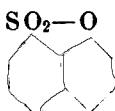


lung in die entsprechende α -Naphtholsulfosäure und Ueberführung der letzteren in Dinitro- α -naphthol leicht erkennen und quantitativ bestimmen. Geht man jedoch nach Cleve von der α -Naphthalinsulfosäure aus, nitriert diese Säure und reducirt das Reactionsproduct, so entsteht, wie C. Mensching¹⁾ entdeckt hat, ein Gemenge zweier Naphtylamin- α -sulfosäuren, welche sich durch ihre Natronsalze trennen lassen. Beide Säuren liefern beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck α -Naphtylamin und sind daher α -Naphtylamin- α -sulfosäuren. Die das leichter lösliche Natronsalz bildende Verbindung ist identisch mit der Laurent'schen Naphtylaminsulfosäure. Dagegen ist die isomere Säure eine neue α -Naphtylamin- α -sulfosäure, und zwar die α_1 - α_4 -Verbindung. Die daraus hergestellte Naphtholsulfosäure ist dadurch in sehr charakteristischer Weise ausgezeichnet, dass sie leicht in ein bei gewöhnlichem Druck fast unzersetzt siedendes Anhydrid:



übergeht, welches aus Benzol in langen, farblosen, bei 154° schmelzenden Prismen krystallisiert.

Eine Verbrennung desselben mit chromsaurem Blei ergab folgende Resultate:

0.3352 g Substanz gaben 0.713 g Kohlensäure und 0.094 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	58.2	57.9 pCt.
H	2.9	3.1 »

Berlin, den 18. November 1887.

645. H. v. Pechmann: Ueber das Diacetyl und seine Homologen.

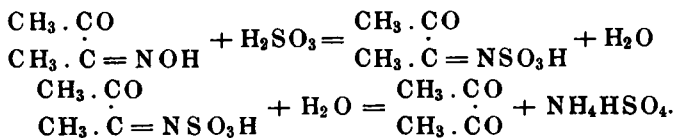
[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 18. November.)

Im Anschluss an die beiden kürzlich erschienenen Mittheilungen²⁾ über die Spaltung von Isonitrosoverbindungen durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Bisulfit und verdünnten Säuren erlaube ich mir heute über die nach demselben Verfahren ausgeführte Spaltung von Nitrosoketonen der Fettreihe zu berichten.

¹⁾ D. R.-P. 40571 der Schöllkopf Aniline and Chemical Company in Buffalo.

²⁾ Diese Berichte XX, 2539, 2904.

Die von V. Meyer und seinen Schülern aus alkylsubstituirtten Acetessigäthern dargestellten Homologen des Nitrosoacetons werden fast ebenso leicht wie letzteres von Bisulfitlösung angegriffen. Zersetzt man die dabei entstehenden Imidosulfonsäuren, am einfachsten unmittelbar die Auflösung des Nitrosokörpers in Bisulfit, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, so entstehen neben Schwefelsäure und Ammoniak α -Diketone, die »Benzile« der Fettreihe. Nitrosomethylaceton liefert auf diesem Wege Diacetyl nach den Gleichungen:



Von den Homologen des Nitrosomethylacetons gelangt man zu den Homologen des Diacetyls. Zur Charakterisirung der so gewonnenen Doppelketone theile ich über ihren einfachsten Repräsentanten, das Diacetyl, Folgendes mit.

Diacetyl $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

Zur Darstellung dieses Körpers wird 1 Theil reines Nitrosomethylaceton in einem Kolben mit 8 Theilen 40procentiger Natriumbisulfitlösung übergossen. Nach $\frac{1}{2}$ tägigem Stehen wird die klare Lösung mit 10 Theilen verdünnter Schwefelsäure (1:5) versetzt und nach Verbindung mit einem Kühler aus dem Sandbade der Destillation unterworfen. Man operirt so lange, als im Destillationsgefäß gelbe Dämpfe auftreten, übersättigt das Uebergegangene zur Entfernung der schwefeligen Säure mit kohlensaurem Kalk und destillirt noch einmal. Das Destillat wird dann mit einer angemessenen Menge Kochsalz versetzt und ein drittes Mal der Destillation unterworfen. Aus der so gewonnenen, aus zwei Schichten bestehenden Flüssigkeit, welche am besten unmittelbar in einem Scheidetrichter aufgefangen wird, lässt sich das aufschwimmende gelbe Oel leicht isoliren. Es wird mit Chlorcalcium einige Stunden zusammengestellt und rectificirt, wobei es bis zum letzten Tropfen zwischen 87 und 88° übergeht. Ausbeute 70 pCt. der Theorie. Die Verbrennung dieses Productes führte zu folgenden Zahlen:

	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	Gefunden
C	55.8	55.5 pCt.
H	7.0	7.1 „

Eine Bestimmung der Dampfdichte im Xyloldampfe nach Victor Meyer ergab:

	Berechnet	Gefunden
Dichte $\text{H} = 1$	43	41

Diese Daten, die Entstehung des neuen Körpers und mehr noch seine unten angedeuteten Reactionen berechtigen, ihn als Diacetyl anzusprechen.

Das Diacetyl unterscheidet sich hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften so sehr von seinem niedersten Homologen, dem Glyoxal, dass man kein Bedenken tragen kann, letzterem eine höhere Molekulargrösse, als die Formel ausdrückt, zu ertheilen und es als ein polymeres Diformyl aufzufassen. Dagegen nähert sich das Diacetyl seinen bis jetzt bekannten höheren Homologen, dem Dibutyryl (Freund) und dem Diisovaleryl (Brühl). Es bildet ein gelbgrünes, bei 87–88° unzersetzt siedendes Liquidum, dessen Dämpfe die Farbe des Chlors besitzen; ein charakteristisches Absorptionsspectrum giebt es nicht. Sein Geruch erinnert an rohes Aceton. In einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz bleibt es flüssig. Mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es mischbar; von 4 Theilen Wasser von 15° wird es zu einer gelben Flüssigkeit gelöst.

Die neue Verbindung wird von Alkalien, in der Wärme auch von kohlensauren Alkalien mit Leichtigkeit unter Braunfärbung verändert. Mit Ammoniak verbindet sie sich momentan unter Erwärmung zu einen farblosen, leicht löslichen aber krystallisirenden Substanz. Versetzt man eine verdünnte wässrige Lösung mit salpetersaurem Silber und überschüssigem Ammoniak, so scheiden sich nach kurzer Zeit farblose Flocken aus. Anilin liefert ein krystallisirendes Product. Phenylhydrazin giebt zwei verschiedene, bei 133° und 242° schmelzende Hydrazide. Mit Orthodiaminen entstehen flüssige Chinoxaline. Mit sauren Alkalibisulfiten verbindet sie sich mit Leichtigkeit. Durch Reduction in saurer Lösung wird sie glatt in ein »Benzoin« verwandelt, welches Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur momentan reducirt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Hrn. Dr. M. Philip, welcher diese Versuche mit Hingebung und Sachkenntniss ausgeführt hat, spreche ich meinen besten Dank aus.
