

250. H. von Pechmann: Studien über 1.2-Diketone¹⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. März.)

Die Beobachtungen über die directe Spaltungsfähigkeit der fetten Nitrosoketone in Diketone und Hydroxylamin²⁾ und die Erfahrungen, welche bei der mehrfachen Darstellung des Diacetyls und seiner Homologen gemacht worden sind, haben dazu geführt, die Bisulfitmethode³⁾ ganz aufzugeben und folgende einfachere, wenn auch etwas weniger ergiebige Darstellungsmethoden der 1.2-Diketone zu wählen.

1. Das Nitrosoketon wird in Portionen von nicht über 30 g mit der 20fachen Menge 15procentiger Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so lange mit den Wasserdämpfen noch etwas übergeht, und das Aufgefangene unter nochmaligem Zusatze von Schwefelsäure zur Hälfte abdestillirt. Nach 2—3mal wiederholter Destillation lässt sich das Diacetyl im Scheidetrichter isoliren.

2. 50 g Methylacetessigäther werden durch Stehenlassen mit ungefähr 3procentigem Alkali verseift, die berechnete Menge festes Natriumnitrit zugegeben und durch Ansäuern mit Schwefelsäure in bekannter Weise nitrosirt. Das Product wird neutralisirt, mit einem grossen Ueberschuss von Natriumcarbonat versehen und zur Entfernung des durch Verseifung des Aethers gebildeten Alkohols zur Hälfte abdestillirt. Der alkoholfreie Rückstand wird nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, mit Wasser bis zum ursprünglichen Volumen aufgefüllt und nach Zugabe von 250 g concentrirter Schwefelsäure einer abermaligen Destillation unterworfen. Aus dem Uebergegangenen kann das Diacetyl in bekannter Weise isolirt werden.

Die Ausbeuten an Diacetyl und seinem nächst höheren, aus Aethylacetessigäther gewinnbaren Homologen betragen bei beiden Methoden 40—45 pCt. der auf den Aether berechneten theoretischen Menge, während bei dem Bisulfitverfahren der Ertrag auf 50 pCt. stieg. In der Regel ist das Diketon von geringen Mengen höher siedender Nebenproducte begleitet, welche nicht untersucht worden sind.

¹⁾ In Anlehnung an eine von Hrn. Prof. v. Baeyer vorgeschlagene Nomenclatur, nach welcher in offenen Ketten die relative Stellung der Kohlenstoffatome, resp. der Substituenten, durch Zahlen bezeichnet wird, nenne ich die Doppelketone der Fettreihe mit benachbarten Carbonylen 1.2-Diketone. Die weiter unten angeführten, die Gruppe CO—CO—C—C—CO enthaltenden Ketone werden demnach als 1.2.5- oder 1.4.5-Triketone bezeichnet werden müssen.

²⁾ Diese Berichte XX, 3213.

³⁾ Diese Berichte XX, 3162.

Wenn man bei dem 2. Verfahren das Abtreiben des Alkohols aus alkalischer Lösung unterlässt, so gewinnt man nach mehrmals wiederholter Destillation reichliche Mengen einer hellgelben Flüssigkeit, welche bei $74-75^{\circ}$ siedet. Nach annähernd stimmenden Analysen liegt in derselben eine lose Verbindung von 1 Molekül Diacetyl mit 2 Molekülen Alkohol vor, welche auch durch Mischung der beiden Componenten in dem angegebenen Molecularverhältniss gewonnen werden kann. Die Substanz giebt die Reactionen des Diketons. Trotz der Bequemlichkeit ihrer Darstellung ist sie für die weitere Verarbeitung im Allgemeinen ungeeignet; ebensowenig kann sie zur Darstellung reinen Diacetyls dienen, da dessen Isolirung daraus mit grossen Verlusten verbunden ist.

Wie mit Alkohol so scheint das Diacetyl sich auch mit Wasser zu verbinden. Aus einer in feuchtem Zustande längere Zeit aufbewahrten Portion des Diketons schieden sich einmal allmählich farblose Krystalle ab, welche in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich waren und beim Erhitzen im Reagenrohr Diacetyl lieferten. Nach einer vorläufigen Analyse enthielt die Substanz 48.7 pCt. Kohlenstoff und 7.4 pCt. Wasserstoff, während eine Verbindung von der Zusammensetzung $3C_4H_6O_2 + 2H_2O$ 48.9 und 7.4 pCt. verlangt.

Nachdem das Diacetyl und seine Homologen leicht zugängliche Körper geworden waren, erschien es vor Allem wichtig, die Klasseneigenschaften der neuen 1.2-Diketone zu erforschen. Nachdem Hr. Professor Fittig, welcher gleichzeitig mit mir auf einem ganz andern Wege zur Entdeckung des Diacetyls¹⁾ gelangt ist, die Absicht geäußert hat, dasselbe einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, habe ich mich darauf beschränkt, die Natur derjenigen Reactionen des Diacetyls, welche früher²⁾ schon kurz angedeutet wurden, soweit zu studiren, als es zur Charakterisirung der ganzen Gruppe nothwendig erschien. Die bisher gewonnenen Ergebnisse sind im Folgenden zusammengestellt. Da neben dem Diacetyl auch das homologe Acetylpropionyl in den Kreis der Untersuchung gezogen werden musste, so sei dessen Beschreibung vorangestellt.

Acetylpropionyl, Methyläthyl-diketon, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot C_2H_5$.

Für die Darstellung dieser Verbindung aus Aethylacetessigäther resp. Aethylnitrosoaceton, gilt das für Diacetyl Angeführte. Sie bildet ein dunkelgelbes Liquidum, welches bei 108° siedet und gelbe Dämpfe bildet.

¹⁾ Diese Berichte XX, 3183.

²⁾ Diese Berichte XX, 3164.

	Ber. für $C_5H_8O_2$	Gefunden
C	60.0	59.8 pCt.
H	8.0	8.0

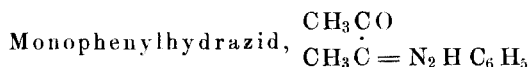
Die Dampfdichte beträgt:

	Berechnet	Gefunden im Anilindampf
Dichte $H = 1$	50	47

Das Acetylpropionyl besitzt einen chinonartig stechenden, gleichzeitig süßlichen Geruch, wodurch es sich vom Diacetyl unterscheidet. Mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln in allen Verhältnissen mischbar, wird es von 15 Theilen Wasser von 15^0 zu einer gelben Flüssigkeit gelöst und ist demnach ungefähr viermal so schwer in Wasser löslich als Diacetyl. Wie letzteres bildet es mit Alkohol eine lose, constant siedende Verbindung. Im Uebrigen zeigt es grosse Aehnlichkeit mit dem Diacetyl.

Diacetyl und Phenylhydrazin.

Diacetyl vereinigt sich als Diketon successive mit 2 Molekülen Phenylhydrazin.



Dieses scheidet sich als gelber, flockiger Niederschlag ab, wenn man eine Lösung von Diacetyl in 5–6 Th. Wasser mit der molecularen Menge essigsäuren Phenylhydrazins versetzt. Aus verdünnter Essigsäure oder verdünntem Alkohol gewinnt man gelbliche, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 133^0 .

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O$	Gefunden
C	68.2	68.2 pCt.
H	6.8	6.8 »
N	15.9	16.1 »

Löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure, Benzol, aus welchem letzterem sie besonders schön krystallisirt.

Diphenylhydrazid, $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \end{array}$ Wenn Diacetyl in einer genügenden Menge Wasser mit überschüssigem essigsäurem Phenylhydrazin etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt wird, so scheidet sich ein schweres, gelbliches Krystallpulver ab, welches nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 242^0 schmelzende, traubenförmig gruppirte Kryställchen bildet.

	Ber für $C_{16}H_{18}N_4$	Gefunden
N	21.05	21.2 pCt

Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, am leichtesten in Benzol, woraus er in gelblichen Nadeln krystallisirt.

Acetylpropionyl und Phenylhydrazin.

Monophenylhydrazid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N}_2 \text{HC}_6\text{H}_5$
 $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}$ Bringt man mole-

culare Mengen Acetylpropionyl und Phenylhydrazinacetat in wässerig-alkoholischer Lösung zusammen, so scheidet sich ein gelbes, allmählig erstarrendes Oel ab, welches durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in gelbliche, prismatische Nadelchen verwandelt wird, die bei 96—98° schmelzen.

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
N 14.7	14.9 pCt.

Japp¹⁾ hat kürzlich ein von dem hier beschriebenen verschiedenes Monophenylhydrazid des Acetylpropionyls durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Aethylacetessigäther erhalten. Da in demselben der Hydrazinrest an das der Aethylgruppe zunächst stehende Kohlenstoffatom gebunden ist, so muss dem aus dem Diketon dargestellten Monohydrazid die obige Constitution zukommen.

Diphenylhydrazid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N}_2 \text{HC}_6\text{H}_5$
 $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N}_2 \text{HC}_6\text{H}_5$. Auf dieselbe Weise,

wie das entsprechende Diacetylderivat dargestellt und aus Alkohol und wenig Wasser umkrystallisirt, bildet dieser Körper kurze, stark lichtbrechende Prismen vom Schmelzpunkt 161—162.5°. Er ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als die Diacetylverbindung.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4$	Gefunden
N 20.0	20.2 pCt.

Diacetyl und Toluylendiamin.

Aromatische Orthodiamine vereinigen sich mit Diacetyl zu Chinoxalinen, woraus sich die benachbarte Stellung der beiden Carbonyle des Diketons ergibt.

Dimethyltoluechinoxalin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N}$
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N}$ $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3$. Zur Dar-

stellung desselben lässt man Diacetyl und etwas weniger als die äquimolekulare Menge von essigsauerm Toluylendiamin in wässriger Lösung so lange in gelinder Wärme auf einander einwirken, bis sich mittels der Eisenchloridreaction kein Diamin mehr nachweisen lässt. Das ausgeschiedene Oel, dessen Menge sich auf Zusatz von starker Alkalilauge noch vermehrt, wird in Aether aufgenommen, mit Aetzkali getrocknet und nach der Entfernung des Aethers destillirt. Das Chin-

oxalin geht unzersetzt bei 270—271° über und erstarrt zu einer nach wiederholter Destillation farblosen Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 91° liegt.

Ber. für $C_{11}H_{13}N_2$	Gefunden
C 76.7	76.4 pCt.
H 7.0	7.0 »

Die Verbindung theilt mit den meisten Chinoxalinen die Eigenschaft, in kaltem Wasser leichter löslich zu sein als in heissem. In allen anderen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich, aus heissem Ligroin scheidet sie sich in schönen, scheinbar hexagonalen Krystallen ab.

Einwirkung von Anilin.

Diacetyldianil, $CH_3 \cdot C : NC_6H_5$
 $CH_3 \cdot C : NC_6H_5$. Wenn man ein Molekül Diacetyl und 2 Moleküle Anilin in alkoholischer Lösung zusammenbringt, so tritt eine merkliche Temperaturerhöhung ein, während gleichzeitig ein charakteristischer, geraniumartiger Geruch auftritt. Erhitzt man das Gemenge 1—2 Stunden auf dem Wasserbad und überlässt es dann einige Zeit sich selbst, so erstarrt es zu einer blättrig-krystallinischen Masse, welche mit Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Die so gewonnenen, schwefelgelben, glimmerartig glänzenden Blättchen sind geruchlos, schmelzen bei 139° und sind im Reagenzrohr bei sehr hoher Temperatur unzersetzt flüchtig.

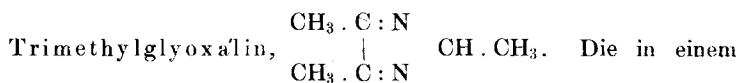
Ber. für $C_{16}H_{16}N_2$	Gefunden
C 81.4	81.6 pCt.
H 6.6	6.8 »

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol und Ligroin, woraus sie am schönsten krystallisirt; unlöslich in Wasser. Während sie gegen Alkalien sehr beständig ist, wird sie von Säuren leicht in ihre Componenten, Diacetyl und Anilin, gespalten.

Acetylpropionyl giebt bei analoger Behandlung mit Anilin ein in Nadeln krystallisirendes, bei 136—137° schmelzendes Product.

Einwirkung von Ammoniak.

Diacetyl wird von Ammoniak unter Erwärmung momentan entfärbt. Aus dem unter den eingehaltenen Bedingungen entstehenden, stark basisch riechenden Basengemenge lässt sich als Hauptproduct ein dreifach äthylirtes Glyoxalin isoliren.



Stöpselglas befindliche Lösung des Diacetyls in der 4—5fachen Menge Wasser wird unter mässiger Abkühlung mit gewöhnlichem, concen-

trierten Ammoniak vermischt und die dadurch farblos gewordene, stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit nach mehrstündigem Stehen in der Kälte eine Stunde lang unter Verschluss in's heisse Wasserbad gesetzt. Sättigt man nach dem Erkalten mit trockenem Kaliumcarbonat, so steigt ein braunes Oel auf die Oberfläche, welches leicht in Aether geht und darin durch längeres Stehen mit Aetzkali getrocknet und gereinigt wird. Aus dieser Lösung wird durch alkoholische Salzsäure ein krystallinisches Salz gefällt, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Alkohol - Aether in schneeweisse, häufig zu charakteristisch geformten Büscheln vereinigte Nadeln verwandelt wird. Die daraus in Freiheit gesetzte Base krystallisirt aus Aether und Ligroin in schneeweissen, bitter schmeckenden Nadeln, die bei $132.5-133^{\circ}$ schmelzen und bei 271° unzersetzt sieden.

Ber. für $C_6H_{10}N_2$		Gefunden		
C	65.1	65.2	65.4	65.4 pCt.
H	9.1	9.7	9.1	9.2 »

Die Dampfdichte beträgt:

Ber. für H : 1		Gef. im Phenanthrendampf	im Diphenylamindampf
Dichte	55	58	53.5 pCt.

Die Base wird von Wasser und den meisten Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Die wässrige Lösung reagirt stark basisch und verhält sich gegen die meisten Metallsalze wie ein Alkali. Mit Silbernitrat giebt sie einen weissen, krystallinischen Niederschlag. Ihre Salze sind sehr leicht löslich; sie ist einsäurig. Das salzsaure Salz besitzt folgende Zusammensetzung:

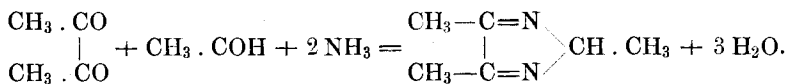
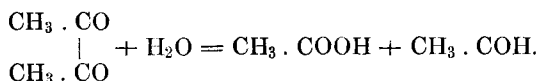
Ber. für $C_6H_{10}N_2, HCl$		Gefunden
C	49.2	49.3 pCt.
H	7.5	7.5 »
N	19.1	19.4 »
Cl	24.2	24.5 »

Die Base wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. Mit Benzylchlorid vereinigt sie sich beim Erwärmen ohne Entwicklung von Salzsäure, ebenso leicht reagirt sie mit Jodmethyl. Bromwasser wirkt unmittelbar darauf ein. Bei der Oxydation, die aus Materialmangel nicht genügend studirt werden konnte, entsteht u. A. Acetamid.

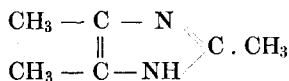
Diese Angaben berechtigen zweifellos dazu, die Base als ein trimethylirtes Glyoxalin anzusprechen. Daraus geht hervor, dass das Diacetyl in seinem Verhalten gegen Ammoniak sich vollständig an Glyoxal und Benzil anschliesst. Wie bei der Bildung des Glyoxalins resp. Lophins aus diesen Verbindungen wird man auch hier annehmen müssen, dass zuerst eine partielle, unter Wasseraufnahme verlaufende Spaltung des Diketons in Säure und Aldehyd stattfindet und dann

letzterer mit noch unverändertem Diketon und Ammoniak zum Glyoxalin zusammentritt. Mit dieser Annahme steht im Einklang, dass sich der Glyoxalin auch bei der Einwirkung von Diacetyl auf Aldehydammoniak bildet.

Folgende Gleichungen veranschaulichen diese Vorgänge:



Der von Radziszewsky¹⁾ vertheidigten symmetrischen Glyoxalinformel wird vor der Japp'schen²⁾ Amidinformel



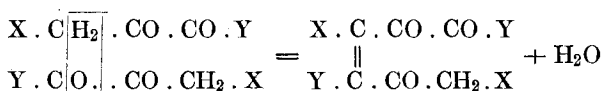
namentlich deshalb der Vorzug gegeben, weil sie das negative Verhalten der Basen gegen salpetrige Säure erklärt. Zu einer Entscheidung zwischen den beiden Formeln, welche sich wesentlich dadurch unterscheiden, dass die Amidinformel im Gegensatz zur symmetrischen Formel eine Imidogruppe enthält, und damit zur definitiven Feststellung der Constitution der Glyoxaline, wird vielleicht das Studium des Trimethylglyoxalins und seines Verhaltens gegen Alkylhalogene führen.

Das durch Einwirkung von Ammoniak aus Acetylpropionyl entstehende Glyoxalin wurde wegen der grösseren Schwierigkeit seiner Reindarstellung nicht untersucht.

Verhalten gegen Alkalien.

Während das Diacetyl und seine Homologen in den vorstehend beschriebenen Reactionen entschieden den chemischen Charakter der bekannten 1. 2-Diketone, wie Glyoxal, Benzil u. a. zeigen, erscheinen sie in einem anderen Lichte, wenn man die Veränderungen, welche sie unter dem Einflusse von Alkalien erleiden, studirt.

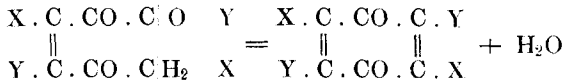
Wenn man Alkalilaugen auf ein Diketon von der allgemeinen Formel $\text{X} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{Y}$ einwirken lässt, so condensiren sich je 2 Moleküle desselben, indem successive 2 Moleküle Wasser austreten. Zuerst findet im Sinne folgender Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte XV, 1493, 2709.

²⁾ Diese Berichte XV, 2410; XVI, 284.

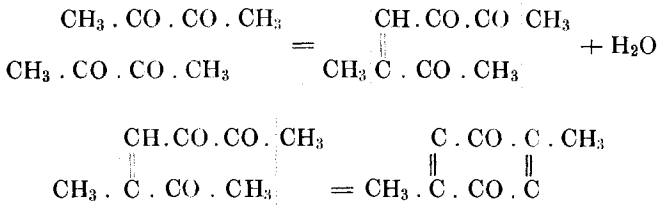
die Bildung eines ungesättigten 1.2.5-Triketons statt, welches weiter unter Wasserverlust



in ein aromatisches Chinon übergeht. Die in der 1. Phase der Reaction entstehenden Triketone bezeichne ich als Chinogene, und zwar nenne ich deren einfachsten Vertreter $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COH} \\ \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ Chinogen ohne weiteres, die Homologen heissen dann Dimethylchinogen, Diäthylchinogen u. s. w.

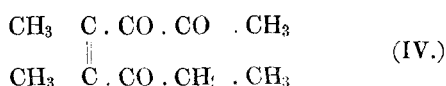
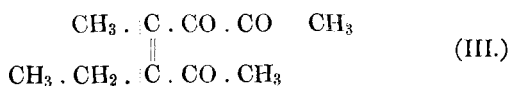
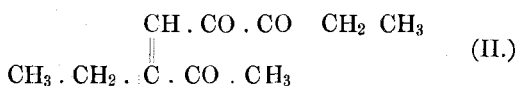
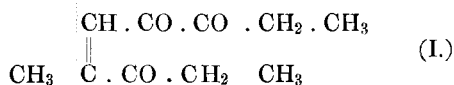
Die geschilderte Reaction, das Analogon der Aldehyd- und Ketoncondensationen, muss indessen, wie eine Betrachtung der obigen Formeln ergibt, auf diejenigen Diketone beschränkt bleiben, welche eine der Diketogruppe benachbarte Methylengruppe enthalten. Alle 1.2-Diketone, welche diese Bedingung nicht erfüllen, werden unter dem Einfluss von Alkalien dieselbe Erschütterung ihres Gleichgewichtszustandes, wie Glyoxal, Benzil, Benzoylformaldehyd u. a., nämlich Umlagerung in eine Glycolsäure erleiden müssen — eine Reaction, welche bei Diacetyl und Acetylpropionyl ganz zurücktritt.

Die Untersuchung hat ergeben, dass den obigen Betrachtungen gemäss das Diacetyl durch Alkalien zuerst in Dimethylchinogen und dann in *p*-Xylochinon verwandelt wird, wie durch folgende Gleichungen, worin die Chinogengruppe durch punktirte Linien abgegrenzt ist, veranschaulicht wird:



So eindeutig die Reaction bei dem Diacetyl verläuft, ebenso mannigfaltig sind die Vorgänge, welche bei den Homologen desselben stattfinden können. Betrachtet man z. B. die bei dem Acetylpropionyl vorhandenen Möglichkeiten, so sieht man, dass die 1. Phase der Condensation, die Chinogenbildung, sich in vier verschiedenen Weisen vollziehen kann, je nachdem einerseits eine Methyl- oder eine Methylengruppe und andererseits das dem Methyl oder dem Aethyl

benachbarte Carbonyl daran betheiligt ist. Die vier möglichen Chinogene, welche die folgenden Formeln besitzen:



liefern drei verschiedene Chinone, und zwar (I) und (III) ein Dimethyl-äthyl, (II) *p*-Diäthyl- und (IV) Tetramethylchinon, d. i. Durochinon. Von diesen Körpern sind einstweilen Tetramethylchinogen (IV) und Durochinon rein gewonnen worden, die Isolirung der beiden anderen möglichen Chinone steht in Aussicht.

Dimethylchinogen, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ Während Diacetyl gegen Säuren eine grosse Beständigkeit an den Tag legt, wird es durch Alkalien mit ausserordentlicher Leichtigkeit verändert¹⁾. Versetzt man eine wässrige Diacetylösung vorsichtig mit verdünnter Natronlauge oder kohlensaurem Natrium, so entfärbt sich die Flüssigkeit unter Temperaturerhöhung, bis plötzlich ein Punkt eintritt, wo sie vorübergehend farblos wird, um sich sofort wieder braun zu färben. Unterbricht man in diesem Augenblicke die zweckmässig unter Kühlung vorzunehmende Operation, indem man mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, so lässt sich durch Aether ein gelbliches, syrupförmiges Condensationsproduct extrahiren, in welchem das Dimethylchinogen (oder ein um 1 Molekül Wasser reicheres Aldol) vorliegt. Es erstarrt in der Kälte nicht und wird beim Erwärmen dünnflüssig. Es löst sich in den meisten Lösungsmitteln und schmeckt bitter.

¹⁾ Versetzt man eine alkoholische Diacetylösung mit etwas Alkali, so tritt eine rothe Färbung ein, die allmählich schmutzig-braun wird. Die Bamberger'sche Reaction (diese Berichte XVIII, 865) geben diese 1.2-Diketone nicht.

Der Körper selbst wurde nicht weiter untersucht, dagegen wurde zur Feststellung seiner Identität seine Verbindung mit Phenylhydrazin dargestellt und analysirt.

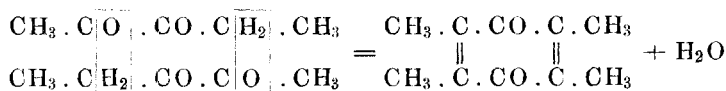
Triphenylhydrazid. Dieses wird als gelber, flockiger Niederschlag erhalten, wenn man die wässrige Lösung des Triketons mit essigsaurem Phenylhydrazin längere Zeit zusammenstellt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren, zuerst aus Eisessig, dann aus Alkohol, gereinigt, bildet es schliesslich ein orangegelbes, aus meistens federförmig verwachsenen, viereckigen Blättchen bestehendes Krystallpulver vom Schmelzpunkt $204 - 205^{\circ}$.

Ber. für $C_8H_{10}(N_2H C_6 H_5)_3$		Gefunden
C	73.6	73.5 pCt.
H	6.6	6.9 »
N	19.8	19.5 »

Dass die Verbindung $C_8H_{10}O_3$, deren Hydrazid hier vorliegt, thatsächlich das erwartete 1. 2. 5-Triketon ist, folgt aus ihrem Verhalten gegen Alkalien.

p-Xylochinon. Wenn man das Chinogen, dessen vorherige Isolirung selbstverständlich überflüssig ist, mit überschüssigem Alkali kurze Zeit erwärmt, das Reactionsproduct mit Benzol extrahirt, den nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels bleibenden Rückstand mit Wasserdampf übertreibt und endlich das dem Destillat durch Aether entzogene Product sublimirt, so erhält man gelbe Nadeln, welche bei 123° schmelzen und alle Eigenschaften des p-Xylochinons besitzen. Die Identität des Körpers wird ferner durch die analoge, der Untersuchung leichter zugängliche Bildungsweise des Durochinons aus Acetylpropionyl bestätigt.

Durochinon. Diese schöne, von Nef¹⁾ entdeckte Verbindung entsteht durch die Einwirkung von verdünntem Alkali auf Acetylpropionyl. In kleinen Mengen erhält man sie mit der grössten Leichtigkeit in Form leicht mit Wasserdämpfen flüchtiger Nadeln, wenn man eine Lösung des Diketons mit einigen Tropfen Alkali im Reagenrohr erwärmt. Das als Zwischenproduct auftretende Chinogen des Acetylpropionyls (oder ein Gemenge verschiedener Chinogene), welches ein in Wasser schwer lösliches Oel bildet, kann durch rechtzeitiges Ansäuern leicht isolirt werden, wurde aber bis jetzt nicht weiter untersucht. Die Bildung des Durochinons aus dem Diketon, ohne Berücksichtigung des Zwischenproductes, erfolgt im Sinne der Gleichung:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 137. 5.

Zur Darstellung der Verbindung wird Acetylpropionyl in Portionen von 5—10 g mit der 20fachen Menge Wasser und etwas mehr Natronlauge, als zur Entfärbung erforderlich ist, versetzt. Die sich rasch braunfärbende Flüssigkeit wird mit dem halben Volumen Benzol überschichtet und, nachdem der Kolben mit einem Kühler verbunden ist, unter stetem Schütteln 5—10 Minuten lang auf 70—80° erwärmt. Das stark gelbgefärbte, noch heiss abgehobene Benzol wird nach dem Trocknen mit Chlorcalcium auf dem Wasserbade möglichst abdestillirt und der Rückstand in einem Schälchen mit Alkohol und etwas Wasser versetzt. Man gewinnt so eine bräunliche Krystallmasse, welche nach dem Absaugen der Mutterlauge aus Holzgeist umkrystallisirt wird und dadurch in lange, goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 111—112° übergeht. Die Ausbeute beläuft sich auf etwa 10 pCt. des Diketons.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$	Gefunden
C	73.2	73.2 pCt.
H	7.3	7.3 „

Die Dampfdichte beträgt:

	Berechnet	Gefunden im Phenanthrendampf	
	für $H = 1$	I.	II.
Dichte	81	83	85.5

Das so gewonnene Durochinon besitzt den charakteristischen Geruch der Chinone und gleicht in allen Eigenschaften, auch seiner Beständigkeit gegen concentrirter Schwefel- und Salpetersäure und seinem Verhalten gegen Natronlauge und Zinkstaub auf Vollständigste dem von Nef aus Durol dargestellten Product. Das Hydrochinon ist ein aus Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirender Körper, der leicht sublimirt und mit Eisenchlorid glatt wieder in Chinon übergeht.

Der Schmelzpunkt 220° lag um 10 Grade höher als Nef angiebt. Das Chinon liefert mit Phenylhydrazin eine aus Alkohol in weissen Spiessen krystallisirende Verbindung, die bei 223—225° schmilzt.

Verhalten gegen Zink und Schwefelsäure.

Pinakon des Diacetyls, $CH_3 \cdot C(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ Durch saure $CH_3 \cdot C(OH) \cdot CO \cdot CH_3$

Reductionsmedium wird das Diacetyl ausserordentlich lebhaft angegriffen. In eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte wässrige Diacetyllösung wird unter mässiger Abkühlung so lange Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist und eine Gasentwicklung sich einstellt. Dann wird das Ganze direct einige Male mit Aether extrahirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterbleiben farblose, von einer Flüssigkeit durchtränkte Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Ligroin lange, wasserhelle Nadeln bilden, die bei 96° schmelzen.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	55.2	55.0	55.0 pCt.
H	8.0	8.0	8.0 »

Die Substanz ist, auch in einer indifferenten Atmosphäre, nicht ohne theilweise Zersetzung flüchtig. Eine nach Victor Meyer ausgeführte Bestimmung der Dampfdichte konnte daher kein entscheidendes Resultat liefern. Auf meine Bitte hatte Hr. Dr. Auwers die grosse Güte, nach dem von ihm vereinfachten Raoult'schen Verfahren eine Bestimmung der Moleculargrösse vorzunehmen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Er fand als »Depressionscoefficienten« der Substanz im Mittel 0.209, woraus sich ableitet:

	Berechnet	Gefunden
Moleculargewicht	174	187

Die Substanz ist demnach nicht, wie früher vermuthet, das »Benzoin« des Diacetyls, sondern dessen Pinakon. Sie ist in allen Lösungsmitteln löslich. Charakteristisch ist die Leichtigkeit, mit der sie oxydirt wird. Fehling'sche Lösung wird schon in der Kälte reducirt.

Verdünnte Lösungen von Eisenchlorid und Sublimat verwandeln sie beim Erwärmen fast vollständig in Diacetyl, ja schon beim Kochen seiner wässrigen Lösung an der Luft bilden sich allmählich gelbe Dämpfe. Beim Erwärmen mit Anilin findet gleichfalls Oxydation statt, indem sich das oben beschriebene Diacetyldianil bildet.

Ich darf nicht schliessen, ohne die Verdienste des Hrn. Dr. M. Philip um das Gelingen der vorstehend beschriebenen Versuche hervorzuheben und demselben auch an dieser Stelle für seine cifrige und sachkundige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

251. Heinrich Kiliani: Ueber Metazuckersäure.

(Eingegangen am 7. April.)

In einer kürzlich publicirten Abhandlung Maquenne's¹⁾ findet sich die Angabe, dass man beim Erhitzen von gewöhnlicher Zuckersäure mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf 100° ein Diphenylhydrazid erhält, welches den gleichen Schmelzpunkt und ganz ähnliche Eigenschaften besitzt wie das von mir beschriebene²⁾ ent-

¹⁾ Bull. soc. chim. 48, 721.

²⁾ Diese Berichte XX, 2710.