

**395. R. Otte und H. v. Pechmann: Die Homologen des Diacetyls.**

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

(Eingegangen am 7. August.)

Zur Erweiterung unserer Kenntnisse über die 1.2-Diketone der Fettreihe haben wir, wie bereits angekündigt <sup>1)</sup>, einige Homologe des Diacetyls und des Acetylpropionyls dargestellt.

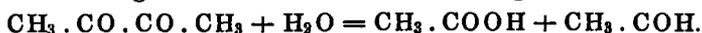
Als Ausgangsmaterial dienten ihre leicht zugänglichen Monoxime, die sogenannten Nitrosoketone, welche aus den entsprechenden im Methylen substituirten Acetessigäthern gewonnen wurden. Es ist klar, dass man auf diesem Wege nur zu solchen Homologen des Diacetyls gelangen kann, welche sich von demselben durch Veränderung der einen Acetylgruppe ableiten, während die andere unverändert bleibt. Die Zersetzung der Nitrosoketone, deren Isolirung im Allgemeinen umgangen werden kann, geschieht am besten durch Kochen mit verdünnter, ca. 15 procentiger Schwefelsäure nach dem früher beschriebenen Verfahren, wobei sich das Diketon mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Es ist zweckmässig, dabei nicht zu grosse Mengen auf einmal anzuwenden. Durch mehrfach wiederholtes Uebertreiben mit Wasserdämpfen wird das Diketon in den Destillaten angereichert, dann abgehoben, getrocknet und rectificirt. In einigen Fällen, namentlich bei den kohlenstoffreicheren Diketonen ist es nöthig, das Diketon zur Reinigung in Bisulfitlösung aufzunehmen und daraus durch successive Destillation mit Schwefelsäure und kohlensaurem Kalk abzuscheiden. Die durchschnittliche Ausbeute an Diketon beträgt 30—40 pCt. des angewandten substituirten Acetessigäthers.

Die von uns dargestellten Diketone sind wie das Diacetyl, gelbe, nicht erstarrende und unzersetzt siedende Oele von chinonartig stechendem, in der Regel gleichzeitig etwas süsslichem Geruch. Ihre Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigendem Moleculargewicht ab. In ihren Reactionen verhalten sie sich meist wie Ketone und nur ausnahmsweise wie verdoppelte Säureradicale. Charakteristisch ist ihr Verhalten gegen folgende Reagentien. Mit verdünnten Alkalien bilden sie farblose Lösungen; beim Erwärmen werden sie gebräunt und, wie in zwei einzelnen Fällen <sup>2)</sup> nachgewiesen, in Chinone verwandelt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2140.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 1417. Die daselbst ausgesprochene Vermuthung, dass aus Acetylpropionyl neben Durochinon eines der beiden anderen theoretisch möglichen, damit isomeren Chinone entsteht, hat sich nicht bestätigt. Zwar erhält man durch Einwirkung von verdünntem Alkali oder Cyankalium auf

Durch die Einwirkung von alkoholischen Alkalien oder Cyankalium erleiden sie unter bestimmten, nicht genau festgestellten Bedingungen eine Spaltung in Säure und Aldehyd. Dafür spricht die Beobachtung, dass beim Erwärmen von Diacetyl und Cyankalium in Gegenwart von Alkohol neben Chinon der Geruch nach Essigäther auftritt. Beim Aufbewahren scheint eine analoge Veränderung einzutreten, denn Diacetyl nimmt nach längerer Zeit, namentlich in feuchtem Zustande, eine deutliche saure Reaction an. Diese Veränderung erinnert an die von Jourdan<sup>1)</sup> und später von Michael und Palmer<sup>2)</sup> beobachtete Spaltung des Benzils unter dem Einfluss von Cyankalium oder Blausäure und erfolgt vermuthlich nach der Gleichung:



Durch Ammoniak werden die fetten 1.2-Diketone glatt in substituirte Glyoxaline verwandelt. Gegen Diazobenzolsulfosäure und fuchsinschweflige Säure verhalten sie sich ähnlich wie Aldehyde und Ketone, und zwar stellt die Geschwindigkeit, mit der diese Reactionen stattfinden, die beiden Diketone zwischen die beiden genannten Körperklassen. Beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Schwefelsäure nimmt letztere eine bräunliche Färbung an; Diacetyl macht eine Ausnahme, insofern es rein blau färbt.

Zur näheren Charakterisirung der fetten 1.2-Diketone wurden ihre Verbindungen mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin dargestellt. Von denselben besitzen die Osazone insofern eine besondere Bedeutung, als sie einerseits vermöge der Osazonreaction<sup>3)</sup> zum

eine mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung des Diketons einen in orange-gelben Blättchen krystallisirenden Körper vom Schmp. 205°. Derselbe ist jedoch keines der gesuchten Chinone, sondern ein Derivat des Durochinons. Dies folgt sowohl daraus, dass er aus Durochinon durch Erwärmen mit verdünntem, alkoholischen Natron entsteht, als aus der Möglichkeit, ihn durch Reductionsmittel in Hydrodurochinon und daraus durch Oxydation wieder in Durochinon überzuführen. Er scheint demnach ein zwischen Chinon und Hydrochinon stehendes Reductionsproduct des ersteren zu sein, ist jedoch verschieden vom Chinhydran des Durols, welches man durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Chinon und Hydrochinon in Form brauner Nadeln erhalten kann.

Ich berichtige ferner die Angabe, dass das aus Durochinon und Phenylhydrazin entstehende Product eine Verbindung dieser beiden Körper sei; es ist nichts anderes als Hydrodurochinon.

Endlich sei erwähnt, dass Durochinon bei der Destillation über erhitztem Zinkstaub nicht Durol, sondern ein Phenol liefert, welches nach Eigenschaften und Schmelzpunkt (116—117°) wohl Durenol ist.

Pechmann.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 658.

<sup>2)</sup> Amer. Journ. VII, 191.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 2752.

Nachweis der Diketogruppe, andererseits durch Bestimmung des Schmelzpunktes zur Identification der einzelnen Diketone geeignet sind.

Methyläthyl-diketon,

$\alpha$ - $\beta$ -Diketopentan (Acetylpropionyl)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ .

Der Beschreibung dieses Körpers<sup>1)</sup> fügen wir einige Beobachtungen über seine Hydrazone hinzu. Das Acetylpropionyl kann zwei verschiedene Hydrazone liefern, je nachdem die Hydrazingruppe an den dem Methyl oder dem Aethyl benachbarten Ketonkohlenstoff tritt. Wenn man bei dem Kohlenstoffatom des mit der Diketogruppe verbundenen Methyls zu zählen anfängt, so kann man ersteres als

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$   
 $\alpha$ -Phenylhydrazon,  $\begin{array}{c} | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \end{array}$ , letzteres als  $\beta$ -Phenyl-

hydrazon des Acetylpropionyls,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} = \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ , bezeichnen.

Der von Japp und Klingemann<sup>2)</sup> aus Aethylacetessigsäure und Diazobenzolchlorid dargestellte Körper (Schmp. 116—117°), für welchen dieselben nachgewiesen haben, dass er keine Azoverbindung sondern ein Hydrazon ist, kann nach seiner Bildungsweise dann nichts anderes als das  $\beta$ -Hydrazon sein. Die von dem Einen von uns aus dem Diketon und Phenylhydrazin erhaltene Verbindung ist davon verschieden, sie schmilzt bei 102—103°<sup>3)</sup> und wurde auf Grund dieser Verschiedenheit als  $\alpha$ -Hydrazon angesprochen. Dieser Schluss verlor seine Berechtigung, als V. Meyer zwei isomere Monoxime des Benzils entdeckte. Die Isomerie der beiden Hydrazone brauchte jetzt nicht mehr auf der angeführten structurchemischen Verschiedenheit zu beruhen, sondern kann möglicherweise von derselben Art sein wie diejenige der beiden Benzilmonoxime.

Bei einer Isomerie der letzteren Art sollten nach Analogie mit den Beobachtungen V. Meyer's in der Benzilgruppe die beiden Hydrazone in einander überführbar sein. Wir haben uns vergeblich bemüht, eine solche Umwandlung zu bewerkstelligen und glauben darin eine Bestätigung der früheren Annahme über die Constitution des  $\alpha$ -Hydrazons, Schmp. 102—103°, zu finden.

Zu demselben Resultate führen folgende Beobachtungen. Aus dem Nitrosoäthylaceton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , und Phenyl-

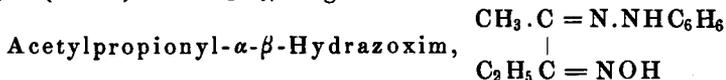
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1412.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 247, 220.

<sup>3)</sup> Als Schmelzpunkt dieses Hydrazons ist früher irrthümlicherweise 96—98° angegeben worden; auch der Schmelzpunkt des Acetylpropionyl-  
 osazons entspricht nicht der früheren Angabe, sondern liegt bei 166—167°.

hydrazin stellten wir das  $\alpha$ - $\beta$ -Hydrazoxim,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , dar und verwandelten es durch Abspaltung der Nitrosogruppe in das  $\alpha$ -Hydrazon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , über dessen Constitution nun gemäss seiner Entstehungsweise kein Zweifel herrschen kann. Dasselbe schmilzt bei  $102 - 103^\circ$  und erwies sich als identisch mit der direct aus Diketon und Phenylhydrazin dargestellten Verbindung.

Eine weitere Bestätigung endlich für die  $\alpha$ -Stellung des Hydrazins in dieser Verbindung dürfte in der Beobachtung liegen, dass man aus derselben durch Einführung der Oximgruppe das bei  $131 - 132^\circ$  schmelzende  $\alpha$ - $\beta$ -Hydrazoxim,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , und nicht das davon verschiedene  $\beta$ - $\alpha$ -Hydrazoxim,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , erhält, welches wir zur Controlle aus dem von Claisen und Manasse<sup>1)</sup> entdeckten Nitrosodiäthylketon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , dargestellt haben.



Die Bildung dieses wie aller Hydrazoxime verläuft glatt, wenn man die berechnete Menge Phenylhydrazin auf das Monoxim einwirken lässt. Versucht man dagegen umgekehrt die Oximgruppe mittels Hydroxylamin in ein Ketohydrazon einzuführen, so erhält man ein Gemenge von Hydrazoxim, Osazon, Dioxim und unverändertem Hydrazon.

Zur Darstellung des Hydrazoxims bringt man demnach Aethylnitrosoaceton in verdünntem Alkohol mit der molecularen Menge essigsäuren Phenylhydrazins zusammen, worauf sich der Körper allmählich krystallinisch abscheidet. Zur Reinigung wird er aus einer Mischung von Benzol und Ligroin umkrystallisirt. Schmp.  $131.5^\circ$ .

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$	Gefunden
N 20.5	20.6 pCt.

Löst man den Körper in der vierfachen Menge Alkohol und versetzt mit 1—2 Theilen rauchender Salzsäure, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher nach  $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad in Lösung geht. Nach dem Erkalten fällt durch Wasser ein Gemenge von Hydrazon und Hydrazoxim aus, welches zur Trennung in alkoholischer Lösung mit Natronlauge und dann mit viel Wasser versetzt wird. Dadurch wird das Hydrazon in gelben Flecken abgeschieden, während das unveränderte Hydrazoxim in Lösung bleibt. Durch unmittelbare Behandlung mit wässrigem Alkali ist eine Trennung unmöglich, weil das Hydrazoxim sich nur schwierig darin auflöst. Das Hydrazon schmilzt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei  $102 - 103^\circ$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 528.



Dieser Körper wurde aus dem erwähnten Nitrosodiäthylketon und Phenylhydrazin dargestellt und aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt. Schmp. 128°. Dem isomeren Hydrazoxim in allen Eigenschaften gleichend.

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$	Gefunden
N 20.5	20.8 pCt.

### Methylpropyldiketon,

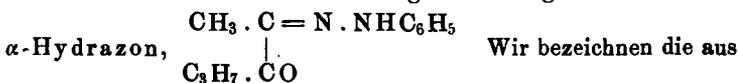
$\alpha\text{-}\beta\text{-Diketohehexan (Acetylbutyryl) CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ .

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung dieses Diketons, das Nitrosopropylacetone<sup>1)</sup>,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ , wurde aus dem Propylacetessigäther<sup>2)</sup> nach dem üblichen Verfahren dargestellt. Für die Verseifung dieses Aethers, sowie seiner höheren Homologen haben wir es zweckmässig gefunden, immer 2–3 Moleküle Aetznatron in 3procentiger Lösung anzuwenden und mittelst Durchsaugens eines kohlensäurefreien Luftstromes die Flüssigkeit in dauernder Bewegung zu erhalten. Unter diesen Bedingungen ist in der Regel nach 24 Stunden alles in Lösung gegangen, und die sonst manchmal recht träge fortschreitende Verseifung des Aethers so gut wie beendet. Bei vorsichtigem Nitrosiren und sorgfältiger Kühlung mit Eiswasser scheiden sich die Nitrosoketone häufig theilweise krystallinisch ab, der Rest bleibt in Lösung und kann ohne Weiteres auf Diketon verarbeitet werden.

Das Acetylbutyryl, von welchem wir so 50 pCt. von der theoretischen Ausbeute erhielten, ist ein gelbes Oel von chinonartig stechendem, aber zugleich süslichem Geruch. Sdp. 128°.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$	Gefunden
C 63.2	63.1 pCt.
H 8.8	8.8 »

Das specifische Gewicht beträgt  $\frac{d_{19}^0}{d_{40}^0} = 0.9343$ . Es ist in Wasser schwerer löslich als seine niedrigen Homologen.



dem Diketon und Phenylhydrazin entstehende Verbindung als  $\alpha\text{-Hydra-}$

<sup>1)</sup> Treadwell, diese Berichte XIV, 2159.

<sup>2)</sup> Die Ausbeute an den substituirten Acetessigäthern wird nach unseren Erfahrungen um 8–12 pCt. erhöht, wenn man, abweichend von dem gebräuchlichen Verfahren, die Lösung des Natriumalkoholates langsam zu der auf dem Wasserbad erhitzten Mischung von Acetessigäther und Jodalkyl zu tropfen lässt.

zon, weil sie einerseits sich als identisch mit dem aus dem  $\alpha$ - $\beta$ -Hydrazoxim durch Hydroxylaminabspaltung entstehenden Körper, andererseits als verschieden von dem unten beschriebenen  $\beta$ -Hydrazon erwiesen hat.

Das Hydrazon wird aus verdünntem Alkohol, für die Analyse mehrmals aus einem Gemenge von Benzol und Ligroin umkrystallisirt. Schmp. 113—114°.

Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O$	Gefunden
N 13.7	14.0 pCt.

Die Verbindung ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Ligroin. Concentrirte Schwefelsäure und Eisenchlorid erzeugen eine rothe Färbung.

Dasselbe Hydrazon entsteht aus dem unten beschriebenen  $\alpha$ - $\beta$ -Hydrazoxim durch Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure. Das Verfahren ist das oben bei Acetylpropionyl angegebene.

Die Analyse eines solchen Präparates ergab:

Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O$	Gefunden
N 13.7	14.4 pCt.

$\beta$ -Hydrazon, 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C} = \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 Man erhält diese Ver-

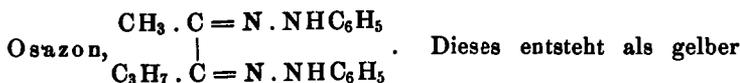
bindung, wenn man nach Japp und Klingemann Propylacetessigsäure mit Diazobenzolchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat zusammenbringt. Das nach mehrstündigem Stehen sich abscheidende, roth gefärbte Hydrazon wird durch viermaliges Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in farblose Nadeln verwandelt, deren Schmp. 108—109° durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr steigt. Trotzdem hat eine Analyse keine stimmenden Zahlen gegeben, weshalb wir von der Mittheilung derselben Umgang nehmen. Auch Japp und Klingemann erhielten bei der Analyse einer analogen Verbindung, des Acetylpropionylhydrazons aus Aethylacetessigsäure und Diazobenzolchlorid, nur schwierig gute Zahlen.

$\alpha$ - $\beta$ -Hydrazoxim, 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C} = \text{NOH} \end{array}$$
 Durch halbstün-

diges Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Nitrosomethylpropylketon mit essigsaurem Phenylhydrazin erhält man diesen Körper in Form wenig gefärbter Nadeln. Aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt schmilzt er bei 130.5°.

Ber. für $C_{12}H_{17}N_3O$	Gefunden
C 65.8	65.9 pCt.
H 7.8	7.9 »
N 19.2	19.1 »

Löslich in den meisten Lösungsmitteln. Schwer löslich in verdünnter Natronlauge; versetzt man aber die alkoholische Lösung mit Alkali, so fällt auf Zusatz von Wasser nichts mehr aus, wohl aber durch Säuren. Schwefelsäure und Eisenchlorid färben violett. Dieses Hydrazoxim, sowie die Hydrazoxime der höheren Diketone, verwandeln sich beim Aufbewahren in dunkle, theerartige Producte.



Niederschlag, wenn man die alkoholischen Lösungen des Diketons, der beiden Hydrazone oder des Hydrazoxims mit überschüssigem essigsäurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade digerirt. Aus Benzol erhält man gelbliche, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 136.5°.

	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub>	Gefunden
C	73.5	73.4 pCt.
H	7.5	7.7 »
N	19.1	19.3 »

Leichter löslich als die kohlenstoffärmeren Osazone. Es giebt die Osazonreaction.



von Acetylbutyryl mit salzsaurem Hydroxylamin und einem Tropfen Salzsäure, so scheidet sich das Dioxim aus der erkaltenden Flüssigkeit in weissen, glänzenden Nadelchen ab, welche bei 168° schmelzen und identisch mit dem von Schramm<sup>1)</sup> dargestellten Methylpropylglyoxim sind.

Methylisopropyldiketon,  
secundäres α-β-Diketohehexan (Acetylisobutyryl)  
CH<sub>3</sub>.CO.CO.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Das Ausgangsmaterial für dieses Diketon bildet das in grösseren Mengen schwer zugängliche Nitrosomethylisopropylketon von Westenberg<sup>2)</sup>. Wir mussten daher darauf verzeihen, die neue Verbindung durch die Darstellung ihrer Hydrazinverbindungen zu charakterisiren.

Die Verwandlung des Nitrosoketons in das Diketon verläuft glatt und mit einer Ausbeute von 60 pCt. Um das Diketon analysenrein zu gewinnen, erwies es sich als vorthellhaft, das Rohproduct in Natriumbisulfidlösung aufzunehmen, die Flüssigkeit durch Ausäthern

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2185.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2991.

von einem pfeffermünzartig riechenden Oele zu befreien und dann durch successive Destillation mit verdünnter Schwefelsäure und kohlen-saurem Kalk das Diketon daraus abzuschneiden. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium ging die Verbindung fast constant bei 115—116° über.

Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>		Gefunden	
C	63.2	63.5	63.2 pCt.
H	8.8	8.9	8.9 »

Das Methylisopropyldiketon ist ein gelbes, stechend riechendes Oel, schwer löslich in Wasser.

Methylisobutyldiketon,  
secundäres  $\alpha$ - $\beta$ -Diketoheptan (Acetylisovaleryl)  
CH<sub>3</sub>.CO.CO.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Das Nitrosoisobutylaceton<sup>1)</sup>, welches man bei vorsichtigem Arbeiten direct als festen, krystallinischen Körper erhält, liefert bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure ca. 75 pCt. an Rohdiketon. Dasselbe wurde durch Fractioniren in eine unter 150° und eine kleinere, höher siedende Portion geschieden. Aus der ersteren konnte mittels Bisulfit nach dem oben beschriebenen Verfahren das bei 138° siedende Diketon isolirt worden.

Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>		Gefunden	
C	65.6	65.3	pCt.
H	9.4	9.3	»

Gelbes Oel, von stechendem, in starker Verdünnung angenehm fruchtartigen Geruch. In Wasser schwer löslich. Specifisches Gewicht  $\frac{d_{22}^0}{d_{4}^0} = 0.9082$  g (mit constant siedendem, aber nicht absolut reinem Material bestimmt).

Hydrazon. Wie die übrigen Hydrazone dargestellt und gereinigt bildet es fast farblose Nadeln. Schmelzpunkt 98°.

Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O		Gefunden	
N	12.8	13.2	pCt.

$\alpha$ - $\beta$ -Hydrazoxim. Fast farblose Nadeln, aus Benzol und Ligroïn. Schmelzpunkt 150—151°. Verhält sich wie die übrigen Hydrazoxime.

Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O		Gefunden	
N	18.0	18.2	pCt.

Osazon. Aus verdünntem Alkohol in fast weissen Nadeln. Schmelzpunkt 116.5°. Giebt die Osazonreaction.

<sup>1)</sup> Treadwell und Westenberger, diese Berichte XV, 2788.

Ber. für $C_{19}H_{24}N_4$		Gefunden
C	74.0	73.9 pCt.
H	7.8	7.9 »
N	18.2	18.4 »

Dioxim. Weisse, glänzende Blättchen, aus verdünntem Alkohol.  
Schmelzpunkt 170—172°.

Ber. für $C_7H_{14}N_2O_2$		Gefunden
N	17.7	18.0 pCt.

Methylamyldiketon,  
secundäres  $\alpha$ - $\beta$ -Diketoctan (Acetylcapronyl)  
 $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

Das Monoxim dieses Diketons ist das von Treadwell und Westenberger<sup>1)</sup> flüchtig erwähnte Nitrosoamylacetone. Wir erhielten den Körper als schwach gefärbtes Oel, welches bei Winterkälte erstarrt. Durch vorsichtiges Abpressen auf stark abgekühlten Thontellern lassen sich daraus Krystalle isoliren, welche aus niedrig siedendem Ligroin umkrystallisirt werden können.

Ber. für $C_8H_{15}NO_2$		Gefunden
N	8.9	9.3 pCt.

Das Diketon haben wir aus dem rohen Nitrosoketon in bekannter Weise gewonnen. Zur Reinigung war es nöthig, in Bisulfatlösung aufzunehmen, von den sich dabei bildenden festen Producten abzufiltriren und aus dem Filtrat das Diketon durch Kochen mit Schwefelsäure und Calciumcarbonat zu isoliren. Nach sorgfältigem Fractioniren erhält man die neue Verbindung als eine bei 163° siedende Flüssigkeit. Das Diketon zeigt alle charakteristischen Gruppeneigenschaften. Sein specifisches Gewicht ist  $\frac{d_{19^\circ}}{d_{4^\circ}} = 0.8814$ .

Ber. für $C_8H_{14}O_2$		Gefunden
C	67.6	67.3 pCt.
H	9.9	10.0 »

Hydrazon. Weisse Nadeln aus Benzol und Ligroin. Schmelzpunkt 99—100°. Sehr leicht löslich.

Ber. für $C_{14}H_{20}N_2O$		Gefunden
N	12.1	12.4 pCt.

$\alpha$ - $\beta$ -Hydrazoxim aus dem Nitrosoketon und Phenylhydrazin. Weisse Nadeln aus Benzol und Ligroin. Schmelzpunkt 131.5°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2789.

Ber. für $C_{14}H_{21}N_3O$	Gefunden
N 17.0	17.4 pCt.

O<sub>8</sub>azon. Fast weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 114°.

Ber. für $C_{20}H_{26}N_4$	Gefunden
C 74.5	74.1 pCt.
H 8.1	8.2 »
N 17.4	17.1 »

Dioxim. Weisse, glänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 172—173°.

Ber. für $C_8H_{16}N_2O_2$	Gefunden
N 16.3	16.4 pCt.

#### Methallyldiketon,

$\alpha$ - $\beta$ -Diketohexylen (Acetylcrotonyl)  $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot C_3H_5$ .

Es schien von Interesse, unsere Kenntnisse über die Diketone durch die Darstellung eines ungesättigten Diketons zu erweitern. Leider ist es bis jetzt nicht gelungen, eine solche Verbindung in ganz reinem Zustande zu erhalten. Angesichts der Eigenschaften des von uns dargestellten Productes kann jedoch kein Zweifel herrschen, dass wir das gesuchte Keton unter Händen gehabt haben.

Nitrosoallylacetone,  $CH_3 \cdot CO \cdot C(NO H) \cdot C_3H_5$ . Diese Verbindung, welche als Ausgangsmaterial für die Darstellung des gesuchten Diketons benutzt wurde, kann aus Allylacetessigäther nach bekannten Methoden gewonnen werden. Die Verseifung des letzteren geht äusserst träge vor sich und war nach 48 Stunden trotz fortwährenden Schüttelns noch nicht beendet. Die Nitrosirung verläuft bei sorgfältigem Kühlen mit Eiswasser normal und scheint unter diesen Bedingungen durch die vorhandene doppelte Kohlenstoffbindung nicht beeinflusst zu werden. Wir erhielten das Nitrosoketon als schwach gefärbtes Oel, welches ohne Weiteres auf Diketon verarbeitet werden kann. Beim Aufbewahren verwandelt es sich in ein übelriechendes, theerartiges Product. Bei strenger Winterkälte erstarrt die frisch bereitete Verbindung zu einer krystallinischen Masse, welche aus Ligroin, aber nur bei grösster Vorsicht, umkrystallisirt werden kann. Die reine Verbindung ist haltbar. Weisse Blättchen, Schmelzpunkt 46°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. Von Natronlange wird sie mit gelber Farbe aufgenommen.

Ber. für $C_6H_9NO_2$	Gefunden
N 11.0	10.9 pCt.

Diketon. Die Darstellung desselben sowohl aus dem isolirten Nitrosoketon als unmittelbar aus der Nitrosirungsflüssigkeit gestaltet

sich wie bei den oben beschriebenen, gesättigten Diketonen. Wir erhielten ein gelbes, stechend riechendes Oel, welches mit den Wasserdämpfen übergeht. Als wir aber daraus durch fractionirte Destillation ein reines Präparat darzustellen versuchten, stiessen wir auf erhebliche Schwierigkeiten. Da die Substanz auch im luftverdünnten Raum nicht ohne erhebliche Zersetzung destillirt und sich dabei in ein höher siedendes dunkles Product verwandelt mussten wir vorläufig auf die Gewinnung eines constant siedenden Präparates verzichten. Die bei 128—130° übergehende Portion haben wir analysirt, die dabei erhaltenen Zahlen bestätigen nur die Unreinheit der Substanz.

Ber. für $C_6H_8O_2$		Gefunden	
C	64.3	65.6	65.7 pCt.
H	7.1	8.5	8.7 »

Ebenso wenig wie das Diketon selbst haben wir bis jetzt seine Verbindungen mit Phenylhydrazin rein erhalten. Dagegen konnten wir aus dem Nitrosoketon folgende Körper gewinnen.

$\alpha$ - $\beta$ -Hydrazoxim. Bräunliche Nadeln aus einer Mischung von Benzol und Ligroin. Verhält sich wie die beschriebenen Hydrazoxime. Schmelzpunkt 137°.

Dioxim. Dieses erhält man in Form glänzender Blättchen, wenn man das Nitrosoketon mit salzsaurem Hydroxylamin so lange erwärmt, bis die Flüssigkeit sich zu färben beginnt. Längeres Erhitzen ist zu vermeiden. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 153°.

Ber. für $C_6H_{10}N_2O_2$		Gefunden	
C	50.7	51.0	pCt.
H	7.0	7.5	»
N	19.7	19.5	»

Die folgende Tabelle enthält eine übersichtliche Zusammenstellung der Siedepunkte und specifischen Gewichte der Diketone, sowie der Schmelzpunkte einer Anzahl ihrer Derivate. Es ergibt sich daraus, dass die Siedepunkte der Diketone regelmässig mit dem Moleculargewichte steigen, während ihre specifischen Gewichte abnehmen. Die Schmelzpunkte der Derivate sinken im Allgemeinen mit wachsendem Moleculargewichte der Diketone; ausnahmslos trifft diese Regel nur bei den angeführten Osazonen zu. Der Uebergang von der normalen zur secundären Kohlenstoffkette scheint von einem Sinken des Siedepunktes und einem Steigen des Schmelzpunktes begleitet zu sein.

	Siedepunkt	Spec. Gew. (bez. a. Wasser von 4°)	$\alpha$ -Hydrazon Schmp.	$\beta$ -Hydrazon Schmp.	Osazon Schmp.	$\beta$ -Monoxim Schmp.	Dioxim Schmp.	$\alpha\beta$ -Hydrazoxim Schmp.
Diacetyl . . . . .	88°	0.9731 <sup>1)</sup>	133°	133°	242° <sup>2)</sup>	74° <sup>4)</sup>	234.5° <sup>6)</sup>	158°
Methyläthyldiketon . .	108°	0.9485	102—103°	116—117° <sup>2)</sup>	166—167°	54° <sup>4)</sup>	170° <sup>7)</sup>	131.5°
Methylpropyldiketon .	128°	0.9343	113—114°	108—109°	136—137°	49.5° <sup>4)</sup>	168° <sup>8)</sup>	130.5°
Methylisopropyldiketon	115—116°	—	—	—	—	75° <sup>5)</sup>	—	—
Methylisobutyldiketon .	138°	0.9082	98°	—	116—117°	42° <sup>4)</sup>	171—172°	150.5°
Methylisoamyldiketon .	163°	0.8814	99—100°	—	114°	38°	172—173°	131.5°
Methylallyldiketon . .	128—130°?	—	—	—	—	46°	153°	137°

<sup>1)</sup> bei 19°. Fittig, Daimler und Keller (Ann. Chem. Pharm. 249, 200) finden 0.9734 bei 22°.

<sup>2)</sup> Japp und Klingemann, Ann. Chem. Pharm. 247, 220.

<sup>3)</sup> Fittig, Daimler und Keller (a. a. O.) finden 239°.

<sup>4)</sup> Vergl. diese Berichte XV, 2788.

<sup>5)</sup> Westenberger, diese Berichte XVI, 2991.

<sup>6)</sup> Fittig, Daimler und Keller (a. a. O.)

<sup>7)</sup> Schramm, diese Berichte XVI, 2185.

<sup>8)</sup> Schramm, diese Berichte XVI, 180.