

die ganze Reihe charakteristisch, wie bei den Verbindungen mit Arsen und Antimon. Der Stickstoff bildet auch hier eine Ausnahme. Von den Nitriden sind nur die mit niederen Stickstoffgehalten ferromagnetisch — die Verbindung  $Mn_3N_2$  ist es nicht mehr.

#### Analytisches.

Da die Manganphosphide, wie oben bemerkt, von wäßrigen Lösungsmitteln nur sehr langsam angegriffen werden, wurden sie in fein gepulvertem Zustande mit der etwa 20-fachen Menge von Natriumsuperoxyd vermischt und in einem Porzellantiegel unter sehr langsamer Steigerung der Temperatur bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Der wäßrige Auszug der Schmelze wurde mit Salzsäure angesäuert und die Lösung zweimal mit Salzsäure zur Trockne verdampft. Nach dem Wiederaufnehmen mit Salzsäure wurde die Manganbestimmung nach dem modifizierten Verfahren von Volhard-Wolff<sup>1)</sup> durch Titration mit Kaliumpermanganat ausgeführt. Diese Methode gibt erfahrungsgemäß genaue Resultate, wenn die Titerstellung der Kaliumpermanganat-Lösung auf Mangan mit einer Substanz von genau bekanntem Mangan-gehalt erfolgt. Zur Bestimmung des Phosphors wurde die Salzsäure-Lösung zunächst mit Ammoniummolybdat gefällt und nach dem Lösen des gelben Ammoniumphosphormolybdat-Niederschlags in Ammoniak durch Fällen mittels Magnesiamischung der Phosphor als  $Mg_2P_2O_7$  bestimmt.

### 113. C. Harries: Über Diacetyl-propan (1.5-Heptandion) aus Kautschuk.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 23. Februar 1914.)

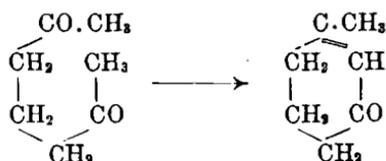
In einer »Über den Nachweis des Acht-Kohlenstoffringes in den normalen Kautschukarten« betitelten Abhandlung<sup>2)</sup> habe ich vor einiger Zeit ein krystallisierendes Diketon beschrieben, welches nach seinen Eigenschaften und der Zusammensetzung seines Disemicarbazons als 1.5-Cyclooctan-dion,  $C_8H_{12}O_2$ , angesprochen wurde.

Bei Wiederholung der Versuche mit größeren Materialmengen hat sich nun herausgestellt, daß hier ein bedauerlicher Irrtum vorliegt, denn das Diketon hat nicht die Zusammensetzung  $C_8H_{12}O_2$ , vielmehr  $C_7H_{12}O_2$  und ist keine cyclische, sondern eine offene Verbindung. Allerdings bietet auch diese allgemeines Interesse, denn sie ist das einzige, noch fehlende, schon längst gesuchte Diketon der niederen Fettreihe,  $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ , welches seinen Platz

<sup>1)</sup> Stahl und Eisen 1913, Heft 16.

<sup>2)</sup> B. 46, 2590 [1913].

zwischen dem Acetyl-aceton und dem von Perkin jr.<sup>1)</sup> entdeckten Diacetyl-butan einnimmt. Wäre es früher gelungen, nach den schönen Knoevenagel- und Hagemannschen Synthesen aus Acetessigestern mit Formaldehyd oder Methylenjodid dieses Produkt zu isolieren, so wäre mir diese große Enttäuschung erspart geblieben. Da ich annahm, daß das Diacetyl-propan nicht existenzfähig sei, zog ich seine Bildungsmöglichkeit zuerst überhaupt nicht in Betracht. Man sieht aber jetzt leicht ein, daß es auf jenen Wegen unmöglich war, das Diacetyl-propan zu isolieren, da es schon mit kleinen Mengen Alkali außerordentlich leicht Wasser abspaltet, wobei das bekannte 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) entsteht:



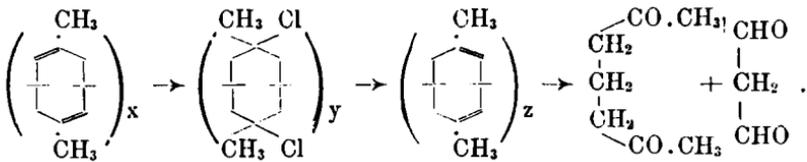
hieraus geht andererseits in einwandfreier Weise seine Konstitution hervor.

Aber dieser leichte Übergang erklärt auch, warum ich zuerst glaubte annehmen zu müssen, daß in dem Körper eine Verbindung der Formel  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$  vorläge. Man erhält nämlich zunächst immer Gemische von dem Diketon  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$  mit seinem Anhydrierungsprodukt  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ , dem Methyl-cyclohexenon, deren Siedepunkte im Vakuum gar nicht weit auseinanderliegen. In den Gemischen wird aber der Kohlenstoffgehalt so weit heraufgedrückt, daß man leicht auf die Vermutung, es läge die Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$  vor, kommen konnte. Übrigens ist es auch später nicht gelungen, aus dem reinen Diketon ein Disemicarbazon zu erhalten, welches auf die Verbindung  $\text{C}_7\text{H}_{12}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$  genau stimmende Werte lieferte. Selbst bei der Einwirkung von freiem Semicarbazid nach Bouveault<sup>2)</sup> findet immer eine partielle Ringschließung statt, wodurch ein Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt von der Formel  $\text{C}_8\text{H}_{12}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$  selbst nach vielfachem Umkrystallisieren vorgetäuscht wird. In ähnlicher Weise verhält sich der Körper gegen essigsäures Nitrophenylhydrazin. Erst als ich Hydroxylamin in neutraler Lösung auf das Diketon einwirken ließ, erhielt ich ein schön krystallisierendes Dioxim, welches die genaue Zusammensetzung  $\text{C}_7\text{H}_{12}(\text{NOH})_2$  anzeigte. Die Bildung des Diacetyl-propans aus dem über das Dihydrochlorid ver-

<sup>1)</sup> Marshall und Perkin, Soc. 57, 241 [1890]; vergl. ferner H. Hofer, B. 33, 656 [1900]; Blaise und Koehler, Bl. [4] 5, 684 [1909].

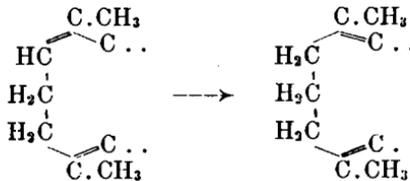
<sup>2)</sup> Bouveault und Locquin, Bl. [3] 33, 162 [1905].

mittels Pyridins regenerierten Kautschuk<sup>1)</sup> ist nun leicht zu deuten. Legt man die bisher gebrauchte Cyclooctadien-Formel zugrunde, so erhält man folgendes Schema:



Hierbei müßte als Nebenprodukt Malondialdehyd<sup>2)</sup>, Malonhalb-aldehydsäure, bezw. Malonsäure entstehen. Von diesen drei Verbindungen habe ich bisher keine nachweisen können. Malonhalb-aldehydsäure müßte bei der Temperatur, welche zum Zersetzen des Diozonids mit Wasser angewendet wird, leicht in Kohlendioxyd und Acetaldehyd<sup>3)</sup> zerfallen. Diese beiden Zerfallprodukte sind auch beobachtet worden. Die Malonsäure läßt sich möglicherweise noch in dem Gemenge der Calciumsalze, welches durch Neutralisieren der bei der Zersetzung des Diozonids durch Wasser erhaltenen Lösung mit Calciumcarbonat entsteht, auffinden. Dieses ist noch nicht genau genug daraufhin untersucht worden, und die Untersuchung wird noch längere Zeit in Anspruch nehmen. Ich habe aber geglaubt, schon jetzt das vorliegende Material publizieren zu müssen, um den erkannten Irrtum alsbald zu berichtigen.

Für die Konstitutionsbestimmung des Kautschuks bedeutet der Nachweis, daß sich bei seiner Umlagerung über das Hydrochlorid eine doppelte Bindung um ein Kohlenstoffatom vorschiebt, immerhin eine Förderung, und es ist bewiesen worden, daß tatsächlich die bisher angenommene Konfiguration:



darin vorkommt.

Weiter ergibt sich daraus, daß der Kautschuk trotz seines hohen Moleküls und seiner kolloidalen Natur dieselben chemischen Reaktionen anzeigt, wie die einfachen Terpenkörper. Wie groß aber das dem Kautschuk zugrunde liegende Kohlenstoffgebilde ist, ob ein 8-

<sup>1)</sup> Es wurde bisher nur natürlicher Parakautschuk verwendet.

<sup>2)</sup> vergl. Claisen, B. 36, 3664 [1903].

<sup>3)</sup> Wohl und Emmerich, B. 33, 2760 [1900].

12-, 16- oder etwa noch größerer Ring vorhanden ist, dürfte auch damit noch nicht entschieden sein. Die Untersuchung der Nachläufe vom Diacetyl-propan hat sehr interessante, zum Teil prächtig krystallisierende Körper ergeben, deren Aufklärung möglich erscheint, aber noch viele Arbeit erfordert.

#### Experimentelles.

Meiner früher gegebenen Beschreibung der Umlagerung des Kautschuks über das Hydrochlorid habe ich nur wenig hinzuzufügen. Es wurden zu den folgenden Versuchen ca. 1200 g Regenerat in Portionen von 40 g in 800 ccm Essigester in monatelanger Arbeit ozonisiert und ca. 1500 g Diozonid erhalten, welche nicht umgefällt zu je 100 g mit je 600 ccm Wasser 1 Stunde unter Rückfluß verkocht wurden. Darauf neutralisierte man mit Calciumcarbonat unter Turbinieren, filtrierte und dampfte im Vakuum bei ca. 50° möglichst zur Trockne ein. Die Calciumsalze lassen sich dann im Soxhlet durch fünfmalige Extraktion mit absolutem Äther vollkommen pulverig erhalten, wozu wieder monatelange Arbeit erforderlich ist. Der wäßrige Vorlauf wird mit Kochsalz abgesättigt und wiederholt ausgeäthert. Hierbei erhält man noch einen beträchtlichen Teil des Ketongemisches. Dieser wurde mit dem Anteil, der durch Extrahieren der Calciumsalze im Soxhlet gewonnen war, vereint, nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat zuerst durch sorgfältiges Dephlegmieren vom Äther befreit und nachher mit einem 4-kugeligen Aufsatz mit evakuiertem Glasmantel fraktioniert. Es ergaben sich folgende Fraktionen unter 10 mm Druck:

- I. von 60—70° hauptsächlich Lävulinaldehyd<sup>1)</sup>,
- II. von 75—90° (wenig), entfärbt Brom, enthält Methyl-cyclohexanon,
- III. von 90—110° erstarrt in Eis, enthält das Diacetyl-propan,
- IV. von 110° usw.

#### Diacetyl-propan.

Die Fraktion III, welche von 90—110° im Vakuum siedet, wird mit Eis-Kochsalz-Mischung abgekühlt und die erstarrte Masse in einem kalten Raume auf der Nutsche abgepreßt. Man bringt die abgepreßte weiße Masse darauf zum Schmelzen und durch Einstellen in Kältemischung wieder zum Erstarren und preßt nochmals auf der Nutsche

<sup>1)</sup> Der Hauptanteil des Lävulinaldehyds geht beim Eindampfen der neutralisierten Lösung mit dem Wasser über und verbleibt in der mit Kochsalz versetzten Lösung; durch Wasserdampf kann man ihn daraus übertreiben und mit Phenylhydrazin als Pyridazin fällen.

ab. Dann wird die Masse 2-mal aus heißem Petroläther umkrystallisiert, schließlich im Vakuum destilliert und abermals aus Petroläther umkrystallisiert. Man erhält so eine prächtig in weißen, perlmutterglänzenden Schuppen krystallisierende Substanz, deren Schmelzpunkt bei 33—34° liegt. So lange man nicht die letzten Spuren von Verunreinigungen entfernt hat, ist die Substanz nicht haltbar, sie sintert bald zusammen und wird gelblich-opak. Nach dem angegebenen Reinigungsverfahren bereitet, läßt sie sich aber lange Zeit unverändert aufbewahren. Es sind so aus 1500 g Diozonid etwa 70 g des reinen Körpers gewonnen worden.

Der Siedepunkt liegt bei 764 mm Druck bei 221—222° (Naphthalin siedet unter gleichen Bedingungen bei 219.8°). Er ist nicht ganz konstant, wohl infolge einer kleinen Zersetzung. Unter 10—11 mm Druck siedet der Körper völlig konstant bei 96.5—97° (Naphthalin 97.5°).

Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz. 0.1280 g Sbst.: 0.3076 g CO<sub>2</sub>, 0.1099 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 65.6, H 9.4.

Gef. » 65.54, » 9.61.

Molbestimmung nach Beckmann. 0.2297 g Sbst., 24.78 g Benzol, Depr. 0.35°.

Ber. 128. Gef. 132.

Molrefraktion und Dispersion (im geschmolzenen Zustand):  $D_4^{37} = 0.94986$ ,  $n_D^{37} = 1.42767$ ,  $n_\alpha = 1.42610$ ,  $n_\beta = 1.43430$ .

Mol.-Ref. ber. für 2 Carbonyle 34.55, gef. 34.68.

M<sub>β</sub>—M<sub>α</sub> ber. = 0.56, » 0.56.

Die γ-Linie war nicht zu bestimmen, da die Substanz augenscheinlich ein starkes Absorptionsvermögen für violettes Licht besitzt.

Das Diacetyl-propan ist fast geruchlos und entfärbt nicht Brom in Eisessig. Es löst sich spielend leicht in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Essigester, etwas schwerer in Hexan. Es ist mit Wasserdampf flüchtig und läßt sich aus der wäßrigen, mit Kochsalz abgesättigten Lösung durch Äther ausschütteln. Mit Kaliumcarbonat ebenso Ammoniumsulfat versetzt, scheidet es sich zwar ab, die ölige Schicht bräunt sich aber. Der Körper reduziert beim Erhitzen Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung, liefert nicht die Pyrrol-Probe und mit Eisenchlorid keine Färbung.

#### Derivate des Diacetyl-propans.

Von ihnen ist das Dioxim am schönsten ausgebildet. Das Bisphenylhydrazon konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden.

Ein reines Bis-nitrophenyl-hydrazon erhielt man nur, wenn das Keton mit freiem Nitrophenyl-hydrazin in alkoholischer Lö-

gesund versetzt wurde. Das Disemicarbazon konnte nicht rein gewonnen werden, wahrscheinlich weil Semicarbazid basisch ist.

### 1.5-Dioximino-heptan.

Man bereitet diesen Körper am besten, indem man die Lösung des Diacetyl-propans in Wasser mit der berechneten Menge Hydroxylamin-chlorhydrat (2 Mol.), ebenfalls in Wasser gelöst und vorher mit Natriumbicarbonat neutralisiert, versetzt und dann 24 Stunden stehen läßt. Nach dieser Zeit wird das Oxim durch gesättigte Kaliumcarbonat-Lösung vollständig abgeschieden und in Äther aufgenommen. Es erstarrt beim Stehen im Exsiccator allmählich zu großen, strahligen Gebilden, die aus Essigester, Petroläther, nach dreimaligem Umkrystallisieren, in dicken, glasglänzenden Prismen anschießen und bei 87° schmelzen.

I. 0.1226 g der im Vakuum bei 50° getr. Sbst.: 0.2378 g CO<sub>2</sub>, 0.0956 g H<sub>2</sub>O. — 0.1254 g Sbst.: 19.1 ccm N (11°, 747.6 mm).

II. 0.1236 g Sbst.: 0.2431 g CO<sub>2</sub>, 0.1017 g H<sub>2</sub>O. — 0.1205 g Sbst.: 18.5 ccm N (20°, 764 mm).



Ber. C 53.2, H 8.8, N 17.7,

Gef. » I. 52.9, II. 53.64, » I. 8.72, II. 9.2, » I. 17.86, II. 17.64.

Das Disemicarbazon, nach Bouveault<sup>1)</sup> in wäßriger Lösung bereitet, scheidet sich als weißes, undeutlich krystallinisches Pulver ab und ist sehr schwer löslich in heißem, absolutem Alkohol. Der Schmelzpunkt konnte nach häufigem Umkrystallisieren aus 70-proz. Sprit bis 214° hinaufgetrieben werden. (Das erste Mal wurde nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus Wasser der Schmelzpunkt 185.5° gefunden.) Aber auch hier ist der Schmelzpunkt noch unscharf. Die Analyse lieferte keine stimmenden Werte.

0.1364 g der im Vakuum bei 100° getr. Sbst.: 0.2356 g CO<sub>2</sub>, 0.1011 g H<sub>2</sub>O. — 0.1164 g Sbst.: 34.2 ccm N (20°, 764.4 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 44.6, H 7.44, N 34.7.

Gef. » 47.11, » 8.29, » 33.78.

Das Disemicarbazon ist sehr oft dargestellt und analysiert worden.

Bis-nitrophenyl-hydrazon. Diese Verbindung fällt sofort krystallinisch aus, wenn man alkoholische Lösungen des Ketons und von Nitrophenyl-hydrazin vermischt. Dreimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert bildet es goldgelbe, büschelförmig zusammenstehende Nadelchen, die bei 182—183° schmelzen.

0.1180 g der im Vakuum bei 100° getr. Sbst.: 0.2493 g CO<sub>2</sub>, 0.0612 g H<sub>2</sub>O. — 0.1221 g Sbst.: 22.2 ccm N (22°, 776.8 mm). — 0.1173 g Sbst.: 21.5 ccm N (20°, 772 mm).

<sup>1)</sup> loc. cit.

$C_{19}H_{27}N_3O_4$ . Ber. C 57.3, H 5.5, N 21.1.  
Gef. » 57.62, » 5.8, » 21.0, 21.32.

Überführung des Diacetyl-propans in 1-Methyl-  
cyclohexen-(1)-on-(3).

Hierzu löst man das Diacetyl-propan etwa in 3 Tln. Wasser, fügt einige Tropfen 40-proz. Natronlauge hinzu und erwärmt gelinde auf 30—40°. Hierbei trübt sich die Lösung plötzlich und scheidet an der Oberfläche ein gelbliches Öl von dem charakteristischen Geruch des Methyl-cyclohexenons ab, welches in Äther aufgenommen und nach dem Absieden des letzteren direkt fast rein erhalten wird.

Zum genauen Vergleich wurde ein Präparat von Methyl-cyclohexenon nach dem Verfahren von Knoevenagel<sup>1)</sup> aus Methylen-diacetessigester durch Verseifen mit Schwefelsäure dargestellt. Der Siedepunkt des aus dem Diketon erhaltenen Öles lag direkt bei 194—196°, während das Vergleichspräparat bei 198—200° sott.

Das erstere besaß  $D_4^{21} = 0.9738$ ,  $n_D^{21} = 1.49299$ ,  $n_\alpha = 1.48909$ ,  $n_\beta = 1.50360$ ,  $n_\gamma = 1.51320$ .

Mol.-Ref. ber. 31.85, gef. 32.86.

Das Vergleichspräparat besaß  $D_4^{21} = 0.9721$ ,  $n_D^{21} = 1.49395$ ,  $n_\alpha = 1.49005$ ,  $n_\beta = 1.50455$ ,  $n_\gamma = 1.51415$ .

Mol.-Ref. ber. 31.85, gef. 32.97.

Rabe<sup>2)</sup> hat sehr ähnliche Daten für die  $\alpha$ -Verbindung angegeben, während Auwers<sup>3)</sup> etwas höhere Werte findet.

Zur weiteren Identifizierung wurde das Semicarbazon<sup>4)</sup> dargestellt und verglichen. Aus beiden Präparaten erhielt man weiße Produkte, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 199—200° schmolzen; der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression. Schließlich wurde das nach der neuen Methode bereitete Semicarbazon noch analysiert.

0.1328 g der im Vakuum bei 100° getr. Sbst.: 0.2820 g  $CO_2$ , 0.0946 g  $H_2O$ . — 0.1172 g Sbst.: 25 ccm N (17°, 763.5 mm).

$C_8H_{13}N_3O$ . Ber. C 57.5, H 7.80, N 25.10.

Gef. » 57.91, » 7.97, » 24.89.

Zu bemerken ist, daß auch beim Aufkochen des Diacetyl-propans mit Ammoniak mit und ohne Essigsäure in der Hauptsache Methyl-cyclohexenon entsteht, nur zum Teil wird hierbei, wie es scheint, eine Lutidinbase gebildet.

Ich beabsichtige, die Untersuchung über das Diacetyl-propan fortzusetzen und zu versuchen, ob man es nun, nachdem man seine

<sup>1)</sup> loc. cit.    <sup>2)</sup> B. 40, 2486 [1907].    <sup>3)</sup> J. pr. [2] 84, 18 [1911].

<sup>4)</sup> Vorländer und Gaertner, A. 304, 23 [1898].

Eigenschaften genau kennt, nicht auf einfacherem Wege darstellen kann.

Für die schwierige und langwierige Untersuchung fand ich in der Person des Hrn. Dr. Ewald Fonrobert einen ausgezeichneten Mitarbeiter, dem ich für seinen hingebenden Eifer auch an dieser Stelle herzlich danke.

#### 114. Hans Fischer und Heinrich Röse: Gewinnung der Isophonopyrrol-carbonsäure aus Hämin und eine neue Isolierungsmethode der sauren Spaltprodukte des Hämins und Bilirubins.

[Aus dem Physiolog. Institut der Universität München.]

(Eingegangen am 21. Februar 1914.)

Schon vor längerer Zeit teilten wir mit, daß es leicht gelingt, die Pyrrol-carbonsäuren des Blut- bzw. Gallen-Farbstoffes in ihre Ester überzuführen mit Hilfe von Alkohol und Salzsäure analog dem E. Fischerschen Veresterungsverfahren für Aminosäuren. Auch die von uns aus Phonopyrrol-carbonsäure synthetisch erhaltene Trimethylpyrrol-propionsäure läßt sich leicht so verestern, ebenso die Bilirubinsäure. Die Reinigung der Ester gelingt dann sehr leicht durch Destillation im Vakuum; man kann beim Gallenfarbstoff die Trennung der monomolekularen Pyrrolsäuren von der Bilirubinsäure durch fraktionierte Destillation erzielen. Ebenso bewährte sich die Methode bei der Isolierung der Trimethylpyrrol-propionsäure, die man bei der Aufspaltung des Hämins durch Kaliummethylat erhält.

Ganz besonders leicht lassen sich die Ester der Phono- und Isophonopyrrol-carbonsäure mit Hilfe ihrer Pikrate trennen, die eine ganz verschiedene Farbe besitzen. Der Ester der Phonopyrrol-carbonsäure ist schokoladebraun<sup>1)</sup>, während der der isomeren Säure hellgelb ist, und man könnte mit Hilfe dieser Farbdifferenz leicht mit einiger Geduld die beiden Ester auslesen. Aber wir haben bequeme Methoden gefunden, um nahezu quantitativ die beiden Esterpikrate zu trennen, und zwar in der fraktionierten Fällung, wie sie Willstätter und Asahina zur Fraktionierung des Hämopyrrol-Gemisches zuerst angewandt hatten, und der verschiedenen Löslichkeit in Essigester. Setzt man zu einem Gemisch der beiden Ester eine ungenügende Menge Pikrinsäure, so krystallisiert in der Regel zuerst das Pikrat des in größerer Menge vorhandenen Esters heraus, und durch

<sup>1)</sup> B. 45, 3276 [1912].