

262. P. Petrenko-Kritschenko und E. Eltschaninoff:
Zur Kenntniss der α -Diketone.

(Eingegangen am 20. Mai 1901.)

v. Pechmann, dem das Verdienst gebührt, die fetten α -Diketone entdeckt zu haben, hat auf die Verstärkung der Ketonreactionen dieser Verbindungen im Vergleich mit den Monoketonen hingewiesen. Diese Verstärkung ist eine so bedeutende, dass die α -Diketone nach ihrem Verhalten zu der Diazobenzolsulfosäure und der Fuchsinschwefligen Säure nach v. Pechmann¹⁾ eine Zwischenstellung zwischen den Aldehyden und Monoketonen einnehmen können.

Wir können die Ansicht v. Pechmann's durch folgende neue Facta bestätigen. Für die Condensation mit den α -Diketonen nahmen wir salzaures Phenylhydrazin, welches, wie bekannt, nur mit Aldehyden, aber nicht mit Monoketonen zu reagiren vermag. Dieses Reagens hat die erhöhte Reactionsfähigkeit der α -Diketone noch klarer offenbart, da die Letzteren leicht mit ihm reagiren und zwar unter Bildung von Mono- und Di-Hydrazenen. Fügt man zu einer wässrigen salzauren Phenylhydrazinlösung Diacetyl bei Zimmertemperatur hinzu, so fallen sofort Krystalle nieder, welche sich nach der Reinigung als das Monophenylhydrazon (Schmp. 135°) erwiesen. Das Dihydrazon (Schmp. 239°) erhält man bei einstündigem Erwärmen im Wasserbade. Acetylpropionyl verhält sich zum salzauren Phenylhydrazin ganz ebenso.

Die Verstärkung der Ketonreactionen bei den α -Diketonen tritt noch deutlicher hervor bei der Messung der Geschwindigkeit der wechselseitigen Einwirkung mit Phenylhydrazin. Für die Messung der Geschwindigkeit lösten wir die weiter angeführten Ketone in Alkohol von 80 pCt. auf; dann wurde eine ganz eben solche Lösung von Phenylhydrazin hergestellt, welches durch Krystallisation aus Aether gereinigt war. Das Gewicht des gelösten Ketons wurde so berechnet, dass in allen Fällen nach Mischung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin (auf 1 Mol.: 1 Mol.) eine 1/10-normale Lösung erhalten wurde. Nach einstündigem Stehen bei einer zwischen 15° und 17° schwankenden Zimmertemperatur wurde das Quantum des unverändert gebliebenen Phenylhydrazins nach der von E. Meyer²⁾ ausgearbeiteten Methode durch Jod bestimmt. Schon vordem hatten wir uns überzeugt, dass unter den Bedingungen der Titration das Jod auf das gebildete Hydrazone nicht einwirkt.

Es muss bemerkt werden, dass der Alkohol, mit dem wir arbeiteten, angeachtet sorgfältiger Reinigung, doch noch Spuren von Aldehyd

¹⁾ Diese Berichte 22, 2116 [1889].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 36 115.

enthielt. Deshalb können die mitzutheilenden Daten nicht als der genaue Ausdruck der Geschwindigkeit der Reaction dienen; sie sind nur ein bequemes Ziffernmaterial für die Vergleichung. Unsere Messungen führten zu folgenden Resultaten:

CH_3COCH_3	74.0 pCt.	{
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	30.6 »	
$\text{CH}_3\text{COCOCH}_2\text{CH}_3$	82.9 »	

verbrauchtes
Phenylhydrazin.

Die hier angeführten Daten beweisen demnach zweifellos, dass in den α -Diketonen eine starke Erhöhung der Reactionsfähigkeit vorhanden ist. Diese Erhöhung kann man sich nicht anders als eine Folge der Wechselwirkung der Carbonylgruppen auf einander vorstellen.

Der Repräsentant der aromatischen α -Diketone — das Benzil — zeigte ebenfalls eine Erhöhung der Reactionsfähigkeit:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.CO.C}_6\text{H}_5$	18.4 pCt.	{
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	8.8 »	

verbrauchtes
Phenylhydrazin.

Ausser der Erforschung des allgemeinen Charakters der α -Diketone hatten wir den Wunsch, zu verfolgen, wie die Veränderung der Ketonreactionen beim Uebergang von den α -Diketonen mit einer offenen Kette zu den entsprechenden cyclischen Verbindungen sein würde.

Wenn man die Hypothese Krafft's¹⁾ über die Identität der Configuration cyclischer und fetter Verbindungen annimmt, so kann man dabei keinerlei Veränderung erwarten. In den cyclischen α -Diketonen muss derselbe Charakter der Ketonreactionen vorhanden sein, wie er in den entsprechenden Verbindungen mit offener Kette beobachtet wird. Wenn man jedoch als Ausgangspunkt eine allgemein angenommene Hypothese annimmt, nach welcher in den Verbindungen mit offener Kette freie Rotation der Atome stattfindet, in den cyclischen aber eine Fixation derselben erfolgt ist, so gelangen wir zu einem anderen Resultat. Das Aufhören der Rotation in dem cyclischen Molekül führt dazu, dass in den α -Diketonen die Carbonylsauerstoffatome sich in

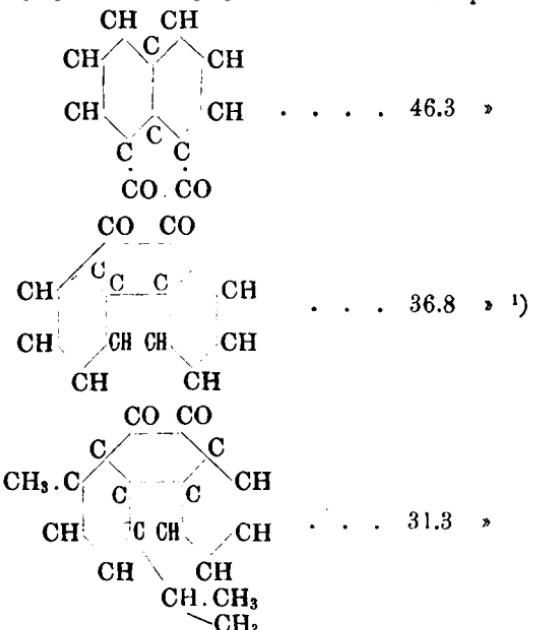
$\text{O} \quad \text{O}$
 $\text{unveränderter correspondirender Stelle befinden werden } -\text{C}-\text{C}-$
und eine Erhöhung der Reactionsfähigkeit als Folge solcher Stellung stark hervortreten muss.

Die Thatsachen beweisen entschieden die Unhaltbarkeit der Hypothese Krafft's.

¹⁾ Organische Chemie, 1. Aufl. 377—380; 2. Aufl. 390—395; 3. Aufl. 395—398. Eine Kritik dieser Hypothese wurde von dem Einen von uns im Journ. für prakt. Chem. [2] 61, 431 und 62, 315 publicirt.

Bei der Messung der Geschwindigkeit der Wechselwirkung der unten angeführten Diketone mussten wir in Folge der schwierigen Löslichkeit der Verbindungen die Concentration ändern. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass auf $\frac{1}{2}$ Mol. Keton in der $\frac{1}{100}$ -normalen Lösung 1 Mol. Phenylhydrazin kam

$C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 \dots \dots \dots 18.0$ pCt.



verbrauchtes
Phenylhydrazin.

Die Geschwindigkeit des Benzils ist bedeutend geringer, als die Geschwindigkeit der ihrer Zusammensetzung nach mit ihm verwandten cyclischen Diketone. In voller Uebereinstimmung mit den beschriebenen Thatsachen befindet sich die Folgerung, zu welcher die Erforschung der Reaction des Natriumbisulfits mit den α -Diketonen führt. Benzil reagirt, wie der Versuch uns gezeigt hat, nicht auf $NaHSO_3$, die cyclischen α -Diketone jedoch wie: Phenanthrenchinon²⁾, Picen-chinon³⁾, Chrysenchinon⁴⁾ und Acenaphthenchinon⁵⁾ verbinden sich, wie aus der Literatur ersichtlich ist, leicht mit ihm.

¹⁾ Nach einer vor kurzem erschienenen Arbeit Bamberger's (Diese Berichte 34, 533), welche erwiesen hat, dass die Reaction des Phenylhydrazins auf Phenanthrenchinon nicht normal verläuft, ist der Versuch mit Phenanthrenchinon nicht vollständig ausschlaggebend. P. P.-K.

²⁾ Ann. d. Chem. 167, 150.

³⁾ Ann. d. Chem. 284, 65.

⁴⁾ Diese Berichte 7, 784 [1874].

⁵⁾ Ann. d. Chem. 276, 4.

Nach den Untersuchungen von Baeyer und Bamberger, welche eine grosse Analogie der hydroaromatischen und fetten Verbindungen festgestellt haben, beginnt in den Lehrbüchern der Gedanke Platz zu greifen, dass die cyclische Bindung den Verbindungen keine anderen Eigenschaften verleiht (Hollemann, Lehrbuch der organischen Chemie, 292). Es scheint uns jedoch, dass ein solcher Satz der Wirklichkeit widerspricht.

Die von uns gesammelten Thatsachen geben neue Daten für eine vollständigere Charakteristik der cyclischen Verbindungen.

Odessa, Universität.

**263. P. Petrenko-Kritschenko und S. Lordkipanidze:
Zur Kenntniss der cyclischen Ketone.**

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Mai 1901.)

Bis jetzt hat man die Ketonreactionen fast nur von der qualitativen Seite erforscht. Unsere Untersuchungen haben den Zweck, einige Daten für die quantitative Charakteristik der Ketone zu geben. Wir haben die Geschwindigkeit der Wechselwirkung der Ketone mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin gemessen.

Wie im Vorhergehenden über die α -Diketone schon mitgetheilt wurde, liess sich das Quantum des übrig gebliebenen Phenylhydrazins durch Titration mit Jod nach E. Meyer¹⁾ bestimmen. Das freie Hydroxylamin wurde durch Titration mit Säure gemessen, wobei als Indicator Methylorange diente. Schon früher haben wir uns überzeugt, dass die Oxime in schwachen Lösungen sich nicht mit Säuren verbinden. Die Versuche mit Hydroxylamin wurden so angestellt, dass der Keton-Lösung eine frisch bereitete Lösung von schwefelsaurem Hydroxylamin mit einem Aequivalent von Baryt hinzugefügt wurde. Alle Bestimmungen sowohl mit Hydroxylamin als auch mit dem Phenylhydrazin, wurden so ausgeführt, dass beim Zusammengiessen der Flüssigkeiten eine 50-prozentige Alkohollösung von centinormaler Concentration erhalten wurde. Zu dieser Lösung kam auf 1 Mol. Keton 1 Mol. Phenylhydrazin oder Hydroxylamin. Bei den Versuchen mit Diketonen nahmen wir $\frac{1}{2}$ Mol. Diketon auf 1 Mol. des Reagens. Die Temperatur der Versuche schwankte zwischen 15—17°. Es muss bemerkt werden, dass der Alkohol, mit dem wir arbeiteten, ungeachtet sorgfältiger

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 36, 115.