

Tabelle der untersuchten *p*-Oxyazokörper der allgemeinen Formel R.N:N.C₆H₄.OH.

R =	Schmp. des Azophenols	Schmp. bzw. Zersetzungspunkt des Chlorhydrats	Liefert ein Hydrat mit
C ₆ H ₅	154°	1690	—
<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl	96	135	1/2 H ₂ O
<i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl	135	162—164°	1/2 H ₂ O
<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	154	176°	—
<i>o</i> -C ₆ H ₄ Br	97	116—127°	1/2 H ₂ O
<i>m</i> -C ₆ H ₄ Br	136	150—152	1/2 H ₂ O
<i>p</i> -C ₆ H ₄ Br	157	171—177	—
<i>o</i> -C ₆ H ₄ .CH ₃	102—103°	141°	1/2 H ₂ O
<i>m</i> -C ₆ H ₄ .CH ₃	144—145	160—172°	1/2 H ₂ O
<i>p</i> -C ₆ H ₄ .CH ₃	148°	169°	—
<i>o</i> -C ₆ H ₄ .OC ₂ H ₅	130	125—131°	—
<i>m</i> -C ₆ H ₄ .OC ₂ H ₅	107	140—150	1/2 H ₂ O
<i>p</i> -C ₆ H ₄ .OC ₂ H ₅	126	160°	1 H ₂ O
<i>o</i> -C ₆ H ₄ .NO ₂	157	kein Chlorhydrat	—
<i>m</i> -C ₆ H ₄ .NO ₂	147	167—171°	—
<i>p</i> -C ₆ H ₄ .NO ₂	211	158—167.5°	—

East London Technical College.

361. H. v. Pechmann: Diacetyl aus Acetaldehyd.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 9. August.)

Vor einiger Zeit wurde mitgetheilt¹⁾, dass aus Formaldehyd durch Einwirkung von Phenylhydrazin in verdünnter, stark essigsaurer Lösung Glyoxalosazon entsteht. Sollte sich die Reaction auf andere Aldehyde übertragen lassen, so würde man z. B. aus Acetaldehyd Diacetyllosazon, aus Propionaldehyd Dipropionylosazon erhalten und, da aus diesen Osazonen leicht die betreffenden Diketone zu gewinnen sind, zu einer neuen Darstellungsmethode der letzteren gelangen, wodurch die bisher nicht bekannten symmetrischen Homologen des Diacetyls zugänglich gemacht würden.

Vorläufig ist es uns gelungen, aus Acetaldehyd Diacetyllosazon herzustellen, doch sind die Ausbeuten nicht befriedigend und Verbesserungsversuche bisher resultatlos geblieben. Andere Aldehyde lieferten fast gar keine Osazone, sodass es scheint, als ob mit wachsendem Molekulargewicht die Reaction immer mehr zurücktritt.

Die Bildung von Glyoxalosazon aus Formaldehyd wurde durch die Annahme erklärt, dass der Aldehyd die Aldolcondensation zu

¹⁾ Diese Berichte 30, 2459.

Glykolaldehyd erleidet, und dieses mit Phenylhydrazin schliesslich das Osazon liefert.

Unter der Voraussetzung, dass die Umwandlung des Formaldehydes in Glyoxalosazon und die des Acetaldehyds in Diacetylosazon analoge Processe sind, ist jene Erklärung nicht mehr zutreffend. Es muss vielmehr angenommen werden entweder, dass die Aldehyde zuerst in Hydrazone übergehen und diese dann zu Osazon oxydirt werden, z. B.:



oder dass die Aldehyde zunächst die Benzoïncondensation erleiden, z. B.:



— eine Reaction, welche bei Formaldehyd natürlich ebenfalls zum Glykolaldehyd führt — und das Benzoïn dann in das Osazon verwandelt wird.

Von diesen Möglichkeiten hat die erstere deshalb mehr Wahrscheinlichkeit, weil auch Acetaldehydphenylhydrazon in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin Diacetylosazon liefert. Im Princip ist die Reaction nicht neu, indem Japp und Klingemann¹⁾ durch Erhitzen von Acetaldehydhydrazon etwas Diacetylosazon und später andere Autoren aus Benzaldehydhydrazon Benzilosazon erhalten haben.

Auch durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Quecksilberoxyd, Bleidioxyd u. dgl. entsteht aus Acetaldehydhydrazon das Osazon. Durch Oxydation mit Permanganat in essigsaurer Lösung entstand merkwürdigerweise etwas Acetophenon neben sehr geringen Mengen eines bis jetzt unaufgeklärten, stickstoffhaltigen Productes.

Experimentelles.

Acetaldehydphenylhydrazon und Phenylhydrazin.

25 g Phenylhydrazin und 5 g Acetaldehyd, oder 15 g Acetaldehydphenylhydrazon und 12 g Phenylhydrazin wurden bei ca. 80° in 150 ccm 60-procentiger Essigsäure gelöst und ca. 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das allmählich ausfallende Diacetylosazon wird aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute 2—2.5 g, d. i. 10 pCt. der Theorie. Schmp. 243°. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure destillirt mit den Wasserdämpfen Diacetyl über.

Acetaldehydrazon und Quecksilberoxyd.

Von den zahlreichen Versuchen, durch Anwendung von Oxydationsmitteln grössere Mengen Osazon zu erhalten, hat bisher nur Quecksilberoxyd etwas bessere Resultate gegeben. Es wurde das

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 222.

Hydrazon in 10 Theilen Chloroform gelöst und 4—5 Stunden mit 3 Theilen Quecksilberoxyd gekocht. Man befreit das Filtrat von Chloroform, erhitzt schliesslich auf 150°, reibt mit Alkohol an und krystallisiert aus Eisessig um. Ausbeute 10—12 pCt. der Theorie.

Oxydation mit Permanganat.

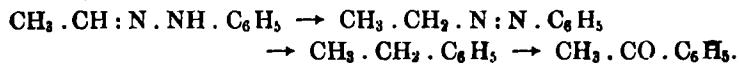
In die mit Eis gekühlte Lösung von 50 g Acetaldehydhydrazon in 300 g Eisessig und 50 g Wasser wurden unter Umrühren innerhalb 1½ Stunden 45 g feingepulvertes Kaliumpermanganat eingetragen, wobei die Temperatur 5° nicht überstieg. Aus der immer dunkler werdenden Lösung schied sich ein dunkelbraunes Harz ab. Als durch das Reactionsproduct Wasserdampf geleitet wurde, ging ein Oel über, aus welchem drei Körper isolirt werden konnten. Zu diesem Zweck wurde das Oel aus dem Destillat mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in rauchender Salzsäure gelöst, wobei glänzende Blättchen vom Schmp. 71° ungelöst blieben. Durch die salzaure Lösung wurde wieder Wasserdampf geleitet, das übergegangene Oel mit Soda gewaschen und destillirt, wobei die Hauptmenge zwischen 200—210° siedete. Das Product bestand in der Hauptsache aus Acetophenon, welches durch einen dritten stickstoffhaltigen Körper rothgelb gefärbt ist.

Das Acetophenon wurde durch sein Phenylhydrazon identifizirt. Glänzende Prismen aus verdünntem Alkohol, die sich beim Liegen an der Luft in einen schwarzen Syrup verwandeln. Schmelzpunkt 102°.

$C_{14}H_{14}N_2$. Ber. N 13.3. Gef. N 13.8.

Der stickstoffhaltige Begleiter des Acetophenons konnte davon nach Behandlung mit Hydroxylamin durch Wasserdampf abgetrennt werden. Er bildet ein gelbes Oel, welches bei der Destillation mit concentrirter Salzsäure sich im Kühler zu dunkelgelben Tropfen verdichtet. Die schlechte Ausbeute hat bis jetzt die Untersuchung verhindert.

Die Entstehung von Acetophenon ist vielleicht so zu erklären, dass das Aldehydphenylhydrazon sich zuerst in Benzolazoäthan umlagert, dieses dann nach Art einer Diazoverbindung Stickstoff abspaltet und das Methylen schliesslich zu Carbonyl oxydirt wird:



Hrn. Dr. Wilhelm Schmitz habe ich für seine werthvolle Unterstützung vielmals zu danken.