

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.

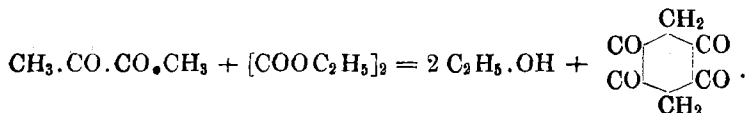
189. Otto Diels: Ueber ein Condensationsproduct aus Diacetyl und Oxalester.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 17. März 1903.)

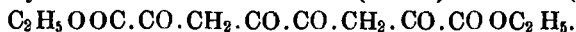
Nimmt man an, dass sich Diacetyl mit Säureestern in normaler Weise unter Alkoholaustritt zu condensiren vermag, so lassen sich verschiedene interessante Synthesen voraussehen. Ich habe diese Untersuchung begonnen und dabei zunächst das Verhalten des Diacetyls gegen Oxalester studirt. Man konnte hoffen,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

isoliren, welches ein gewisses Interesse beansprucht. Es ist nach der Formel $C_{13}H_{14}O_8$ zusammengesetzt und dürfte aufzufassen sein als der

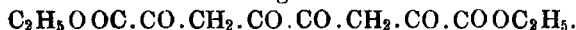
Diäthylester der Oktantetron-(2.4.5.7)-disäure-(1.8):



Die Condensation, welche sich unter der Wirkung des Natriumäthylats vollzieht, verläuft leider wenig glatt, und die Ausbeute an dem eben erwähnten Product ist nur gering. Der Grund hierfür wird hauptsächlich in der ausserordentlichen Empfindlichkeit von Diacetyl gegen alkalische Reagentien zu suchen sein. Ausserdem aber ist auch das entstehende Reactionsproduct in wässrig-alkalischer Lösung recht unbeständig.

Eine genauere Untersuchung des Tetraketons ist mir bis jetzt aus Zeitmangel noch nicht möglich gewesen, doch hoffe ich, später über die Resultate ausführlich berichten zu können. Ausserdem sollen auch andere Ester mit Diacetyl condensirt werden und besonders die Versuche zur Synthetisirung cyclischer Polyketone fortgesetzt werden.

Darstellung des Ketons:



21.6 g Natrium werden in ganz absolutem Alkohol gelöst und in bekannter Weise im Wasserstoffstrome auf Natriumäthylat verarbeitet. Dieses wird noch heiss in einer vorher getrockneten und erwärmten Reibschale sehr schnell gepulvert und sofort in einem Kolben mit 500 ccm absolutem Aether übergossen. Hierauf fügt man unter sorgfältiger Kühlung durch eine Kältemischung 68 g Oxalester langsam hinzu und überlässt das Gemisch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde sich selbst. Nach dieser Zeit lässt man unter gutem Schütteln und Kühlen 40 g Diacetyl tropfenweise im Verlaufe von $\frac{1}{2}$ Stunde hinzufliessen. Während dieser Operation verschwindet das Aethylat fast völlig, die Flüssigkeit färbt sich erst gelb, dann braun, wird immer dickflüssiger, und nach etwa 15 Stunden hat sich der Gefässinhalt in eine fast feste, dunkelbraune Masse verwandelt.

Man zerschlägt jetzt am besten das Gefäss, presst die ätherfeuchte Masse auf Thon gut ab und wäscht sie mit wenig absolutem Aether aus. Nach dem Trocknen besitzt das Product eine kastanienbraune Farbe. Es wird sehr fein pulverisirt und in kleinen Portionen in etwa 350 ccm sorgfältig gekühlte, verdünnte Schwefelsäure eingetragen, wobei sich das dunkelbraune Pulver in einen orange gefärbten Körper verwandelt. Dieser wird abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Sein Gewicht beträgt ca. 23 g.

Zur Reinigung wird dieses noch stark verunreinigte Product am besten mehrmals mit kleinen Mengen siedenden Essigesters behandelt, wobei ein Theil des festen Products mit brauner Farbe in Lösung geht. Beim Abkühlen scheiden sich aus dem Essigester gelbe Krystallblättchen ab, deren Menge ungefähr 7—8 g beträgt. Zur Reinigung wurden sie nochmals aus siedendem Essigester umgelöst und zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1826 g Sbst.: 0.3335 g CO₂, 0.0795 g H₂O. — 0.1544 g Sbst.: 0.2836 g CO₂, 0.0662 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₃. Ber. C 50.34, H 4.89.
Gef. » 49.81, 50.10, » 4.83, 4.81.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt die Verbindung bei 125° (corr. 126°) zu einer gelbbraunen Flüssigkeit.

Von kaltem Wasser wird sie kaum, ziemlich schwer von siedendem Wasser aufgenommen.

In heissem Alkohol oder Aceton löst sie sich ziemlich leicht und krystallisirt daraus in dünnen, gelben Prismen. In kaltem Essigester ist der Körper bereits beträchtlich löslich, sehr leicht in der Siedehitze. Er scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in gelben, sechsseitigen, meist langgestreckten Tafeln aus.

Beim Schütteln mit verdünnter Kalilauge geht die Substanz in kurzer Zeit in Lösung; sie wird aber offenbar dabei zersetzt, denn beim Ansäuern der gelbrothen Lösung erhält man nur eine ganz geringe Menge weisser Flocken.

Auch von einer wässrigen Lösung von Natriumbicarbonat wird der Ester bei anhaltendem Schütteln aufgenommen. Allein auch hier findet Zersetzung statt, und beim Ansäuern fällt nichts aus.

190. Franz Sachs und Willibald Everding: Ueber den symm. Trinitrobenzaldehyd.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. März 1903.)

Vor einem Jahre¹⁾ hatten wir mitgetheilt, dass es uns gelungen war, auf dem gleichen Wege, wie F. Sachs und R. Kempf den 2.4-Dinitrobenzaldehyd erhalten hatten, auch den 2.4.6-Trinitrobenzaldehyd zu gewinnen, nämlich durch Condensation des 2.4.6-Trinitrotoluols mit Nitrosodimethylanilin in soda-alkalischer Lösung zu dem Azomethin C₆H₂(NO₂)₃.CH:N.C₆H₄.N(CH₃)₂ und Spaltung dieses Pro-

¹⁾ Diese Berichte 35, 1236 [1902].