

379. H. v. Pechmann und E. Wedekind:  
Ueber das Aldol des Diacetyls.

[Notiz aus dem chem. Laborat. d. k. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingang. am 19. Juli; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Während aromatische 1.2-Diketone durch Alkalien in substituirte Glycolsäuren umgelagert werden, geben die 1.2-Diketone der Fettreihe, oder allgemein solche Vertreter dieser Körperklasse, welche ein mit der Diketogruppe verbundenes Methylene enthalten, schon mit verdünnten Alkalien in aromatische Chinone über<sup>1)</sup>. Der Process verläuft in 2 Phasen. Aus Diacetyl  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  z. B. entsteht zunächst ein öliges Condensationsproduct, welches bisher als

Dimethylchinogen,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ , angesprochen wurde;

dieses geht unter Ringschluss und Anhydridbildung weiter in *p*-Xylochinon,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \\ \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ , über. Da das als Chi-

nogen bezeichnete Zwischenproduct bisher nur in Form seiner Phenylhydrazinverbindung analysirt worden war, so hat der Eine von uns schon vor mehreren Jahren in Gemeinschaft mit Dr. Franz Neger die nähere Untersuchung des Körpers begonnen. Nachdem dieselbe damals durch äussere Umstände unterbrochen wurde, haben wir sie jetzt wieder aufgenommen.

Wir haben festgestellt, dass das ölige Zwischenproduct, welches im Vacuum fast unzersetzt destillirt werden kann, nicht das eigentliche Chinogen des Diacetyls, sondern, wie schon in der ersten Publication darüber als möglich angeführt, ein um 1 Mol. Wasser reicheres Hydrat desselben, d. h. ein Aldol ist, welches dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Diacetyl besitzt. Nachdem die Moleculargewichtsbestimmung ergeben hat, dass die Verbindung durch Condensation zweier Moleküle Diacetyl entsteht, waren zunächst zwei Möglichkeiten ins Auge zu fassen, insofern sowohl einmalige als zweimalige Aldolcondensation stattgefunden haben konnte. Im ersten Fall

wird eine offene Kette  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 - \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ , im zweiten ein Hexahydrobenzolderivat,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ , vorliegen.

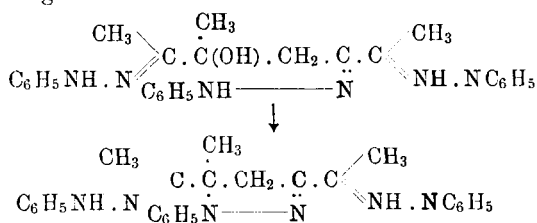
Nun wurde früher schon gezeigt<sup>2)</sup>, dass das Condensationsproduct mit 3 Mol. Phenylhydrazin reagirt. Daraus folgt aber, dass die zweite

<sup>1)</sup> H. v. Pechmann, diese Berichte 21, 1417.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1420.

Formel auszuschliessen und der ersteren der Vorzug zu ertheilen ist, sodass die Verbindung als das Aldol des Diacetyls bezeichnet werden muss. Bemerkenswerth ist, dass der Körper wie schon erwähnt, im luftverdünnten Raum ohne Wasserabspaltung destillirt werden kann; er erinnert durch dieses Verhalten an das von Claisen<sup>1)</sup> beschriebene Hydracetylaceton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , das Condensationsproduct aus Aldehyd und Aceton.

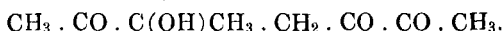
Mit Phenylhydrazin verbindet sich der Körper, wie früher angenommen, zu einem »Trihydrazon«. Diese Auffassung ist jetzt nicht mehr haltbar. Wir beobachteten nämlich, dass der Körper die Osazonreaction, welche zur Zeit der ersten Publication noch nicht bekannt war, nicht giebt. Daraus folgt aber, dass er kein 2 benachbarte Hydrazongruppen enthaltendes Trihydrazon sein kann, sondern als ein substituirtes Pyrazolin aufgefasst werden muss, welches aus dem zunächst entstehenden Aldol-trihydrazon durch Wasserabspaltung und Ringbildung entsteht:



Diese Anschauung steht sowohl mit den früher publicirten Analysen als mit der veränderten Auffassung des ersten Condensationsproductes des Diacetyls in Einklang.

Die Ueberführung des Aldols in das eigentliche Chinogen durch Wasserabspaltung ist uns bis jetzt nicht gelungen und soll mit grösseren Mengen Material, als uns gerade zur Verfügung steht, wiederholt werden.

Aldol des Diacetyls (3-Methyl-3-heptanol-2.4.5-trion),



Zu einer Lösung des Diacetyls in der 4fachen Menge Wasser lässt man Normalkalilauge tropfen, bis die Flüssigkeit farblos oder wieder schwach bräunlich geworden ist. Dann säuert man mit Schwefelsäure an und extrahirt zehnmal mit Aether. Wird nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der Aether abdestillirt, so hinterbleibt ein dickliches, farbloses Oel, dessen Gewicht etwas weniger als die angewandte Menge Diacetyl beträgt. Unter einem Druck von 18 mm geht es zwischen 125—140° ohne bemerkenswerthe Zersetzung über. Nach wiederholter Rectification wurde eine unter 18 mm Druck bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3166.

126—130° siedende Portion analysirt (I); zu demselben Resultat führten die von F. Neger schon früher mit einer unter 60 mm Druck bei ca. 190° übergehenden Fraction ausgeführten Analysen (II):

Ber. für $C_8H_{12}O_4$	Procente:	C 55.8,	H 6.9.
Gef. »	I. »	55.8,	» 6.9.
» »	II. »	56.0, 55.7,	» 6.9.

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig:

Ber. für $C_8H_{12}O_4$	172.
Gef.	147. 172. 176.

Das Aldol ist ein geruchloses, farbloses Oel von bitterem Geschmack und glycolartiger Consistenz, mit Wasser und organischen Solventien ausser Ligroin mischbar. Es erstarrt nicht. In der Wärme wird es dünnflüssig. Nicht unter Luftdruck, wohl aber im verdünnten Raum unter nur geringfügiger Zersetzung destillirbar. Siedepunkt ca. 128° unter 18 mm, ca. 190° unter 60 mm Druck. Das destillirte Material löst sich in Aether oder Wasser unter Hinterlassung einer geringen Menge eines weissen, amorphen Pulvers; auf die Zusammensetzung der für die Analyse benutzten Präparate ist dasselbe ohne wesentlichen Einfluss, da ein mittels Aether davon befreites Material die nämlichen Zahlen gab:

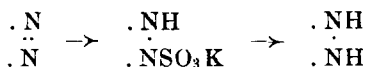
Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_4$ .	Procente: C 55.8, H 6.9.
Gef. » »	56.2, » 6.4.

Durch Alkalien wird das Aldol in *p*-Xylochinon verwandelt; ob es dabei zuerst in Chinogen übergeht, haben wir nicht festgestellt. Die Versuche, mittels Essigsäureanhydrid das Chinogen zu erhalten, haben noch nicht zum Ziel geführt. Phenylhydrazin liefert das Pyrazolin, welches früher als Trihydrizon beschrieben wurde. Fehling'sche und alkalische Silberlösung werden in der Wärme reducirt. Reductions- und Benzoylirungsversuche führten bisher zu keinem greifbaren Resultat.

### 380. H. v. Pechmann: Ueber das Verhalten fetter Diazoverbindungen gegen schwefligsaure Alkalien.

[Aus dem Laboratorium d. k. Akademie der Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 22. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Vor kurzer Zeit<sup>1)</sup> habe ich mitgetheilt, dass aromatische Diazoverbindungen Alkalisulfit unter Bildung von Stickstoffsulfonsäuren zu addiren vermögen, welche beim Kochen mit Säuren in Schwefelsäure und ein Hydrazin zerfallen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 863.