

Verbindungsrohre zwischen der Bürette und der Absorptionspipette, und zweitens kann sie zur Beseitigung sämtlicher Luft aus den Röhren, durch welche die Gasprobe eingeführt ist, benutzt werden.

Die Gebrauchsanweisung ist folgende: Die Absorptionspipette wird wie gewöhnlich mit der Bürette verbunden, doch wird kein Versuch gemacht, die Luft aus der Verbindungsrohre zu entfernen. Dann wird der Hahn geöffnet, so daß eine Verbindung zwischen der Absorptionspipette und der Röhre *d* entsteht, und die absorbierende Flüssigkeit aus der Pipette durchgeblasen, bis sie das Verbindungsrohr füllt und aus *d* herausfließt. Auf diese Art wird alle Luft entfernt. Der Hahn wird dann gedreht, bis die Verbindung zwischen der Bürette und der Absorptionspipette hergestellt ist, und die Analyse wird in gewohnter Weise weiter geführt. Um eine Gasprobe zu entnehmen, wendet man die andere Röhre in derselben Weise an wie die mit der Pipette verbundene. Die Resultate werden beim Gebrauch des veränderten Apparats schnell und sicher erzielt.

London, Bedford College.

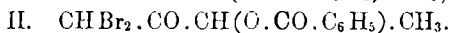
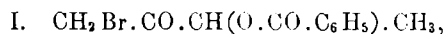
266. Otto Diels und Erich Stephan: Zur Kenntnis des Dimethylketols.

(II. Mitteilung: Umwandlung in eine Ketotriose.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Mai 1909.)

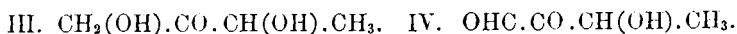
Wir haben früher gezeigt¹⁾, daß das von Pechmann²⁾ entdeckte Dimethylketol, $\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, — an sich eine ziemlich empfindliche Substanz — leicht in eine Benzoylverbindung umgewandelt werden kann, die für Synthesen ein brauchbares Ausgangsmaterial vorstellt. Während es uns beispielsweise nicht gelungen war, Dimethylketol selbst zu bromieren, lassen sich ohne Schwierigkeit in das genannte Benzoat 1 oder 2 Bromatome einführen. Das Halogen substituiert hierbei, wie sich leicht zeigen läßt, sukzessive zwei Wasserstoffatome ein und derselben Methylgruppe, so daß den beiden Bromiden folgende Formeln zukommen:



¹⁾ Diese Berichte **40**, 4336 [1907].

²⁾ Diese Berichte **21**, 1421 [1888]; **22**, 2214 [1889]; **23**, 2421 [1890].

Bei ihrer vorsichtigen Verseifung mit eiskaltem, verdünntem Alkali wird nicht nur die Benzoylgruppe abgespalten, sondern auch das Brom gegen Hydroxyl vertauscht; und es entstehen so zwei Zucker, von denen der eine (III) eine Ketotriose, der andere (IV) ein Oson ist:



Bei der Behandlung mit Phenylhydrazin erhält man aus beiden dasselbe Derivat, ein Osazon, von der Formel V:



welches identisch ist mit dem von Wohl und Franck¹⁾ dargestellten Osazon des Methyl-glycerinaldehyds (VI):



Aus der Tatsache, daß auch die oben als Oson bezeichnete Verbindung IV dasselbe Osazon liefert, folgt die bereits vorweg genommene Formel des Dibromids (II).

Das auf dem soeben beschriebenen Wege synthetisch gewonnene Methyl-dioxy-aceton wurde zunächst nur als Sirup erhalten, ebenso wie der isomere Methylglycerinaldehyd. Es besitzt den charakteristisch bitter-süßen Geschmack der methylierten Zucker und zeigt auch sonst alle Eigenschaften, die man von einem derartigen Produkte voraussetzen muß.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Monobromid des Benzoyl-dimethylketols,
 $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{O}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5).\text{CO}.\text{CH}_2\text{Br}.$

20 g Benzoyldimethylketol werden in der gleichen Gewichtsmenge Chloroform gelöst, und unter gelindem Erwärmen am besten im Sonnenlicht 17 g reines und mit der gleichen Menge Chloroform verdünntes Brom, in dem Maße als Entfärbung eintritt, tropfenweise zugegeben. Wenn alles Brom verbraucht ist, wird noch kurze Zeit zur Verjagung des Bromwasserstoffs erwärmt. Hierauf wird das Lösungsmittel möglichst vollständig an der Luft verdunstet, wobei schließlich eine gelblich gefärbte Krystallmasse hinterbleibt, die, mit wenig kaltem Methylalkohol gewaschen, rein weiß wird. Die Ausbeute beträgt etwa 60 % der Theorie, bleibt aber bei Verarbeitung größerer Quantitäten bisweilen hinter diesem Betrage zurück. — Aus Methylalkohol umgelöst, krystallisiert die Verbindung in sehr schön ausgebildeten, farblosen Prismen, die an beiden Enden keilförmig zugespitzt sind. Zur Analyse wurde das Bromid nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1907 [1902].

0.1548 g Sbst.: 0.28167g CO₂, 0.0584 g H₂O. — 0.1664 g Sbst.: 0.1154 g AgBr.

C₁₁H₁₁O₃Br. Ber. C 48.71, H 4.06, Br 29.52.
Gef. » 48.48, » 4.12, » 29.51.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Substanz bei 72–73°. Sie ist leicht löslich in Aceton, Methylalkohol, Chloroform, Essigäther, Eisessig und Benzol, schwerer in Petroläther, unlöslich in Wasser. Sie besitzt einen angenehmen, aromatischen Geruch und reizt, fein verteilt, zum Niesen. Sie schmeckt bitter-brennend.

Dibromid des Benzoyldimethylketols,
CH₃.CH(O.CO.C₆H₅).CO.CHBr₂.

20 g Benzoyldimethylketol werden in der gleichen Menge Chloroform gelöst und unter mäßigem Erwärmen 33.5 g gereinigtes und mit der gleichen Menge Chloroform verdünntes Brom tropfenweise hinzugefügt. Zum Schluß hält man das Reaktionsgemisch etwa 10 Minuten in mäßigem Sieden. Nach dem Abdunsten des Chloroforms bleibt eine gelb gefärbte Krystallmasse zurück, die abgesaugt und mit möglichst wenig kaltem Methylalkohol gewaschen wird. Die dann rein weißen Krystalle werden aus wenig siedendem Methylalkohol umkrystallisiert. Das Aussehen der Krystalle erinnert sehr an das Monobromid. Öfters zeigen jedoch die Prismen des Dibromids auch gerade Endflächen; manchmal erscheinen ihre langen Seiten stark verkürzt, so daß sie das Aussehen von Rhomboedern mit zwei abgestumpften, gegenüberliegenden Ecken erhalten.

Die Ausbeute erreicht bei der Bromierung kleinerer Mengen etwa 69 % der Theorie.

0.1572 g Sbst.: 0.2164 g CO₂, 0.0415 g H₂O. — 0.1560 g Sbst.: 0.1672 g AgBr.

C₁₁H₁₀O₃Br₂. Ber. C 37.71, H 2.86, Br 45.71.
Gef. » 37.54, » 2.95, » 45.63.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Substanz bei 49°. — In ihren sonstigen Eigenschaften unterscheidet sie sich nicht erheblich vom Monobromid. Sie ist außerordentlich leicht löslich in Äther, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther, von dem sie nur schwierig, und Wasser, von dem sie fast gar nicht aufgenommen wird.

In kaltem Methylalkohol ist sie beträchtlich löslicher als das Monobromid.

Methyl-dioxy-aceton, CH₃.CH(OH).CO.CH₂.OH.

4.2 g Kaliumhydroxyd werden in 200 ccm Wasser gelöst und zu der auf 0° abgekühlten Lauge 10 g feingepulvertes Monobrombenzoyl-

dimethylketol hinzugefügt. Das Gemisch wird in Eis auf der Schüttelmaschine geschüttelt, wobei das Bromid im Verlauf von 3—4 Stunden nahezu völlig in Lösung geht. Man säuert dann unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure an und filtriert von der ausgeschiedenen Benzoesäure ab. Dann wird mit verdünnter Kalilauge genau neutralisiert und unter stark vermindertem Druck bei 35—40° das Wasser abdestilliert. Der aus Kaliumsulfat und der gesuchten Verbindung bestehende Rückstand wird zweimal mit kaltem, absolutem Alkohol aufgenommen und der Auszug eingeengt. Man erhält alsdann einen klaren, gelblichen Sirup, der nur noch sehr geringe Mengen Kaliumsulfat enthält. Läßt man den Sirup an der Luft stehen, so macht sich bald von einzelnen Zentren ausgehende Krystallisation bemerkbar. Die Krystalle haben das Aussehen von Blättchen mit abgerundeten Ecken, die sich in eigentümlicher Weise übereinander schichten.

Zur Analyse wurde der Sirup im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid zur Konstanz gebracht.

0.1700 g Sbst.: 0.2882 g CO₂, 0.1132 g H₂O.

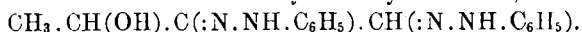
C₄H₈O₃. Ber. C 46.15, H 7.59.

Gef. » 46.23, » 7.45.

Der Zucker schmeckt gleichzeitig bitter und süßlich-kühlend. Er ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Äther.

Die wäßrige Lösung reagiert mit Fehlingscher Lösung bereits in der Kälte unter Abscheidung von Kupferoxydul; mit essigsäurem Phenylhydrazin unter Osazonbildung. In verdünnten Alkalien löst sich die Triose mit gelblicher Färbung, die beim Erwärmen in ein tieferes Orange übergeht. Starke Säuren zersetzen den Zucker vollständig. Als ein Acylderivat der Triose ist die weiter unten beschriebene Acetylbenzoylverbindung zu betrachten, die durch Umsetzung des Monobromids mit Kaliumacetat gewonnen wird.

Osazon des Methyl-dioxy-acetons,



4 g des feingepulverten Monobrombenzoyldimethylketols werden in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 1.7 g Kaliumhydroxyd in 80 ccm Wasser eingetragen und bis zur Lösung in Eis geschüttelt. Man säuert dann mit Essigsäure an, filtriert von der abgeschiedenen Benzoesäure ab und versetzt das Filtrat mit einem Gemisch von 4.8 g Phenylhydrazin und der gleichen Menge 50-proz. Essigsäure und Wasser. Das Reaktionsgemisch trübt sich und nimmt alsbald eine gelbe Farbe an. Nach etwa 17 Stunden hat sich eine reichliche Menge eines gelbroten Niederschlages abgeschieden, aus kleinen, blättrigen,

gelben Krystallen bestehend, die in ein dunkelrotes Harz eingebettet sind. Den abgesaugten Niederschlag behandelt man mit wenig kaltem Methylalkohol, wodurch die Hauptmenge des Harzes leicht entfernt wird. Zur weiteren Reinigung krystallisiert man das Osazon zwei Mal vorsichtig aus warmem Methylalkohol um.

Noch glatter entsteht das Osazon aus dem Dibromkörper: 3.5 g desselben werden mit 1.7 g Kaliumhydroxyd in 70 ccm Wasser bei 0° in der eben beschriebenen Weise umgesetzt. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Abfiltrieren der Benzoesäure versetzt man die eiskalte Lösung des Osons mit 2.2 g Phenylhydrazin in der gleichen Menge 50-proz. Essigsäure und Wasser gelöst. Das Flüssigkeitsgemisch, das sich momentan gelb färbt, läßt über Nacht einen rein gelben, harzfreien Niederschlag ausfallen, der abgesaugt, mit wenig Methylalkohol ausgewaschen und aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisiert wird. Die Ausbeute beträgt etwa 67 % der Theorie.

Beide Osazone, sowohl das aus dem Mono-, wie das aus dem Dibromid gewonnene Produkt wurden analysiert.

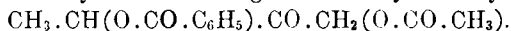
0.0848 g Sbst.: 0.2104 g CO₂, 0.0515 g H₂O. — 0.1200 g Sbst.: 0.2984 g CO₂, 0.0678 g H₂O. — 0.1246 g Sbst.: 21.8 ccm N (20.5°, 755 mm).

C₁₆H₁₈ON₄ Ber. C 68.00, H 6.44, N 19.89.

Gef. » 67.67, 67.82, » 6.79, 6.32. » 19.85.

Rasch erhitzt, schmilzt die Substanz bei 174° zu einer gelben Flüssigkeit, die sich alsbald braun färbt. Ein Gemisch der aus dem Mono- und Dibromid hergestellten Osazone zeigt beim Erhitzen keine Schmelzpunktsdepression. Die Verbindung krystallisiert aus Methylalkohol in auffallend regelmäßig ausgebildeten, quadratischen, goldschimmernden Blättchen, die in ihrem Aussehen am meisten an ein Golddoppelsalz erinnern. Im auffallenden Lichte zeigen sie einen bläulichen Reflex. In den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln ist das Osazon leicht löslich, sehr leicht in Äther, etwas schwerer in Aceton und Alkohol.

Acetyl-benzoyl-Verbindung des Methyl-dioxy-acetons,



2 g Monobrombenzoyldimethylketol werden in 20 ccm trockenem Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und mit einer Lösung von 0.75 g wasserfreiem Kaliumacetat in 6 ccm Methylalkohol versetzt. Das Gemisch wird in einem gut verschlossenen Kölbchen sich selbst überlassen. Nach 12 Stunden haben sich am Boden des Gefäßes große Würfel von Bromkalium abgeschieden. Nach 48 Stunden gießt man von dem gebildeten Salz ab, wäscht mit etwas Methylalkohol nach und engt im Vakuum über Schwefelsäure ein. Mit zunehmender Konzentration scheidet sich noch etwas Bromkalium ab,

von dem man abfiltriert. Das Filtrat wird weiter eingedunstet und im Vakuum über Natronkalk der Krystallisation überlassen. Nach etwa 4 Tagen ist die Hauptmenge zu einer auffallend harten, körnigkrystallinischen Masse erstarrt. Die Krystalle werden durch Abpressen auf Ton von der Mutterlauge befreit und aus Petroläther umkrystallisiert. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1134 g Subst.: 0.2585 g CO₂, 0.0578 g H₂O.

C₁₃H₁₄O₅. Ber. C 62.40, H 5.30.

Gef. » 62.17, » 5.70.

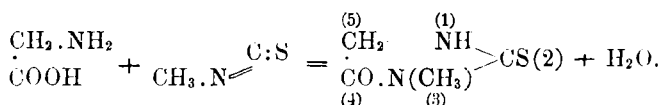
Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Verbindung bei 54.5°. Sie ist sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, weniger leicht in Petroläther, unlöslich in Wasser. Aus Petroläther krystallisiert die Verbindung in farblosen, zugespitzten Nadeln, die sich meist sternförmig zusammenlegen.

267. Heinrich Biltz: Über eine neue Methode zur Darstellung der Thiohydantoinen und über ihre Entschwefelung.

[Gemeinschaftlich bearbeitet mit Hrn. Dr. P. Krebs und Hrn. K. Seydel.]

(Eingegangen am 10. Mai 1909.)

Zur Darstellung von Thiohydantoinen gibt es augenblicklich im wesentlichen nur einen Weg: nämlich die Einwirkung von Senfölen auf α -Amidosäuren. Dabei werden — eventuell über die entsprechenden Thiohydantoinensäuren — Thiohydantoinen erhalten, die in Stellung 3 substituiert sind. Andere Thiohydantoinen kennt man noch nicht:



Die Kondensation erfolgt beim Zusammenschmelzen der α -Amidosäure mit aromatischen Senfölen¹⁾ oder beim Kochen der alkalimetallhydroxydhaltigen, wäßrig-alkoholischen Lösung des Salzes der Amidosäure mit beliebigen Senfölen²⁾.

¹⁾ O. Aschan, diese Berichte **17**, 420 [1884].

²⁾ W. Marckwald, M. Neumark, R. Stelzner, diese Berichte **24**, 3278 [1891].