

11. C. Paal: Ueber das Acetylaceton.

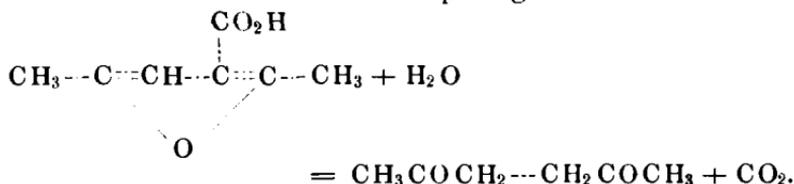
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner letzten Mittheilung¹⁾ erwähnte ich eines Körpers $C_9H_{10}O_2$, welcher sich aus der Pyrotritisäure beim Erhitzen mit Wasser bildet und den ich für das dem Acetophenonaceton analog constituirte Acetylaceton, $CH_3COCH_2CH_2COCH_3$, hielt. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde bestätigt durch das Verhalten des Körpers gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, mit welchen derselbe eine Diisotroso- und eine Diphenylhydrazin-Verbindung liefert. Der Diacet-

bernsteinsäureester, $CH_3COCH---CH---COCH_3$, welcher den Di-carbonsäureester des Acetylacetons darstellt, verhält sich wie letzteres; er verbindet sich mit zwei Molekülen Phenylhydrazin zum Diphenylizindiacetbernsteinsäureester (Knorr und Bülow)²⁾. Der Satz, dass nur jene Diketone, deren Carbonyle benachbart stehen, mit zwei Molekülen Hydroxylamin oder Phenylhydrazin reagiren, besitzt demnach keine allgemeine Giltigkeit.

Die Bildung des Acetylacetons aus der Pyrotritisäure erfolgt unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Kohlensäure:



Acetylaceton.

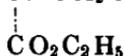
Zur Darstellung dieses Körpers wird Pyrotritisäure mit dem 5—6fachen Gewichte Wasser im zugeschmolzenen Rohr ungefähr 1½ Stunden auf 150—160° erhitzt. Im Rohre herrscht in Folge der abgespaltenen Kohlensäure ziemlich starker Druck. Nach dem Erhitzen ist die Pyrotritisäure vollständig verschwunden. Der Röhreninhalt stellt eine gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, welche nur sehr geringe Mengen harziger Produkte enthält. Derselbe wird mit Kaliumcarbonat versetzt, worauf sich das Doppelketon als dunkelgefärbte

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2756.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2057.

Flüssigkeit über der Kaliumcarbonatlösung abscheidet. Durch zweimalige fraktionirte Destillation erhält man das Acetonylacetone in vollkommen reinem Zustande. Die Ausbeute ist bei Anwendung reiner Säure fast quantitativ.

Während es Weltner ¹⁾ nicht gelang, aus dem Acetonylacetessigester, $\text{CH}_3\text{COCHCH}_2\text{COCH}_3$, das Diketon zu erhalten, fand ich,



dass sich dasselbe auch direkt aus dem Ester durch mehrstündiges Erhitzen mit Wasser auf ungefähr 160° im Einschmelzrohr bildet. Der grösste Theil des Esters verharzt, aus der wässerigen Lösung wird das Acetonylacetone neben Alkohol und wahrscheinlich auch Aceton durch Kaliumcarbonat abgeschieden und durch fraktionirte Destillation von den Beimengungen getrennt. Die Ausbeute ist gering.

Das neue Doppelketone stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruche dar, welche unzersetzt bei $187-188^\circ$ (uncorr.) siedet. Es ist in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar, dagegen unlöslich in concentrirter Kalilauge und Kaliumcarbonatlösung. Durch Schwefelsäure wird es schon in der Kälte bei längerer Einwirkung verharzt.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$
C	63.04	63.15 pCt.
H	8.98	8.77 »

Diisonitrosoacetonylacetone,
 $\text{CH}_3\text{C}::\text{N}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}(\text{OH})\text{CH}_3$.

Die Verbindung scheidet sich beim Vermischen einer concentrirten, wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit Acetonylacetone und Kaliumcarbonat in berechneten Mengen nach kurzem Stehen in weissen zu Büscheln vereinigten, prismatischen Krystallen aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus möglichst wenig Wasser erhält man die Substanz in reinem Zustande. Sie ist leicht löslich in Mineralsäuren, freiem Alkali, heissem Wasser, Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in heissem Benzol, aus welchem sie in weissen, atlasglänzenden Blättern krystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei $134-135^\circ$, höher erhitzt, zersetzt sich die Verbindung unter Schwärzung und Gasentwicklung.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$
C	49.70	50.00 pCt.
H	8.74	8.33 »
N	19.42	19.44 »

¹⁾ Diese Berichte XVII, 66.

