

**396. Hermann Müller und H. v. Pechmann:
Ueber gemischte 1, 2-Diketone.**

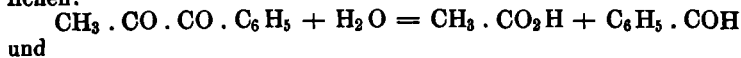
[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. August.)

Als gemischte 1, 2-Diketone können diejenigen Verbindungen bezeichnet werden, in welchen die Diketogruppen —CO—CO— einerseits mit einem Kohlenwasserstoffrest der aromatischen, andererseits mit einem solchen der Fettreihe verbunden ist. Diese Körper entstehen nach der auch für die Bildung der fetten Diketone allgemein gültigen Reaction, nämlich durch Spaltung der entsprechenden Nitrosoketone, ihrer Monoxime, durch Kochen mit Schwefelsäure. Die unten beschriebenen Diketone wurden nach diesem Verfahren dargestellt, dessen Einzelheiten von dem Einen von uns beschrieben worden sind. Die Ausbeuten lassen hier indessen mehr oder weniger zu wünschen übrig, und man wird sich behufs Darstellung der gemischten Diketone, namentlich der kohlenstoffreicheren, vielleicht mit Vortheil des von Claisen und Manasse entdeckten Verfahrens, bei welchem die Spaltung der Nitrosoketone durch salpetrige Säure bewirkt wird, bedienen. Erfahrungen darüber haben wir nicht gesammelt. Zweifellos besitzt das Verfahren den Vorzug, dass die Bildung von Hydroxylamin und damit die Möglichkeit der Rückbildung von Oxim vermieden und so die totale Zerlegung der Nitrosoverbindung erleichtert wird. Von diesem Gesichtspunkte aus haben wir die Ausbeute an Diketon bei der Spaltung der Nitrosoketone durch Kochen mit Schwefelsäure dadurch zu erhöhen gesucht, dass wir gleichzeitig ein schwaches Oxydationsmittel zur Zerstörung des auftretenden Hydroxylamins hinzufügten; es ist bis jetzt nicht gelungen, dadurch eine wesentliche Verbesserung der Methode zu erzielen.

Die unten beschriebenen, gemischten 1, 2-Diketone sind gelbe, ölige, nicht erstarrende Flüssigkeiten, von schwach süßlichem, aber gleichzeitig stechendem Geruch. Sie sind unzersetzt flüchtig. Sie sind, im Gegensatz zu den fetten Diketonen, schwerer als Wasser und darin wenig oder gar nicht löslich. Gegen schweflige Säure und die Lösungen saurer Sulfite, gegen Alkalien, gegen Diazobenzolsulfosäure, fuchsinschweflige Säure und beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Schwefelsäure, endlich gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin verhalten sie sich wie die aliphatischen 1, 2-Diketone (vergl. die vorhergehende Abhandlung). Unter gewissen Bedingungen erleiden sie Spaltung in Säure und Aldehyd, eine Reaction, welche an das analoge Verhalten des Benzils und der Diketone der Fettreihe erinnert und demnach für alle Diketonverbindungen allgemein gültig ist. Es ist klar, dass die Zerlegung un-

symmetrischer Diketone in zweierlei Weise verlaufen kann, wie es die folgenden Gleichungen für das Methylphenyldiketon veranschaulichen:



und



Die Spaltung findet im Sinne der 1. Gleichung statt, wenn man sie nach dem Vorgang Jourdan's beim Benzil mittelst Cyankalium und Alkohol bewerkstelligt. Dabei treten Benzaldehyd und Essigäther als Spaltungsproducte auf. Die Reaction verläuft dagegen, nach einer bei dem Aethylphenyldiketon gemachten Beobachtung, nach der 2. Gleichung, wenn man das Diketon in feuchtem Aether und in einem schlecht schliessenden Gefässe sich selbst überlässt.

Methylphenyldiketon,
 ω -Phenyl- $\alpha\omega$ -diketopropan (Acetylbenzoyl)
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$

Das Ausgangsmaterial für dieses Diketon bildet das α -Nitrosopropiophenon, welches wir aus Methylbenzoylessigäther nach bekannter Methode dargestellt und schon früher beschrieben haben ¹⁾. Wir erwähnen noch, dass der Aether durch anhaltendes Schütteln mit zwei Molekülen Alkali in 3procentiger Lösung innerhalb 24 Stunden verseift wird. Beim Nitrosiren scheiden sich drei Viertel des gebildeten Nitrosokörpers direct aus, der Rest wird durch Ausziehen mit Aether gewonnen. 100 g Benzoylessigäther lieferten 55 g Nitrosopropiophenon.

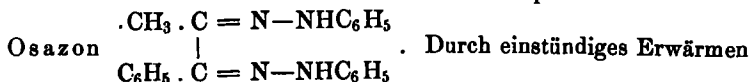
Zur Darstellung des Diketons wurde der Nitrosokörper in Portionen von 15—20 g mit der 30—35fachen Menge 5procentiger Schwefelsäure destillirt. Das Uebergegangene, welches die neue Verbindung in Form gelber Oeltropfen und erhebliche Mengen noch unveränderter Nitrosoverbindung enthielt, musste zur vollständigen Zerlegung der letzteren, noch viermal mit Schwefelsäure destillirt werden. Es ist nicht rathsam, stärkere Säure anzuwenden, oder vor der Destillation unter Rückfluss zu kochen, weil dadurch die Ausbeuten erheblich vermindert werden. Schliesslich wurde das Diketon in Aether aufgenommen, vorsichtig mit Soda gewaschen und im luftverdünnten Raum fractionirt. Unsere erste Mittheilung ¹⁾ darüber ergänzen wir durch folgende Angaben.

Der Siedepunkt der reinen Verbindung liegt bei einem Druck von 116 mm bei 164—165°, unter Atmosphärendruck bei 216—218°, wonach die frühere Angabe zu corrigiren ist. Das spec. Gewicht beträgt $\frac{d_{14}^0}{d_4^0} = 1.1041$. Das Diketon löst sich in ca. 380 Theilen Wasser von 20° mit schwach gelber Farbe.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2119.

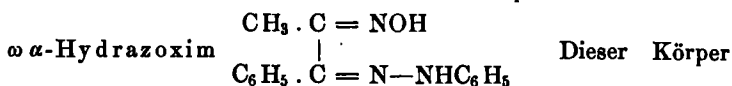
Hydrazon. Diese Verbindung erhält man durch Vermischen einer alkoholischen Diketonlösung mit der molecularen Menge Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure. Die abgeschiedenen Krystalle werden aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Gelbe Nadelchen, Schmelzpunkt 143—145°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform. Zur Ermittlung der relativen Stellung der Hydrazingruppe haben wir keine Versuche angestellt.

Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O$	Gefunden
N 11.76	12.00 pCt.



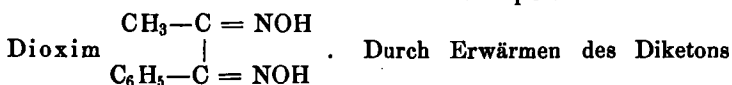
einer alkoholischen Lösung des Diketons mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad erhielten wir ein braunes Harz, welches nach längerem Stehen krystallinisch wurde und durch mehrmaliges Aufnehmen in Aether und Wiederfällen durch Ligroin in gelbe, warzenförmige Krystalle verwandelt werden konnte. Schmelzpunkt 104—105°. Die Verbindung giebt wie die Osazone der fetten Diketone die Osazonreaction und unterscheidet sich von denselben durch ihre bedeutende Löslichkeit in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform.

Ber. für $C_{21}H_{20}N_4$	Gefunden
N 17.07	17.28 pCt.



scheidet sich beim gelinden Erwärmen einer Lösung molecularer Mengen von Nitrosopropiophenon und Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure in Form gelber Krystalle ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol in weisse Nadeln verwandelt werden. Schmelzpunkt 202°. Leicht löslich.

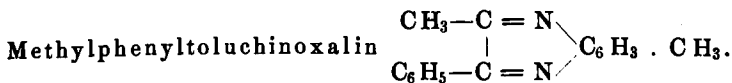
Ber. für $C_{15}H_{15}N_3O$	Gefunden
N 16.60	16.58 pCt.



mit salzsaurem Hydroxylamin in verdünntem Alkohol erhält man farblose Nadeln, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol. Schmelzpunkt 235—236°. — A. Gudemann¹⁾ findet 231—233°; sein Präparat war wohl unrein, da er nur 14.51 pCt. Stickstoff findet.

Ber. für $C_9H_{10}N_2O_2$	Gefunden
N 15.73	16.07 pCt.

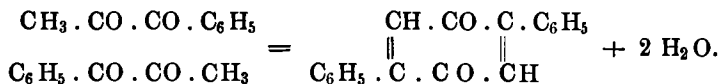
¹⁾ Diese Berichte XXII, 562.



Zur Darstellung dieses Körpers, dessen Entstehung die Zugehörigkeit des Acetylbenzoyls zur Gruppe der 1,2-Diketone ebenfalls bestätigt, wurden moleculare Mengen von Diketon und Toluylendiamin in ätherischer Lösung so lange gekocht, bis Eisenchlorid keine Farbreaktion mehr hervorrief. Dann wurde mit Aetzkali getrocknet und nach dem Abdunsten des Aethers im luftverdünnten Raum destillirt. Bei einem Druck von 216 mm ging fast Alles bei 295° über und erstarrte nach einigen Tagen zu einer schwach gefärbten Krystallmasse. Zur Reinigung wurde die Verbindung wiederholt in verdünnter Salzsäure aufgenommen und durch Natronlauge wieder abgeschieden, wobei sie in nach einiger Zeit erstarrenden Oeltröpfchen ausfällt. Versucht man sie umzukrystallisiren, so erhält man sie in der Regel als ein nur sehr langsam erstarrendes Oel. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 46—48°.

Ber. für C ₁₆ H ₁₄ N ₂	Gefunden
C 82.05	84.75 pCt.
H 5.98	5.95 »
N 11.96	11.94 »

p-Diphenylchinon, C₆H₂O₂(C₆H₅)₂. Nach der von dem Einen von uns aufgestellten Theorie¹⁾ über die Einwirkung von Alkalien auf 1,2-Diketone gehört das Acetylbenzoyl zu derjenigen Gruppe dieser Verbindungen, welche unter dem Einfluss der genannten Agentien die Chinoncondensation erleiden. In der That trifft diese Voraussetzung zu, denn es gelang, das Acetylbenzoyl in *p*-Diphenylchinon zu verwandeln nach der Gleichung:



Das vermuthlich als Zwischenproduct auftretende Diphenylchinogen haben wir vorläufig nicht zu isoliren versucht.

Uebergiesst man Acetylbenzoyl mit Wasser und giebt etwas verdünnte Natronlauge hinzu, so entsteht unter gelinder Erwärmung eine farblose Lösung, die, namentlich bei höherer Temperatur, bald dunkler wird und sich trübt. Das Chinogen scheidet sich in Form mehr oder weniger gefärbter Flocken, welche sich manchmal als Schaum an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln, ab. In dem alkalischen Filtrat wird durch Säuren eine Fällung verursacht, welche nicht untersucht worden ist.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1417.

Zur Darstellung des Chinons haben wir das Diketon mit 20 Theilen Wasser und 2 Theilen 10procentiger Natronlauge vermischt und die Flüssigkeit, zweckmässig nach Zusatz von etwas Ferricyankalium, 12 Stunden sich selbst überlassen, wobei sie allmählich durch Gelb in Braun übergeht. Dann wird 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und dreimal heiss mit Benzol extrahirt. Der nach dem Verdunsten des Benzols hinterbleibende, dunkle Rückstand wird mit Aether gewaschen und darnach mit einer Mischung von 6 Theilen Alkohol und 3 Theilen mässig verdünnter Salpetersäure so lange erwärmt, bis er eine reine gelbe Farbe angenommen hat. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig erhält man dann das Chinon in Form orange-gelber Blätter von starkem Oberflächenglanz. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, leichter in heissem Benzol. Schmelzpunkt 214° .

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_2$	Gefunden	
C	83.07	82.83	83.01 pCt.
H	4.62	4.78	4.55 »

Die Verbindung zeigt das charakteristische Verhalten der Chinone, vor allem gegen Reductionsmittel. Von schwefliger Säure wird sie, wohl wegen ihrer Schwerlöslichkeit, zwar nur langsam angegriffen, dagegen erhält man durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig mit Leichtigkeit ein aus verdünntem Alkohol in farblosen Würfeln krystallisirendes Hydrochinon, welches bei $218-219^{\circ}$ schmilzt und durch Oxydation mit Eisenchlorid zunächst in ein schwarzgrünes Chinhydrin und dann in Diphenylchinon zurückverwandelt wird. Das Chinhydrin erhält man auch als schwarzgrünen Niederschlag, wenn man die Lösungen von Chinon und Hydrochinon in heissem Eisessig vermischt und die dunkelgelbe Lösung mit Wasser versetzt. Das Chinon wird von concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe aufgenommen und von Wasser wieder unverändert gefällt.

Aethylphenyldiketon,

ω -Phenyl- $\alpha\omega$ -diketobutan (Propionylbenzoyl)

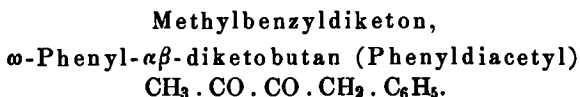


Das Ausgangsmaterial für die Darstellung dieses Diketons bildete das Nitrosobutyrophenon $C_2H_5 \cdot C(NO) \cdot CO \cdot C_6H_5$, welches theils aus Aethylbenzoylessigäther, theils aus Butyrophenon gewonnen wurde. Wir haben uns mit der Untersuchung desselben nicht weiter aufgehalten, sondern das halb feste Rohproduct nach dem beschriebenen Verfahren direct auf Diketon verarbeitet.

Das Diketon bildet ein seinen niedrigeren Homologen in jeder Beziehung ähnliches, dickflüssiges, gelbes Oel von stechendem Geruch. Es ist leicht mit Wasserdampf flüchtig, in Wasser so gut wie unlöslich. Siedepunkt $238-240^{\circ}$.

Ber. für. $C_{10}H_{10}O_2$	Gefunden
C 74.07	74.13 pCt.
H 6.17	6.14 »

Während reines Aethylphenyldiketon in gut schliessenden Gefässen vollkommen haltbar ist, erleidet es in feuchtem Zustande, besonders leicht in ätherischer Lösung und in schlecht schliessenden Gefässen, eine totale Veränderung, welcher einmal, als uns diese Erscheinung noch unbekannt war, eine beträchtliche Menge Material zum Opfer fiel. Dieses Präparat war nach längerem Stehen vollkommen farblos geworden, es hatte sich eine grosse Menge Benzoësäure abgeschieden, während die Flüssigkeit den Geruch der Aldehyde der Fettreihe besass und deren Reactionen gab. Zweifellos war das Diketon unter Wasseraufnahme nach der oben gegebenen Gleichung in Benzoësäure und Propionaldehyd gespalten worden.



Das Nitrosobenzylaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot \overset{O}{C}(NOH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus welchem das genannte Diketon gewonnen wurde, besitzt gegen Säuren eine ausserordentliche Beständigkeit. Nachdem es in der üblichen Weise wiederholt mit Schwefelsäure destillirt worden war, enthielt das Destillat neben Diketon immer noch erhebliche Mengen unveränderter Nitroverbindung, welche sich nicht entfernen liessen. Ein Product, welches frei von Nitrosoketon war, erhielten wir nach einem etwas abweichenden Verfahren. Wir kochten Nitrosobenzylaceton mit der 30—40fachen Menge 10procentiger Salzsäure und $\frac{1}{4}$ Theil Eisenchlorid 30 Minuten lang am Rückflusskühler und destillirten dann unter Einleitung von Wasserdampf. Das Uebergegangene wird nochmals unter Zusatz von Eisenchlorid abgetrieben, das Destillat mit Aether erschöpft und diese Lösung mit kohlensaurem Natrium vorsichtig gewaschen. Durch Fractioniren erhält man schliesslich das Diketon als ein zwischen 175 — 176° siedendes, dickflüssiges, gelbes Oel von honigartigem Geruch, seine Dämpfe besitzen den charakteristischen Geruch der übrigen Glieder dieser Körperklasse. Das specifische Gewicht beträgt $\frac{d_{14}^0}{d_{40}^0} = 1.0721$.

Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$	Gefunden
C 74.07	74.13 74.17 pCt.
H 6.17	5.98 6.22 »

Wir erwähnen noch, dass wir bei der beschriebenen Darstellungsmethode einmal ein in gelben Nadeln krystallisirendes, stickstoffreies Nebenproduct, Schmelzpunkt 167° , erhielten, dessen Menge zur Untersuchung nicht ausreichte.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{NH C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2-\text{C}=\text{N}-\text{NH C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

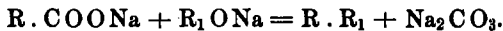
Osazon Diese leicht darzu-
 stellende Verbindung krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen, seiden-
 glänzenden, flachen Nadeln. Schmelzpunkt 172 — 173°. Sie giebt die
 Osazonreaction.

Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4$	Gefunden
C 77.19	77.11 pCt.
H 6.43	6.57 »
N 16.34	16.50 »

397. J. Mai: Ueber Kohlensäureabspaltung mit Hülfe von Natriumalkoholat.

(Eingegangen am 14. August.)

Es war meine Absicht, durch Behandlung von Carbonsäuren mit Natriumalkoholat Verbindungen mit höherem Kohlenstoffgehalt darzustellen nach dem Schema



Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche ergaben jedoch bis jetzt durchweg dieselben Resultate, die unten in der Reihe bei Anwendung von Natronhydrat oder Natronkalk erzielt werden. Es ist diese Beobachtung deshalb von Interesse, weil die Darstellung höherer Kohlenwasserstoffe — so leicht dieselbe ganz unten in der Reihe gelingen mag — bisher wenigstens weiter oben noch nicht in der gleichen Weise hat ausgeführt werden können.

Um mich nochmals von diesem negativen Resultate bei Verwendung von Natronkalk zu überzeugen, habe ich palmitinsaures Baryum, ferner freie Palmitinsäure mit Natronkalk innig gemengt und im Vacuum der gewöhnlichen Wasserluftpumpe trocken destillirt. Hierbei resultirten keine nachweisbaren Mengen von Pentadecan, obgleich die Temperatur allmählich sehr hoch gesteigert wurde. Es erfolgte vielmehr neben anderen Zersetzungen wesentlich Ketonbildung.

Anders dagegen verläuft der Process, wenn man den üblichen Natronkalk durch Natriummethylat ersetzt.

Stearinsaures Baryum

wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriummethylat im Vacuum destillirt. Die Temperatur wird zuerst soweit gesteigert,