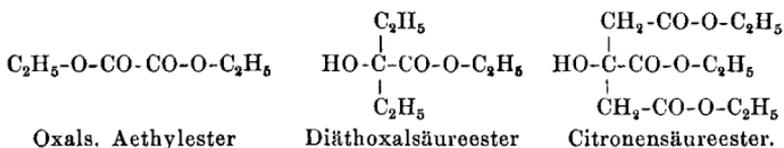


II. Ueber die Diacetyldicarbonsäure (Ketipinsäure) und das Diacetyl;

von *Rud. Fittig, Carl Daimler* und *Harry Keller* *).

Die von Frankland und Duppa aufgefundene interessante Bildung der Ester von Oxysäuren durch Einwirkung von Jodalkylen und Zink auf die Oxalester ist bis jetzt nur zur Synthese einbasischer Oxysäuren verwandt und es war, als wir unsere Versuche begannen, niemals oder wenigstens niemals mit irgend einem Erfolg versucht worden, das eine Carbonylsauerstoffatom der Oxalsäure durch weniger einfache Atomcomplexe zu ersetzen und dadurch der Reaction eine allgemeinere Anwendbarkeit zu verschaffen.

Es schien uns von Interesse, zunächst zu versuchen, ob die Alkyljodüre sich nicht etwa durch die Ester substituierter Fettsäuren ersetzen ließen und wir wählten zu unsern Versuchen den Chloressigsäure-Aethylester, nicht allein, weil er am leichtesten in größerer Menge zu beschaffen war, sondern weil die Versuche mit ihm deshalb von erhöhtem Interesse waren, da sie zu einer sehr einfachen Synthese der Citronensäure führen mußten, falls die Reaction in gleichem Sinne wie mit den Alkyljodüren verlaufen würde :



*) Die Resultate, über welche im Nachfolgenden berichtet wird, sind in zwei getrennten, von mir geleiteten Untersuchungen gewonnen worden. Die Entdeckung des Ketipinsäureesters ist das Verdienst von Dr. Daimler und die auf diesen Ester und die Gewinnung der freien Ketipinsäure bezüglichen Versuche sind von ihm ausgeführt worden; auch über die Zersetzung der Ketipinsäure beim Erhitzen hatte Dr. Daimler noch einen vorläufigen Versuch ausgeführt. Die weitere Verfolgung dieser

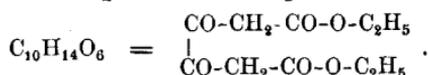
Schon unsere ersten vorläufigen Versuche zeigten, daß eine Einwirkung stattfand, aber bei genauerem Studium erkannten wir bald, daß sie in ganz anderer Weise verläuft, als wir erwartet hatten. Neben syrupförmigen Körpern, die wir bis jetzt nicht eingehender studirt haben, war als Hauptproduct der Reaction eine schön krystallisirende Verbindung entstanden, die sich als der neutrale Aethylester einer zwei-basischen Diketonsäure $C_6H_6O_6$ zu erkennen gab. Wir bezeichnen diese als *Ketipinsäure* (zusammengezogen aus Keto-adipinsäure), weil sie zu der normalen Adipinsäure in dem einfachen Verhältniß steht, daß zwei CH_2 -gruppen durch zwei CO-gruppen ersetzt sind.



Unsere im Folgenden beschriebenen Versuche liefern den Beweis, daß der neuen Säure wirklich diese Constitution zukommt.

Die weiteren Versuche zeigten dann, daß man aus der Ketonsäure leicht durch Abspaltung von 2 Mol. Kohlensäure das so lange vergeblich gesuchte, dem Benzil entsprechende, einfachste Diketon, das Diacetyl $CH_3-CO-CO-CH_3$ gewinnen kann. Die Ketipinsäure ist demnach die Dicarbonsäure des Diacetyls.

Ketipinsäure-Aethylester,



Zur Gewinnung des Esters erwies sich nach vielen Versuchen das folgende Verfahren am geeignetsten *) :

Reaction, die genauere Untersuchung des Diacetyls und seiner Abkömmlinge hat später Herr Keller übernommen und die darauf bezüglichen Versuche sind von ihm ausgeführt. Um unnöthige Wiederholungen zu vermeiden, hielt ich es für practisch, die nacheinander gewonnenen Resultate hier zu einem Ganzen zu vereinigen.

Fittig.

*) Nachdem der erste Theil dieser Untersuchung abgeschlossen und über die Resultate ein kurzer Bericht (Ber. d. deutsch. chem.

Oxalsäure-Aethylester und Monochloressigsäure-Aethylester, im Verhältnifs von 1 Molecül des ersteren auf 2 Molecüle des letzteren, werden mit so viel schwach amalgamirtem granulirtem Zink zusammengebracht, dafs die Flüssigkeit möglichst vollständig mit demselben in Berührung ist und sodann auf dem Wasserbad am Rückflufskühler längere Zeit auf 80 bis 90° erwärmt.

Der Eintritt und die Dauer der Reaction sind nicht immer dieselben und besonders auch von der Beschaffenheit des Zinks abhängig, doch beginnt meist schon nach einigen Stunden die Masse sich zu färben und dickflüssiger zu werden und gleichzeitig bildet sich eine leichtflüchtige farblose Flüssigkeit, die sich im Kühler condensirt und die den Geruch und Siedepunkt des Essigäthers besitzt.

Ges. 20, 202) publicirt war, hat W. Wislicenus (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 590, Habilitationsschrift Würzburg 1888) den Ketipinsäureester auch durch Einwirkung von Natrium und später nach Claisen's Vorgang von Natriumäthylat auf Oxalester und Essigester erhalten. Als es uns bei den späteren Arbeiten über das Diacetyl darauf ankam, gröfsere Quantitäten von Ketipinsäure zu bereiten, haben wir den Ester zum Theil auch nach der neueren Methode von Wislicenus dargestellt. Sie hat den Vortheil, dafs die Reaction schneller verläuft, dafs sie billiger ist, da statt des Chloressigesters gewöhnlicher Essigester benutzt wird und dafs die Ausbeute gröfsere ist. Wir erhielten aus 100 g Oxalester mit Chloressigester und Zink durchschnittlich nur 12 g reinen Ketipinsäureester, nach der Methode von Wislicenus dagegen 20 g. Man wird deshalb, wenn es sich um die Darstellung des Esters handelt, der Methode von Wislicenus den Vorzug geben. Erwähnen wollen wir aber, dafs der nach unserer Methode bereitete rohe Ester immer viel leichter durch Umkrystallisiren zu reinigen war und dafs die angewandten Materialien auch nicht mit solcher scrupulösen Sorgfalt von Feuchtigkeit und namentlich von Alkohol befreit zu werden brauchen, wie es bei der Methode mit trockenem Natriumäthylat erforderlich ist, wenn die Ausbeute nicht sehr herabgesetzt werden soll.

Etwa drei Tage nach dem Eintritt der Reaction, wobei das Wasserbad schliesslich zum Sieden erhitzt wird, ist dieselbe beendet; das dunkelbraune Reactionsproduct ist in der Wärme kaum mehr beweglich und erstarrt in der Kälte zu einer harten colophoniumartigen Masse. Mit Wasser zerfällt diese ohne Gas- oder Wärmeentwicklung in einen hellbraunen amorphen Körper; da diese Einwirkung aber nur oberflächlich stattfinden kann, so mufs vor dem Zusatz von Wasser der Kolben sammt Inhalt im Mörser zerstoßen werden. Das durch das Wasser abgeschiedene feste Product wird von den unangegriffenen Zinkstücken möglichst abgeschlemmt und durch Dekantiren und Absaugen von der wässrigen Lösung, die in der Hauptsache Chlorzink und Essigäther enthält, getrennt. Dasselbe ist eine Zinkverbindung; beim Behandeln mit Salzsäure bleibt ein gelber flockiger Körper zurück, der durch Abfiltriren von der wässrigen Lösung getrennt werden kann. Es ist jedoch zweckmäßiger, sich zum Zersetzen der Zinkverbindung verdünnter Schwefelsäure zu bedienen und dann mit Aether auszuschütteln, um auch die in Wasser löslichen Antheile zu gewinnen. Nach dem Abdestilliren des Aethers scheiden sich beim Erkalten des Rückstands reichlich Krystalle von Ketipinsäureester aus, die von der braunen Mutterlauge durch Absaugen und Auswaschen mit verdünntem Alkohol fast vollständig getrennt werden können. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wird der noch etwas gelb gefärbte Ester völlig farblos erhalten.

Für die Analyse wurde er im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die Analyse ergab die Formel $C_{10}H_{14}O_6$.

I.	0,1891 g	lieferten	0,3608	CO ₂	und	0,1000	H ₂ O.
II.	0,1974	"	"	0,3790	"	"	0,1056 "
III.	0,1955	"	"	0,3726	"	"	0,1059 "

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_6$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	52,17	52,03	52,33	51,97
H	6,09	5,87	5,92	6,04.

Der Ketipinsäure-Ester schmilzt zwischen 76 und 77° zu einer gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt; über 100° erhitzt beginnt er sich zu zersetzen. In Aether und Chloroform ist er leicht löslich, in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich. In reinem Wasser ist er in der Kälte unlöslich, dagegen löst er sich in den wässrigen Lösungen verschiedener anderer Körper, besonders seiner Zersetzungsproducte. Die Lösungen in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sind farblos, diejenigen in Alkohol und Benzol sind gelb; die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt.

Der Ketipinsäure-Ester besitzt eine ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit. Aus der heifs gesättigten Lösung in Alkohol scheidet er sich beim Erkalten in parallel verwachsenen flachen Prismen aus, die bisweilen ziemlich lang werden. Sehr charakteristisch sind die Krystalle, die man aus Aether, besonders bei langsamem Verdunsten desselben erhält; dieselben bilden flache, fast rechtwinklige Täfelchen, die eine eigenthümliche sanduhrförmige Zeichnung zeigen, an der man den Ester selbst in sehr kleinen Quantitäten stets mit Leichtigkeit wieder erkennt. Aehnliche Formen erhält man aus Chloroform und Schwefelkohlenstoff, doch sind dieselben mehr in die Länge gezogen. Durch freiwilliges Verdunsten einer kalten Lösung in Alkohol oder Benzol entstehen grofse, kurz prismatische oder dick tafelförmige Krystalle, welche ebenfalls die oben erwähnte Zeichnung zeigen. Dieselben lassen, theilweise schon ohne Lupe, zahlreiche Flüssigkeitseinschlüsse erkennen, deren Anordnung mit der Zeichnung der Krystalle in engstem Zusammenhang steht.

Von kaltem Wasser wird er nicht angegriffen, bei längerem Kochen damit aber verharzt er fast vollständig unter Bildung flüchtiger, stark riechender Producte. Wird statt Wasser verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure angewandt, so löst sich der Ester rasch auf, es entstehen nur ganz wenig harzige Producte und neben einer flüchtigen stark riechenden Verbindung, die sich in Wasser mit grünlich-gelber Farbe löst (Diacetyl), bildet sich eine syrupförmige, äußerst unbeständige Säure, die nicht in reinem Zustand erhalten werden konnte.

Wird der Ketipinsäure-Ester mit einer kalten Lösung von kohlensaurem Natrium geschüttelt, so löst er sich darin allmählich ohne bemerkbare Kohlensäureentwicklung mit gelber Farbe auf. Auf Zusatz von Säure scheidet sich bei genügender Concentration eine ölige Säure ab, die sich in mehr Wasser löst. Mittelst Aether erhält man sie daraus als gelben Syrup, der auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden kann. Die Säure zersetzt sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen unter Kohlensäureentwicklung und verharzt schliesslich vollständig; ebenso unbeständig sind ihre Salze.

Interessanter ist das Verhalten des Ketipinsäure-Esters gegen Baryum- und Calciumhydroxyd. Er giebt damit bestimmte, wenngleich nicht sehr beständige Verbindungen, bei deren Bildung zwei Wasserstoffatome in einem Molecül des Esters durch Metallatome ersetzt werden.

Baryumverbindung. — Barytwasser wirkt in der Kälte auf den Ketipinsäure-Ester direct nicht ein, schüttelt man jedoch die ätherische Lösung des letzteren mit Barytwasser, so scheidet sich sofort ein dicker citrongelber Niederschlag aus, der mit dem Aether eine eigenthümliche Emulsion bildet. Verjagt man den Aether durch Erwärmen auf dem Wasserbad, so erhält man die Baryumverbindung als grobkörniges

Pulver, das, auf diese Weise dargestellt, aber stets mit kohlen-saurem Baryum oder unverändertem Ester verunreinigt ist. Um sie für die Analyse rein zu erhalten, wurde zu der ätherischen Lösung des Esters in einem mit Glasstopfen verschließbaren Scheidetrichter eine filtrirte, kalt gesättigte Lösung von Baryt-hydrat im Ueberschufs zugegeben und dann tüchtig geschüttelt. Der gesammte Niederschlag war dann in dem Aether suspendirt und die wässrige Schicht fast vollkommen klar; nach dem Abfließenlassen der letzteren wurde wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt, bis alles überschüssige Barythydrat entfernt war, dann wurde der Aether von der darin suspendirten Baryumverbindung durch Filtration getrennt, letztere noch einigemal mit heißem Aether ausgewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet.

Die Baryumverbindung ist ein citrongelbes Pulver, das in allen Lösungsmitteln unlöslich ist; Säuren scheiden aus derselben den ursprünglichen Ketipinsäureester wieder aus. Bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt sie sich vollständig, ebenso beim Erhitzen für sich, langsam schon bei 100°. Die Analyse der im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrockneten Verbindung gab folgende Zahlen :

I.	0,2381 g lieferten	0,1449	SO ₄ Ba.
II.	0,3014 „ „	0,1832 „	
	Berechnet für		Gefunden
	C ₁₀ H ₁₂ O ₆ Ba + H ₂ O		I. II.
Ba	35,77		35,78 35,74.

Das Wasser ist bei der Unbeständigkeit der Verbindung nicht direct bestimmbar.

Calciumverbindung. — Wie gegen Barytwasser verhält sich der Ketipinsäure-Ester auch gegen Kalkwasser; zur Darstellung der entsprechenden Verbindung wurde in der gleichen Weise verfahren.

Der Calcium-Ketipinsäure-Ester ist ein weißes Pulver; er ist in Wasser vollkommen unlöslich, löst sich dagegen in

siedendem Alkohol und scheidet sich daraus beim Erkalten in Krystallen ab. Die krystallisirte Verbindung löst sich viel leichter in Alkohol als die gefällte und ist auch in Aether leicht löslich. Aus beiden Lösungsmitteln erhält man sie in Krystallen, die denen des Ketipinsäure-Esters selbst außerordentlich gleichen, dieselbe Zeichnung zeigen und nur etwas spitzere Winkel besitzen. An der Luft zerfallen sie sehr rasch zu einem feinen weissen Pulver. In ihren sonstigen Eigenschaften gleicht die Calciumverbindung vollkommen der Baryumverbindung; für die Analyse wurde sie wie jene im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet.

I.	0,1983 g	der gefällten Verbindung	gaben	0,0948	SO ₄ Ca.
II.	0,3324	" "	krystallisirten	" "	0,1568 "
III.	0,1802	" "	" "	" "	0,0867 "
IV.	0,2329	" "	" "	" "	0,1120 "

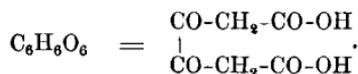
	Berechnet für		Gefunden			
	C ₁₀ H ₁₂ O ₆ Ca + H ₂ O					
	Ca	13,98	I.	II.	III.	IV.
			14,07	13,87	14,15	14,12.

Auch hier ist der Wassergehalt nicht direct bestimmbar, aber durch das übereinstimmende Resultat von vier Analysen sehr wahrscheinlich gemacht.

Auch mit ganz concentrirter Kali- und Natronlauge giebt der Ketipinsäure-Ester Verbindungen, die jedoch leicht löslich und sehr unbeständig sind. Eine ähnliche Verbindung ist ohne Zweifel auch die bei der Darstellung des Esters erhaltene Zinkverbindung.

Die Baryum- und Calciumverbindung des Esters sind vollkommen analog den von Remsen *) auf ähnliche Weise erhaltenen Verbindungen des Succinylbernsteinsäure-Esters mit diesen beiden Metallen, in welchen auch 1 Mol. Wasser angenommen wird.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1409.

Ketipinsäure,

Behandelt man den Ketipinsäure-Ester mit bei 0° gesättigter Salzsäure, so findet scheinbar keine Einwirkung statt, in der That ist jedoch ein großer Theil des Esters in einen Körper mit ganz verschiedenen Eigenschaften verwandelt. Um diese Umsetzung möglichst vollständig zu bewerkstelligen, muß man den möglichst fein zerriebenen Ketipinsäure-Ester in verschlossenen Stöpselcylindern mit der Salzsäure unter häufigem Umschütteln 8 bis 10 Tage lang in der Kälte stehen lassen. Von dem unlöslichen Product wird die Salzsäure, nach vorherigem Zusatz von etwas Wasser, abgesaugt, ersteres mit kaltem Wasser gewaschen, neben Schwefelsäure und etwas Kali getrocknet und schliesslich, zur Entfernung von etwa unverändert gebliebenem Ester noch einigemal mit Chloroform und Aether ausgekocht.

Man erhält so ein weißes amorphes Pulver, das vollständig chlorfrei ist. Dasselbe ist in den meisten Lösungsmitteln, z. B. in kaltem Wasser, in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroin unlöslich oder sehr schwer löslich, in Aether löst es sich ganz wenig und scheidet sich daraus beim Verdunsten wieder amorph ab. Etwas leichter löst es sich in concentrirter Salzsäure und in Eisessig, aus deren heifser Lösung es sich beim Erkalten ebenfalls wieder als amorphes Pulver abscheidet, doch gelingt dies nur bei Anwendung kleinerer Quantitäten, während bei größeren stets Zersetzung stattfindet. Auch beim Erwärmen mit Wasser zersetzt es sich. Die Löslichkeitsverhältnisse in den genannten Flüssigkeiten ändern sich indess, wenn der Körper schon theilweise zersetzt ist, und namentlich verhindern die Zersetzungsproducte oft seine Abscheidung.

In kohlensaurem Natrium löst sich die Verbindung sofort

unter Kohlensäureentwicklung, beim Ansäuern scheidet sie sich zwar in Folge theilweiser Zersetzung nicht wieder aus, kann der Lösung aber mittelst Aether wieder entzogen werden.

Beim Erhitzen beginnt sie bei etwa 150° unter Kohlensäureentwicklung sich zu zersetzen, ohne vorher zu schmelzen.

Da eine Methode, den Körper umzukrystallisiren, nicht aufgefunden werden konnte, mußte für die Analyse das direct erhaltene und, wie oben angegeben, gereinigte Product verwendet werden. Es wurde im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die Resultate, die natürlich auf sehr grofse Genauigkeit keinen Anspruch machen können, lassen keinen Zweifel, dafs die Verbindung die freie *Ketipinsäure* ist.

I.	0,2034 g	lieferten	0,3115	CO ₂	und	0,0625	H ₂ O.
II.	0,2164 g	"	0,3327	"	"	0,0650	"
III.	0,1940 g	"	0,2971	"	"	0,0627	"

	Berechnet für	Gefunden		
	C ₆ H ₆ O ₆	I.	II.	III.
C	41,38	41,74	41,91	41,73
H	3,45	3,44	3,32	3,60.

Alle Versuche, Salze der Säure darzustellen, scheiterten an der grofsen Unbeständigkeit derselben. Die meisten Salze sind in Wasser leicht löslich; am schwerlöslichsten ist das Silbersalz, das man erhält, wenn man die Säure mit Ammoniak neutralisirt und dann Silbernitrat zusetzt. Hat man hierbei rasch genug gearbeitet, so erhält man einen weifsen flockigen Niederschlag, aber dieser ist selbst im Dunkeln sehr unbeständig. Trotz wiederholter Versuche gelang es nicht, ein analysirbares Product zu erhalten.

Bromwasserstoffsäure wirkt im Allgemeinen wie Salzsäure auf den Ketipinsäure-Ester, doch haben wir das entstehende Product nie ganz bromfrei erhalten.

Auch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf den Ketipinsäure-Ester ist ähnlich der von Salzsäure; der Ester löst sich in der Schwefelsäure in der Kälte rasch voll-

ständig mit gelber Farbe auf. Nachdem die Lösung über Nacht gestanden hatte, wurde sie unter Umrühren vorsichtig in Eiswasser eingetragen. Es entstand zuerst eine trübe Lösung, aus der sich nach einiger Zeit ein weißer flockiger Körper abschied. Derselbe war unveränderter Ketipinsäure-Ester, dessen Menge etwa die Hälfte der angewandten betrug. Durch Ausschütteln der davon abfiltrirten Lösung mit Aether wurde ein gelbes schmieriges Product erhalten; dasselbe wurde mit heißem Chloroform behandelt, worin sich ein Theil löste, während ein wenig gefärbtes amorphes Pulver zurückblieb, welches seinem ganzen Verhalten nach identisch mit dem mittelst concentrirter Salzsäure erhaltenen Product und nur weniger rein war.

Aus der Chloroformlösung krystallisirte beim Erkalten eine andere Verbindung (vielleicht der saure Ester) in feinen weißen Nadelchen, die bei 100° sich zu färben begannen und bei 115 bis 118° unter Zersetzung schmolzen. Dieselben lösten sich in kohlensaurem Natrium unter Kohlensäureentwicklung, zersetzten sich in dieser Lösung aber sehr rasch. Wir haben den Körper nicht genauer untersucht, weil wir ihn bei späteren Versuchen nicht wieder isoliren konnten.

Um nachzuweisen, dafs bei der Einwirkung concentrirter Säuren in der That zwei Aethylgruppen abgespalten werden, wurde 1 g Ketipinsäure-Ester mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und etwas rothem Phosphor am Rückfluskühler im Wasserbad erhitzt. Das gebildete Jodäthyl wurde möglichst vollständig abdestillirt und in einem tarirten Kölbchen aufgefangen. Die Menge desselben betrug 1,25 g; die Theorie verlangt 1,4 g.

Aus dem noch einige Stunden im Wasserbad erhitzten Rückstand konnte weder durch Destillation mit Wasserdämpfen, noch durch Ausschütteln mit Aether ein Reactionsproduct isolirt werden. Beim Eindampfen schied sich eine kleine

Quantität goldgelber glänzender Blättchen ab, die sich jedoch bei weiterer Concentration zersetzen.

Verhalten des Ketipinsäure-Esters gegen Brom. — Läßt man zu einer Lösung von Ketipinsäure-Ester in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff eine Lösung von Brom in demselben Lösungsmittel unter sorgfältigem Abkühlen langsam zufließen, so verschwindet so lange jeder Tropfen sofort, bis genau die vier Atomen entsprechende Menge Brom zugesetzt ist. Dabei entweicht keine Spur von Bromwasserstoff; derselbe entwickelt sich jedoch reichlich, sobald das Reactionsgefäß aus dem Eiswasser herausgenommen wird. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum bleibt ein gelber Syrup zurück, der weder in einer Kältemischung, noch durch längeres Verbleiben im Vacuum zur Krystallisation gebracht werden kann. Löst man denselben wieder auf, versetzt die Lösung mit überschüssigem Brom und läßt damit einige Zeit in der Kälte stehen, so scheidet sich eine nicht unbeträchtliche Menge eines krystallisirten Productes aus. Dasselbe besteht aus zwei Verbindungen, die durch Schwefelkohlenstoff getrennt, aber auch leicht einzeln dargestellt werden können.

Versetzt man nämlich die Lösung des Ketipinsäure-Esters in Schwefelkohlenstoff *unter Abkühlung* direct mit überschüssigem Brom und läßt dieselbe 12 Stunden in der Kälte stehen, so erhält man eine reichliche Ausscheidung von Krystallen und die Mutterlauge enthält höchstens noch Spuren davon. Dieses Product ist eine einheitliche Verbindung. Durch Umkrystallisiren aus Chloroform erhält man sie vollkommen rein und farblos in großen durchsichtigen Krystallen, die meist dicktafelig ausgebildet sind.

Die Verbindung ist in Schwefelkohlenstoff auch in der Wärme sehr schwer löslich, leichter löst sie sich in Chloroform und sehr leicht in Wasser. In kohlensaurem Natrium löst sie sich unter Kohlensäureentwicklung; in dieser Lösung

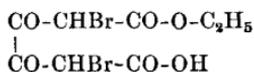
zersetzt sie sich rasch unter Bildung von Bromnatrium, wird die Lösung jedoch sofort mit Salpetersäure angesäuert, so erhält man mit Silbernitrat keinen Niederschlag. Beim Erhitzen beginnt sie sich bei 70° zu zersetzen; auch bei längerem Aufbewahren unter Lichtabschluss tritt allmählich Zersetzung ein.

Für die Analyse wurde die Substanz im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die Resultate ergaben die Formel $C_8H_8O_6Br_2$.

I.	0,2824 g	gaben	0,2756	CO ₂	und	0,0555	H ₂ O.
II.	0,2595 g	"	0,2525	"	"	0,0567	"
III.	0,2223 g	"	0,2288	AgBr	und	0,0023	Ag.
IV.	0,2112 g	"	0,2139	"	"	0,0031	"

	Berechnet für $C_8H_8O_6Br_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	26,66	26,63	26,55	—	—
H	2,22	2,19	2,42	—	—
Br	44,44	—	—	44,58	44,18.

Die Verbindung ist danach als das *Dibromsubstitutionsproduct des sauren Ketipinsäure-Aethylesters* als :



aufzufassen.

Die Einwirkung des Broms auf den Ketipinsäure-Ester findet ohne Zweifel in der Weise statt, dafs sich zuerst ein Additionsproduct mit 4 Atomen Brom bildet. Dieses lagert sich mit Leichtigkeit um in ein Disubstitutionsproduct und Bromwasserstoff, welch' letzterer auf den Ester theilweise verseifend einwirkt.

In der Wärme verläuft die Einwirkung von Brom auf den Ketipinsäure-Ester ebenfalls fast quantitativ, unter ausschließlicher Bildung von *Tetrabromketipinsäure-Ester*.

In die am Rückflusskühler zum Sieden erhitzte Lösung des Ketipinsäure-Esters in Schwefelkohlenstoff läfst man so

lange Brom in Schwefelkohlenstoff-Lösung eintropfen, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet und keine Bromwasserstoffsäure mehr entweicht. Zur Entfernung des überschüssigen Broms wird das Lösungsmittel theilweise abdestillirt. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein dicker Krystallbrei ab, der von der Mutterlauge durch Absaugen und Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff befreit wird. Durch Eindampfen der Mutterlauge wird noch eine kleine Quantität desselben Productes erhalten.

Aus heifsem Schwefelkohlenstoff, in welchem die Verbindung leicht löslich ist, krystallisirt sie beim Erkalten in feinen gelben Nadeln; bei freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels erhält man glänzende durchsichtige Prismen, die bisweilen ebenfalls die für den Ketipinsäure-Ester so charakteristische Zeichnung erkennen lassen. In Wasser ist die Verbindung vollkommen unlöslich, kohlen-saures Natrium wirkt in der Kälte nicht darauf ein. Gegenüber der anderen Bromverbindung zeichnet sie sich durch grofse Beständigkeit aus. Sie schmilzt constant bei 119° und läfst sich bei vorsichtigem Erhitzen zwischen Uhrgläsern unzersetzt sublimiren. Da sie schon bei 100° etwas flüchtig ist, wurde die Substanz für die Analyse im Vacuum getrocknet. Die erhaltenen Zahlen er-

geben die Formel $C_{10}H_{10}O_6Br_4 = \begin{matrix} CO-CBr_2-CO-O-C_2H_5 \\ | \\ CO-CBr_2-CO-O-C_2H_5 \end{matrix}$

I.	0,2606 g	lieferten	0,2100 CO ₂	und	0,0542 H ₂ O.
II.	0,2934 g	"	0,2323 "	"	0,0517 "
III.	0,2266 g	"	0,3069 AgBr	und	0,0038 Ag.
IV.	0,2146 g	"	0,2937 "	"	0,0008 "

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₆ Br ₄	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	21,97	21,98	21,61	—	—
H	1,83	2,30	1,98	—	—
Br	58,60	—	—	58,87	58,52.

Die Verbindung ist demnach der *Tetrabromketipinsäure-Aethylester*.

Sehr interessant ist das Verhalten dieses Körpers gegen Ammoniak. Uebergießt man den fein gepulverten gebromten Ester mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak, so tritt sofort schon in der Kälte Reaction ein. Ohne sich zu lösen verwandelt er sich in ein farbloses Pulver, welches nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen alle Eigenschaften des *Oxamids* besitzt. Es ist unlöslich in Aether und Alkohol, schwer löslich in siedendem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten, wie das Oxamid, in moosähnlichen Aggregaten ab. Beim Kochen mit Alkalien löste es sich unter Bildung von Ammoniak und Oxalsäure. Um jeden Irrthum auszuschließen, haben wir die Verbindung auch noch analysirt.

0,213 g gaben 0,2155 CO₂ und 0,0939 H₂O.

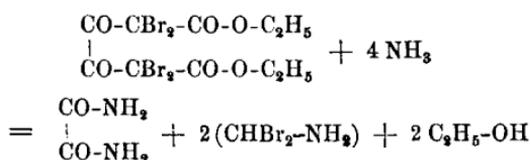
	Berechnet für C ₂ O ₂ N ₂ H ₄	Gefunden
C	27,56	27,27
H	4,88	4,55.

Aus der von dem Oxamid abfiltrirten alkoholischen Lösung schied sich nach dem Eindampfen eine zweite Verbindung in Krystallen ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol die Eigenschaften und den Schmelzpunkt (156°) des *Dibromacetamids* besaß. Eine Brombestimmung bestätigte diese Annahme.

0,1939 g gaben 0,3337 AgBr und 0,0012 Ag.

	Berechnet für C ₂ HBr ₂ O-NH ₂	Gefunden
Br	73,73	73,70.

Weitere Zersetzungsproducte waren nicht vorhanden. Der gebromte Ester hatte sich also glatt in Oxamid und Dibromacetamid gespalten und wir haben uns durch einen quantitativen Versuch überzeugt, daß die Zersetzung glatt nach der Gleichung :



verläuft. 1 g des gebromten Esters gab bei der Zersetzung :

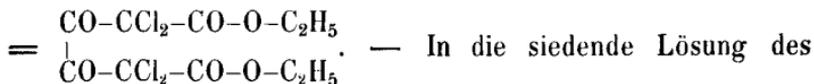
Berechnet nach der Gleichung :		
Oxamid	0,18 g	0,16 g
Dibromacetamid	0,77 g	0,79 g.

Die gleichen Zersetzungsproducte erhält man bei Anwendung von wässrigem Ammoniak und beim Einleiten von Ammoniakgas in die kalte Lösung des gebromten Esters in Aether. Wird aber in die siedende ätherische Lösung Ammoniakgas nur so lange eingeleitet, bis sich kein Oxamid mehr abscheidet, so bildet sich neben diesem nur *Dibromessigsäure-Ester*, dessen Siedepunkt bei 192 bis 195° beobachtet wurde und der mit überschüssigem Ammoniak in das bei 156° schmelzende Amid überging.

Diese Spaltungen beweisen die Richtigkeit der von uns für den Ketipinsäure-Ester angenommenen Constitution, denn sie sind nur verständlich, wenn dem gebromten Ester die in der obigen Gleichung enthaltene Formel zukommt. Da die Ketipinsäure — wie wir gleich beweisen werden — eine Diketonsäure ist, so giebt es überhaupt nur die beiden Formeln :



welche mit der Bildung ihres Esters aus Oxalester und Chlor-essigester im Einklang stehen. Die Spaltung des gebromten Esters in Oxamid und Dibromacetamid läßt sich nach beiden Formeln, wenngleich viel besser nach der ersteren verstehen, aber eine glatte Spaltung in Oxamid und Dibromessigester ist nur möglich, wenn die Ketipinsäure nach der ersten Formel constituirt ist.

Tetrachlorketipinsäure-Ester, $C_{10}H_{10}Cl_4O_6$ 

Ketipinsäure-Esters in Chloroform wurde so lange trockenes Chlorgas geleitet, bis die anfangs sehr lebhaft entwickelte Salzsäureentwicklung nachließ und dann das Lösungsmittel abdestillirt. Es hinterließ eine krystallisirte Verbindung, die durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff in grünlichgelben Prismen erhalten wurde. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 93° . Die Chlorbestimmung beweist, daß der Körper die dem gebromten Ester entsprechende Chlorverbindung ist.

I. 0,2024 g gaben 0,3111 AgCl und 0,0017 Ag.

II. 0,2002 g „ 0,3082 „ „ 0,0017 „

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{10}H_{10}Cl_4O_6$	I.	II.
Cl	38,58	38,29	38,36.

Dieselbe Verbindung haben vor Kurzem auch Hantzsch und Zekendorf*) aus Dioxychinondicarbonsäure-Ester und Chlor erhalten. Ihre Angaben über die Eigenschaften des Körpers stimmen vollständig mit unseren Beobachtungen überein und dadurch erhält die von ihnen abgeleitete Formel eine neue Stütze.

Verhalten des Ketipinsäure-Esters gegen Phenylhydrazin.
— Wird zu der ätherischen Lösung des Esters die berechnete Menge (2 Mol.) Phenylhydrazin gesetzt, dann der Aether abdestillirt und der syrupförmige Rückstand im Wasserbad erwärmt, so beginnt nach wenigen Minuten die Ausscheidung einer festen Substanz. Die Masse wird rasch ganz fest; beim Auskochen derselben mit Aether bleibt ein Theil ungelöst. Wird die ätherische Lösung noch einmal wie oben behandelt, so erhält man ein zweites Quantum der unlöslichen Verbind-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1309.

dung. Die Operation kann noch einigemal wiederholt werden, man erhält schliesslich jedoch neben obiger Verbindung noch andere Producte.

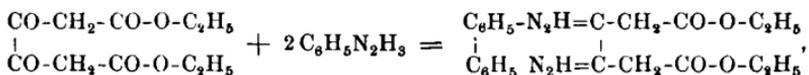
Die erhaltene Phenylhydrazinverbindung ist in Aether ganz unlöslich, in heissem Alkohol schwer löslich; zur Reinigung wird sie am besten aus Chloroform umkrystallisirt, in welchem sie in der Wärme leicht, in der Kälte dagegen schwer löslich ist. Man gewinnt sie so in feinen verfilzten Nadeln von hellgelber Farbe, die zwischen 160 und 180° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknete Substanz verwendet.

0,1723 g gaben 0,4069 CO₂ und 0,0952 H₂O.

0,2039 g „ bei 747,7 mm Druck und 19° 25,8 cbcm N.

	Berechnet für C ₂₂ H ₂₆ O ₄ N ₄	Gefunden
C	64,39	64,36
H	6,34	6,15
N	13,66	14,32.

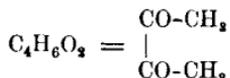
Der Ketipinsäure-Ester verbindet sich demnach mit 2 Mol. Phenylhydrazin unter Austritt von 2 Mol. Wasser entsprechend der Gleichung :



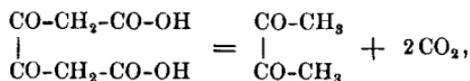
dadurch ist bewiesen, dafs die Ketipinsäure aufser den Carboxylen noch zwei CO-gruppen enthält und eine Diketon-säure ist.

Die neben dieser Verbindung in den späteren Portionen erhaltenen, bis jetzt nicht weiter untersuchten Producte sind wohl Chinizinderivate, wie solche von Knorr*) aus Acet-essigester und Succinylobernsteinsäureester u. s. w. erhalten worden sind.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2597; **17**, 546, 2032, 2053.

Dimethyldiketon (Diacetyl),

Die interessanteste Zersetzung der Ketipinsäure ist ihre Spaltung in Kohlensäure und Diacetyl



welche sowohl beim Erhitzen der Säure für sich, wie beim Kochen derselben mit verdünnter Schwefelsäure stattfindet.

Bei der trockenen Destillation der Säure empfiehlt es sich jedesmal nur kleine Mengen (4—5 g) anzuwenden, diese möglichst rasch zu erhitzen und für gute Abkühlung des Destillats zu sorgen, weil sonst die stürmisch entweichende Kohlensäure viel Diacetyl mit fortführt. Wir leiteten die Dämpfe zunächst durch ein ganz von Eis umgebenes U-förmiges Rohr, welches unten durch ein Ansatzrohr mit einem Sammelkölbchen verbunden war, dann durch einen aufwärts gerichteten Kühler und schliesslich noch durch Wasser. Das Erhitzen geschieht am besten in kleinen Destillirkugeln mit freier Flamme. Sehr bald tritt stürmische Entwicklung von Kohlensäure ein, wobei sich die theilweise schmelzende Masse stark aufbläht und bräunt. Man muss jetzt eine kurze Zeit vorsichtig, dann aber mit grosser Flamme erhitzen, bis keine Dämpfe mehr übergehen. Im Destillationsgefäss bleibt ein nicht unbedeutender kohligter Rückstand, während sich in der Vorlage eine aus zwei Schichten bestehende schmutzig braune Flüssigkeit ansammelt. Die obere, der Quantität nach beträchtlichere Schicht, besteht fast nur aus Diacetyl, während die untere im Wesentlichen eine Lösung desselben in Wasser ist. Um aus letzterer das Diacetyl zu gewinnen, wurde sie mit Kochsalz gesättigt und destillirt bis das Uebergehende kaum noch gefärbt war, von dem Destillat wieder die obere Schicht abgehoben und mit der unteren in der gleichen Weise

wie vorher verfahren u. s. f. Die vereinigten leichteren Oel-schichten wurden dann mit neutral reagirendem Chlorcalcium entwässert und destillirt. Das Thermometer stieg rasch auf 85° und fast die ganze Menge der Flüssigkeit ging zwischen dieser Temperatur und 89° über. Im Destillationsgefäßs blieb nur ein geringer rothbraun gefärbter Rückstand von stark brenzlichem Geruch. Das Destillat, nochmals mit Chlorcalcium entwässert, ging bei der zweiten Destillation fast ganz zwischen 87,5 und 88° über.

Ein Versuch, bei welchem die Ketipinsäure mit Kalk erhitzt wurde, lieferte keine bessere Ausbeute an Diacetyl.

Etwas bequemer als das beschriebene Verfahren ist die Zersetzung der Ketipinsäure mit verdünnter Schwefelsäure. Man wendet letztere am besten in der Verdünnung von 1 : 10 an. In der Kälte wird die Ketipinsäure davon nicht benetzt, sondern schwimmt auf der Oberfläche, erst beim Erhitzen, kurz vor dem Siedepunkt der Flüssigkeit, sinkt sie unter und es beginnt eine stürmische Entwicklung von Kohlensäure. Die Flamme muß jetzt entfernt werden, damit kein Ueberschäumen stattfindet. Sobald die Reaction ruhiger geworden ist, erhitzt man von neuem und destillirt, so lange die übergehenden Tropfen noch gefärbt sind. Aus dem Destillat, einer wässrigen Lösung von Diacetyl, wird dann dieses in der oben beschriebenen Weise durch wiederholtes theilweises Abdestilliren nach vorherigem Versetzen mit Kochsalz isolirt.

Die Ausbeute an Diacetyl bei diesem Verfahren ist nicht größer als bei der trockenen Destillation. Sie beträgt in beiden Fällen 45 bis 50 pC. der theoretischen Menge *).

*) Die Gewinnung von Diacetyl auf diesem Wege ist immerhin eine recht umständliche und es ist deshalb von großem Werthe, daß v. Pechmann (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3164 und **21**, 1411) eine Methode aufgefunden hat, dieselbe Verbindung in bequemerer und billigerer Weise aus dem Nitrosomethylaceton

Eine Anzahl von Versuchen durch vorsichtige Abspaltung von Kohlensäure als intermediäres Product eine Monocarbonsäure des Diacetyls zu gewinnen, war erfolglos und wir haben dabei auch nie Andeutungen erhalten, dafs sich diese Säure intermediär bilde.

Das auf die eine oder andere Weise dargestellte *Diacetyl* ist eine intensiv gelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit von äufserst charakteristischem, an Chinon erinnerndem Geruch. Es siedet ohne Zersetzung bei 87,5 bis 88° und giebt einen grüngelben Dampf. Es ist etwas leichter als Wasser, sein spec. Gewicht wurde mit einer Westphal'schen Wage bei 22° = 0,9734 gefunden. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in etwas weniger als 4 Th. Wasser, mit Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnifs mischbar.

Die Analysen ergaben die Formel $C_4H_6O_2$.

I. 0,2563 g gaben 0,5207 CO_2 und 0,1632 H_2O .

II. 0,215 g " 0,4390 " " 0,1386 "

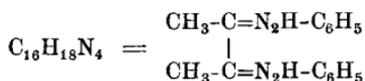
	Berechnet für $C_4H_6O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	55,81	55,40	55,68
H	6,98	7,07	7,16.

Das Diacetyl verbindet sich leicht mit sauren schwefligsauren Alkalien. Läßt man es in eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium eintropfen, so löst es sich fast momentan farblos und unter Freiwerden von viel Wärme auf, aber die Flüssigkeit scheidet beim Erkalten keine Krystalle ab. Auch beim Einleiten von schwefliger Säure in die wässrige Lösung von Diacetyl verschwindet die gelbe

darzustellen. Unsere Versuche waren, als die Mittheilung von v. Pechmann erschien, schon so weit vorgeschritten, dafs wir wenig Vorthheil davon hatten, aber wir haben auch nach v. Pechmann's Methode Diacetyl dargestellt und uns durch den directen Vergleich überzeugt, dafs es in jeder Hinsicht mit dem aus Ketipinsäure bereiteten identisch ist.

Farbe und der Geruch sehr rasch und mit Aether läßt sich aus der entfärbten Lösung nichts mehr extrahiren. Die Flüssigkeit enthält keine Schwefelsäure. Beim Verdunsten im Vacuum tritt, nachdem alle schweflige Säure entwichen ist, der Geruch und die Farbe des Diacetyls wieder auf und schließlicb bleibt kein merklicher Rückstand. Danach scheint es als ob die schweflige Säure mit dem Diketon nur eine lose Verbindung eingeht, welche schon beim Verdunsten im Vacuum wieder gespalten wird.

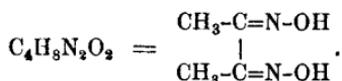
Phenylhydrazinverbindung,



Wird die ätherische Lösung von 1 Mol. Diacetyl mit 2 Mol. Phenylhydrazin versetzt, so scheiden sich nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur schöne gelblich gefärbte Nadeln ab, die in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, sehr schwer in Chloroform, etwas leichter in Aceton und siedendem Benzol löslich sind. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet sich die Verbindung beim Erkalten als schwach gelbliches, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Mehl ab. Sie schmilzt bei 239⁰ unter Zersetzung und Gasentwicklung. Am Licht bräunt sie sich bald aber in verschlossenen Gefäßen und im Dunkeln läßt sie sich ohne Veränderung aufbewahren.

- I. 0,3017 g gaben 0,8009 CO₂ und 0,1882 H₂O.
- II. 0,2213 g " 0,587 " " 0,1401 "
- III. 0,2579 g " 46,5 cbcm Stickstoff bei 17,5⁰ u. 751 mm Druck.
- IV. 0,2133 g " 39,2 " " " 18⁰ " 750 " "

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₈ N ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	72,18	72,38	72,32
H	6,76	6,93	7,03
N	21,06	21,02	21,38.

Dioxim,

Die wässrige Lösung des Diacetyls (1 Mol.) wurde mit salzsaurem Hydroxylamin (2 Mol.) versetzt, dem vorher in wässriger Lösung die erforderliche Menge (1 Mol.) kohlen-saures Natrium zugesetzt war. Nach kurzem Stehen begann sich ein aus kleinen Nadelchen bestehender, blendend weißer Niederschlag auszuschcheiden, dessen Menge sich beim Um-schütteln rasch vermehrte. Die Verbindung ist in Wasser so gut wie unlöslich und kann deshalb durch Auswaschen damit direct ganz rein erhalten werden. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Sie schmilzt unter theilweiser Sublimation glatt bei 234,5°.

0,238 g gaben 0,3606 CO₂ und 0,1525 H₂O.

0,2278 g „ 45,7 cbcm N bei 8° und 759 mm Druck.

	Berechnet für C ₄ H ₈ N ₂ O	Gefunden
C	41,38	41,32
H	6,90	7,11
N	24,14	24,48.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Dioxim unter Rückbildung von Diacetyl zersetzt.

Diese Verbindung ist bereits früher einmal in Victor Meyer's Laboratorium von Schramm *) aus Nitrosomethyl-aceton bereitet und als *Aethylmethylacetoximsäure* beschrieben worden. Nach einer gefälligen Privatmittheilung von Herrn Prof. V. Meyer an den Einen von uns, ist in neuerer Zeit die Bestimmung des Schmelzpunktes mit der Verbindung von Schramm wiederholt und hat ein mit unseren Beobachtungen übereinstimmendes Resultat ergeben.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 179.

Metallverbindungen. — Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Diacetyls gegen Metallsalze in ammoniakalischer Lösung. Versetzt man eine Lösung von salpetersaurem Silber, der man vorher nur so viel Ammoniak zugesetzt hat, als zur Wiederauflösung des zuerst gebildeten Niederschlags gerade erforderlich ist, mit Diacetyl, so findet Abscheidung von metallischem Silber, oft in Form eines Spiegels statt. Ist die Silberlösung aber mit überschüssigem Ammoniak versetzt, so tritt gar keine Reduction ein, sondern es bildet sich ein weißer voluminöser Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist und deshalb auch in den verdünntesten Lösungen von Diacetyl entsteht.

In einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür erzeugt das Diacetyl einen ganz ähnlichen Niederschlag.

Die Analyse der beiden mit Wasser gut ausgewaschenen, im Exsiccator und dann bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Metallverbindungen ergab die Formeln $C_6H_9N_2Ag$ und $C_6H_9N_2Cu$.

Silberverbindung :

- I. 0,234 g gaben 0,2874 CO_2 und 0,0892 H_2O und 0,1153 Ag.
 II. 0,2368 g " 0,2898 " " 0,0923 "
 III. 0,294 g " 0,1442 Ag.

	Berechnet für $C_6H_9N_2Ag$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	33,18	33,46	33,37	—
H	4,14	4,23	4,33	—
Ag	49,77	49,28	—	49,04.

Kupferverbindung :

- I. 0,2123 g gaben 0,3216 CO_2 und 0,103 H_2O .
 II. 0,4335 g " 58,6 cbem Stickstoff bei 15,5° u. 755 mm Druck.
 III. 0,2008 g gaben 0,091 CuO .

	Berechnet für $C_6H_9N_2Cu$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	41,86	41,39	—	—
H	5,23	5,35	—	—
N	16,27	—	16,32	—
Cu	36,62	—	—	36,14.

Beide Metallverbindungen sind sehr beständige Körper, sie zersetzen sich erst bei verhältnißmäßig hoher Temperatur unter Entwicklung weißer Dämpfe, die nach Acetamid riechen. Die Silberverbindung färbt sich jedoch am Licht.

Wie die Analyse zeigt und wie im Voraus zu erwarten war, spielt das Ammoniak bei der Bildung dieser Körper eine wichtige Rolle. v. Pechmann*) hat vor Kurzem gefunden, daß das Diacetyl durch wässriges Ammoniak glatt in *Trimethylglyoxalin* $C_6H_{10}N_2$ verwandelt wird. Die von uns aus dem Diacetyl erhaltenen Metallverbindungen sind die Metallverbindungen dieses Trimethylglyoxalins. Wir haben uns davon noch durch einen directen Versuch überzeugt. Sie werden durch verdünnte Salzsäure unter Abscheidung der Metallchloride zersetzt und beim Eindampfen der Lösung bleibt ein leicht lösliches salzsaures Salz zurück, welches durch Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol gereinigt und analysirt wurde.

0,2275 g gaben 0,2219 AgCl.

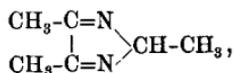
	Berechnet für $C_6H_{10}N_2 \cdot HCl$	Gefunden
Cl	24,38	24,12.

Das Salz war demnach das von v. Pechmann bereits beschriebene *salzsaure Trimethylglyoxalin*. Aus dem Salze wurde mit kohlensaurem Natrium die Base frei gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Aus Aether und Ligroïn umkrystallisirt, bildet sie weiße bitterschmeckende Nadelchen, die bei 130 bis 131° schmelzen. Pechmann fand den Schmelzpunkt bei 132,5 bis 133°**).

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1411.

**) Die Ursache, daß v. Pechmann bei den Verbindungen, die von ihm und von uns dargestellt wurden, wie z. B. auch bei der Phenylhydrazinverbindung die Schmelzpunkte immer ein wenig höher als wir fand, muß wohl in einer Differenz der Thermometer oder in einer verschiedenen Art der Schmelzpunktbestimmung ihre Ursache haben. Unsere Verbindungen wurden so oft umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte.

Wir haben keine Veranlassung, hier auf die so viel erörterte Frage nach der Constitution der Glyoxaline näher einzugehen, wollen aber bemerken, dafs diese so aufserordentlich leichte Bildung von Metallverbindungen des Trimethylglyoxalins, die Formel



der v. Pechmann den Vorzug giebt, ebenso wenig wahrscheinlich macht, wie die sehr werthvollen Versuche von Wallach*) über die Einwirkung von Jod- und Bromalkylen auf die Glyoxaline. Dagegen erhält die Annahme, dafs zunächst eine Spaltung des Diacetyls unter Bildung von Aldehyd stattfindet, durch unsere Versuche eine gewisse Bestätigung. Die Reduction der Silberlösung bei Anwendung von ganz wenig Ammoniak ist wohl eine Folge dieser Spaltung und nicht auf eine reducirende Eigenschaft des Diacetyls selbst zurückzuführen. Bei überschüssigem Ammoniak findet aber sofort, selbst in sehr stark verdünnten Lösungen die Condensation zu Trimethylglyoxalin statt und dadurch wird jede Reduction verhindert.

Dibromdiacetyl $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_2$. — Zu einer abgewogenen Menge von Diacetyl in Schwefelkohlenstoff wurde eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zugetropft und da in der Kälte kaum Einwirkung stattfand, im Wasserbade am Rückfluszkühler erwärmt. Jetzt verschwand das Brom jedesmal sehr rasch unter Entwicklung von Bromwasserstoff und erst als fast genau zwei Mol. Brom zugesetzt waren, hörte die Einwirkung auf und die Flüssigkeit blieb roth gefärbt. Die Operation wurde nun unterbrochen und der Schwefelkohlenstoff abdestillirt. Es hinterblieb eine krystallinische Masse, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 534.

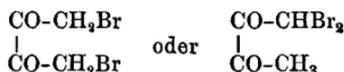
und aus Ligroin gereinigt wurde. So wurden gelbliche, fettglänzende, biegsame Blättchen erhalten, die bei 116 bis 117° schmelzen und in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und heissem Ligroin leicht löslich sind. Die Analyse ergab die Formel des *Dibromdiacetyls* $C_4H_4Br_2O_2$.

I. 0,2 g gaben mit Natriumamalgam behandelt 0,3083 AgBr.

II. 0,2 g gaben durch Aufkochen mit Sodalösung zersetzt 0,3079 AgBr.

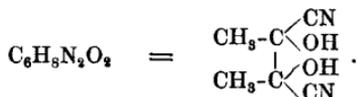
	Berechnet für $C_4H_4Br_2O_2$	Gefunden	
		I.	II.
Br	65,57	65,59	65,51.

Die Frage, ob dieser Verbindung die Formel



zukommt, müssen wir unentschieden lassen, die erstere Formel ist aber wohl die wahrscheinlichere, weil unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen die Einwirkung des Broms aufhört, sobald 2 Wasserstoffatome ersetzt sind.

Diacetyl-Dicyanhydrin (Dimethyltraubensäure-Nitril),



Das Diacetyl verbindet sich außerordentlich leicht mit wässriger Blausäure und je nach der zugesetzten Menge entsteht das Mono- oder Dicyanhydrin. Wir haben nur das letztere genauer untersucht. Zu seiner Darstellung ließen wir etwas weniger als die berechnete Menge Diacetyl tropfenweise in eine ungefähr 18procentige wässrige Blausäure einfließen. Es löste sich beim Umschütteln rasch unter Freiwerden von Wärme ganz farblos auf. Um möglichst nur das Endproduct der Reaction zu erhalten, ließen wir die Lösung noch 24 Stunden bei gelinder Wärme stehen und da sie jetzt noch nach Blausäure roch, also ein Ueberschufs davon vor-

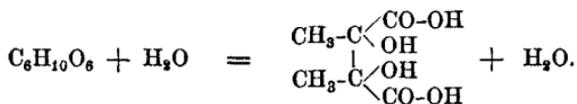
handen war, schüttelten wir mit Aether aus. Beim Verdunsten des letzteren blieb das Nitril in farblosen Nadeln zurück, die zu charakteristischen dendritischen oder farrenkrautähnlichen Gebilden vereinigt waren. Daneben erhielten wir aber immer kleine Mengen eines weissen amorphen Körpers, der wohl das Monocyanhydrin ist. Durch Absaugen und Waschen mit Chloroform liefs sich die krystallisirte Verbindung leicht davon befreien. Sie ist, wie die Stickstoffbestimmung und die glatte Umwandlung in Dimethyltraubensäure beweist, das *Dicyanhydrin*.

0,3189 g der im Exsiccator getrockneten Verbindung gaben 57,9 cbcm Stickstoff bei 19° und 734 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_8N_2O_2$	Gefunden
N	20,00	20,58.

Die Verbindung ist so hygroskopisch, dafs eine genaue Bestimmung ihres Schmelzpunktes sehr schwierig ist. Er liegt bei ungefähr 110°, aber beim Schmelzen findet schon Zersetzung statt. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie sehr leicht, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol schwer löslich oder unlöslich. Beim Erwärmen mit Wasser findet schon unter 100° Spaltung in Diacetyl und Blausäure statt.

Dimethyltraubensäure,



Die Umwandlung des Nitrils in die entsprechende Säure läfst sich nahezu quantitativ ausführen. Die fein gepulverte Verbindung löst sich in ganz concentrirter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur langsam auf. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte wurde kurze Zeit im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, dann im Wasserbade zur Trockne verdampft und durch wiederholtes Befeuchten mit Wasser

und Verdampfen die Salzsäure entfernt. Da die Säure, wie wir nachher fanden, aus Wasser sehr leicht und gut krystallisiert, kann man sie wahrscheinlich aus diesem Rückstand, der, wenn reines Nitril angewandt wird, nur schwach gefärbt ist und sonst mit Thierkohle leicht entfärbt werden kann, direct mit absolutem Alkohol ausziehen, so vom Salmiak trennen und durch Verdampfen mit Wasser und Krystallisation abscheiden. Wir haben sie zunächst in ihr in Wasser sehr schwer lösliches saures Kaliumsalz verwandelt und dieses mit gleicher Leichtigkeit auf drei verschiedene Weisen aus dem Rückstande rein erhalten :

1) Der trockene Rückstand wurde mit kaltem absolutem Alkohol extrahirt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand einige Zeit mit Wasser gekocht, um etwa gebildete Estersäure zu zersetzen. Die Hälfte der Lösung wurde dann heifs mit kohlen-saurem Kalium genau neutralisirt und die andere Hälfte hinzugesetzt. Beim Erkalten schied sich das saure Salz krystallinisch ab und durch Eindampfen des Filtrats wurde nur noch eine kleine Menge davon erhalten.

2) Der trockene Rückstand wird in Wasser gelöst, neutralisirt und durch Zusatz von Chlorcalcium das in Wasser ganz unlösliche Calciumsalz ausgefällt. Dieses wird abfiltrirt, durch Kochen mit kohlen-saurem Kalium in das neutrale Kaliumsalz verwandelt und daraus durch Ansäuern mit Essigsäure das saure Salz abgeschieden.

3) Der Rückstand wird in Wasser gelöst, mit überschüssigem kohlen-saurem Kalium gekocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht und die Lösung direct mit Essigsäure angesäuert.

Das saure Kaliumsalz wurde darauf durch Neutralisiren mit kohlen-saurem Kalium in Lösung gebracht, mit essigsäurem Blei in das unlösliche Bleisalz verwandelt und dieses nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Beim Verdunsten

des Filtrats vom Schwefelblei scheidet sich leicht noch ein wenig des sauren Kaliumsalzes ab, welches nach dem Eindampfen durch Auflösen der Säure in Alkohol leicht entfernt werden kann. Die alkoholische Lösung der Säure muß dann verdunstet und wieder einige Zeit mit Wasser gekocht werden, um Estersäure vollständig zu zersetzen. Dann krystallisirt die Säure leicht in großen glänzenden farblosen Krystallen aus, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und an der Luft nicht oder wenigstens nicht leicht verwittern. Die Analyse ergab die Formel $C_6H_{10}O_6 + H_2O$.

0,2494 g der lufttrockenen Säure verloren bei 100° 0,0227 H₂O und gaben dann 0,3361 CO₂ und 0,1177 H₂O.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_6 + H_2O$	Gefunden
C	36,73	36,75
H	5,10	5,24
H ₂ O	9,18	9,10.

Die Dimethyltraubensäure gleicht außerordentlich der Traubensäure. Ihre Krystalle haben durchaus den gleichen Habitus wie die Traubensäurekrystalle und sind sehr wahrscheinlich mit diesen isomorph. Das ist der Grund, weshalb wir nicht den Namen *Dimethylweinsäure* gewählt haben. Sie ist in Wasser, besonders in heißem ziemlich leicht, aber nicht so leicht wie die Traubensäure löslich. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure liegt bei 178 bis 179°, aber bei dieser Temperatur findet auch schon eine Zersetzung unter Aufschäumen statt. Die wasserhaltige Säure bläht sich beim Erhitzen zunächst auf, dann schmilzt sie unter Zersetzung und bei steigender Temperatur findet Verflüchtigung statt, ohne daß sich auch nur eine Spur von Kohle abscheidet. Die entweichenden Dämpfe besitzen einen sehr scharfen Geruch und aus ihnen condensirt sich eine farblose dicke Flüssigkeit. Wir haben diese Zersetzung, die anscheinend sehr glatt erfolgt, bis jetzt nicht genauer verfolgen können.

Als *Dimethylweinsäure* hat Böttiger*) eine Säure beschrieben, welche er neben Milchsäure bei der Einwirkung von Zink auf eine alkoholische Lösung von Brenztraubensäure erhielt. Die freie Säure, ein farbloser Syrup, der durchaus keine Neigung zur Krystallisation zeigte, besitzt keine Aehnlichkeit mit unserer so leicht und schön krystallisirenden Säure, aber was Böttiger über die Salze seiner Säure angiebt, stimmt ziemlich mit unsern Beobachtungen über die Salze der Dimethyltraubensäure überein. Vielleicht sind die Säuren also trotz der erheblichen Differenz in den beobachteten Eigenschaften doch identisch und Böttiger hat einige Salze, aber nicht die Säure selbst in reinem Zustande unter Händen gehabt. Doch enthalten wir uns jedes Urtheils darüber.

Dimethyltraubensaures Kalium. — Das *neutrale Salz*, aus dem sauren durch genaues Neutralisiren mit kohlensaurem Kalium dargestellt, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten.

Das *saure Salz*, $C_6H_9O_6K$, dessen Bereitung oben besprochen wurde, ist in kaltem Wasser sehr schwer, aber ziemlich leicht in siedendem löslich. In Alkohol ist es ganz unlöslich. Aus der heifs gesättigten wässrigen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in harten Krusten, aus verdünnteren Lösungen dagegen bisweilen in kleinen Tafeln von anscheinend rhombischer Form ab. Das lufttrockene Salz ist wasserfrei und ändert bei 120^0 sein Gewicht nicht.

0,2526 g gaben 0,1008 SO_4K_2 .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_9O_6K$	
K	18,05	17,92.

Dimethyltraubensaures Calcium, $C_6H_8O_6Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$.
— In der wässrigen Lösung des neutralen Kaliumsalzes er-

*) Diese Annalen 188, 318.

zeugt Chlorcalcium sofort einen weissen krystallinischen, auch in siedendem Wasser und in Essigsäure unlöslichen Niederschlag. Zur Analyse diente das im Exsiccator getrocknete Salz. Dieses enthält noch $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, welche sehr schwer und erst über 200° vollständig entweichen. Bei 220° beginnt das Salz sich gelb zu färben.

0,2653 g verloren bei 200 bis 220° 0,0282 H_2O und gaben 0,1483 SO_4Ca .

	Berechnet für $C_6H_8O_6Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
Ca	16,46	16,44
H_2O	11,11	10,64.

Dimethyltraubensaures Baryum, $C_6H_8O_6Ba + 2H_2O$. —

Die Bildung des Salzes ist sehr charakteristisch. Fügt man zu der Lösung der freien Säure essigsäures Baryum oder zu der verdünnten Lösung des Kaliumsalzes ein Baryumsalz, so bleibt die Flüssigkeit anfangs ganz klar, aber nach einigem Stehen scheidet sich das Salz in kleinen Nadeln ab, die sich meistens um einen Punkt zu kugeligen Aggregaten gruppieren. Durch Schütteln wird die Abscheidung sehr beschleunigt. Das Salz ist wie das Calciumsalz in Wasser und verdünnter Essigsäure unlöslich, aber leicht löslich in verdünnter Salzsäure. Aus dieser Lösung wird es durch Ammoniak wieder abgeschieden, wenn auch in der Regel erst nach längerem Stehen. Das im Exsiccator getrocknete Salz enthält 2 Mol. Wasser, welche bei 160° entweichen *).

0,2046 g verloren bei 160° 0,0211 H_2O und gaben 0,1364 g SO_4Ba .

	Berechnet für $C_6H_8O_6Ba + 2H_2O$	Gefunden
Ba	39,25	39,19
H_2O	10,32	10,31.

*) Böttinger hat in seinem Baryumsalz $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser gefunden. Es ist möglich, daß auch unsere Salze mehr Wasser abgeben, wenn sie lufttrocken gewogen werden. Da es aber bei solchen durch Fällung und Auswaschen bereiteten Salzen schwer ist zu beobachten, wann sie lufttrocken und noch nicht verwittert sind, zogen wir es vor, sie exsiccator trocken zu analysiren.

Dimethyltraubensaures Blei. — Aus der Lösung des neutralen Kaliumsalzes fällt auf Zusatz von essigsaurem Blei das Salz sofort als ein voluminöser weißer amorpher Niederschlag, der aber beim Stehen unter der Flüssigkeit bald krystallinisch wird. In der Lösung der freien Säure giebt essigsaures Blei nicht sofort eine Fällung, aber nach einiger Zeit scheidet sich das Salz in harten Krusten oder aus sternförmig gruppirten Nadelchen bestehenden Rosetten ab und zwar ebenfalls vollständig. Es ist in Wasser und verdünnter Essigsäure unlöslich.

In der Lösung des neutralen Kaliumsalzes erzeugt :

schwefelsaures Zink einen amorphen weißen Niederschlag, unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure ;

salpetersaures Silber einen weißen käsigen Niederschlag, der sich am Licht rasch dunkel färbt. Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt die Säure beim Erwärmen einen Silberspiegel ;

Quecksilberchlorid giebt eine weiße Fällung ;

Eisenchlorid einen voluminösen bräunlich gelben Niederschlag.

Strafsburg, den 6. October 1888.
