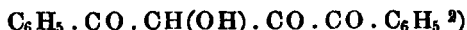


512. P. W. Abenius und H. G. Söderbaum: Ueber einige aromatische Tetraketone.

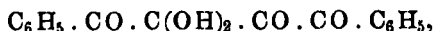
(Eingegangen am 28. November.)

In einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> hatten wir vor etwa Jahresfrist die von uns bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Benzoin des Phenylglyoxals



erhaltenen Resultate skizzirt und eine nähere Prüfung dieser Reaction auf ihre allgemeine Giltigkeit in Aussicht gestellt.

Es hatte sich damals ergeben, dass der fragliche Körper unter den erwähnten Bedingungen in das um 1 Atom Sauerstoff reichere Hydrat des Diphenyltetraketons,

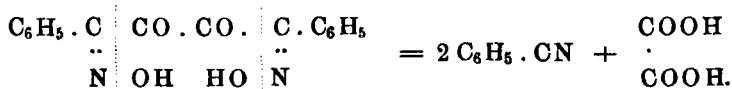


übergeht. In der Folge haben wir nun einerseits das Verhalten des genannten Polyketons gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin näher studirt, andererseits die Untersuchung auf analog constituirte alkyl- und halogensubstituirte Derivate ausgedehnt.

Um die wichtigsten der bisher gemachten Beobachtungen kurz zusammenzufassen, sei es gleich hier bemerkt, dass sowohl das Benzoin des Phenylglyoxals — welches wir im Folgenden kurzweg als Benzoylformoin<sup>3)</sup> bezeichnen werden — als auch das Diphenyltetraketone nur mit zwei Molekülen Hydroxylamin reagiren, und zwar werden dabei die beiden äusseren, dem Phenyl benachbarten Carbonylgruppen an der Reaction theilhaft, während die inneren ihren Ketoncharakter eingebüsst zu haben scheinen. Dass z. B. dem aus Diphenyltetraketone und Hydroxylamin dargestellten Dioxim in der That die durch die Formel



ausgedrückte Constitution zukommt, geht schon daraus zur Genüge hervor, dass der Körper beim Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes in Benzonitril und Oxalsäure zerfällt, entsprechend der Gleichung:



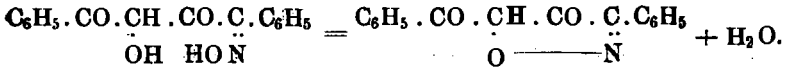
Das Benzoylformoin reagirt sowohl mit einem als mit zwei Molekülen Hydroxylamin. Die dabei zweifelsohne zunächst entstandenen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3033.

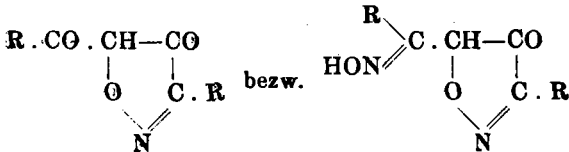
<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte XXIV, 1386.

<sup>3)</sup> Eine Benennung, die aus »Benzoylformaldehyd« in ganz derselben Weise abgeleitet wird, wie z. B. »Benzoin« aus »Benzaldehyd«.

Mono- und Dioxime haben indessen nicht isolirt werden können, weil sie unter Ringschliessung sofort Anhydride bilden im Sinne der Gleichung:

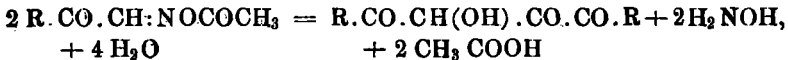


Man erhält so gemischte fünfgliedrige Ringsysteme von dem allgemeinen Typus



oder Keto-azoxole, wie sie nach der Widman'schen Nomenclatur zu nennen sind. Ausserdem erhielten wir durch einen nebenbei verlaufenden Reducionsprocess stets einen dritten, stickstofffreien Körper von der empirischen Zusammensetzung  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , dessen Constitution bei der geringen uns zu Gebote stehenden Quantität einstweilen nicht sicher ermittelt werden konnte.

Die Reaction, nach welcher das Hydrat eines acetylrirten aromatischen Isonitrosoketons beim Behandeln mit Natriumcarbonat unter Abspaltung des Stickstoffs und Zusammentreten von je zwei Molekülen in ein »Formoïn« übergeht:



scheint übrigens eine generelle zu sein. Wir haben zunächst die Acetylverbindungen der *p*-Toluyl-, 1, 3, 4-Xyloyl- und *p*-Brombenzoylformoxime in dieser Hinsicht geprüft und zwar stets mit positivem Erfolg. Bisweilen hat es sich als zweckmässig erwiesen, statt Sodalauge eine alkoholische Lösung von Kaliumcyanid als Condensationsmittel zu verwenden. Auffallender Weise genügten dabei schon sehr kleine Mengen des genannten Salzes, um diese ziemlich complicirte und tiefgreifende Reaction (Verseifung, Abspaltung der Oximidogruppe, Condensation) bereits in der Kälte fast momentan zu bewirken.

Die neu dargestellten Formoïne lassen sich sämmtlich durch kalte concentrirte Salpetersäure mit derselben Leichtigkeit oxydiren, wie dies mit dem zuerst studirten Benzoylformoxim geschah. Die dabei gebildeten Tetraketone sind im Entstehungsaugenblicke wasserfrei und mehr oder weniger roth gefärbt; die meisten nehmen jedoch sofort 1 Molekül Wasser auf und gehen in blassgelbe Hydrate über.

Nur das Xyloyltetraketon wurde im wasserfreien Zustande erhalten; indessen konnte auch hier z. B. durch anhaltendes Kochen mit wässrigem Alkohol die Hydratisirung herbeigeführt werden.

Benzoylformoïn,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

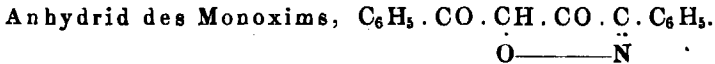
Ausser nach der Methode, welche der Eine von uns früher angegeben hat (l. c.), lässt sich diese Verbindung sehr bequem in folgender Weise darstellen: 10 Theile des acetylrirten Benzoylformoxims werden in die Lösung von 1 Theil Cyankalium in 50procentigem Alkohol eingetragen. Die Lösung erfolgt in kurzer Zeit leicht und vollständig. Wird alsdann die klare rothgelbe Flüssigkeit vorsichtig mit Wasser versetzt, so scheidet sich das gebildete Formoïn krystallinisch und in reinem Zustande ab. Die Ausbeute steht der mittels der älteren Methode erzielten nicht nach.

Benzoylformoïn und Hydroxylamin.

Die Reaction zwischen diesen beiden Körpern ist eine ziemlich complicirte, indem dabei nicht weniger als vier verschiedene Substanzen gebildet werden. Es sind dies die beiden schon Eingangs erwähnten Oximanhydride, der stickstofffreie Körper  $C_{18}H_{16}O_4$  und das Oxim des Diphenyltetraketons. Zur Darstellung und Trennung derselben, welche Anfangs einige Schwierigkeiten darbot, wurde nach mehreren Versuchen schliesslich folgendes Verfahren eingeschlagen.

Das Benzoylformoïn wurde in ziemlich viel Alkohol gelöst, mit seinem gleichen Gewicht Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, das Gemisch sodann auf dem Wasserbade bis zur Abscheidung glänzender Krystallschuppen ca. 1 Stunde erhitzt und nachher 2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Es krystallisirt dabei ein Gemenge der beiden Azoxole und des stickstofffreien Körpers aus, während die Mutterlauge ausser schmierigen Nebenproducten hauptsächlich das Dioxim des Tetraketons enthält. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird sodann in siedendem Alkohol gelöst, aus dem beim Erkalten zunächst ein Gemenge von gelblichen Schuppen (das Anhydrid des Monoxims) und dicken, gelben, rhombischen Prismen (der stickstofffreie Körper) anschiesst. Die Ersteren werden in der Mutterlauge aufgeschlemmt und sammt dieser von den verhältnissmässig schweren prismatischen Krystallen abgossen. Die alkoholische Flüssigkeit wird nachher bis zur vollständigen Auflösung der darin suspendirten Schüppchen erwärmt und das beim Erkalten in etwas reinem Zustande wieder ausgeschiedene Anhydrid des Monoxims sofort abfiltrirt. Wird nun das davon ablaufende Filtrat eingeengt, so erhält man eine zweite Krystallisation, die zum Theil aus noch einer Menge der stickstofffreien Substanz, zum Theil aus dem Anhy-

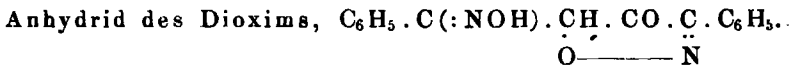
dride des Dioxims besteht. Durch mechanisches Auslesen der durch ihre verschiedene Färbung und Form gekennzeichneten Krystalle sowie durch mehrfaches Umkrystallisiren gelingt es schliesslich, auch diese beiden Verbindungen in reinem Zustande zu isoliren.



Wird zweckmässig aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt, wobei sich der Schmelzpunkt auf  $175^{\circ}$  einstellt. Der Körper ist in Aether und heissem Alkohol ziemlich schwer, in heissem Benzol leicht löslich. Schöne gelbe, glänzende Schuppen, die sich am Lichte etwas dunkler färben. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{16}H_{11}NO_3$	Gefunden
C 72.45	72.45 pCt.
H 4.15	4.42 „
N 5.28	5.44 „

Bei einem Versuche, den Körper durch zweistündiges Erhitzen mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung weiter zu oximiren, wurde er grösstentheils in unverändertem Zustande zurückgewonnen.



Dicke, schwach gelbliche, rhomboëderähnliche Krystalle (aus Alkohol), die am Lichte eine braungelbe Farbe annehmen. Der Körper ist in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich; er sintert bei  $185^{\circ}$  und schmilzt unter Zersetzung bei  $191^{\circ}$ . Analyse:

Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_3$	Gefunden
C 68.57	68.84 pCt.
H 4.29	4.82 „
N 10.00	10.26 „

Die stickstofffreie Verbindung,  $C_{18}H_{16}O_4$ , bildet dicke, gelbe, rhombische Prismen (aus Alkohol), die sich in warmem Aceton leicht, in Benzol ziemlich leicht, in Aether und Eisessig schwer lösen. Die Elementaranalyse ergab Zahlen, die mit der empirischen Formel  $C_3H_3O_2$  übereinstimmen. Die Zusammensetzung des Acetylderivates (siehe unten) zeigte jedoch, dass der Körper dimolecular ist.

Ber. für $C_{18}H_{16}O_4$	Gefunden
C 72.97	72.70 72.59 pCt.
H 5.41	5.59 5.44 „

Derselbe Körper entsteht auch beim Reduciren des Benzoylformoins mit Zinnchlorür und Salzsäure. Seine Constitution lässt sich vor der Hand nicht sicher entscheiden; es sollen aber noch Versuche in dieser Richtung angestellt werden.

Das Acetylderivat der soeben beschriebenen stickstofffreien Verbindung krystallisirt aus Alkohol in kurzen, weissen, zu Warzen vereinigten Prismen, die bei 121—122° schmelzen. Die Analyse ergab auf die Formel  $C_{18}H_{15}O_4 \cdot COCH_3$  stimmende Zahlen.

Ber. für $C_{20}H_{18}O_5$	Gefunden
C 71.00	71.14 pCt.
H 5.33	5.70 »

Dioxim des Diphenyltetraketons,  
 $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot CO \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot C_6H_5$ .

Findet sich, wie schon erwähnt, in der Mutterlauge von den drei soeben besprochenen Verbindungen. Nach dem fast vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels wurde es als ein fester, von einem braunen Oele durchränkter Körper erhalten, der sich durch mehrfaches Umkrystallisiren zunächst aus Benzol, dann aus verdünntem Alkohol reinigen liess. Dass eine Verbindung von obiger Zusammensetzung bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoylformoin entsteht, kann nicht allzusehr befremden in Anbetracht des Umstandes, dass das genannte Formoin sehr leicht, ja sogar schon bei häufigem Umkrystallisiren wenigstens theilweise oxydirt wird.

Am zweckmässigsten wird der Körper selbstverständlich aus dem

Diphenyltetraketon und Hydroxylamin

dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde die alkoholische Lösung des Ketons mit einer berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und während ca. 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich prachthvolle, farblose Prismen aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bei 176° unter Gasentwicklung schmelzen. Sie enthalten 1 Mol. Krystallalkohol, das im Exsiccator allmählich, beim Erhitzen auf 80° sofort entweicht. Der Körper ist in Chloroform und Benzol leicht löslich. Analyse:

Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_4$	Gefunden <sup>1)</sup>
C 64.87	— 64.66 pCt.
H 4.05	— 4.44 »
N 9.45	9.66 9.43 »
Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_4 + C_2H_5OH$	Gefunden
$C_2H_5OH$ 13.45	13.60 13.54 pCt.

<sup>1)</sup> Analyse I bezieht sich auf Material, das aus Benzoylformoin dargestellt worden ist; II wurde aus Diphenyltetraketon gewonnen.

Beim Erhitzen im Schwefelsäurebad auf 190° wird das Dioxim in Benzonitril und Oxalsäure zerlegt. Ersteres wurde als farbloses, überdestillirendes Oel erhalten, das durch seinen charakteristischen Geruch sowie durch seine mittels Wasserstoffhyperoxyds bewirkte Umwandlung in Benzamid (Schmp. 128°) identificirt wurde. Im Destillationsrückstande wurde Oxalsäure in der üblichen Weise nachgewiesen.

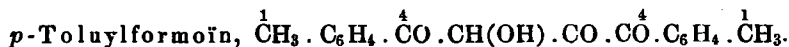
Als wir eine alkoholische Lösung des Benzoylformoxims mit essigsaurem Phenylhydrazin behandelten, erhielten wir stets — auch wenn in der Kälte operirt wurde — braune, mehr oder weniger harzige Producte, aus denen nur eine sehr geringe Menge eines krystallisirenden, bei etwa 262° schmelzenden Körpers isolirt werden konnte. Der schlechten Ausbeute wegen haben wir indessen auf eine nähere Untersuchung desselben verzichtet.

Bei der Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin auf das Diphenyltetraketon resultiren wenigstens zwei krystallisirende Verbindungen, deren Trennung sich mittels Aether unschwer bewerkstelligen liess. Die Zusammensetzung derselben zeigte indessen, dass die Reaction in ganz abnormer Weise verlaufen war.

Der ätherlösliche Körper krystallisirt (aus Alkohol) in äusserst feinen, seidenglänzenden, bei 167° constant schmelzenden Nadelchen, die einen Stich ins Gelbliche zeigen. Die Analyse ergab 71.97 pCt. Kohlenstoff, 6.23 pCt. Wasserstoff und 17.06 pCt. Stickstoff. Die Formel  $C_{20}H_{20}N_4O$  (?) verlangt: 72.29 pCt. Kohlenstoff, 6.02 pCt. Wasserstoff und 16.87 pCt. Stickstoff.

Der in Aether schwer lösliche Körper schießt aus Alkohol in farblosen Nadeln an, die bei 184° constant schmelzen und bei der Verbrennung die folgenden Zahlen lieferten: 68.37 pCt. Kohlenstoff, 5.81 pCt. Wasserstoff und 11.96 pCt. Stickstoff, während sich für die Formel  $C_{30}H_{19}N_3O_3$  (?) 68.77 pCt. Kohlenstoff, 5.44 pCt. Wasserstoff und 12.03 pCt. Stickstoff berechnen.

Aller Wahrscheinlichkeit nach tritt bei dieser Reaction eine Sprengung der Carbonylkette ein.



Die Ueberführung des acetylirten *p*-Toluyloformoxims (Schmp. 148°, siehe die vorstehende Abhandlung) in das zugehörige Formoin wird am zweckmässigsten mittelst Kaliumcyanids ganz in der Weise bewirkt, wie dies oben für die homologe Benzoylverbindung beschrieben worden ist. Das sich auf Zusatz von Wasser in reichlicher Menge abscheidende Formoin wird sogleich in reiner Form erhalten. Aus der Mutterlauge bekommt man beim Ansäuern als Nebenproduct stets

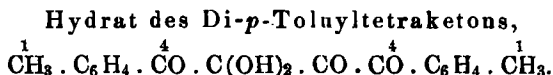
eine geringe Quantität *p*-Toluylsäure (Schmp. 178 -- 179°). Dieselbe Säure entsteht desgleichen und zwar in erheblicher Menge, wenn Sodalaug als Condensationsmittel verwendet wird, weshalb letztere Methode sich hier als weniger vortheilhaft erwies.

Das *p*-Toluylformoïn bildet hochgelbe mikroskopische Kryställchen, die sich bei etwa 140° röthlich färben und bei 161° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. In kaltem Benzol ist der Körper spärlich, in heissem etwas reichlicher löslich, in kaltem Alkohol und Aether löst er sich ausgiebig.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C	72.97	72.77 pCt.
H	5.41	5.52 »

Die Verbindung besitzt schwach saure Eigenschaften und wird von Alkalien in reichlicher Menge mit intensiv rothgelber Farbe aufgenommen.



Beim Eintragen des *p*-Toluylformoxims in mässig starke Salpetersäure (vom spec. Gew. 1.3) zerfliesst es sofort zu einem rothen Oele, welches indessen bald wieder erstarrt und gelbe Farbe annimmt. Behufs der Reinigung wurde das Product aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt und daraus in langen schwefelgelben Prismen oder Nadeln erhalten, die bei 88° constant zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. Das Keton löst sich in kaltem Alkohol und Aether sehr leicht, in heissem Schwefelkohlenstoff ebenfalls leicht, schwerer in Benzol und Eisessig. Aus der intensiv roth gefärbten Schwefelkohlenstofflösung scheidet sich der Körper bisweilen in prachtvollen, dicken, centimeterlangen Prismen aus, die Krystallschwefelkohlenstoff enthalten.

Die Analyse gab der Theorie entsprechende Werthe:

	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	Gefunden
C	69.23	68.98 pCt.
H	5.13	5.18 »
	Ber. für 2C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> + CS <sub>2</sub>	Gefunden
CS <sub>2</sub>	10.85	11.44 pCt.

Mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung erwärmt, liefert das Di-*p*-toluyltetraketon ein

Dioxim, CH<sub>3</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · C(:NOH) · CO · CO · C(:NOH) · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · CH<sub>3</sub>, das aus Weingeist in glänzenden, farblosen Blättchen anschiesst, die 1 Mol. Krystallalkohol enthalten und bei 181° unter Zersetzung

schmelzen. Das Oxim ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser wenig löslich.

Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_4$	Gefunden
N 8.64	8.7 pCt.
Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_4 + C_2H_5OH$	Gefunden
$C_2H_5 \cdot OH$ 12.43	12.93 pCt.

Xyloylformoïn,  $(CH_3)^{1,2}C_6H_3 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)^{1,2}$ .

Das Hydrat des acetylrirten Xyloylformoxims<sup>1)</sup> wurde in auf 40—50° erwärmte Sodalaugé vom spec. Gew. 1.14 unter Umrühren portionenweise eingetragen, die gelbrothe Lösung mit Wasser verdünnt, von einer geringen Trübung filtrirt und mit Schwefelsäure neutralisirt.

Hochgelber, feinkörniger Niederschlag, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in Petroläther. Krystallisirt in feinen Nadeln (aus Petroläther), wird indessen schon beim Umkrystallisiren theilweise oxydirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 155°.

Ber. für $C_{20}H_{20}O_4$	Gefunden
C 74.07	74.15 pCt.
H 6.17	6.07 »

Dixylyltetraketon,  $(CH_3)^{1,2}C_6H_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)^{1,2}$ , wurde aus der letzterwähnten Verbindung mittels kalter concentrirter Salpetersäure (vom spec. Gew. 1.4) in der üblichen Weise dargestellt. Das Formoïn nimmt beim Eintragen in die Säure ohne zu schmelzen sofort eine intensiv rothe Farbe an, die auch beim längeren Stehenlassen nicht verändert wird. Der neue Körper wurde aus kochendem Schwefelkohlenstoff in schönen, glänzenden, scharlachrothen Nadeln erhalten, die bei 180° schmelzen. Er ist indifferent gegen Alkalien und Säuren und in den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol etc. schwer löslich. Eisessig nimmt ihn in der Siedehitze verhältnissmässig leicht auf.

Ber. für $C_{20}H_{18}O_4$	Gefunden
C 74.53	74.10 74.12 pCt.
H 5.59	5.71 5.67 »

Wird das Dixylyltetraketon in Eisessig gelöst und die Lösung mit ihrem mehrfachen Volumen Wasser versetzt, so entsteht zunächst eine gelbe Emulsion, die sich alsbald in einen krystallinischen Niederschlag umsetzt. Derselbe stellt ein Dihydrat des Tetraketons dar. Kurze, vierseitige, blassgelbe Prismen, die bei 100—100°, ohne sich

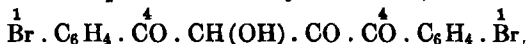
<sup>1)</sup> Vergl. die vorstehende Mittheilung.



zu verflüssigen, ihr Wasser allmählich verlieren und dann den Schmelzpunkt und die ursprüngliche rothe Farbe des wasserfreien Ketons zeigen. Das Hydrat entsteht auch beim anhaltenden Kochen des Tetraketons mit wässrigem Alkohol.

Ber. für $C_{20}H_{22}O_6$	Gefunden
$2H_2O$ 10.06.	9.94 pCt.

*p*-Brombenzoylformoin,

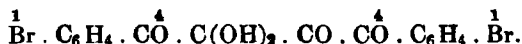


wird zweckmässig aus dem Hydrate des acetylrten *p*-Brombenzoylformoxims und Cyankalium in oben beschriebener Weise erhalten. Soda ist zur Darstellung des Körpers weniger geeignet. Gelber Niederschlag, der sich bei  $110^\circ$  roth färbt und bei  $180^\circ$  zu einer rubinrothen Flüssigkeit schmilzt. Der Körper ist in Alkohol und Aether leicht, in Benzol und Schwefelkohlenstoff etwas schwerer löslich. Er krystallisirt aus den beiden letztgenannten Lösungsmitteln in kleinen Prismen oder rechteckigen Tafeln.

Ber. für $C_{16}H_{10}Br_2O_4$	Gefunden
C 45.11	44.80 pCt.
H 2.35	2.67 "
N 37.50	37.85 "

Das *p*-Brombenzoylformoin giebt mit concentrirter Salpetersäure (1.4) das

Hydrat des Di-*p*-bromphenyltetraketons,



Gelbe, verfilzte Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff), die bei  $135^\circ$  unter Gasentwicklung zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen und in Alkohol und Aether leicht, in Benzol mässig, in Schwefelkohlenstoff schwer löslich sind. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{16}H_{10}Br_2O_6$	Gefunden
C 43.48	43.55 pCt.
H 2.26	2.46 "

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Upsala, chemisches Laboratorium der Universität.