

mit 600 Theilen kalten Wassers noch keine ganz klare Lösung; mit 50 Theilen warmen Wassers erhält man eine stark opalisirende Flüssigkeit; das schon von Nativelle und Schmiedeberg beobachtete auffallende Schäumen der wässrigen Lösungen konnte ich selbst bei einer Verdünnung von 1 : 2000 noch wahrnehmen. In 50 Theilen 50 procentigen Alkohols löst sich das Glycosid dagegen klar und ohne Schaumbildung. Die Substanz enthält auch nach häufigem Umkrystallisiren aus Alkohol immer noch Spuren von Asche (ca. 0.05 pCt.)

630. H. v. Pechmann: Darstellung der fetten 1,2-Diketone.

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

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Will.)

Auf mehrseitiges Verlangen gebe ich in Nachstehendem die in verschiedenen Mittheilungen zerstreute Vorschrift für die Darstellung von Diacetyl und Acetylpropionyl im Zusammenhang.

I. Diacetyl.

Zur Darstellung von 25—30 g Diacetyl verfährt man folgendermaassen:

100 g Methylacetessigäther werden in einer ca. 5 Liter fassenden, cylindrischen Flasche mit engem Hals zuerst mit $1\frac{3}{4}$ Liter Wasser, dann mit 280 g Natronlauge 1 : 4 übergossen. Beim Umschütteln entsteht bald eine fast klare Lösung, welche über Nacht stehen bleibt. Dann giebt man in die jetzt Methylacetessigsäure enthaltende Flüssigkeit 50 g Natriumnitrit (98 procentig) und sorgt durch Einstellen in Eiswasser für die Kühlung. Mittlerweile hat man Vorkehrung getroffen, durch die Flüssigkeit einen Luftstrom zu saugen, wodurch dieselbe in dauernder Bewegung erhalten werden soll. Zu diesem Zwecke wird die Flasche mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossen, durch dessen eine Oeffnung ein kurzes gebogenes Glasrohr an die Saugpumpe geht, während in der anderen Oeffnung ein bis auf den Boden der Flasche reichendes Trichterrohr steckt. Man setzt die Pumpe in Thätigkeit und giesst in das Trichterrohr portionenweise verdünnte Schwefelsäure 1 : 5, worauf nach einiger Zeit eine lebhafte Kohlensäureentwicklung stattfindet. Die Nitrosirung ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit Tropäolinpapier deutlich violett färbt, wozu etwa 700—800 ccm Schwefelsäure 1 : 5 erforderlich sind. Nitrose

Dämpfe dürfen nicht auftreten. Nun macht man mit Natronlauge wieder alkalisch, wodurch die Lösung gelb wird und darnach mit Schwefelsäure wieder sauer, sodass Lakmuspapier eben dauernd geröthet wird.

Die weitere Verarbeitung geschieht in Portionen, welche je 50 g Methylacetessigäther entsprechen. Demgemäss wird bei 100 g Aether die Gesamtmflüssigkeit in zwei Hälften getheilt, welche jede für sich weiter behandelt werden.

Zunächst wird durch Natronlauge wieder deutlich gelb gefärbt, hierauf wirft man 150 g krystallisirtes Natriumcarbonat in die Lösung und destillirt möglichst schnell die Hälfte der Flüssigkeit ab, bis der bei der Verseifung des Esters entstandene Alkohol vollständig übergegangen ist, eine Operation, welche zweckmässig in einer kupfernen Blase vorgenommen wird. Das Destillat, in welches nicht unbedeutliche Mengen Nitrosoketon übergegangen sind, kann noch verwerthet werden (siehe unten).

Der alkoholfreie, erkaltete Rückstand wird in einen 3—4 Liter haltenden Rundkolben gegossen, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen (ca. $1\frac{3}{4}$ Liter) aufgefüllt und nach Hinzugabe von 250 g concentrirter Schwefelsäure, die ohne Kühlung stattfindet, sofort an den Kühler gesetzt und auf einem Gasofen der Destillation unterworfen. Das gebildete Diacetyl geht mit den Wasserdämpfen über. Die Operation ist beendet, wenn eine Probe des Destillates, welches dann ca. 1 Liter beträgt, beim Erwärmen mit Natronlauge nicht mehr braun gefärbt wird.

Nachdem die beiden Hälften einzeln so weit verarbeitet sind, werden sie wieder vereinigt. Soll das alkoholische, Nitrosoketon haltende Destillat verwerthet werden, wodurch die Ausbeute an Diketon um ca. 5 g erhöht werden kann, so hat man dasselbe mittlerweile mit Natronlauge bis zur Gelbfärbung versetzt und daraus nach Zusatz von 50 g krystallisirtem Natriumcarbonat aus der Kupferblase wie oben den Alkohol abdestillirt. Der mit Schwefelsäure neutralisirte Rückstand wird mit 50 g concentrirter Schwefelsäure destillirt, so lange noch Diketon übergeht, und das gelbe Destillat mit der vorher gewonnenen Hauptmenge vereinigt.

Die gesammten gelben Destillate, welche neben Diacetyl noch etwas Nitrosoketon enthalten, werden zur völligen Zerlegung des letzteren mit dem siebenten Theil ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure destillirt, bis kein Diketon mehr übergeht. Durch immer wiederholtes Destilliren des Uebergegangenen, zweckmässig unter Zusatz von Kochsalz, kann in den Destillaten das Diacetyl soweit concentrirt werden, dass es sich schliesslich als gelbes, leichtes Oel vom Wasser trennt. Man verfährt am besten so, dass man von der dritten Destillation an die ersten, aus reinem Diacetyl bestehenden Antheile

des Uebergehenden in einem kleinen Scheidetrichter als Vorlage auf­fängt, von dem mitgegangenen Wasser trennt und letzteres sammt den später übergegangenen Partien in derselben Weise weiter behan­delt. Nach der 4. oder 5. Destillation ist die Operation zu Ende.

Das Diketon wird 2 Stunden mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengestellt und dann rectificirt, wobei es zwischen 84—90° über­geht. Der Siedepunkt des reinen Diacetyls liegt bei 87—88°.

II. Acetylpropionyl.

Das vorstehend beschriebene Verfahren dient ebenfalls zur Dar­stellung des Acetylpropionyls und erleidet nur bezüglich der Ingredi­enzien einige Abänderungen. Die Darstellung dieses Diketons nimmt weniger Zeit in Anspruch als die des Diacetyls, weil es in Wasser viermal schwerer löslich und mit Wasserdämpfen leichter flüchtig ist als letzteres.

Zur Gewinnung von 30—35 g Acetylpropionyl verarbeitet man 100 g Aethylacetessigäther, welche mit $1\frac{3}{4}$ Liter Wasser und 250 g Natronlauge 1 : 4 verseift und mittels 46 g Natriumnitrit (98 procentig) nitrosirt werden. Im Uebrigen hält man sich an die obigen Angaben. Bei der Rectification des Productes fängt man zwischen 104—110° auf. Das reine Diketon siedet bei 108°.

631. N. Kurnakow: Ueber die Silberverbindung des Thio­harnstoffs.

(Eingegangen am 10. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Reynolds, welcher den Thioharnstoff bei der isomeren Um­wandlung des Rhodanammoniums entdeckte, hat auch auf die be­deutende Fähigkeit desselben hingewiesen, mit Metallsalzen und Oxyden Verbindungen einzugehen. Unter anderen Producten wurden von ihm Verbindungen mit Silber und Quecksilberoxyd beschrieben, welche in der Zusammensetzung einige Aehnlichkeit mit den ent­sprechenden Derivaten des gewöhnlichen Harnstoffs zeigten¹⁾. Seit der Zeit werden diese Körper gewöhnlich in allen Lehrbüchern zur Charakteristik des Thioharnstoffs angeführt.

Reynolds erhielt die Silberverbindung auf folgende Weise: der Niederschlag, welcher sich beim Vermischen der Lösungen von sal­petersaurem Silber und Thioharnstoff bildet, wurde durch Erhitzen

¹⁾ J. E. Reynolds, Ann. Chem. Pharm. 150, 235—239 (1869).