

184. Hans Schmalfuß und Helene Barthmeyer:
Über die Entstehung von Diacetyl aus Kohlenhydraten und verwandten Stoffen.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 18. März 1927.)

Bei der Kondensation von Formaldehyd zu Zuckern¹⁾ (unter Druck bei Gegenwart von Magnesiumoxyd) fanden wir, neben Methylalkohol und Furfurol, auch Diacetyl. Es ist bekannt, daß Methylalkohol, Furfurol und Diacetyl bei der Gewinnung von ätherischen Ölen in den Destillationswässern vielfach gemeinsam aufgefunden worden sind²⁾, und man hat vermutet, daß das Diacetyl hier vielleicht aus Cellulose³⁾ entstände.

Da bei der Kondensation von Formaldehyd mit Magnesiumoxyd Zucker aus der 3-, 5- und 6-Kohlenstoff-Reihe entstehen und Furfurol als Zersetzungspunkt der verschiedensten Zucker vielfach aufgefunden worden ist, lag es nahe anzunehmen, daß das Diacetyl ebenfalls ein ganz allgemeines Zersetzungspunkt erhitzter Kohlenhydrate und verwandter Stoffe sei.

Wir erhielten in der Tat ebenfalls Diacetyl⁴⁾, wenn wir Dioxy-aceton^{4a)} oder Glykose in wässriger Lösung stark erhitzten. Es ist aber nicht nötig, den betreffenden Zucker mit Wasser unter Druck zu erhitzen, um Diacetyl zu erhalten. Auch trockne Destillation, z. B. von Glykolaldehyd, Arabinose, Rohrzucker, Stärke, Filtrierpapier und auch von Weinsäure⁵⁾, ergab Produkte, die nach dem Destillieren mit Wasserdampf scharlachrotes⁶⁾ Nickel-dioximin entstehen ließen⁷⁾.

Durch unsere Versuche erhält die Vermutung, daß das bisher aus Organismen gewonnene Diacetyl ein Kunstprodukt aus Kohlenhydraten und nahe verwandten Stoffen, wie Weinsäure, sei, eine starke Stütze.

Beschreibung der Versuche.

Aus dem Formaldehyd-Kondensat¹⁾ wurde das Diacetyl als Dioxim isoliert; dann wurden der Schmelzpunkt und der Misch-Schmelzpunkt mit käuflichem Diacetyl-dioxim genommen und das charakteristische Nickel-

¹⁾ H. Schmalfuß und K. Kalle, B. **57**, 2101 [1924].

²⁾ C. Wehmer, Die Pflanzenstoffe (Jena 1911), S. 9, 29, 42, 106, 394, 528, 550, 823.

³⁾ vergl. Schimmel & Co., Gesch.-Ber. April **1901**, 12. Das Original stand uns leider nicht zur Verfügung.

⁴⁾ Neben Formaldehyd und Furfurol. Der Formaldehyd wurde als Kondensationsprodukt mit Dimethyl-dihydro-resorcin isoliert. (Vorländer, A. **294**, 252 [1897]). Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt wurden genommen; das Furfurol wurde mittels der Anilinacetat-Reaktion nachgewiesen.

^{4a)} Der I.-G. Farbenindustrie danken wir für das Dioxy-aceton.

⁵⁾ Erkannt durch den unten beschriebenen Nachweis.

⁶⁾ Verwandte Dioxime geben orangefarbene Nickel-dioximine, z. B. Methyl-äthyl-, Methyl-propyl- und Methyl-isobutyl-glyoxim u. a., L. Tschugaeff, Ztschr. anorgan. Chem. **46**, 144 ff. [1905].

⁷⁾ Hornspäne ergaben bei der trocknen Destillation keine nachweisbaren Mengen Diacetyl.

dioximin⁸⁾, sowie das Osazon⁹⁾ hergestellt. Vom Osazon wurden der Schmelzpunkt und der Misch-Schmelzpunkt mit synthetischem Osazon genommen. Auch hier wurde keine Depression beobachtet.

0.003974 g Sbst.: 0.733 ccm N (21.5°, 761 mm).

$C_{18}H_{18}N_4$ (Osazon). Ber. N 21.05. Gef. N 20.96.

Liegen nur geringe Mengen Diacetyl neben anderen Stoffen vor, so krystallisiert das Dioxim oft sehr langsam oder gar nicht aus. Deshalb verfeinerten wir den üblichen Nachweis für Diacetyl so, daß sich noch 3 mg Diacetyl pro ccm schnell und sicher erkennen lassen.

1 ccm der zu prüfenden Lösung wird mit 0.2 ccm einer 20-proz. wäßrigen Hydroxylamin-hydrochlorid-Lösung versetzt. Dann wird 0.1 ccm einer 1.25-proz. Nickelsulfatlösung¹⁰⁾ zugesetzt, mit konz. Ammoniak schwach alkalisch gemacht und 1 Min. gekocht. Nach schnellem Kühnen unter der Wasserleitung scheiden sich die scharlachroten Nadeln ab. Formaldehyd muß vor der Probe entfernt werden, z. B. mittels Dimethyl-dihydro-resorcins. Aus dem Nickelsalz läßt sich das Oxim leicht zurückgewinnen¹¹⁾.

Mit der so verfeinerten Methode gelang es uns, Diacetyl nachzuweisen, das durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen einer 1.5-proz. wäßrigen Lösung von α, α' -Dioxy-aceton und Glykose auf 120° oder besser auf 160° entstanden war. Das Diacetyl aus Dioxy-aceton konnte als Dioxim isoliert werden.

0.005409 g Sbst.: 0.008177 g CO₂, 0.003301 g H₂O. — 0.004563 g Sbst.: 0.962 ccm N (18°, 757 mm). — 0.004918 g Sbst.: 1.020 ccm N (17°, 768 mm). — Mol.-Gew.-Best. nach Rast: 0.01520 g Sbst. in 0.31368 g Campher: Depr. 18°.

$C_4H_8O_2N_2$. Ber. C 41.35, H 6.95, N 24.13, Mol.-Gew. 116.
Gef. „, 41.22, „, 6.83, „, 24.14, 24.18, „, 108.

Durch trockne Destillation erhält man Diacetyl, wenn man die betreffende Substanz in dünner Schicht schnell mit freier Flamme erhitzt.

185. D. Deutsch: Über die Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes an Grenzflächen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 21. März 1927.)

Es schien denkbar, daß das Gleichgewicht der elektrolytischen Dissoziation an der Oberfläche des Wassers von dem im Innern verschieden ist. Die nachfolgenden Versuche zeigen, daß sich etwas derartiges tatsächlich nachweisen läßt¹⁾.

⁸⁾ Diese Reaktion wurde zum Mikro-Nachweis für Diacetyl-dioxim verwendet: Ein Stäubchen des Diacetyl-dioxims wird auf einem Tiegeldeckel in einem Mikrotropfen (10 mg) heißen Alkohols gelöst und ein Mikrotropfen 5-proz. Nickelsulfatlösung hinzugegeben. Nach einigen Sekunden entsteht ein roter Niederschlag.

⁹⁾ Nur in Verbindung mit Dioxim- und Nickelsalz-Bildung beweisend.

¹⁰⁾ Berechnet für NiSO₄ + 7 aq.

¹¹⁾ L. Tschugaeff, Ztschr. anorgan. Chem. **46**, 144 ff. [1905].

¹⁾ Dies trifft jedenfalls zu, wenn man die Veränderung der Indicator-Farbe auf eine veränderte elektrolytische Dissoziation zurückführt. In dieser vorläufigen Veröffentlichung haben wir unseren Betrachtungen die Ostwaldsche Ionen-Farbentheorie der Indicatoren zugrunde gelegt. Wir benutzen diese Arbeitshypothese der Einfachheit halber und glauben nicht, daß es grundsätzlich etwas anderes bedeutet, wenn man die Farbänderung als Zeichen einer Umwandlung des Farbstoffes ansieht, sei es eine tiefgreifende Konstitutionsänderung im Sinne von Hantzschi, oder eine weniger tiefgreifende Deformation im Fajansschen Sinne.