

Zur Kenntniss des Acetylacetons

von

Friedrich Gach.

Aus dem chemischen Laboratorium des Herrn Hofrathes Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. December 1899.)

Die in vorliegender Abhandlung dargelegte Arbeit hatte ursprünglich den Zweck, über Aufforderung des Herrn Hofrathes Lieben das von A. Combes¹ durch Reduction des Acetylacetons mit Natriumamalgam dargestellte Glycol von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ in grösserer Menge zu gewinnen, es näher zu untersuchen und daran die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure zu studiren, um zu den entsprechenden Oxyden zu gelangen.

Aber bei den zahlreichen Versuchen, das Glycol in grösserer Menge zu erhalten, zeigten sich wider Erwarten grosse Schwierigkeiten, die mich schliesslich bewogen, von der ursprünglichen Absicht abzustehen und mich dem Studium der Metallverbindungen des Acetylacetons zuzuwenden. Nachstehend führe ich die einzelnen, zur Darstellung des Glycols angestellten Versuche an, bei denen sich einige nicht uninteressante That-sachen ergaben.

Ich unternahm zuerst die Reduction des Acetylacetons mit Natriumamalgam, die ich genau nach der vorliegenden Angabe Combes' ins Werk setzte. Wiewohl ich die wässrige Lösung des Acetylacetons vorsichtig mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Essigsäure, welche letztere Combes als zweckmässiger anzuwenden empfiehlt, ansäuerte und vorsichtig ein-procentiges Natriumamalgam, von dem ich relativ zum Acetyl-

¹ Annales de chimie et de physique, 6 série, tome 12, pag. 227.

aceton einen Überschuss anwendete, eintrug und tüchtig schüttelte, war die Ausbeute an Glycol sehr gering. In neun Versuchen angewandte 130 g des Diketons ergaben in Summe 4.5 g Glycol vom richtigen, Combes' Angaben entsprechenden Siedepunkte 177° C.

Ich versuchte es nun, die Reduction mit dem sich in den meisten Fällen sehr gut bewährten, besonders aber im hiesigen Laboratorium zur allgemeinen Anwendung gelangten Aluminiumamalgam nach der Angabe Lieben's auszuführen. Zuerst arbeitete ich in wässriger Lösung. Die Reduction, welche mit der dreifachen Menge des auf 4H berechneten Aluminiumamalgams ausgeführt wurde, verlief rasch. Nach beendigter Reduction wurde durch Filtration an der Luftpumpe die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Thonerde getrennt, was jedoch sehr mühsam und auch nicht vollkommen auszuführen war, da das Filtrat trotz sehr ofter Wiederholung in Folge der sehr feinen Vertheilung der Thonerde immer trüb ablief.

Das klare Filtrat wurde mit Chloroform, welches Combes für die Abscheidung des Glycols am zweckmässigsten fand, einigemale gut ausgeschüttelt, die Lösung im Scheidetrichter getrennt und das Chloroform über dem Wasserbade abdestillirt. Im Destillationskolben verblieb ein ziemlich beträchtlicher Rückstand von einem gelben Krystallbrei, der im Verlauf einer Stunde zu prachtvoll ausgebildeten, quadratischen Krystallen erstarrte. Die Krystalle wurden aus Chloroform umkrystallisirt, getrocknet, durch Sublimation im Vacuum, die ohne Zersetzung vor sich ging, gereinigt, wobei sie sich als ganz farblos, perlen-glänzend, in schön ausgebildeter Form präsentirten.

Die nunmehr gereinigte und vollkommen trockene Verbindung zeigte den Schmelzpunkt 191° C.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0.236 g Substanz gaben 0.4807 g CO₂ und 0.1364 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für Al(C ₅ H ₇ O ₂) ₃
C	55.53	55.55
H	6.42	6.48

Die gefundenen Zahlen ergaben, dass diese Krystalle ausschliesslich das von Combes als Nebenproduct bei der Darstellung des Acetylacetons erhaltene Aluminiumacetylaceton seien. Thatsächlich hinterblieb nach der Verbrennung im Porzellanschiffchen ein weisser Rückstand, der sich als reine Thonerde erwies. Die daraufhin vorgenommene Bestimmung des Aluminiums ergab die unzweifelhafte Identität mit dem von Combes gefundenen Aluminiumsalze.

0·254 g Substanz gaben 0·0401 g Al_2O_3 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$
Al	8·36	8·31

Überdies stimmt der Schmelzpunkt mit dem von Combes angegebenen — 191°C . — vollkommen überein.

Die Reduction des Acetylacetons mit Aluminiumamalgam bei Gegenwart von Essigsäure ergab dasselbe Ergebniss, nämlich fast ausschliesslich das Aluminiumsalz.

Daraus war nun zu ersehen, dass das Acetylaceton der Reduction mit Aluminiumamalgam widerstand und sich mit der ausgeschiedenen Thonerde unter Bildung der Aluminiumverbindung vereinigte, wobei besonders das lange Stehen des unverändert gebliebenen Diketons in der wässerigen Lösung mit der schwer zu filtrirenden Thonerde die Umwandlung vollständig machte. Diese Annahme bestätigte folgender Versuch: Reines, aus Aluminiumammoniumsulfat ausgefälltes Aluminiumhydroxyd gab, mit Acetylaceton zusammengebracht, schon nach einigen Tagen das Aluminiumsalz des Diketons in prachtvoll schönen Krystallen, wiewohl es Combes¹ trotz mehrstündigen Kochens des Acetylacetons mit essigsauerm Aluminium nicht gelungen war, dieses Salz direct darzustellen. In einer späteren Arbeit über Metallverbindungen des Acetylacetons berichtet derselbe Autor² über die Bildung des Salzes aus Acetylaceton und Aluminiumhydroxyd in salzsaurer Lösung.

¹ Annales de chimie et de physique, 6 série, tome 12, p. 252.

² Comptes rendus, 105 (1887), p. 868.

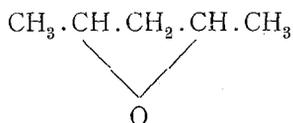
Ich versuchte nun, die Reduction des Acetylacetons mittelst Aluminium und Schwefelsäure, also ohne Abscheidung von Thonerde durchzuführen, da aber die Wasserstoffentwicklung sich äusserst träge gestaltete, wandte ich Aluminiumamalgam und Schwefelsäure an. Die Lösung von Acetylaceton in Wasser wurde mit einem Überschuss von Schwefelsäure (auf $2\text{Al} - 3\text{H}_2\text{SO}_4$) partienweise versetzt, und das leicht abgewaschene Aluminiumamalgam nach und nach eingetragen. Die Lösung nahm sehr bald einen eigenthümlichen, stark campherartigen Geruch an, der an den der sich von den Glycolen ableitenden Oxyde erinnerte. In der Lösung, die schmutziggelb war und an den Wänden und am Boden der Flasche ölige, harzartige Ausscheidungen absetzte, schien somit neben dem zu erwartenden Glycol auch schon das Oxyd entstanden zu sein.

Nach Beendigung der Reduction wurde die Hälfte des Flascheninhaltes der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei mit den ersten Antheilen einige gelbe Tropfen übergingen, die, über CaCl_2 getrocknet, der Destillation unterworfen wurden, wobei zwischen $107-110^\circ \text{C.}$ eine sehr kleine Menge einer farblosen, stark campherartig riechenden Flüssigkeit, bei 140° ein Tropfen eines specifisch schwereren Öles von noch intensiverem Geruche überging. Während der Destillation zeigten sich plötzlich am Boden des Fractionirkölbchens einige Quecksilbertröpfchen, deren Provenienz ich mir nicht erklären konnte.

Die zweite Hälfte des Flascheninhaltes nach der Reduction wurde mit Chloroform, welches auch zum Theil die harzartigen Ausscheidungen an den Wänden und vom Boden löste, ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms verblieben einige Tropfen einer leicht beweglichen, gelblich gefärbten Flüssigkeit, die destillirt, einen zwischen $107-109^\circ \text{C.}$ siedenden Antheil, dann bei 137° unverändert gebliebenes Acetylaceton und bei 177° einen Tropfen einer dicken Flüssigkeit ergaben. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation lieferte mir ebenfalls, mit CHCl_3 ausgeschüttelt, unverändertes Diketon.

Die Elementaranalyse der zwischen $107-109^\circ \text{C.}$ übergegangenen Flüssigkeit, die ihrer kleinen Menge und ihrer Flüchtigkeit, sowie vielleicht einer theilweisen Zersetzung wegen, da sich etwas über 100°C. Quecksilber auszuscheiden

begann, nicht rein zu erhalten war, ergab Zahlen, die annähernd dem Oxyde:



entsprechen.

Man ersah nun, dass die Schwefelsäure, wenn sie auch die Ausscheidung von Thonerde verhinderte, jedenfalls schon im kleinsten Überschuss angewandt, eine Spaltung des gebildeten Glycols in Oxyd, theils auch eine partielle Verharzung verursachte. Um nun diese störende Wirkung hintanzuhalten, wiederholte ich den Reductionsversuch mit Al-Amalgam und Kaliumpyrosulfat, wobei aber auch die Bildung des Oxydes eintrat, die Ausbeute jedoch sich verschlechterte. Dann wandte ich wiederum Al-Amalgam und sehr verdünnte H_2SO_4 an, die ich in etwas geringerer als der berechneten Menge eintrug und es eben zur Abscheidung einer kleinen Menge Thonerde ankommen liess. Die Reduction nahm diesmal längere Zeit in Anspruch. Die ganze Reductionsflüssigkeit wurde sammt der ausgeschiedenen Thonerde in einem Extractionsapparate (System Schacherl) mit Äther extrahirt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine ziemlich beträchtliche Menge einer dicklichen, gelbgefärbten Flüssigkeit, die, der Destillation unterworfen, bei $107 - 109^\circ \text{C}$. einige Tropfen des schon früher erhaltenen, präsumptiven Oxyds lieferte, zugleich aber zeigten sich am Grunde des Fractionirkölbchens die schon früher einmal beobachteten, ihrer Provenienz nach räthselhaften Quecksilbertröpfchen. Ich unterbrach nun die Destillation, filtrirte von dem ausgeschiedenen Quecksilber ab, destillirte von Neuem, fand aber wiederum dieselbe Erscheinung, und zwar war bei der Temperatur von $135 - 140^\circ \text{C}$. die Abscheidung des Hg die grösste, wobei sich die Flüssigkeit unter lebhafter Entwicklung brauner Dämpfe, Dunkelfärbung und Verdickung zersetzte.

Nun fand ich diese merkwürdige Erscheinung, nämlich die Abscheidung der Quecksilbertröpfchen, wieder zum zweitenmale bestätigt und musste annehmen, dass vielleicht das aus dem Aluminiumamalgam abgeschiedene Quecksilber in statu

nascendi sich mit dem Acetylaceton unter Bildung der Quecksilberverbindung des Diketons vereinigt hatte, die sich dann bei der Temperatur von 110° C. theilweise, bei $135\text{--}140^{\circ}$ C. ganz zu zersetzen schien.

Die grosse Schwierigkeit, die sich für die Bereitung des Glycols aus Acetylaceton ergeben hatte, veranlasste mich nun, die beabsichtigten Versuche mit diesem Glycol aufzugeben, und mich lieber dem Studium der Metallverbindungen des Acetylacetons zuzuwenden, worüber bereits Angaben von Combes¹ und Fette² vorliegen.

Nickelacetylaceton.

Analog der Darstellung des Aluminiumacetylacetons verfuhr ich bei der Herstellung des Ni-Salzes. Ich fällte mir reines $\text{Ni}(\text{OH})_2$ aus reinem Nickelnitrat, reinigte es durch sorgfältiges Waschen und brachte genau 1 Molekül davon noch in feuchtem Zustande mit 2 Molekülen Acetylaceton zusammen, indem ich umschüttelte. Unter grosser Wärmeentwicklung, die bei Wiederholung des Versuches gemessen, im Inneren des Kölbchens 65° C. betrug, erfolgte die Bildung des Ni-Salzes, wobei die frische apfelgrüne Farbe des Hydroxyds in ein matteres Grün umschlug. Die Vereinigung zu Nickelacetylaceton erfolgte quantitativ; es verblieb einerseits kein unverändertes Diketon, anderseits löste sich das entstandene Product ohne Rückstand vollständig in Chloroform. Bei Wiederholung des Versuches mit vollständig trockenem, gepulverten $\text{Ni}(\text{OH})_2$ erfolgte die Bildung des Salzes unter noch grösserer Wärmeentwicklung und momentan. Das Salz wurde zunächst vom ausgeschiedenen Wasser getrocknet, aus Benzol, dann aus Alkohol umkrystallisirt, wobei es in schönen, hellgrünen, glänzenden, durchsichtigen Krystallen von quadratischer Form ausfiel.

Die Analyse des aus Benzol umkrystallisirten, im Vacuum über H_2SO_4 sorgfältig getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

¹ Comptes rendus, 105 (1887), p. 868, et 119 (1894), p. 1221.

² A. Fette, Inangural-Dissertation, München bei Val. Höfling, 1894.

0·48605 g des Salzes hinterliessen nach der Reduction im Rose'schen Tiegel 0·10755 g metallisches Ni.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$
Ni	22·12	22·87

Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Salzes:

0·524 g des Salzes gaben 0·102 g metallisches Ni.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Ni	19·4	19·39

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich, krystallisirt das Ni-Salz mit 1 Molekül Krystallalkohol.

Die Alkoholbestimmung durch Differenz des Gewichtes nach dem Trocknen im Toluolbade bis zur Gewichtsconstanz ergab:

0·524 g verloren beim Trocknen im Toluolbade 0·080 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Für 1 Molekül $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. . .	15·26	15·19

Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten, im Toluolbade zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes ergab:

0·444 g des Salzes ergaben 0·102 g reducirtes Ni.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{NiC}_5\text{H}_7\text{O}_2$
Ni	22·9	22·87

Das Nickelacetylaceton lässt sich sehr gut, besonders im Vacuum, ohne Zersetzung sublimiren, wobei die Farbe beträchtlich dunkler wird. Die Elementaranalyse der sublimirten Krystalle, die sehr hygroskopisch sind, ergab folgende Zahlen:

0·2767 g Substanz gaben 0·47255 g CO₂ und 0·147 g H₂O.

In 100 Theilen:	Gefunden	Berechnet für Ni(C ₅ H ₇ O ₂) ₂
C	46·58	46·78
H	5·90	5·45

Der Schmelzpunkt liegt bei 228° C. Das Salz siedet unzersetzt im Vacuum von 11 *mm* zwischen 220—235°, bei gewöhnlichem Druck jedoch zersetzt es sich schon oberhalb des Schmelzpunktes.

Es löst sich in Wasser, Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Essigäther, Benzol und Eisessig, ist aber unlöslich in Äther und Ligroin.

Kobaltsalze des Acetylacetons.

Kobaltiacetylaceton.

Zur Darstellung wurde reines, aus Kobaltnitrat ausgefälltes, sorgfältig ausgewaschenes Co(OH)₂ angewandt. Das Salz bildet sich in quantitativer Ausbeute ganz analog dem Nickelsalze, nur ist die Wärmeentwicklung eine noch intensivere, so dass der Kork der Flasche, in der ich die Einwirkung des Diketons auf das Hydroxyd vornahm, mit grosser Gewalt hinausgeschleudert wurde. Das Salz, das eine blassrothe Farbe zeigte, wurde mit Chloroform behandelt, wobei sich ein Theil desselben sehr rasch mit dunkel olivengrüner Farbe in der Kälte löste. Ich trennte von dem ungelöst gebliebenen, rosa gefärbten Antheile rasch durch Filtration, liess aus der grünen Lösung das Chloroform abdunsten, wobei dunkelgrüne, matt glänzende Krystalle in Quadratform zurückblieben. Die Hauptmenge der rothen Krystalle löste sich in Chloroform beim Erwärmen und wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Aceton gereinigt.

Das grüne Salz, das zum rothen im Verhältniss 1:63 — neben 42 g des rothen Salzes bekam ich 0·66 g des grünen — entstanden war, wurde durch Petroläther, worin es sich leicht löst, von den letzten anhaftenden Spuren des, wenn auch nur schwer in kaltem Chloroform löslichen, rothen Salzes getrennt und aus CHCl₃ mehrmals zur Reinigung umkrystallisirt.

Es löst sich leicht in Chloroform und Petroläther, in warmem Alkohol, Äther und Aceton. Der Schmelzpunkt liegt bei 241°; über diese Temperatur erhitzt, zersetzt es sich unter lebhafter Entwicklung brauner Dämpfe.

Die Analyse des im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes ergab:

0·174 g des Salzes, im Rose'schen Tiegel im H-Strom reducirt, gaben 0·0288 g metallisches Co.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$
Co	16·61	16·57

Die gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, das Salz ist also ein Kobaltiacetylaceton. Es bildet sich auch in sehr kleiner Menge beim längeren Stehen des ganz reinen, rothen Kobaltsalzes an der Luft und erscheint dabei als sehr feiner Anflug von grüner Farbe auf der Oberfläche der rothen Krystalle.

Kobaltoacetylaceton.

Das Kobaltoacetylaceton, als das sich die Hauptmenge der rothen Krystalle präsentirte, krystallisirt aus Chloroform in prachtvollen, sehr feinen, rosenrothen, seidenglänzenden Nadeln. Aus Aceton umkrystallisirt, zeigt es eine intensivere, aus Alkohol dagegen eine schwächere Farbennuance, welche Verschiedenheit offenbar durch den Gehalt der Krystalle einerseits an Krystallaceton, andererseits an Krystallalkohol, den ich durch die Analyse, sowie durch die Krystallalkohol- und Acetonbestimmung fand, bedingt ist.

Das Kobaltoacetylaceton löst sich in Wasser, besonders in warmem, in CHCl_3 beim Erwärmen, sowie auch in den meisten organischen Solventien, mit Ausnahme des Petroläthers, auch in Eisessig, die Lösung darin wird jedoch nach längerem Stehen, vielleicht unter Bildung des Kobaltisalzes, dunkelgrün, ohne jedoch Krystalle abzuscheiden.

Das Salz sublimirt, ohne zu schmelzen, indem es sich in rothe Dämpfe verwandelt, die sich an den kälteren Theilen der

Röhre zu prächtig glänzenden, rubinrothen Krystallen verdichten.

Die Analyse des vollkommen trockenen, reinen Salzes ergab:

0·28165 g des aus Aceton umkrystallisirten Salzes gaben 0·05325 g metallisches Co.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
Co	18·90	18·73

Die Krystallacetonbestimmung ergab:

0·5101 g Substanz verloren bis zur Gewichtsconstanz nach dem Trocknen im Toluolbade 0·0955 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Für 1 Molekül $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	18·75	18·41

Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Salzes:

0·4021 g des Salzes gaben 0·07775 g metallisches Co.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
Co	19·34	19·4

Die Krystallalkoholbestimmung ergab:

0·52655 g des Salzes verloren bis zur Gewichtsconstanz beim Trocknen im Toluolbade 0·08155 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Für 1 Molekül $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	15·48	15·18

Analyse des sublimirten Salzes:

I. 0·362 g Substanz gaben 0·08295 g metallisches Co.

II. 0·4815 g Substanz gaben 0·1104 g metallisches Co.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$
	I.	II.	
Co	22·91	22·93	22·96

Ferriacetylaceton.

Eisenhydroxyd gibt, mit Acetylaceton geschüttelt, schon nach zweitägigem Stehen das Eisensalz desselben in prächtigen Krystallen. Es stimmt in allen Eigenschaften, wie auch in der Analyse mit dem von Fette aus wasserfreiem Eisenchlorid, essigsauerm Kali und alkoholischer Acetylacetonlösung dargestellten Salze vollkommen überein, so dass ich nicht näher auf seine Besprechung eingehen will.

Chromoacetylaceton.

Die Einwirkung von Acetylaceton auf Chromoxyhydrat, das ich zur Darstellung des Chromoacetylacetons anwandte, ging trotz andauernden Schüttelns und tagelangen Stehens nur sehr langsam vor sich, sowohl ohne Lösungsmittel, als auch in wässriger, alkoholischer oder chloroformiger Lösung. Ich benützte nun Chromnitrat, das ich in Alkohol gelöst hatte, setzte die berechnete Menge des Diketons hinzu und erwärmte schwach am Rückflusskühler. Die Lösung nahm nun eine intensiv violette Farbe an; der überschüssige Alkohol wurde abdestillirt, und im Rückstande krystallisirte das Chromsalz des Acetylacetons in prachtvoll glänzenden, schön ausgebildeten, roth-violetten Krystallen aus. Das Salz, das sich auch beim Erwärmen des Acetylacetons mit essigsauerm Chrom in alkoholischer Lösung bildet, wurde aus CHCl_3 und Benzol mehreremal zur Reinigung umkrystallisirt.

Das Salz löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ist dagegen in Wasser und Petroläther ganz unlöslich. Es sublimirt, besonders im Vacuum, ohne Zersetzung, wobei es sich in schönen, glitzernden Krystallen ansetzt.

Der Schmelzpunkt des Salzes wurde zu 216°C . bestimmt, es beginnt aber schon unterhalb dieser Temperatur zu sublimiren.

Die Analyse des aus Chloroform umkrystallisirten, sorgfältig im Vacuum getrockneten Salzes ergab:

0·24235 g Substanz gaben 0·0526 g Cr_2O_3 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$
Cr	14·86	14·92

Analyse des sublimirten Salzes:

0·2021 g Substanz gaben 0·0439 g Cr_2O_3 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$
Cr	14·87	14·92

Manganacetylaceton.

Die wässrige Lösung von Acetylaceton wurde mit reinem, vorsichtig unter Luftabschluss gefällten Manganhydroxyd $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$ längere Zeit im Kohlensäurestrom geschüttelt, wobei sich das Hydroxyd nur sehr wenig mit braungelber Farbe löste, und trotz grösster Vorsicht zur Hintanhaltung des Luftzutrittes das später zu beschreibende Manganiacetylaceton in spärlicher Ausbeute lieferte. Ich erwärmte nun eine wässrige Lösung des Diketons mit feingepulvertem Mangancarbonat auf circa 50°C ., wobei unter lebhafter CO_2 -Entwicklung das Carbonat mit hellbrauner Farbe in Lösung ging. Nun filtrirte ich von dem ungelöst gebliebenen Carbonat ab, und aus dem Filtrat fielen beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels zuerst an den Rändern der Schale dunkelbraun gefärbte, stark glänzende, quadratische Krystalle aus, die, gegen das Licht angesehen, eine dunkelgrüne Farbe zeigten. Nach längerem Stehen, nachdem das ganze Wasser verdunstet war, erschien am Boden der Krystallisirschale eine zweite, hellgelb gefärbte Krystallschichte, die aus kleinen Warzen bestand. Die zwei verschiedenen Verbindungen wurden nun durch Chloroform, welches die braunen Krystalle sehr leicht löst, von einander getrennt und einzeln der Untersuchung unterworfen.

Dunkelgefärbtes Salz.

Das dunkelbraune Salz, das sich in den meisten organischen Solventien, mit Ausnahme des Petroläthers, leicht löst, sich

aber beim Erwärmen mit Wasser theilweise unter Abscheidung von braunem Manganihydroxyd zersetzt, wurde aus Benzol umkrystallisirt, im Vacuum getrocknet und analysirt.

Analyse:

0·28905 g des Salzes gaben 0·0617 g Mn_3O_4 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$
Mn	15·38	15·62

Das Salz sublimirt ohne Zersetzung im Vacuum, wobei es prächtige Krystalle bildet, die eine hellere Farbe zeigen. Der Schmelzpunkt konnte nicht ermittelt werden, da das Salz sich schon bei circa 130° C. zu zersetzen beginnt.

Hellgefärbtes Salz.

Die Analyse der hellgefärbten Krystalle, die ich aus warmem Chloroform und aus Wasser bei 45° C. umkrystallisirt hatte, und die im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrocknet wurden, lieferte folgendes Ergebniss:

0·4174 g des Salzes gaben 0·1501 Mn_3O_4 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 + \text{MnO}$	$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{Mn} \begin{cases} \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2 \\ \text{OH} \end{cases}$
Mn . . .	25·91	26·00	25·94

Die gefundenen Zahlen stimmen sowohl für eine Doppelverbindung von Manganiacetylaceton und Manganoxydul, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 + \text{MnO}$, als auch für diejenige des Manganosalzes mit einem basischen Salze, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{Mn} \begin{cases} \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2 \\ \text{OH} \end{cases}$.

Thatsächlich zerfielen die Krystalle beim längeren Kochen mit Wasser in das früher beschriebene $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, das sich mit hellbrauner Farbe löste, und in Manganihydroxyd, das sich als dunkelbrauner Niederschlag präsentirte.

Diese Doppelverbindung, die sich schon beim Erwärmen auf 60° C. zu zersetzen anfängt, ist in Chloroform, Alkohol, wenn auch nicht besonders leicht, und in Wasser löslich.

Zinkacetylaceton.

Zur Darstellung des Zinksalzes erwies sich die Einwirkung von ZnCO_3 auf das Acetylaceton am zweckmässigsten.

Gut gepulvertes Zinkcarbonat wurde mit einer wässerigen Lösung von Acetylaceton erwärmt, wobei sich das Carbonat unter ziemlich lebhafter Kohlensäureentwicklung auflöste. Beim Erkalten der Lösung schieden sich sehr lange, weisse, seiden-glänzende Nadeln aus der Lösung aus, die in strahlenförmigen Gebilden vereinigt waren. Daneben fand sich auch ein voluminöser Niederschlag von Zn(OH)_2 im Reaktionskolben; das gebildete Salz zersetzt sich, wie ich späterhin auch strict nachgewiesen habe, beim Kochen mit H_2O in Zn(OH)_2 und Acetylaceton.

Das Zinkacetylaceton wurde aus Alkohol umkrystallisirt und nach dem Trocknen im Vacuum über H_2SO_4 der Analyse unterworfen.

0·57425 g Substanz gaben 0·177 g ZnO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	berechnet für $\text{Zn(C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$
Zn	24·76	24·83

Das Salz ist, wenn auch unter minimaler Zersetzung, im Vacuum sublimirbar.

Es schmilzt bei 124° C. unter Sublimation und theilweiser Zersetzung. Es löst sich in denselben Lösungsmitteln wie das Mangansalz. Beim Aufkochen mit Wasser zersetzt es sich in Zn(OH)_2 und Acetylaceton, das man an dem charakteristischen Geruche wahrnimmt. Diese Zersetzlichkeit bedingte auch bei der Darstellung desselben eine wesentlich schlechtere Ausbeute als bei den übrigen Salzen. Die Ausbeute verbessert sich jedoch beim Vermeiden jedweder Erwärmung, wenn auch in Folge dessen die Zeitdauer zur Bildung des Salzes einige Tage

beträgt. Bei der Darstellung aus reinem Diketon, das mit feingepulvertem Carbonat längere Zeit heftig geschüttelt wird, vollzieht sich unter träger CO_2 -Entwicklung die Umwandlung zu Zinkacetylaceton vollständig quantitativ.

Molybdänacetylaceton.

Es schien nicht uninteressant, eine Verbindung des Acetylacetons mit dem, zu dem Chrom in naher Beziehung stehenden Molybdän darzustellen, und so ging ich daran, die Einwirkung des $\text{Mo}(\text{OH})_2$, das ich mir durch concentrirte Kalilauge aus MoCl_2 bereitet und sorgfältig ausgewaschen hatte, auf das Acetylaceton zu untersuchen.

Nach längerem Schütteln des $\text{Mo}(\text{OH})_2$ mit Acetylaceton bildeten sich zwar gelbliche Krystalle in sehr kleiner Menge, die sich aber rasch zersetzten. Auch ein anderer Versuch, den ich mit Mo_2O_3 ins Werk setzte, verlief mit negativem Erfolge. Ich wandte nun MoO_3 , Molybdänsäureanhydrid, an, und zwar brachte ich die berechneten Mengen von MoO_3 und Acetylaceton zusammen, schüttelte heftig um und liess einige Tage stehen. Das Molybdäntrioxyd nahm nun eine blaue Färbung an; schon nach Verlauf eines Tages zeigten sich inmitten des blaugefärbten, unverändert gebliebenen Trioxydes einige schön ausgebildete, canariengelbe Krystalle, deren Zahl sich immer mehr vergrösserte, bis endlich nach 8—10 tägigem Stehen die ganze Menge in die, in Wasser unlösliche, gelbe Verbindung übergegangen war. Das Salz wurde nun rasch zwischen Filtrirpapier gut ausgepresst und im Vacuum getrocknet, da es sich an der Luft unter Bildung einer amorphen, blaugrün gefärbten Verbindung theilweise zersetzt; man kann jedoch diese Zersetzungsproducte, die nur minimal sind und sich in Wasser leicht lösen, durch Waschen mit letzterem gut entfernen.

Beim Versuche, es zu schmelzen, fand ich, dass es schon etwas über 90° sublimirt, wenn auch unter theilweiser Zersetzung, ohne jedoch flüssig zu werden; im Vacuum dagegen ist es leicht und ohne Zersetzung sublimirbar.

Es löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol, mit durchwegs grünlichgelber Farbe, ist dagegen in H_2O , sowohl in kaltem, als auch in warmem, in Äther und Petrol-

äther unlöslich. Essigäther löst es beim Erwärmen mit grünlicher Farbe, worauf beim Erkalten, indem sich die Lösung blaugrün färbt, ein graublauer Niederschlag ausfällt, dessen Farbe bald ins Grüne, später ins Blaue umschlägt.

Nachdem ich das Salz durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrocknet hatte, nahm ich die Analyse vor.

0·6029 g des Salzes gaben 0·2976 g MoO₃.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für Mo(C ₅ H ₇ O ₂) ₃
Mo	32·90	32·65

Die Bildung dieses Salzes ist wohl auf eine vorausgehende Reduction des Molybdäntrioxydes zurückzuführen.

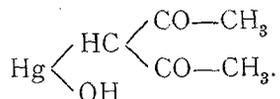
Quecksilberacetylaceton.

Wie ich schon anfangs bei Besprechung der Reduction des Acetylacetons mit Aluminiumamalgam bei Gegenwart von Schwefelsäure erwähnte, liess das Auftreten von Quecksilbertröpfchen bei der Destillation des Reductionsproductes auf die Zersetzung einer darin gelösten Hg-Verbindung schliessen. Es gelang mir in Wirklichkeit auch, ein Quecksilbersalz des Acetylacetons darzustellen, das sich auch bei der, im oberwähnten Falle beobachteten Temperatur von 135—140° C. unter Quecksilberabscheidung zersetzt.

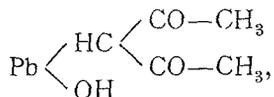
Zur Darstellung wandte ich Quecksilberoxyd, HgO, an, das ich mit der berechneten Menge Acetylaceton zusammenbrachte. Mit grosser Vehemenz und unter grosser Wärmeentwicklung, die diejenige bei der Bildung des Co- und Ni-Salzes noch übersteigt, bildete sich das Quecksilbersalz, indem sofort nach der Berührung mit dem Diketon die rothe Farbe des Oxyds der reinweissen des gebildeten Salzes Platz machte. Die Temperatur im Reaktionskölbchen betrug fast 90° C., sodass das Salz als ganz trockenes, schweres Pulver ausfiel. Die Darstellung des Salzes in wässriger Lösung des Diketons lieferte es in plastischer, teigartiger Form.

Das Quecksilberacetylaceton wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gut ausgewaschen und im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet. Alle Versuche, das Salz aus irgend einer Lösung zur Krystallisation zu bringen, scheiterten an der Unlöslichkeit desselben.

Die Analyse ergab, dass ein basisches Salz vorlag: .



Ein analog zusammengesetztes, basisches Bleisalz von der Formel:



das auch ganz unlöslich ist, erhielt Fette¹ durch Einwirkung von wässriger Lösung von Kaliumacetylaceton auf die wässrige Lösung von Bleinitrat, als weissen, pulverigen Niederschlag.

Die Analyse des Hg-Salzes:

I. 0·8465 g Substanz gaben 0·62055 g Hg S.

II. 0·7421 g Substanz gaben 0·46945 g metallisches Hg.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$(C_5H_8O_3)Hg$
Hg	63·28 63·26	63·33

Das Salz zersetzt sich, ohne zu schmelzen, schon bei 105—110° C., die Zersetzung wird aber zwischen 135—140° C. vollständig. Ich erhitzte auch einen Theil des Salzes mit Wasser im eingeschmolzenen Rohre im Bombenofen auf 140°, später auf 150—160° C. durch 40 Stunden. Der Röhreninhalt wies metallisches Quecksilber und eine dunkelbraune Masse auf, die, mit Äther ausgezogen, eine sehr kleine Menge blättriger, fast farbloser Kryställchen lieferte, die, wenn auch nicht rein, den Schmelzpunkt von 192—194° C. zeigten. Ich behalte mir

¹ Fette A., Inaugural-Dissertation, München bei Val. Höfling, 1894.

vor, diese Krystalle, sowie auch einige Thatsachen bezüglich des Hg-Salzes in einem späteren Zeitpunkte zu untersuchen.

Dampfdichtebestimmungen der Metallsalze des Acetylacetons.

Die Fähigkeit fast aller hier beschriebenen Salze des Acetylacetons — mit Ausnahme der Quecksilberverbindung — im Vacuum unzersetzt zu sublimiren, gestattete mir, unter Benützung des im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten, mittlerweile auch noch verbesserten Verfahrens von Bleier und Kohn¹ zur Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Drucke, die Dampfdichten dieser Verbindungen zu bestimmen, und nachstehend führe ich die gefundenen Resultate an.

Nickelsalz, $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$.

Heizflüssigkeit: Amylbenzoat, Siedepunkt 261°C .; Constante: 1240.

- I. 0·0112 g Substanz ergaben 52 mm Paraffinöl Druck-
erhöhung.
II. 0·0113 g Substanz ergaben 54 mm Paraffinöl Druck-
erhöhung.

Daraus:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$
Molekelgewicht	267	259	256·7

Cobaltoacetylaceton, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$.

Heizflüssigkeit: Amylbenzoat; Constante 1240.

0·0121 g Substanz ergaben 60 mm Paraffinöl Druckerhöhung.

Daraus:

	Gefunden	Berechnet für
		$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$
Molekelgewicht	250	256

Chromsalz, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$.

Heizflüssigkeit: Amylbenzoat; Constante: 1240.

0·0102 g Substanz ergaben 36 mm Paraffinöl Druckerhöhung.

¹ Monatshefte für Chemie, November 1899, zweite Mittheilung.

Daraus:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$
Molekelgewicht	351	349

Manganiacetylaceton, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$.

Heizflüssigkeit: Amylbenzoat; Constante: 1240.

0·0147 g Substanz ergaben 53 *mm* Paraffinöl Druckerhöhung.

Daraus:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$
Molekelgewicht	344	352

Zinkacetylaceton, $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$.

I. Heizflüssigkeit: Amylbenzoat; Constante: 1240.

0·0112 g Substanz gaben 102 *mm* Paraffinöl Druckerhöhung.

Daraus:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$
Molekelgewicht	136	263

II. Heizflüssigkeit: Äthylbenzoat, Siedepunkt: 213° C.;
Constante: 1222.0·0140 g Substanz ergaben zunächst 60 *mm*, dann nach circa
10 Minuten Constanz 115 *mm* Paraffinöl Druckerhöhung.

Daraus:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$
Molekelgewicht {		
für 60 <i>mm</i>	261	263
für 115 <i>mm</i>	137	

Das Zinksalz dissociirt im Amylbenzoat als Heizflüssigkeit
sogleich und zeigt die Hälfte des Molekelgewichtes an; bei
Anwendung von Äthylbenzoat erfolgt die Dissociation erst
nach circa 10 Minuten.

Der Versuch, die Dampfdichte des Molybdänsalzes zu bestimmen, gelang nicht, da sich das Salz zersetzt und ein zu hohes Resultat gibt.

Herr Dr. Leopold Kohn hatte die besondere Liebenswürdigkeit, mir für diese Bestimmungen den Apparat zur Verfügung zu stellen und mir durch werthvolle Rathschläge an die Hand zu gehen, wofür ich ihm, sowie Herrn Ernst v. Lieben für die Beistellung der Leiser'schen Quecksilberluftpumpe meinen wärmsten Dank sage.

Während ich mit der Niederschrift dieser Arbeit, deren experimentelle Ausführung mit Ende Juli d. J. abschloss, beschäftigt war, bekam ich eine Arbeit der Herren G. Urbain et A. Debièrre: Sur quelques acétylacétonates,¹ zu Gesichte. Die Autoren stellten einige, auch von mir beschriebene Salze — wenn auch auf verschiedenen Wegen — dar, so das Ferri-, Mangani-, Cobalti-, Chromi- und Aluminiumsalz des Acetylacetons. Die Genannten konnten die Dampfdichten der gefundenen Acetylacetonate wegen ihrer theilweisen Zersetzung beim Versuche, sie zu verflüchtigen, nicht feststellen, was mir, wie ich oben gezeigt habe, durch Anwendung eines guten Vacuums gelungen ist.

Zum Schlusse erfülle ich mit grosser Freude die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Prof. Dr. Adolf Lieben für die stete Förderung meiner Arbeit durch Rath und That meinen tiefgefühlten, innigsten Dank auszusprechen.

¹ Comptes rendus, 1899, second semestre, CXXIX, p. 302.
