

Der Glycinbildung entsprechend, konnte bei der Behandlung von Diazoessigestern mit einem kleinen Überschuß einer alkohol. wäßrigen Methylamin-Lösung die Entstehung von *N*-Methyl-glycin nachgewiesen werden. Nach 5stdg. Kochen des Reaktionsgemisches unter Rückfluß beobachteten wir im Papierelektrophoro- und -chromatogramm völlige Übereinstimmung mit authent. Substanz. Versuche, die bekannte Reaktion der Phenylglycinesterbildung aus Anilin und Diazoessigsäure auf 2,4-Dinitro-anilin zu übertragen, waren ohne Erfolg.

Einwirkung von Ammoniak auf Diazomethan: 50 ccm einer etwa 1,5 g Diazomethan enthaltenden äther. Lösung wurden mit 100 ccm konz. wäßrigem Ammoniak versetzt und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Die unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung bei Zimmertemperatur verlaufende Reaktion war nach 1–2 Stdn. beendet, was die Entfärbung der gelben ätherischen Diazomethan-Lösung anzeigte. Das Reaktionsgemisch wurde bei 20° i. Vak. vom überschüss. Ammoniak und Lösungsmittel befreit und vorsichtig auf dem Wasserbad konzentriert. Versuche, einzelne Reaktionskomponenten als Pikrat zu isolieren, mißlingen, da fast alle entstandenen Amine Pikratbildung zeigten. Bei der papierelektrophoretischen Auftrennung des Gemisches konnte durch Vergleich mit authent. Aminen neben viel Methylamin die Bildung geringer Mengen Dimethylamin nachgewiesen werden. Den an dritter Stelle im Papierelektrophorogramm nach der Kathode wandernden Streifen haben wir durch Vergleich als Colamin identifiziert. Wie im Falle des Diazoessigesters trat auch bei der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Diazomethan keine Reaktion ein.

Formaldehyd als Reaktionsprodukt der Einwirkung von Sauerstoff auf äther. Diazomethan: 20 ccm einer äther. Diazomethan-Lösung wurden 2 Stdn. mit Luft durchperlt und der gebildete Formaldehyd als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert (Schmp. 153°).

Wegen des Formaldehydgehaltes äther. Diazomethan-Lösungen haben wir nunmehr gasförmiges Diazomethan mit Ammoniak umgesetzt. 10 g Nitrosomethylurethan wurden in alkohol. Lösung und unter ständigem sauerstoff-freiem Stickstoffstrom tropfenweise mit der entspr. Menge Kaliumhydroxyd versetzt und das gebildete gasförmige Diazomethan, mit Stickstoff verdünnt, in wäßriges konz. Ammoniak eingeleitet. Nach der üblichen Aufarbeitung konnte kein Colamin beobachtet werden. Dafür war die an vierter Stelle im Papierelektrophorogramm nach der Kathode wandernde Substanz deutlich verstärkt aufzufinden.

343. Gerhard Hesse und Helmut Stahl¹⁾: Dimethylreduktion

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Erlangen]

(Eingegangen am 10. Juli 1956)

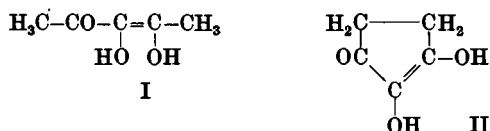
Diacetylcarbinol steht im Gleichgewicht mit Dimethylreduktion; das isomere 2-Hydroxy-3,4-diketo-pentan enolisiert sich nur in Anwesenheit von H^{\ominus} - und OH^{\ominus} -Ionen. Dimethylreduktion zeigt alle Reduktionreaktionen und ist ein besonders starkes Reduktionsmittel.

Die Kenntnis eines beiderseitig substituierten Triosereduktions verspricht wesentliche Beiträge zum Verständnis der Feinstruktur des Grundkörpers zu liefern. Sie wird weiterhin zur Lösung der Frage beitragen, welchen Einfluß die Ringweite²⁾ auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Re-

¹⁾ Dissertat. Erlangen 1956.

²⁾ G. Hesse u. G. Krehbiel, Liebigs Ann. Chem. **593**, 42 [1955].

duktinsäuren hat, die ja cyclische Ketoreduktone sind. Das Dimethylreduktion (I) kann als das offenkettige Analoge der Reduktinsäure (II) angesehen werden.



Zum Dimethylreduktion gehören 2 Diketonformen. Vom Diacetylcarbinol durfte man erwarten, daß es spontan enolisiert, da auch sein Grundkörper Acetylaceton mit dem Enol im Gleichgewicht steht. Das isomere α -Diketon aber entspricht dem Hydroxybrenztraubenaldehyd³⁾; es war nicht vorauszusehen, ob es wie dieser als einheitliche Verbindung besteht, oder ob es sich alsbald mit den Isomeren ins Gleichgewicht setzt.

Die Synthese von Diacetylcarbinol hat A. Combes⁴⁾ durch Verseifung des *symm.* Chloracetylacetons vergeblich versucht. Er konnte zwar Chlor gegen den Acetoxyrest austauschen, aber die Herstellung des freien Carbinols ist ihm weder direkt noch aus dem Essigsäureester gelungen. Statt der beabsichtigten Verseifung tritt im alkalischen Medium ganz überwiegend Ketonspaltung zu Acetol oder seinen Derivaten ein. Bereits beim Kochen von Chloracetylaceton mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung wird Acetolacetat in so guter Ausbeute erhalten, daß dies als eine Herstellungsmethode gelten kann. Der sauren Verseifung stehen die sehr kondensationsfähigen Methylgruppen im Wege (vergl. später). Über den leichter verseifbaren Ameisensäureester haben wir die gesuchte Verbindung erhalten.

2-Formyloxy-3.4-diketo-pentan (V): Combes hat das Acetat des Diacetylcarbinols durch Umsetzung des *symm.* Chloracetylacetons⁵⁾ mit Kaliumacetat in Eisessig erhalten. Auch mit Natriumformiat in wasserfreier Ameisensäure setzt sich dieses Chlordiketon beim Sieden bereits in 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. vollständig um. Durch Destillation des salzfreien Rückstandes (s. Versuchs- teil) in gutem Vakuum erhält man einen Ester C₆H₈O₄ als intensiv gelbe Flüssigkeit. Außerdem werden aber noch zwei isomere Diketo-alkohole C₅H₈O₃ isoliert, von denen unten die Rede sein wird; hier genügt die Feststellung, daß die Umsetzung mit einer Umlagerung verbunden sein kann. Der erhaltene Ester ist das umgelagerte Produkt, denn er hat die gelbe Farbe der α -Diketone und wird, wie diese, durch Wasser unter Hydratbildung entfärbt. Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie beim α -Brom-propionaldehyd, der mit Kaliumformiat in Methanol nicht Milchsäurealdehyd gibt, sondern Acetol⁶⁾. Um-

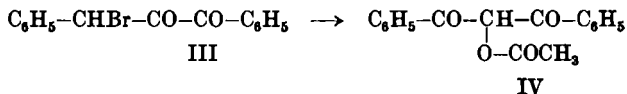
³⁾ G. Hesse, F. Rämisch u. K. Renner, Chem. Ber. **89**, 2137 [1956].

⁴⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **111**, 421 [1890].

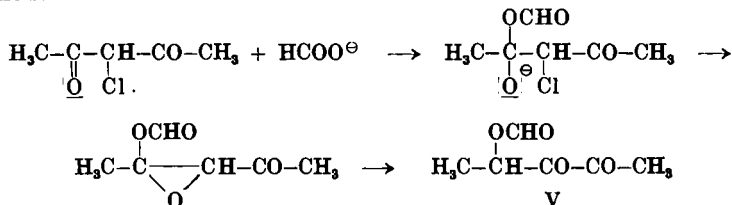
⁵⁾ A. Combes, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **111**, 272, 421 [1890]; P. W. Neber u. H. Wörner, Liebigs Ann. Chem. **526**, 181 [1936].

⁶⁾ A. Wohl, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 3608 [1908]; Liebigs Ann. Chem. **335**, 247 [1904].

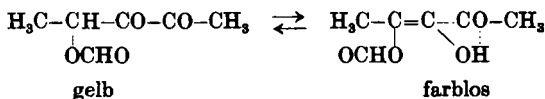
gekehrt erhält man aus 1-Brom-2.3-diketo-1.3-diphenyl-propan (III) mit Kaliumacetat das Acetat des Dibenzoyl-carbinols⁷⁾ (IV).



Zur Deutung der Reaktion nimmt Blatt an, daß sich zunächst das Acyl-Anion an einen Carbonylkohlenstoff addiert, ein Epoxyd gebildet wird und daraus durch Ringöffnung unter Hydridwanderung das neue Diketon entsteht. Auf den vorliegenden Fall angewandt, ist folgender Hergang wahrscheinlich:



Der Ester V ist teilweise enolisiert, denn er gibt eine tief dunkelrote, beständige Eisenchloridreaktion. Hieraus erklärt sich wohl auch die Beobachtung, daß er gleich nach der Destillation intensiv gelb ist als nach einigem Stehenlassen bei -15° . Ein solcher Farbunterschied würde sich ergeben, wenn im Dampf das Gleichgewicht



stärker auf der Seite des α -Diketons liegt. Da das Enol ein Chelat bilden kann und dadurch energieärmer sein wird, muß es bei tiefer Temperatur begünstigt sein.

Silber-Ion wird in der Kälte von der wäßrigen Lösung nicht reduziert. Erst nach längerem Kochen, wobei Verseifung eintritt, fällt Silber aus.

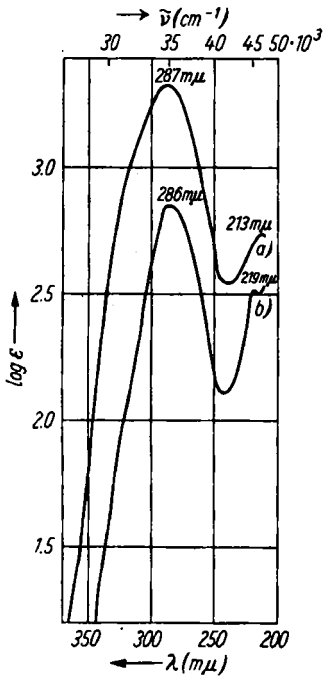
2-Hydroxy-3.4-diketo-pentan, $\text{H}_3\text{C-CH(OH)-CO-CO-CH}_3$ (VI), bildet sich stets gleichzeitig mit dem beschriebenen Ester, meist sogar in größerer Menge. Das erforderliche Wasser wird wahrscheinlich durch Nebenreaktionen geliefert. Es ist ebenfalls eine intensiv gelbe Flüssigkeit. Mit Jod läßt es sich leicht zum Triketopentan⁸⁾ oxydieren.

Sein UV-Spektrum in *n*-Hexan stimmt in der Lage des Maximums und Minimums mit dem des Esters V überein (Abbild. 1). In Alkohol verschiebt sich das Maximum um 10 $m\mu$ nach längeren Wellen, was vielleicht auf eine Solvatbildung der α -Dicarbonylgruppierung zurückzuführen ist. Die Reduktionbande bei 293 $m\mu$, die das isomere Diacetylcarbinol schon in Wasser und

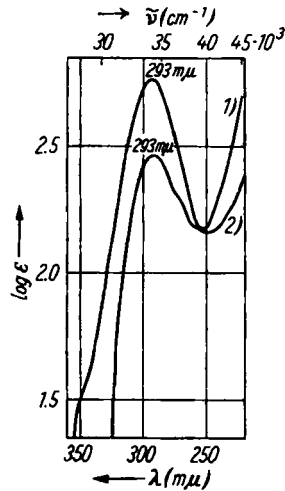
⁷⁾ A. H. Blatt, J. Washington Acad. Sci. 28, 1 [1938].

⁸⁾ F. Sachs u. A. Röhmer, Ber. dtsh. chem. Ges. 85, 3310 [1902].

Alkohol ausbildet, tritt aber nicht auf; erst in 0.05 n NaOH stimmen die Spektren der beiden Verbindungen nahezu überein (Abbild. 2). VI ist also ein wohldefinierter Stoff, der sich nicht ohne weiteres mit seinen Isomeren ins Gleichgewicht setzt.



Abbild. 1. UV-Spektrum des 2-Hydroxy-3.4-diketo-pentans. a) in Äthanol, b) in n-Hexan



Abbild. 2. UV-Spektren des 2-Hydroxy-3.4-diketo-pentans (1) und des Diacetylcarbinols (Dimethylreduktions) (2) in 0.05 n NaOH

Wenn auch die spontane Enolisierung im neutralen und unpolaren Medium ausbleibt, so ist sie doch bereits im schwach sauren Gebiet möglich. Zum Unterschied von Hydroxybrenztraubenaldehyd³⁾ wird Kupfer(II)-Ion nach anfänglicher Bildung eines olivgrünen, schwer löslichen Salzes rasch reduziert. Die wäßrige Lösung reduziert Silbersalze bei p_H 3 sehr stark, aber nicht sofort. Mit Eisen(III)-chlorid entsteht eine weinrote Färbung, die langsam verschwindet, durch Schütteln mit Luft aber mehrfach regeneriert werden kann.

2-Hydroxy-3.4-diketo-pentan ist nur im Kühlschrank einige Zeit haltbar. Beim Aufbewahren der alkoholischen Lösung unter Luftabschluß sinkt die Extinktion beständig, ohne daß das Spektrum im ultravioletten Gebiet seinen Charakter wesentlich ändert.

Diacetylcarbinol entsteht immer neben den beiden anderen Verbindungen. Man erhält es als Hauptprodukt, wenn der Ameisensäure etwa 20 % Wasser zugesetzt wird. Seine Menge steigt auch mit der Versuchsdauer; es ist offenbar ein sekundäres Produkt, das durch nachträgliche Umlagerung von VI, wahrscheinlich über eine Endiolform, entsteht. Es ist ein farbloses Öl

mit süßlichem Geruch und bittersüßem Geschmack, das sich bei -15° wochenlang unverändert hält, bei Raumtemperatur an der Luft aber rasch zersetzt. Als Derivat des Acetylacetons gibt es ein graugrünes Kupfersalz, das bald unter Abscheidung von Kupfer(I)-oxyd zerfällt. Beweisend für seine Struktur ist die Oxydation mit Jod zum Triketopentan, das als Semicarbazon identifiziert wurde.

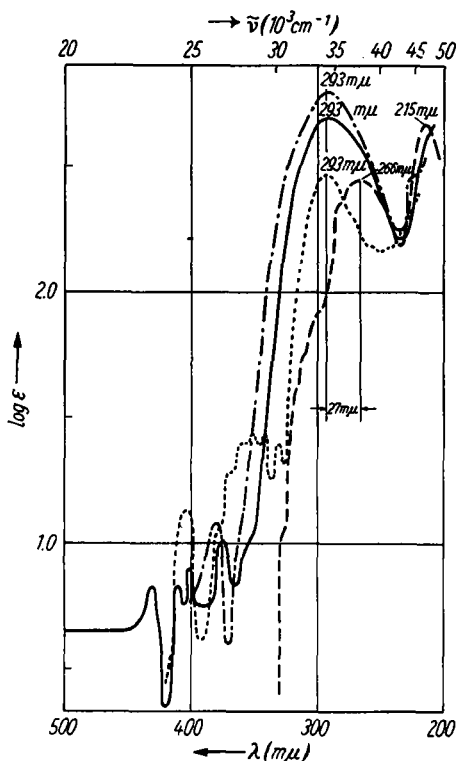
Diacetylcarbinol ist sehr alkaliempfindlich. Der Erfolg der Synthese hängt wesentlich davon ab, daß überschüssiges Natriumformiat möglichst weitgehend entfernt wird und die erste Destillation rasch und bei gutem Vakuum erfolgt. Offenbar wirkt das Gemisch aus Natriumformiat und Ameisensäure als basischer Zusatz im Sinne von Brönsted. Auch dann bleibt immer ein dunkles, kondensiertes Harz im Kolben zurück. Als Nachläufe der zweiten Destillation wurden zwei Fraktionen gefunden, die als die Anfangsglieder einer Polykondensation gelten können. Die eine hat etwa das doppelte Molekulargewicht von Diacetylaceton, und ihre Analyse stimmt ziemlich gut für ein Wasserabspaltungsprodukt aus zwei Molekülen. Die andere kommt der Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_7$ nahe, die bei zweifacher Wasserabspaltung aus drei Molekülen Diacetylcarbinol zu erwarten ist. Ähnliche Selbstkondensationen durch Alkali wurden kürzlich bei Brenztraubensäure festgestellt⁹⁾. Das hierbei gebildete Wasser mag die Ursache dafür sein, daß auch in sehr sorgfältig getrockneter Ameisensäure gleich die Carbinole anstelle der erwarteten Ester erhalten werden. In wäßriger oder alkoholischer Lösung scheint Alkali außerdem noch die Ketonspaltung zu katalysieren. Hierfür spricht, daß bei der Enolisierung des Diacetylcarbinols mit 0.05 *n* NaOH zwar der gleiche Kurvenverlauf im UV-Spektrum resultiert wie aus VI, die Extinktion beim Maximum aber wesentlich niedriger gefunden wurde (Abbild. 2).

Dimethylreduktion (I), das Enol des Diacetylcarbinols, ist vermutlich schon in der reinen Verbindung zu einigen Prozenten enthalten. In polaren Lösungsmitteln nimmt sein Anteil im Gleichgewicht schon ohne irgendwelche Katalysatoren stark zu. Im UV-Spektrum tritt dann das starke Maximum bei 293 $m\mu$ auf, das auch in der alkalischen Lösung gefunden wird (Abbild. 3). Offenbar ist das Dimethylreduktion in der hohen Verdünnung, in der diese Spektren gemessen werden, bereits vollständig in Ionen dissoziiert, ebenso wie Triosereduktion und die Reduktinsäuren im 5- und 6-Ring¹⁰⁾. Dementsprechend geben wäßrige und alkoholische Lösungen von Diacetylcarbinol sofort alle bekannten Farbreaktionen der Reduktone. Silbernitrat wird schon bei p_H 3–4 kräftig reduziert. Mit Eisenchlorid erhält man die gleichen Erscheinungen wie beim 2-Hydroxy-3.4-diketo-pentan (VI) in etwas rascherem Ablauf; schließlich bleibt eine Rotfärbung, die von Oxydationsprodukten oder deren Eisenkomplexen herrührt.

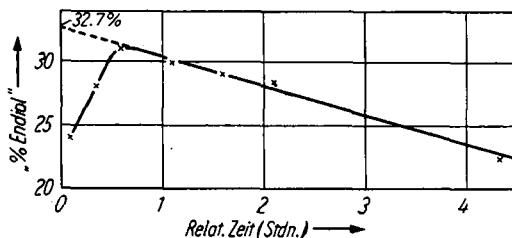
Der aktuelle Reduktongehalt konnte durch Titration mit Tillmans Reagens angenähert bestimmt werden. Er ändert sich mit der Zeit (Abbild. 4). Auf einen starken Anstieg in den ersten 40 Min. nach dem Ansetzen der Lösung fällt er stetig ab, und zwar wesentlich rascher als bei den cyclischen

⁹⁾ V. Prey, E. Waldmann u. H. Berbalk, *Mh. Chem.* 86, 408 [1955].

¹⁰⁾ Herrn Kollegen Eistert danken wir für diesen Hinweis.



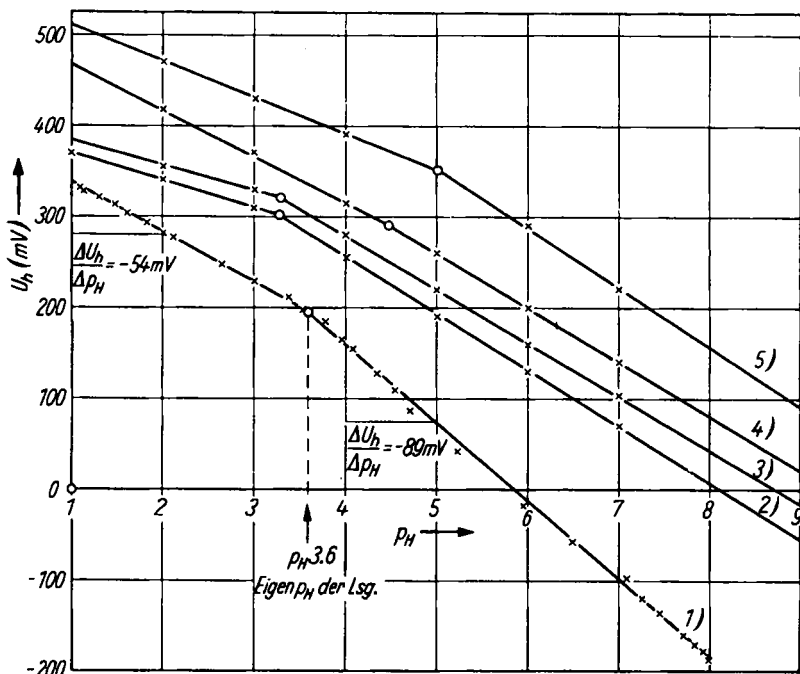
Abbild. 3. UV-Spektrum des Dimethylreduktions (I) in Wasser (—), *n*-Hexan (---), Äthanol (-·-·-) und 0.05 *n* NaOH (····)



Abbild. 4. Titration von Dimethylreduktion mit Tillmans-Reagens

Reduktionen des 5- und 6-Rings²). Im Anstieg der Kurve kommt die Einstellung des Enolgleichgewichts zum Ausdruck, das in Wasser mehr Redukton fordert als bei der reinen Verbindung. Der anschließende Abfall zeigt, daß Dimethylreduktion in wäßriger Lösung auch bei Ausschluß von Sauerstoff und im neutralen Medium (Phosphatpuffer p_H 7) rasch zerfällt. Hierfür dürften im wesentlichen die sehr kondensationsfähigen Methylgruppen maßgebend sein. Die Extrapolation auf die Zeit Null ergibt einen Reduktongehalt von etwa 33% bei Raumtemperatur. Stärkeres Alkali enolisiert momentan. Mit $n/20$ NaOH läßt sich die Summe von Diacetylcarbinol und Dimethylreduktion als einbasige Säure titrieren.

Das Redoxpotential im Vergleich zu denen von Reduktinsäure und Hydrochinon sowie zwei cyclischen Reduktionen zeigt Abbild. 5. Bei allen



Abbild. 5. Redoxpotentiale in Abhängigkeit vom p_H -Wert. (1) Dimethylreduktion, (2) Dihydropyrogallol, (3) Reduktinsäure, (4) 1-Hydroxy-cycloheptandion-(2,3), (5) Hydrochinon

p_H -Werten liegt es wesentlich tiefer als das der bisher gemessenen Verbindungen²⁾. Es ist also das stärkste Reduktionsmittel der ganzen Reihe. Unterhalb vom Eigen- p_H der 0.05-molaren Lösung (3.6) ist die Änderung etwa -54 mV pro p_H -Einheit; oberhalb dieser Stelle ist sie auch konstant, aber wesentlich stärker, nämlich -89 mV.

Von verschiedenen Autoren wurden die polarographischen Halbstufenpotentiale zur Charakterisierung von Reduktionen herangezogen¹¹⁾. F. Petuely und U. Künßberg verlangen als Kriterium für ein Reduktion eine anodische polarographische Stufe im sauren Gebiet¹²⁾. Dieser Nachweis konnte für Dimethylreduktion erbracht werden; es ergab sich¹³⁾

bei p_H 3.5: $E^{1/2} = +80$ mV; 22 mm; $E = 1/20$; $U = 2$ V

p_H 7 : $E^{1/2} = -70$ mV; 80 mm; $E = 1/20$; $U = 2$ V

Als gut bekannte Vergleichssubstanz wurde Ascorbinsäure untersucht:

bei p_H 7: $E^{1/2} = -50$ mV; 12 mm; $E = 1/100$; $U = 2$ V

¹¹⁾ Vergl. R. Brdička u. P. Zuman, Collect. czechoslov. chem. Commun. 15, 766 [1950]; C. A. 1952, 3875 d. ¹²⁾ Mh. Chem. 83, 80 [1952].

¹³⁾ Wir sind Herrn Dr. G. Fritsch für die Durchführung der Messungen zu großem Dank verpflichtet.

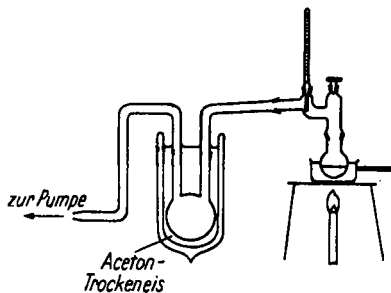
Aus der Arbeit von Brdička und Zuman läßt sich für Trioseredukton bei p_{H_2} 7 ein $E^{1/2}$ -Wert von ca. -50 mV interpolieren. Der Wert stimmt für die drei Reduktone größenordnungsmäßig überein.

Eine wäßrige Lösung von Dimethylreduktion mit 1% Natriumcarbonatzusatz ist ein brauchbarer Entwickler für Bromsilberpapiere (Agfa Brovira extra hart), der jedoch bald unwirksam wird. Zusatz von Natriumsulfit beeinträchtigt zwar die Entwicklereigenschaften nicht, bietet aber auch keinen Schutz gegen die rasche Zersetzung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Roche-Fonds) und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

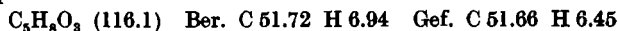
Umsetzung von *symm.* Chloracetylaceton mit Natriumformiat in Ameisensäure: 108 g (0.8 Mol) *symm.* Chloracetylaceton⁶⁾ und 136 g (2.0 Mol) Natriumformiat (krist. Merck; i. Vak. bei 100° getr.) in 150 ccm wasserfreier Ameisensäure, die durch wiederholtes Ausfrieren gereinigt war, wurden $1\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das ausgeschiedene Natriumchlorid wurde nach dem Erkalten durch eine Glasfritte (Schott & Gen. 1 G 1) abfiltriert und mit Ameisensäure gewaschen (47 g = 99% d. Th.). Aus dem Filtrat destillierte man die Hauptmenge der Ameisensäure im Wasserstrahlvak. bei 40° Badtemperatur ab. Der Rückstand wurde nach und nach mit insgesamt $1\frac{1}{2}$ l absol. Äther versetzt und das Filtrat vom Natriumformiat samt Waschäther über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde bei höchstens 40° abdestilliert und anschließend Reste von Ameisensäure bei dieser Temperatur an der Ölpumpe bei 1 Torr abgezogen. Man erhielt etwa 80 g eines braunen Öls. Sollte sich daraus nochmals Natriumformiat abscheiden, so muß es nach Verdünnen mit etwas Äther sorgfältig entfernt werden, weil sonst bei der nachfolgenden Destillation Kondensationen eintreten. Diese wurde in einer Vakuumapparatur mit weiten Rohrquerschnitten (Abbild. 6) so rasch wie möglich durchgeführt und gab ein hellgelbes Destillat (52 g, Sdp._{0.1} $22-90^\circ$); im Kolben blieb ein dunkles Harz zurück. Gleich anschließend wurde am Wasserstrahlvak. über eine 20 cm hohe Vigreux-Kolonne mit Vakuummantel und Dephlegmator sorgfältig fraktioniert.



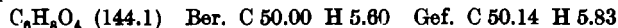
Abbild. 6. Anordnung zur Hochvakuumdestillation zersetzlicher Stoffe

1. Frakt.: Sdp.₀ $62-63^\circ$. Hellgelbe Flüssigkeit, die bei -15° farblos wird. 2.5 g (2.7% d. Th.) Diacetylcarbinol.

2. Frakt.: Sdp.₀ $72-73^\circ$, tiefgelbe Flüssigkeit, 14 g (15% d. Th.), 2-Hydroxy-3.4-diketo-pentan.



3. Frakt.: Sdp.₀ $91-92^\circ$, tiefgelbe Flüssigkeit, 12 g (10.4% d. Th.), 2-Formyloxy-3.4-diketo-pentan.



Die zweite und dritte Fraktion wurde beim Verreiben mit etwas Wasser entfärbt.

Ein gleichartiger Ansatz mit 240 ccm 85-proz. Ameisensäure erreichte nach 4 Stdn. erst 84% Umsatz, berechnet aus der ausgeschiedenen Menge Natriumchlorid (40 g). Entsprechende Aufarbeitung ergab:

1. Frakt.: 20 g (21% d. Th.) Diacetylcarbinol.

$C_5H_8O_3$ (116.1) Ber. C 51.72 H 6.94 Gef. C 51.27 H 6.45

2. Frakt.: 2-Hydroxy-3.4-diketo-pentan, 3 g (3% d. Th.).

3. Frakt.: 2-Formyloxy-3.4-diketo-pentan, 1 g (0.8% d. Th.).

Weitere Fraktionen wurden gefunden, wenn das Natriumformiat vor der Destillation nicht ausreichend entfernt wurde, nämlich

4. Frakt.: Sdp._{0.1} 75–85°, schwach gelbe Flüssigkeit.

$C_{10}H_{14}O_5$ (214.2) Ber. C 56.07 H 6.59 Gef. C 56.61 H 6.15

Mol.-Gew. 220 (in Camphen)

5. Frakt.: Sdp._{0.1} 125–135°, gelbes Öl.

$C_{15}H_{20}O_7$ (312.3) Ber. C 57.68 H 6.46 Gef. C 57.42 H 6.05

Auch diese Destillate gaben Reduktionreaktionen. Alle Fraktionen außer der ersten sind nur im Kühlschrank bei -10° einige Tage haltbar.

Triketopentan: 1 ccm Diacetylcarbinol (Frakt. 1) in möglichst wenig Wasser wurde mit einer Spatelspitze Natriumacetat p. a. versetzt und dann unter kräftigem Schütteln so lange Kristalle von elementarem Jod eingetragen, bis die Lösung gelb blieb. Nach Zusatz von Semicarbazid-hydrochlorid in Natriumacetatlösung fiel nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. ein reichlicher Niederschlag von farblosen groben Kristallen aus, die sich nach viermaligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 236–238° zersetzten. Identisch mit dem Disemicarbazon des Triketopentans.

$C_7H_{12}O_3N_6$ (228.2) Ber. C 36.84 H 5.30 N 36.83 Gef. C 36.78 H 5.28 N 37.20

Titrationen des Diacetylcarbinols: Wegen der Luftempfindlichkeit wurde unter Wasserstoff titriert (20° Raumtemperatur).

a) Tillmans Reagens bei p_H 7: Die Maßlösung¹⁴⁾ wurde gegen reine Ascorbinsäure eingestellt; 1 ccm entsprach $6.91 \cdot 10^{-7}$ Mol.

Die Stammlösung von Diacetylcarbinol war 3.33-millimolar und ganz frisch hergestellt. Je 5.0 ccm davon wurden in das Titrationsgefäß pipettiert, 40 ccm Phosphatpuffer, p_H 7, zugegeben und möglichst rasch auf die erste Blaufärbung titriert. Zu Anfang jeder Titration erfolgte die Entfärbung rasch, gegen Ende langsamer; der Endpunkt war aber deutlich zu erkennen. Das Ergebnis der nach verschiedenen Zeiten durchgeführten Titrations zeigt Abbild. 4.

Auch mit Jodlösung läßt sich Diacetylcarbinol bei p_H 8 (Acetatpuffer) scharf titrieren. Es ergibt sich bei 20° ein Reduktorgehalt von 31.6%, wenn man auf die Zeit 0 extrapoliert.

b) Natronlauge: Je 10.0 ccm einer Lösung von 96.16 mg Diacetylcarbinol in 100 ccm ausgekochtem Wasser wurden mit Phenolphthalein als Indikator aus einer Mikrobürette titriert. Verbrauch im Mittel 1.75 ccm n_{20} NaOH.

$C_6H_8O_3$ (116.1) Äquiv.-Gew. ber. 116, gef. 109

Messung des Redoxpotentials von Diacetylcarbinol: Es wurde genau nach der Vorschrift von Hesse und Krehbiel²⁾ mit demselben Gerät der Firma Metrohm AG., Herisau (Schweiz), gearbeitet. Die Lösung war frisch hergestellt und 0.05 molar.

Polarographie: Es wurde in einer 0.0129 molaren wäßr. Lösung von Diacetylcarbinol in Gegenwart von 10 ccm Puffer¹⁵⁾ doppelter Konzentration und 1 ccm Gelatine-lösung als Maximadämpfer mit dem Gerät der Firma Hellige gearbeitet. Gesamtvolumen bei der Messung 20 ccm.

Ultravioletspektren: Gerät: Zeiß-Opton-Quarzspektrophotometer M 4 Q.

Lösungsmittel:

- | | |
|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 1. <i>n</i> -Hexan, gereinigt ¹⁶⁾ | 3. Wasser, über Kunsthharz-austauscher ent-salzt |
| 2. 0.05 <i>n</i> NaOH; mit UV-reinem Wasser an-gesetztes Titrison-Präparat | 4. Äthanol, gereinigt ¹⁷⁾ |

¹⁴⁾ C. Martius u. H. v. Euler, Biochem. Z. 271, 9 [1934].

¹⁵⁾ T. Teorell u. E. Stenhagen, Biochem. Z. 299, 416 [1938].

¹⁶⁾ G. Hesse u. H. Schildknecht, Angew. Chem. 67, 737 [1955].

¹⁷⁾ M. Pestemer, Angew. Chem. 63, 121 [1951].

Die Lösungen des Diacetylcarbinols hatten folgende Konzentrationen:

1. In <i>n</i> -Hexan	0.987 millimolar	3. In Wasser	0.878 millimolar
2. In 0.05 <i>n</i> NaOH	0.364 millimolar	4. In Äthanol	0.999 millimolar

Fällungs- und Farbreaktionen

	Diacetylcarbinol	2-Hydroxy-3.4-diketo-pentan	2-Formyloxy-3.4-diketo-pentan
Silbernitrat, p_H 3–4	Dunkelfärbung n. ca. 5 Sek., später Fällung oder Spiegel	Dunkelfärbung n. ca. 10 Sek., später Fällung	Keine Reaktion in der Kälte
Kupfer(II)-acetat	Graugrüner Niederschlag, bald Rotfärbg., oft mit met. Glanz	Gelblich-olivgrüner Niederschlag, nach Stehenlassen rot	Dunkelrote, beständige Färbung
Eisen(III)-chlorid in Methanol	Amethystfarbe, verschwindet n. 5 Sek. und kehrt beim Schütteln mit Luft wieder	Weinrot, verschwindet beim Stehenlassen, durch Luft mehrfach regenerierbar	
Jodlösung ¹⁸⁾ , p_H 5–6	wird entfärbt	wird entfärbt	
Triphenyltetrazoliumchlorid, natriumcarbonatalkalisch	fällt rotes Triphenylformazan	fällt rotes Triphenylformazan	
Tillmans Reagens ¹²⁾ p_H 6–7	wird entfärbt	wird entfärbt	
<i>o</i> -Dinitro-benzoesäure, natriumcarbonatalkalisch	tiefviolett	tiefviolett	
Titan(III)-chloridreaktion n. Weygand ¹⁹⁾	schwarz/tiefgelb, keine Fällung	schwarz/tiefgelb, keine Fällung	

¹⁸⁾ R. W. Herbert, E. L. Hirst u. Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1933, 1270; F. Micheel u. F. Jung, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1291 [1933]; H. v. Euler u. C. Martius, Liebigs Ann. Chem. 505, 73 [1933].

¹⁹⁾ F. Weygand u. E. Csendes, Chem. Ber. 85, 45 [1952].