedendem Petroläther oder schwach erwärmtem Benzol umkrystallisiert. Es schmilzt dann bei 55—57° und ist identisch mit 4.5-Dimethyl-pyrazol, das bereits früher¹⁾ dargestellt und beschrieben worden ist.

Anil des Oxymethylen-butanons.

Werden 2 g Oxymethylen-butanon in 4 ccm warmem Methylalkohol gelöst und 19 g Anilin hinzugefügt, so färbt sich die Mischung unter starker Erwärmung gelb und beim Abkühlen scheiden sich schöne, große Krystallnadeln ab, die schließlich zu einem dicken Krystallbrei erstarren. Nach dem Abpressen auf Ton beträgt die Ausbeute 2.9 g. — Die Verbindung ist leicht löslich in Methylalkohol, weniger in Äthylalkohol, Chloroform und Essigester, fast unlöslich in Petroläther und Ligroin. Zur Analyse wurde eine Probe verwendet, die durch Umkrystallisation aus Essigester gereinigt war.

¹⁾ loc. cit.

0.1350 g Sbst.: 0.3730 g CO₂, 0.0885 g H₂O. — 0.1483 g Sbst.: 10.7 ccm N (23°, 753 mm).

C₁₁H₁₃ON. Ber. C 75.38, H 7.48, N 8.00.

Gef. » 75.36, » 7.34, » 8.10.

Der Schmelzpunkt des Anils liegt bei 125—126°.

Überführung von Oxymethylen-butanon in das Chlor- resp. Bromhydrat des Dibenzal-butanons (?).

30 g reiner Benzaldehyd werden mit 105 ccm starker Salzsäure (37 %) vermischt und in die klare Lösung nach und nach 15 g Oxymethylen-butanon unter kräftigem Schütteln eingetragen. Als bald löst sich alles auf und nach Verlauf einiger Tage beginnen sich aus der olivgrün gefärbten dicken Flüssigkeit dunkle Krystallkörner auszuscheiden. Nach 10 Tagen wird der dicke, schwarzgrüne Krystallbrei scharf abgesaugt, sorgfältig und längere Zeit auf Ton abgepreßt und das Rohprodukt vorsichtig aus warmem Benzol umkrystallisiert. Wiederholt man diese Reinigungsoperation nochmals, so erhält man 12 g völlig weiße, schöne Krystallblättchen, die beim Erhitzen im Capillarrohr gegen 150° sintern und bei 158—159° schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz bei etwa 50° im Vakuum getrocknet.

0.1642 g Sbst.: 0.4560 g CO₂, 0.0876 g H₂O. — 0.1500 g Sbst.: 0.4192 g CO₂, 0.0779 g H₂O. — 0.1259 g Sbst.: 0.3483 g CO₂, 0.0648 g H₂O. — 0.1896 g Sbst.: 0.0954 g AgCl. — 0.2002 g Sbst.: 0.1006 g AgCl.

C₁₈H₁₇OCl. Ber. C 75.90, H 5.97, Cl 12.53.

Gef. » 75.74, 76.21, 75.45, » 5.97, 5.77, 5.72, » 12.45, 12.43.

Die Verbindung ist bereits in der Kälte löslich in Chloroform, weniger leicht in Aceton und Äthylalkohol, fast gar nicht in Petroläther.

Ein ganz analog zusammengesetztes Bromhydrat entsteht bei der unter denselben Versuchsbedingungen durchgeführten Reaktion zwischen Oxymethylen-butanon, Benzaldehyd und Bromwasserstoffsäure. Es bildet kleine, abgestumpfte Prismen und wurde zur Analyse mehrmals aus Essigester umkrystallisiert und im Vakuum bei 56° getrocknet.

0.1619 g Sbst.: 0.3900 g CO₂, 0.0742 g H₂O. — 0.1967 g Sbst.: 0.1138 g AgBr.

C₁₈H₁₇OBr. Ber. C 65.63, H 5.21, Br 24.28.

Gef. » 65.70, » 5.13, » 24.62.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 149—151°. Versuche zur Gewinnung des freien Dibenzal-butanons aus einem der beschriebenen Salze hatten bis jetzt keinen vollen Erfolg: Als 0.958 g

des Chlorhydrates in einem mit Ätzkali beschickten Vakuumtrockenapparat auf etwa 140° erhitzt wurden, war die Masse nach 1 Stunde geschmolzen und hatte nach 2 Stunden 0.152 g an Gewicht verloren (ber. für 1 HCl: 0.123). Das Reaktionsprodukt stellt dann einen zähen, dunkelgelben Sirup vor, der, wie es scheint, keine Neigung zum Krystallisieren besitzt. Ob in ihm Dibenzal-butanon vorliegt, ist noch nicht geprüft worden.

12. Ernst Schmidt: Über den Abbau des Scopolins.

(Eingegangen am 17. Dezember 1915.)

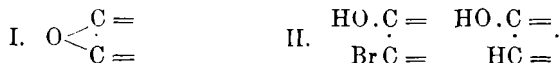
Eine unter obigem Titel in dem letzten Hefte dieser Berichte (Nr. 17) erschienene Arbeit von W. Heß und A. Suchier veranlaßt mich zu der nachstehenden kurzen Mitteilung:

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich dargelegt, daß das Scopolin, die Spaltungsbasis des Scopolamins, eines Alkaloides, dessen Studium mich bereits mehr als 20 Jahre beschäftigt, durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure, die bei 0° gesättigt ist, in das Hydrobromid des Hydroscopolin-bromids übergeführt wird, eine Verbindung, welche wie aus der Analyse des Diacetylderivates hervorgeht, im Gegensatz zu dem Scopolin, zwei Hydroxylgruppen enthält:



Wird dieses Hydroscopolin-bromid mit Zink und verdünnter Schwefelsäure reduziert, so geht dasselbe in Hydroscopolin über, eine Base, die nach den Analysen ihres Diacetyl- und Dibenzoyl-derivates, ebenso wie das Hydroscopolin-bromid, zwei Hydroxylgruppen enthält: $C_5H_{12}N(OH)_2$.

Dieser Vorgang ist ohne weiteres verständlich, wenn man annimmt, daß das zweite, gegen Ketonreagenzien indifferente (l. c.) Sauerstoffatom im Molekül des Scopolins in ätherartiger bzw. morpholinartiger Bindung (I) vorhanden ist, einer Bindungsform, die unter dem Einfluß der Bromwasserstoffsäure in eine Hydroxylbindung verwandelt wird:



¹⁾ Ar. 243, 572 [1905].