

1 g 7-Nitro-2-Aminofluoren wird fein gepulvert, mit 6 ccm concentrirter Salzsäure (1.19) verrieben und diese Suspension mit 50 ccm absolutem Alkohol aufgeschlämmt. Dazu wird eine Auflösung von 0.3 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser tropfenweise hinzugefügt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis fast vollständige Lösung eintritt. Nach dem Abfiltriren kocht man das Filtrat mit 300 ccm absolutem Alkohol eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler, filtrirt von dem dabei auftretenden rothen Niederschlage ab und versetzt mit Wasser. Hierbei fällt ein gelbrother, kaum krystallinischer Niederschlag aus. Man löst ihn in absolutem Alkohol und versetzt in der Hitze vorsichtig mit Wasser. Zunächst scheidet sich ein rother Körper ab, von dem man heiss abfiltrirt. Aus dem Filtrat krystallisiren beim Erkalten gelbweisse, verfilzte Nadeln aus, wiederholt aus 50-procentiger Essigsäure umgelöst, bei 152° schmelzen, während ganz reines 2-Nitrofluoren bei 154° (corr. 156°) schmilzt.

551. Otto Diels und Hans Jost: Ueber die Darstellung des Diacetyls und ein Polymerisationsproduct desselben.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. August 1902.)

Zur Darstellung des Diacetyls geht man gewöhnlich von seinem Monoxim aus, welches durch Nitrosirung der Methylacetessigsäure gewonnen werden kann, und zerlegt dieses durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nach der Vorschrift von v. Pechmann¹⁾ — eine Methode, die kostspielig und zeitraubend und zur Darstellung grosser Mengen von Diacetyl kaum geeignet ist.

Weit vortheilhafter geschieht nach unseren Erfahrungen die Darstellung des Diacetylmonoxims aus dem jetzt so billigen Methyläthylketon²⁾ unter Anwendung der von Claisen und Manasse³⁾ empfohlenen Methode, die wir für das Methyläthylketon ausgearbeitet haben⁴⁾.

Nachdem auf diese Weise der Darstellung des Diacetyls auch im Grossen nichts mehr im Wege stand, haben wir eine von uns zufällig

¹⁾ Diese Berichte 21, 1411 [1888].

²⁾ Wir wollen nicht verfehlen, der Firma Blanck-Zeuthen, die uns in der liberalsten Weise grosse Mengen des Methyläthylketons zur Verfügung stellte, herzlich zu danken.

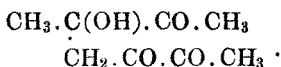
³⁾ Diese Berichte 22, 526 [1889].

⁴⁾ Die Darstellung des Diacetylmonoxims aus Methyläthylketon, Amylnitrit und Salzsäure erwähnt bereits Kalischer (diese Berichte 28, 1518 [1893]), ohne indessen seine Arbeitsmethode näher auseinander zu setzen.

gemachte Beobachtung genauer studirt. Wir fanden nämlich, dass das Diacetyl beim Schütteln mit rauchender Salzsäure in eine prachtvoll krystallisirte Verbindung übergeht, welche die Zusammensetzung des Diacetyls, aber das dreifache Molekulargewicht besitzt

Dieses Polymere enthält also 6 Sauerstoffatome, und die Frage nach seiner Constitution steht in innigem Zusammenhange mit der Anordnung und Function dieser Sauerstoffatome im Moleküle.

Wir wissen nun, dass sich Diacetyl unter der Wirkung von Alkalien ausserordentlich leicht zu einem Körper condensirt, der nach den Arbeiten Pechmann's und seiner Mitarbeiter¹⁾ als ein aus 2 Molekülen Diacetyl bestehendes Aldol aufzufassen ist:



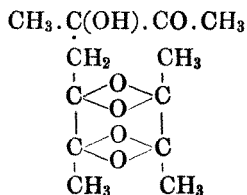
So war auch bei dem von uns aufgefundenen Polymeren zunächst an eine Aldolisirung zu denken, und in der That lässt sich durch Essigsäureanhydrid und Phenylcyanat eine Hydroxylgruppe mit aller Schärfe nachweisen.

Ein zweites Sauerstoffatom ist als Ketonsauerstoff vorhanden; denn mit allen typischen Reagentien, wie *p*-Nitrophenylhydrazin, Semicarbazid und Hydroxylamin, erhält man die entsprechenden Condensationsproducte, und ebenso lassen sich Körper darstellen, in welchen sowohl Hydroxyl- wie Keton-Gruppe substituirt sind.

Dagegen verhalten sich vier Sauerstoffatome völlig indifferent und können durch Reagentien nicht nachgewiesen werden.

Sie befinden sich daher offenbar in ätherartiger Bindung, etwa wie man dies auch für die polymeren Aldehyde annimmt. Gestützt wird diese Anschauung durch das Verhalten unserer Substanz gegen verdünnte Mineralsäuren, welche sie hauptsächlich wieder in das monomolekulare Diacetyl spalten.

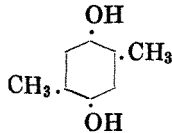
Obwohl nach diesen Resultaten die Constitution des polymeren Körpers noch keineswegs aufgeklärt ist, so wollen wir doch mit allem Vorbehalt eine Formel anführen, welche die von uns gefundenen Thatsachen gut erklärt:



¹⁾ Diese Berichte 21, 1419 [1888]; 28, 1845 [1895].

Auch die Erfahrungen, die wir bei der Reduction unserer Verbindung gesammelt haben, lassen sich wohl durch die angeführte Formel erklären. Da Mineralsäuren — wie bereits erwähnt — spaltend wirken, so musste die Reduction in alkalischer Lösung vorgenommen werden. Es zeigte sich, dass sowohl Natriumamalgam in wässriger, wie Zinkstaub in alkalischer Lösung die Verbindung leicht angreifen und in charakteristische Reductions- und Condensations-Producte überführen.

Die Reduction nach der letztgenannten Methode haben wir vorläufig noch nicht genauer studirt; dagegen hat uns die Reduction mit Natriumamalgam, neben anderen, noch nicht aufgeklärten Producten, zwei Verbindungen geliefert, über deren Constitution wir kaum mehr im Zweifel sein können. Die eine ist als das dem *p*-Xylochinon¹⁾ entsprechende Hydrochinon:



zu betrachten und geht dementsprechend bei der Oxydation in das bekannte *p*-Xylochinon über.

Das zweite Reductionsproduct haben wir in völlig analysenreinem Zustand noch nicht unter den Händen gehabt; doch geht aus seinen Eigenschaften und dem sehr charakteristischen Semicarbazon, welches analysirt wurde, mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass der Verbindung die Formel $C_8H_{14}O$ zukommt, und dass sie als Dimethylcyclohexanon aufzufassen ist. Ob das Keton mit einem der bereits bekannten Dimethylcyclohexanone²⁾ identisch ist, oder nicht, wird die weitere Untersuchung ergeben.

Diacetylmonoxim.

850 ccm Methyläthylketon werden mit 30 ccm concentrirter Salzsäure (1.19 spec. Gewicht) vermischt und unter beständigem Rühren durch eine Turbine im Verlauf von 1½ Stunden 1 L Amylnitrit tropfenweise hinzugefügt. Es tritt spontane Erwärmung ein, und man muss durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser dafür sorgen, dass die Temperatur während der Operation stets auf etwa 50° bleibt.

Das Reaktionsgemisch wird mit etwa 800 g zerstoßenem Eis und 800 g 33-procentiger Natronlauge versetzt und ½ Stunde kräftig geschüttelt, sodann hebt man die dunkelgefärbte Lauge ab und schüttelt sie zur Entfernung des Amylalkohols zwei- bis drei-mal mit viel Aether aus.

¹⁾ Ann. d. Chem. 151, 164 [1869].

²⁾ Journ. Chem. Soc. 67, 349; Ann. de Chem. 297, 163.

Hierauf wird die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, wobei durch Einwerfen von viel Eis von Anfang an dafür gesorgt werden muss, dass die Temperatur nicht über 10° steigt. Anderenfalls scheidet sich das Isonitrosoketon ölig ab, wodurch die weitere Verarbeitung erschwert wird. Der graugelbe, aus dem Diacetylmonoxim und Natriumsulfat bestehende Krystallbrei wird abgeseugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade geschmolzen. Nach dem Erstarren lässt sich das Isonitrosoketon als hellgrauer, krystallinischer Kuchen von der mit Glaubersalzkrystallen durchsetzten Mutterlauge abheben. Die so erhaltene Verbindung ist zur Verarbeitung auf Diacetyl rein genug.

Aethert man das Filtrat von dem zuerst abgeschiedenen Isonitrosokörper aus und verdampft den Aether, so gewinnt man eine zweite Krystallisation an Monoxim. Diese muss indessen zur Reinigung einmal aus wenig siedendem Wasser umgelöst werden.

Die Ausbeute beträgt aus 4 kg Methyläthylketon etwa 3.5 kg Isonitrosokörper; verarbeitet man Letzteren nach der Vorschrift von v. Pechmann ¹⁾, so gewinnt man etwa 1050 g reines Diacetyl.

Trimolekulares Diacetyl, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_3$.

Je 50 g Diacetyl werden unter guter Kühlung mit 20 ccm concentrirter Salzsäure [versetzt und in dickwandigen Flaschen auf der Schüttelmaschine 9 Stdn. in Eis geschüttelt. Nach dieser Zeit haben sich die Flüssigkeiten gemischt, und es ist eine klare, dunkelbraune, etwas dickflüssige Lösung entstanden, die man 1—2 Tage im Eisschrank sich selbst überlässt, wobei der Inhalt der Gefässe zu einem harten Krystallkuchen erstarrt. Dieser wird abgeseugt, mit möglichst wenig Wasser gewaschen und unter Zusatz von Thierkohle aus 15 Theilen kochendem Wasser umkrystallisirt. Die neue Verbindung scheidet sich sofort in rein weissen, schön glänzenden Prismen ab.

Durch Eindampfen der Mutterlauge gewinnt man noch eine beträchtliche Menge an krystallisirtem Product. Die Ausbeute an der reinen Verbindung beträgt 25 g, sodass man aus 1 kg Diacetyl ohne Schwierigkeit 500 g des Polymeren gewinnt. Ausserdem bleibt bei der Reaction ein grosser Theil Diacetyl unverändert, respective wird aus dem entstandenen Polymeren zurückgebildet; denn wenn man in das stark salzsaure Filtrat von dem Letzteren Dampf einleitet, so erhält man etwa den fünften Theil des angewandten Diacetyls zurück.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1411 [1888].

0.2269 g Sbst.: 0.4637 g CO₂, 0.1432 g H₂O. — 0.1831 g Sbst.: 0.3738 g CO₂, 0.1081 g H₂O

(C₂H₃O)_x. Ber. C 55.80, H 6.98.

Gef. » 55.75, 55.65, » 7.18, 6.94.

Wie aus den Molekulargewichtsbestimmungen hervorgeht, handelt es sich unzweifelhaft um ein tripolymeres Diacetyl.

0.2076 g Sbst. in 10.16 g Benzol: 0.39⁰. — 0.2494 g Sbst. in 9.89 g Benzol: 0.49⁰.

Ber. M 258. Gef. M 256, 253.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt der Körper bei 105⁰ und siedet bei sehr schnellem Destilliren unter 757 mm Druck bei 280⁰, während bei längerem Kochen ein deutlicher Zerfall unter Bildung des monomolekularen Diacetyls eintritt.

Die Verbindung löst sich in 15 Theilen kochendem Wasser, sehr schwer in siedendem Petroläther. Aus beiden Lösungsmitteln krystallisirt sie beim Erkalten in prächtig weissen, irisirenden Prismen. Leicht dagegen wird sie von Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol und Eisessig aufgenommen.

Die wässrige Lösung schmeckt bitter. Sie reagirt weder auf Fehling'sche Lösung noch auf Kaliumpermanganat oder Silberlösung.

Auffallend ist die Beständigkeit des polymeren Diacetyls gegen Alkalien; selbst bei stundenlangem Kochen mit concentrirter Kalilauge wird der Körper nicht verändert. Dagegen bewirken schon verdünnte Mineralsäuren eine Spaltung in Diacetyl, Essigsäure und andere, vorläufig nicht näher untersuchte Producte. Concentrirte Salpetersäure bildet beim Erhitzen Oxalsäure, und zwar liefert 1 g trimolekulares Diacetyl, mit 3 ccm Salpetersäure (1.4 spec. Gewicht) 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, 0.3 g.

Acetylverbindung.

12 g trimolekulares Diacetyl werden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wird die Hauptmenge des Essigsäureanhydrids abdestillirt, der zurückbleibende Syrup mehrmals mit absolutem Alkohol abgedampft, schliesslich in Alkohol gelöst, mit etwas Thierkohle gekocht, filtrirt und das Filtrat mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Bringt man die Letztere durch einen Tropfen Alkohol zum Verschwinden und überlässt die Lösung 12 Stunden sich selbst, so scheiden sich 10 g des Acetates in prächtigen Krystallen ab, die aus siedendem Methylalkohol umkrystallisirt und zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden.

0.2053 g Sbst.: 0.4200 g CO₂, 0.1255 g H₂O. — 0.2356 g Sbst.: 0.4811 g CO₂, 0.1433 g H₂O.

C₁₄H₂₀O₇. Ber. C 56.00, H 6.66.

Gef. » 55.79, 55.69, » 6.82, 6.76.

0.1962 g Sbst. in 12.678 g Benzol: 0.26°.

Ber. M 300. Gef. M 292.

Der Schmelzpunkt des Acetylkörpers liegt bei 93°. In Wasser ist die Verbindung selbst in der Wärme sehr schwer löslich; sehr leicht dagegen in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig. Von Petroläther, Essigester und Methylalkohol wird sie in der Wärme leicht aufgenommen und beim Erkalten wieder in prächtigen, stark irisirenden Krystallen abgeschieden.

Phenylurethan des polymeren Diacetyls.

3 g trimolekulares Diacetyl und 2.7 g Phenylisocyanat werden mit wenig wasserfreiem Benzol im Einschlussrohr 36 Stdn. auf 150° erhitzt. Beim Verdunsten des Benzols im Vacuum über Paraffin hinterbleiben weisse Krystalle, die auf Thon abgepresst und mit Benzol gewaschen werden. Zur Reinigung löst man das Rohproduct in Ligroin, filtrirt und fügt zum Filtrate Benzol hinzu (auf 2 g Substanz 10 ccm Ligroin und 5 ccm Benzol). Es scheidet sich dann das gesuchte Phenylurethan mit 1 Mol. Krystallbenzol in grossen, farblosen Krystallen ab, welche zur Analyse noch einmal aus Benzol umgelöst und im Vacuum neben Paraffin getrocknet werden.

0.1957 g Sbst.: 0.4710 g CO₂, 0.1179 g H₂O. — 0.2306 g Sbst.: 6.1 ccm N (17°, 758 mm).

C₁₉H₂₃O₇N + C₆H₆. Ber. C 65.93, H 6.38, N 3.08.

Gef. » 65.64, » 6.69, » 3.06.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 86°. Sie ist in Wasser fast unlöslich, leicht dagegen in Alkohol und Chloroform, sowie in heissem Benzol, ziemlich wenig löslich in kaltem Benzol.

Erhitzt man den Körper 8 Stdn. auf 110°, so schmilzt er zunächst, giebt langsam das Benzol ab und wird schliesslich wieder ganz fest. Die von Benzol befreite Verbindung schmilzt bei 132° (corr.); sie löst sich schwer in kaltem, nicht sehr leicht in heissem Alkohol und krystallisirt daraus in schönen Nadeln.

Verhalten gegen Phenylhydrazin.

2 g trimolekulares Diacetyl werden in wenig Alkohol gelöst, mit 4 g Phenylhydrazin und 10 ccm 50-procentiger Essigsäure versetzt und im Einschlussrohr 36 Stdn. auf 100° erhitzt. Schon nach 12 Stdn. haben sich schwere, hellgelbe Krystalle abgeschieden, deren Menge sich beim weiteren Erhitzen nur noch wenig vermehrt. Die abgesaugten Krystalle lassen sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln nicht umkrystallisiren; sie schmolzen, mit Alkohol gewaschen, bei 243° u. Z. und wurden direct analysirt.

0.1514 g Sbst.: 0.3983 g CO₂, 0.0978 g H₂O. — 0.0927 g Sbst.: 16.9 ccm N (17°, 759 mm).

C₁₆H₁₈N₄. Ber. C 72.20, H 6.78, N 21.06.

Gef. » 71.91, » 7.10, » 21.13.

Schmelzpunkt, Eigenschaften und Zusammensetzung zeigen, dass der Körper identisch mit dem bekannten Osazon des Diacetyls¹⁾ ist. Da das Osazon nicht entsteht, wenn bei der Darstellung ein Zusatz von Essigsäure vermieden wird, so geht hieraus hervor, dass selbst verdünnte Essigsäure unter Druck spaltend auf das polymere Diacetyl zu wirken vermag.

Das Phenylhydrazon des polymeren Diacetyls, welches unter obigen Versuchsbedingungen ebenfalls gebildet wird, ist ölig und wurde nicht näher untersucht. Dagegen führt die Condensation mit *p*-Nitrophenylhydrazin zu einem recht charakteristischen Hydrazon.

p-Nitrophenylhydrazon.

1 g trimolekulares Diacetyl und 1.2 g *p*-Nitrophenylhydrazin werden in wenig Alkohol und 50-procentiger Essigsäure gelöst und 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Ueberlässt man dann die Lösung 2 Tage sich selbst, so scheiden sich allmählich gelbe Krystalle ab, die ausser dem Hydrazon auch unverändertes *p*-Nitrophenylhydrazin enthalten. Dieselben werden in der Reibschale mit verdünnter Salzsäure verrieben, mit Essigsäure ausgewaschen und in warmem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen fallen dann zuerst Krystalle aus, die noch nicht ganz rein sind; die davon abgegossene Lösung liefert, namentlich bei langsamem Eindunsten, prachtvolle, durchsichtige, gelbe Krystalle in einer Ausbeute von 0.25 g.

0.1985 g Sbst.: 0.3982 g CO₂, 0.1100 g H₂O. — 0.1459 g Sbst.: 13.5 ccm N (16°, 745 mm).

C₁₈H₂₄O₇N₃. Ber. C 54.96, H 5.87, N 10.67.

Gef. » 54.71, » 6.17, » 10.58.

Das Hydrazon schmilzt bei 196° (corr. 200°). Es ist fast unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform, etwas schwerer in heissem Alkohol.

Oxim.

1 g trimolekulares Diacetyl wird mit 0.5 g salzsaurem Hydroxylamin, welches mit 0.41 g wasserfreiem Natriumcarbonat neutralisirt ist, in wässriger Lösung 1½ Stdn. gekocht. Beim Erkalten schieden sich schöne, weisse Nadeln ab, die nochmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt und zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. — Ausbeute 0.9 g.

¹⁾ Diese Berichte 20, 3164 [1887].

0.2051 g Sbst.: 0.3945 g CO₂, 0.1273 g H₂O. — 0.2066 g Sbst.: 8.9 ccm N (17°, 757 mm).

C₁₂H₁₉O₆N. Ber. C 52.71, H 6.96, N 5.13.
Gef. » 52.46, » 6.89, » 4.99.

Der Schmelzpunkt des Oxims liegt bei 174–175° (corr.). Es löst sich in 40 Theilen kochendem Wasser, sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol. Noch geringer ist die Löslichkeit in Benzol und Chloroform.

Semicarbazon.

2 g polymeres Diacetyl werden in 30 ccm Wasser gelöst, 1.8 g salzsaures Semicarbazid und 2 g Natriumacetat hinzugefügt und am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach etwa einer halben Stunde beginnt Krystallabscheidung, die nach 1½ Stdn. fast beendet ist. Nach dem Erkalten filtrirt man ab und dampft die Mutterlauge stark ein, wobei man eine zweite Krystallisation erhält. Die Ausbeute beträgt 2 g. Zur Analyse wurde die Verbindung aus siedendem Alkohol umgelöst und bei 100° getrocknet.

0.1540 g Sbst.: 0.2769 g CO₂, 0.0914 g H₂O. — 0.1392 g Sbst.: 16.0 ccm N (18°, 767 mm).

C₁₃H₂₁O₆N₃. Ber. C 49.50, H 6.71, N 13.35.
Gef. » 49.04, » 6.82, » 13.40.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt der Körper bei 232° (corr. 238°). Er ist in Wasser und Aether schwer, in Alkohol und Chloroform nicht sehr leicht löslich.

Semicarbazon des Acetats.

0.37 g salzsaures Semicarbazid und 0.37 g Kaliumacetat werden in 2 ccm Wasser gelöst und heiss mit einer Lösung von 1 g der bereits beschriebenen Acetylverbindung in 3 ccm Methylalkohol vermischt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 10 Minuten wird vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltrirt und noch eine Stunde erhitzt. Ueberlässt man dann das Gemisch 48 Stunden sich selbst, so scheiden sich grosse Krystalle ab. Sie wurden zur Analyse aus Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet. Die Ausbeute betrug 0.4 g.

0.2470 g Sbst.: 0.4543 g CO₂, 0.1485 g H₂O. — 0.1792 g Sbst.: 18.5 ccm N (20°, 756 mm).

C₁₅H₂₃N₃O₇. Ber. C 50.42, H 6.45, N 11.76.
Gef. » 50.16, » 6.68, » 11.75.

Die Verbindung schmilzt bei 202° (corr. 206°). Sie wird aufgenommen von 60 Theilen kochendem Wasser.

Verhalten des polymeren Diacetyls gegen Natriumamalgam.

Eine Lösung von 50 g polymerem Diacetyl in 750 ccm Wasser wird heiss in eine enghalsige, vorher angewärmte 2 L-Flasche gegossen und innerhalb einer Stunde $2\frac{1}{2}$ kg $2\frac{1}{2}$ -procentiges Natriumamalgam eingetragen. Nach jedesmaligem Zusatz des Amalgams wird die Flasche fest verstopft und kräftig durchgeschüttelt. Die Flüssigkeit färbt sich beim Oeffnen der Flasche zuerst dunkel, wird aber beim Schütteln mit dem Amalgam wieder hell, ein Farbenumschlag, der sich so oft vollzieht, als der Luft durch Oeffnen des Gefässes Zutritt gewährt wird. Gleichzeitig scheidet sich ein Oel ab, dessen Geruch erfrischend ist und an Pfeffermünz erinnert. Nachdem alles Amalgam eingetragen ist, wird zunächst die abgekühlte alkalische Lösung dreimal ausgeäthert (Auszug A); hierauf sofort mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und abermals dreimal ausgeäthert (Auszug B). Beide ätherischen Auszüge werden mit geglübtem Natriumsulfat getrocknet und der Aether langsam abdestillirt.

Auszug B hinterlässt eine dunkle, von Oel durchsetzte Krystallmasse, welche mit 50-procentiger Essigsäure verrieben und filtrirt wird. Die so gewonnenen, hellbraunen Krystalle wurden noch 2 Mal aus siedender, 50-procentiger Essigsäure umgelöst und bei 100° getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 5 g.

0.0998 g Sbst.: 0.2549 g CO_2 , 0.0662 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 69.56, H 7.25.

Gef. » 69.66, » 7.37.

Die Verbindung schmilzt bei 212° und hat sich als *p*-Xylohydrochinon herausgestellt. Löst man sie in verdünnter, heisser Salpetersäure auf und lässt erkalten, so krystallisirt eine Substanz in prächtigen, gelben Blättchen aus, welche bei 125° schmilzt, Chinongeruch besitzt und mit dem bekannten Phloron identisch ist.

Der Rückstand des Aetherauszeuges A besteht aus einem dunkelbraun gefärbten, nach Pfeffermünz riechenden Oel. Wird dieses im Vacuum destillirt, so geht bei 14 mm zunächst bis etwa $110-120^{\circ}$ (Dampftemperatur) eine leicht bewegliche Fraction über. Hierauf steigt das Thermometer rasch auf etwa $160-170^{\circ}$ und geht beim weiteren Destilliren langsam in die Höhe; es wurde bis etwa 210° destillirt. Die zwischen 160° und 210° übergehende Fraction ist ein bernsteingelbes, zähflüssiges Oel, das noch nicht näher untersucht worden ist.

Die bis 120° übergegangene Flüssigkeit wurde hierauf bei gewöhnlichem Druck destillirt. Man erhält einen Vorlauf, der zwischen 90° und 105° siedet und stark alkoholisch riecht. Er stellt wahrscheinlich ein Gemenge verschiedener Substanzen dar, deren Untersuchung im Gange ist.

Beim weiteren Erhitzen steigt der Quecksilberfaden rasch, und es destillirt die Hauptmenge des Oeles zwischen 165° und 169° als farblose, sehr angenehm nach Pfeffermünz riechende Flüssigkeit. Bei nochmaliger Destillation zeigte sie den Sdp. 169—171° (corr.) und gab bei der Analyse Zahlen, welche annähernd auf die Formel $C_8H_{14}O$ eines Dimethylcyclohexanons stimmten.

Die Verbindung stellt ein Keton dar, denn sie liefert mit Semicarbazid ein ausserordentlich charakteristisches Semicarbazon:

1 g der Substanz wird mit einer Lösung von 1 g salzsaurem Semicarbazid und 1 g Kaliumacetat in ca. 5 ccm Wasser einige Minuten durchgeschüttelt. Hierbei scheidet sich das Semicarbazon als körnige, krystallinische Masse aus, die abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus siedendem Methylalkohol umgelöst wird. Beim Erkalten krystallisirt das Semicarbazon in prächtig glänzenden Blättchen aus. Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

0.0780 g Sbst.: 15.9 ccm N (21°, 759 mm). — 0.2226 g Sbst.: 0.4831 g CO_2 , 0.1869 g H_2O .

$C_9H_{17}N_3O$. Ber. C 59.02, H 9.28, N 22.95.

Gef. » 59.18, » 9.32, » 23.15.

Das Semicarbazon schmilzt bei 194° (corr. 198°) unzersetzt, nachdem es vorher schon gesintert und zum kleinen Theil sublimirt ist.

552. M. H. Palomaa: Ueber die Monoäther der zweiwerthigen Alkohole.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. August 1902.)

Von den oben genannten Verbindungen sind bisher die Monoäthyläther des Aethylenglykols ¹⁾ und des Trimethylenglykols ²⁾ dargestellt und durch Phosphorhalogene in einige halogensubstituirte Aether verwandelt werden. Eine weitere Kenntniss der Monoäther der zweiwerthigen Alkohole und ihres Verhaltens, z. B. gegen oxydirende und wasserentziehende Mittel, schien mir nicht ohne Interesse zu sein, weil viele von diesen Verbindungen, wie ich gefunden habe, leicht in den gewünschten Mengen zu gewinnen sind.

Die erwähnten Monoäthyläther hat man durch successive Behandlung der Glykole mit Natrium und Aethyljodid erhalten. Bei

¹⁾ Würtz, Ann. chim. [3] 55, 429; Demole, diese Berichte 9, 745 [1876].

²⁾ Noyes, Amer. chem. Journ. 19, 767.