

nolphtalein, so bleibt die jedes Mal auftretende Rothfärbung anfangs nur einige Secunden, mit zunehmender Verdünnung der Lösung aber merklich länger stehen, um nach Zugabe von einem Molekül Alkali nicht mehr zu verschwinden.

Mineralsäuren scheiden aus dieser Lösung das unveränderte Lacton wieder ab, Silbernitrat fällt das voluminöse, gallertartige, sehr lichtempfindliche Silbersalz der Methyloxyadipinestersäure.

0.2037 g Sbst.: 0.0722 g Ag.

$C_9H_{15}O_5$ Ag. Ber. Ag 34.73. Gef. Ag 35.44.

188. Otto Diels und Hans Jost:

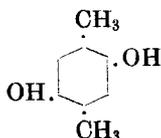
Ueber ein Reductionsproduct des polymeren Diacetyls.

[II. Mittheilung.]

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 16. März 1903.)

Wie wir vor einiger Zeit berichtet haben, lässt sich Diacetyl leicht in eine polymere Verbindung¹⁾ umwandeln, und bereits in dieser ersten Mittheilung erwähnten wir das Verhalten des polymeren Diacetyls bei der Reduction mit Natriumamalgam. Hierbei entstehen zahlreiche Umwandlungsproducte, unter welchen zwei unsere Aufmerksamkeit besonders in Anspruch nahmen. Das eine gab sich als *p*-Xylohydrochinon:



zu erkennen, während das andere die Eigenschaften eines Ketons besass, dessen Zusammensetzung damals nur aus der Analyse des Semicarbazons geschlossen werden konnte und vermuthlich $C_8H_{14}O$ war.

Inzwischen ist es uns gelungen, dieses Keton in reinem Zustande darzustellen, und die Analyse hat in der That die Zusammensetzung $C_8H_{14}O$ ergeben.

Zur genaueren Charakterisirung wurden die physikalischen Constanten festgestellt und das Keton in das charakteristische *p*-Nitrophenylhydrazon übergeführt.

¹⁾ Diese Berichte 35, 3290 [1902].

Ueber die Constitution des Ketons $C_8H_{14}O$ können wir bis jetzt noch keine definitiven Angaben machen, da die Darstellung grösserer Mengen der reinen Verbindung immerhin mit recht erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist.

Nach den bis jetzt studirten Eigenschaften scheint uns die Auffassung als Dimethylcyclohexanon oder Trimethylcyclopentanon die grösste Wahrscheinlichkeit zu besitzen. Hierbei ist zu bemerken, dass die physikalischen Constanten der bis jetzt bekannten Dimethylcyclohexanone weniger gut mit denen unseres Ketons übereinstimmen als diejenigen der Trimethylcyclopentanone, sodass die von uns dargestellte Verbindung wahrscheinlich in die Reihe der Cyclopentanone hineingehört.

Weitere Versuche müssen darüber entscheiden.

Zum Schluss stellen wir die physikalischen Constanten der beschriebenen Dimethylcyclohexanone und Trimethylcyclopentanone mit denen unseres Ketons in einer Tabelle zusammen:

Keton	Siedepunkt	Specificsches Gewicht	Brechungsindex n_D	Schmelzpunkt des Semi-carbazons
2-Keto-1.3-Dimethylhexahydrobenzol ¹⁾	174—156°	—	—	197—198°
5-Keto-1.3-Dimethylhexahydrobenzol ²⁾	181—182° [760 mm]	0.8994 $\left[\begin{smallmatrix} 17^\circ \\ 40 \end{smallmatrix} \right]$	1.4450	190—191°
3-Keto-1.1-Dimethylhexahydrobenzol ³⁾	173—174°	—	—	198°
3-Keto-1.4-Dimethylhexahydrobenzol ⁴⁾	172—174° [750 mm]	0.9083 [13°]	1.44807	176—177°
3-Keto-1.1.2-Trimethyl-R-Pentamethylen ⁵⁾	167—169°	0.8956 $\left[\begin{smallmatrix} 20^\circ \\ 40 \end{smallmatrix} \right]$	—	—
4.5.5-Trimethylcyclopentanon ⁶⁾	164—165°	—	—	188°
Keton $C_8H_{14}O$ aus Diacetyl (Diels und Jost)	169—170° [769 mm]	0.8943 [14°] 0.8889 [22°]	1.43587 [22°]	194°

Reduction des polymeren Diacetyls.

Da bei der Reduction mit Natriumamalgam einige kleine Abänderungen gegen die früher gegebene Vorschrift getroffen wurden, so soll dieser Reactionsverlauf nochmals kurz beschrieben werden:

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 67, 349 [1895]. ²⁾ Ann. d. Chem. 297, 163 [1897].

³⁾ Bull. de la soc. chim. [3] 21, 548 [1899].

⁴⁾ Bull. de la soc. chim. [3] 25, 199 [1901].

⁵⁾ Diese Berichte 32, 229 [1899]; 33, 55 [1900].

⁶⁾ Bull. de la soc. chim. [3] 27, 71 [1902].

In einer enghalsigen Flasche von 1 L Inhalt werden 20 g polymeres Diacetyl mit 200 ccm Wasser übergossen und im Verlauf von $\frac{1}{4}$ Stunde $\frac{3}{4}$ —1 kg 2 $\frac{1}{2}$ -procentiges Natriumamalgam in 3 Portionen hinzugefügt. Die hierbei auftretende Erwärmung des Reaktionsgemisches darf nicht gehindert werden. Die Weiterverarbeitung des Letzteren geschieht genau nach den früher gemachten Angaben und man erhält zwei Producte: *p*-Xylohydrochinon, auf welches hier nicht weiter einzugehen ist, und ausserdem das noch sehr unreine Keton $C_8H_{14}O$.

Auch die Fractionirung dieser Verbindung ist bereits ausführlich beschrieben worden, doch haben wir sie in einem Punkte etwas modificirt: man fängt nämlich das Keton nicht nur bis 169°, sondern bis 175° auf und kann dann aus dieser Fraction das reine Keton $C_8H_{14}O$ durch Behandlung mit Natriumbisulfit abscheiden:

10 g des zwischen 165—175° übergegangenen Destillates werden mit etwa 60 ccm 40-procentiger Natriumbisulfitlösung einige Stunden geschüttelt. Die abgeschiedene Krystallmasse wird dann abgesaugt, zunächst mit Alkohol-Aether, schliesslich mit reinem Aether ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 8—9 g.

Die Bisulfitverbindung ist nicht sehr beständig. Sie riecht an der Luft deutlich nach Pfefferminz. Es gelingt zwar, kleine Mengen aus wenig schwach erwärmtem Wasser umzukrystallisiren, wobei man den Körper in glänzenden Blättchen erhält, erwärmt man aber zu stark oder dauert der Versuch zu lange, so trübt sich die Flüssigkeit milchig, und das Keton scheidet sich als Oel aus.

Zur Reindarstellung des Letzteren wird die Bisulfitverbindung in einer wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat suspendirt und diese der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wird mit Kaliumcarbonat gesättigt, dreimal ausgeäthert, die Aetherlösung mit geblühtem Natriumsulfat getrocknet und der Aether sehr langsam abdestillirt.

Es bleibt ein farbloses Oel zurück, welches unter 769 mm Druck constant bei 169—170° (F. g. i. D.) übergeht und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0.1439 g Sbst.: 0.4028 g CO_2 , 0.1460 g H_2O .

$C_8H_{14}O$. Ber. C 76.17, H 11.11.

Gef. » 76.33, » 11.25.

Das Keton bildet eine leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem Pfefferminzgeruch und kühlendem Geschmack. Das specifische Gewicht beträgt:

$d_{14}^0 = 0.8943$. $d_{20}^0 = 0.8889$.

Der Brechungsindex für Natriumlicht ist bei 22°:

$$n_D = 1.43587.$$

Daraus ergibt sich die Molekularrefraction zu:

$$37.05 \text{ (ber. } 37.01).$$

Die Löslichkeit des Ketons in Wasser ist ziemlich gering, während es von den übrigen Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird.

p-Nitrophenylhydrazon.

1.3 g *p*-Nitrophenylhydrazin werden in 5 ccm Eisessig gelöst, dann wird 1 g des Ketons $C_8H_{14}O$ hinzugefügt und kurze Zeit auf etwa 60° erwärmt. Beim Abkühlen scheiden sich schöne gelbe Krystalle ab, welche abgesaugt, auf Thon abgepresst und aus wenig siedendem Essigester umgelöst werden. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet:

0.1792 g Sbst.: 25.05 cm N (18°, 757.5 mm). — 0.1608 g Sbst.: 0.3806 g CO_2 , 0.1058 g H_2O .

$C_{14}H_{19}O_2N_3$. Ber. C 64.37, H 7.28, N 16.09.

Gef. » 64.55, » 7.31, » 16.09.

Das Nitrophenylhydrazon schmilzt bei 168°. Es ist sehr schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht löslich in 50-procentiger Essigsäure und warmem Alkohol, recht leicht löslich in Eisessig.

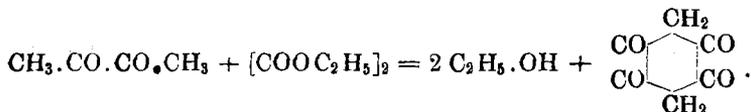
189. Otto Diels: Ueber ein Condensationsproduct aus Diacetyl und Oxalester.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 17. März 1903.)

Nimmt man an, dass sich Diacetyl mit Säureestern in normaler Weise unter Alkoholaustritt zu condensiren vermag, so lassen sich verschiedene interessante Synthesen voraussehen. Ich habe diese Untersuchung begonnen und dabei zunächst das Verhalten des Diacetyls gegen Oxalester studirt. Man konnte hoffen, dass die Condensation, — falls sie überhaupt eintrat, — zum Tetraketoexamethylen führte:



Der Versuch hat aber gezeigt, dass die Reaction in dieser Weise nicht verläuft — wenigstens nicht unter den bis jetzt eingehaltenen Bedingungen —; dagegen gelingt es, ein anderes Reactionsproduct zu