

Azokörper aus Nitrosoresorcin und Acettoluid oder Toluidin nicht entsteht. Die Reaction — deren Mechanismus hier nicht weiter discutirt werden soll — ist im Wesentlichen das Analogon der Bildung von Oxyazokörpern aus Phenolen und Diazoverbindungen.

Nitrosoacettoluid wurde in eine Auflösung der äquimolecularen Menge Resorcin, welche in Natronlauge oder Natriumcarbonat gelöst war, eingetragen. Es entstand eine dunkelrothe Lösung, aus welcher nach einer Stunde durch Ansäuern *p*-Toluolazoresorcin¹⁾ in rothen Nadeln vom Schmp. 183—184⁰, ausfiel. Das zur Identification dargestellte Diacetat bildet gelbe Nadeln, Schmp. 98⁰.

In alkoholischer Lösung verläuft die Reaction in demselben Sinne, als Nebenproduct tritt dabei Toluolazoresorcinazotoluol auf.

Die vorstehenden Mittheilungen liefern für die Annahme, dass die aromatischen Diazoverbindungen in alkalischer Lösung als Nitrosamine fungiren können, eine weitere Stütze.

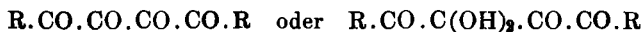
116. H. G. Söderbaum: Ueber einige aromatische Tetraketone. II.

(Eingegangen am 3. März.)

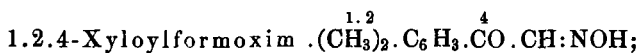
Vor einiger Zeit berichtete ich in Gemeinschaft mit P. W. Abenius²⁾ über die Einwirkung von Salpetersäure auf einige acylsubstituirte Formoïne, d. Körper von der allgemeinen Formel:



Es hatte sich damals herausgestellt, dass bei dieser Reaction Tetraketone bezw. deren Hydrate:



entstehen. Aehnlichen Verhältnissen begegnete ich, als ich bei dem weiteren Studium dieses Themas zunächst die bisher unbekanntenen 1.2.4- und 1.4.2-Xyloylformoïne in den Kreis dieser Betrachtung zog.



20 g 1.2.4-Xylylmethylketon³⁾ vom Siedepunkt 241—244⁰ wurden mit 15.8 g Amylnitrit, 3.1 g Natrium und 62 g Alkohol zur Reaction gebracht. Das nach etwa 24stündigem Stehen in reichlicher Menge ausgeschiedene, in gelben Nadeln krystallisierende Natriumsalz wurde in üblicher Weise mit Aether ausgewaschen und in Eiswasser gelöst.

¹⁾ Wallach u. B. Fischer, Diese Berichte 15, 2821.

²⁾ Letzte diesbezügliche Mittheilung diese Berichte 25, 3468.

³⁾ Vergl. A. d. Claus, diese Berichte 19, 232.

Das sich auf Zusatz von Essigsäure sofort in fester Form abscheidende Formoxim liess sich durch Umkrystallisiren aus Benzol vortheilhaft reinigen und wurde aus diesem Lösungsmittel in schwach gelblichen, kurzen Prismen oder dicken Tafeln erhalten, deren Schmelzpunkt sich auf 121° einstellte. Die Verbindung ist in Alkohol und Aether, sowie in kochendem Benzol leicht, in heissem Ligroin hingegen sehr schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2$.

Procente: C 67.80, H 6.21, N 7.91.

Gef. » » 67.69, » 6.32, » 7.79.

Das Formoxim wird von Acetylchlorid unschwer aufgenommen. Das aus dieser Lösung zunächst auskrystallisirende chlorhaltige Additionsproduct wurde mittels Wassers in Chlorwasserstoff und die

Acetylverbindung $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH(OH)N(OH)COCH_3$ ^{1.2}⁴ zerlegt. Die Reaction lässt sich zweckmässig so ausführen, dass das durch Aufstreichen auf poröse Thonscherben gut ausgepresste Chlorid portionenweise in Eiswasser eingetragen wird. Wenn man umgekehrt das Chlorid mit Wasser übergiesst, entsteht leicht eine schmierige, mehr oder weniger verfärbte Masse, die sich nur schwierig verarbeiten lässt.

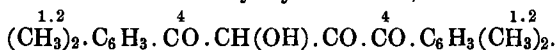
Die Acetylverbindung stellt lange, schneeweisse Nadeln dar und schmilzt bei $130-131^{\circ}$ zu einem gelben, nicht erstarrenden Oel. Sie ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}NO_4$.

Procente: C 60.76, H 6.33.

Gef. » » 60.52, » 6.31.

1.2.4-Xyloylformoïn,



Die eben besprochene Acetylverbindung (20 Thl.) wurde in lauwarmem Alkohol gelöst und dann eine wässrige Lösung von Cyankalium (1 Thl.) zugegeben. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein gelbrothes, zähes Harz aus, das sich erst nach eintägigem Stehen bei niederer Temperatur ($+5^{\circ}$) in einen festen, krystallinischen, rein schwefelgelben Körper umgesetzt hatte. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen fängt die auf diese Weise dargestellte neue Verbindung bei etwa 138° an zu sintern und schmilzt bei 146° zu einer klaren, dunkelrothen Flüssigkeit. Sie löst sich in Aether sehr leicht, in Alkohol und heissem Benzol leicht, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff, in kochendem Ligroin nur sehr wenig. Wird die schön gelbrothe benzolische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, entfärbt sie

1) Diese Berichte 26, 1015 R.

sich allmählich und liefert statt der ursprünglichen Verbindung ein Gemisch von wenigstens zwei neuen Körpern, die ausgesprochen saure Eigenschaften besitzen. Der Eine schmilzt bei 92° und wird von Wasser ziemlich leicht aufgenommen; der Andere ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich und schmilzt erst bei 163 – 164° . Beide sind farblos und erstarren nach dem Schmelzen wieder krystallinisch. Bei der geringen zu Gebote stehenden Quantität konnte bis jetzt die procentische Zusammensetzung der beiden Zersetzungsproducte allerdings nicht ermittelt werden; allein aller Wahrscheinlichkeit nach liegt in der niedrig schmelzenden Säure die von Buchka und Irish¹⁾ beschriebene Orthoxylylglyoxylsäure (Schmp. 92°) vor, während die hochschmelzende mit der sogenannten Paraxylylsäure oder Metaparamethylbenzoösäure²⁾ (Schmp. 163°) die grösste Uebereinstimmung zeigt. Sie lässt sich wie diese sublimiren. —

Ebensowenig wie aus Benzol liess sich das Formoïn aus irgend einem anderen Lösungsmittel umkrystallisiren. Auch in fester Form erwies es sich als ziemlich unbeständig. Nach mehrtägiger Aufbewahrung der Substanz im Exsiccator hatte sich z. B. der Schmp. um etwa 40° erniedrigt — wahrscheinlich wegen Sauerstoffaufnahme und theilweiser Umwandlung in das entsprechende Tetraketon (siehe unten).

Bei der Analyse einer so unbeständigen Verbindung scharf stimmende Werthe zu erhalten, war kaum zu erwarten. In der That wurde der Kohlenstoff genau um etwa 0.7 pCt. zu niedrig gefunden.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}O_4$.

Procente: C 74.07, H 6.17.

Gef. » » 73.36, » 6.06.

Die grosse Uebereinstimmung mit den früher untersuchten Homologen schliesst indessen jeden Zweifel an der Richtigkeit der obigen Formel aus.

Dixylyltetraketon (1.2.4).

Das Monohydrat $(CH_3)_2C_6H_3.CO.C(OH)_2.CO.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ wurde durch Eintragen des eben beschriebenen Formoïns in Salpetersäure vom spec. Gew. $1.35^3)$ erhalten und durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Kurze, gelbe Prismen, die bei 103° sintern und bei 108° unter Gasentwicklung zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. In Aether, sowie in siedendem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig ziemlich leicht, in Ligoïn hingegen schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}O_5$.

Procente: C 70.59, H 5.88.

Gef. » » 70.09, » 5.70.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1766.

²⁾ Fittig und Laubringer, Ann. d. Chem. 151, 275.

³⁾ Die sonst angewandte Säure 1.4 wirkt hier zu energisch.

Beim Aufbewahren, auch im Exsiccator, nimmt die Substanz nach einiger Zeit mehr oder weniger schmierige Consistenz an, ein Zeichen beginnender Zersetzung.

1.4.2-Xyloylformoïn, $(\text{CH}_3)_{1.4} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{NOH}^2$,
 wurde aus 1.4.2-Xylylmethylketon¹⁾ (Sdp. 219—222°), Amylnitrit und Natriumalkoholat nach oben angegebenen Gewichtsverhältnissen erhalten. Bei niederer Temperatur erfüllt sich die Flüssigkeit nach 1—2 Tagen mit langen, gelben Nadeln von ausgeschiedenem Natriumsalz und geseht dadurch zu einem steifen Brei. Als das Reaktionsgemisch in üblicher Weise mit Wasser versetzt, mit Aether ausgeschüttelt und dann die wässerige Unterlage mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde, entstand ein öliges Niederschlag, der auch nach längerer Zeit nicht erstarrte. Das Oel erwies sich bei näherer Untersuchung als ein Gemisch von dem gesuchten Formoxim und der bei dessen partiellen Zersetzung entstandenen Isoxylylsäure (1.4.2-Xylylsäure). Letztere wurde isolirt und durch die äussere Form — weisse sublimirbare Nadeln —, durch den Schmp.²⁾, 133°, sowie durch eine Verbrennung identifizirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Procente: C 72.00, H 6.67.

Gef. » » 71.81, » 6.67.

Da sich indessen die Trennung der beiden Verbindungen als eine ziemlich zeitraubende Operation erwies, so wurde folgender Weg zur Gewinnung des Formoxims eingeschlagen. Das gelbe Natriumsalz wurde mit viel Aether angerührt, filtrirt, thunlichst genau gewaschen, in Eiswasser gelöst und dann mittels Schwefelsäure zerlegt. Der dabei erhaltenen, schwach gelblichen Emulsion wurde durch Schütteln mit Aether ein bald erstarrendes Oel entzogen. Das noch etwas schmierige, aber von Isoxylylsäure völlig freie Formoxim liess sich durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heisser Ligroïn-Benzolmischung reinigen. Schöne, zolllange, schwach gelbliche Nadeln, die bei 63° schmelzen und in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in siedendem Petroläther schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$.

Procente: C 67.80, H 6.21.

Gef. » » 67.48, » 6.21.

Das rohe Formoxim wurde mit Acetylchlorid in üblicher Weise behandelt und so in die entsprechende Acetylverbindung,

$(\text{CH}_3)_{1.4} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ übergeführt.

¹⁾ Vergl. A. d. Claus und R. Wollner, diese Berichte 18, 1856.

²⁾ Diese Berichte 14, 2111.

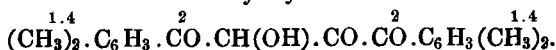
Letztere krystallisirt aus Aceton in harten, weissen Warzen, die ziemlich langsam anschliessen. Bei gestörter Krystallisation wird sie in Form eines schneeweissen mikrokrystallinischen Pulvers erhalten. Schmp. 135—136°. In Aether und siedendem Benzol ziemlich leicht, in Alkohol etwas leichter, in heissem Aceton noch leichter löslich. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid wie gewöhnlich intensiv roth gefärbt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}NO_4$.

Procente: C 60.76, H 6.33, N 5.91.

Gef. » » 60.36, » 6.44, » 5.95.

1.4.2-Xyloylformoïn



Die Formoïncondensation wurde mittels Cyankaliums in oben angegebener Weise bewerkstelligt. Die beim Verdünnen der Reactionsflüssigkeit zunächst entstandene Emulsion setzte sich bald in einen festen, krystallinischen Körper von lebhaft gelber Farbe um. Das Formoïn stellt keulenförmige, mikroskopische Prismen dar. Es schmilzt langsam bei 164—168° unter vorangehender, bei 160° beginnender Sinterung und erstarrt beim Erkalten wieder. In Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff wird es leicht, in Ligroïn spärlich gelöst. Aus dem letztgenannten Lösungsmittel krystallisirt es zunächst in Form orangefarbener, zarter Nadeln von unverändertem Schmelzpunkt aus. In Berührung mit der Mutterlauge gingen indessen die Krystalle nach einiger Zeit wieder in Lösung, und aus der nunmehr farblosen Flüssigkeit wurden schliesslich weisse, bei 125 bis 130° schmelzende Nadelchen erhalten. (Isoxylylsäure?).

Das Formoïn ist somit ziemlich unbeständig, wenn auch nicht in demselben Grade wie das vorstehend beschriebene Isomere.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}O_4$.

Procente: C 74.07, H 6.17,

Gef. » » 73.97, » 6.19.

Ausser nach obiger Methode wird es aus der Acetylverbindung auch mittels Sodalaugé erhalten.

Dixylyltetraketon 1.4.2.

Das Monohydrat, $(CH_3)_{1.4}^1.C_6H_3^2.CO.C(OH)_2.CO.CO.C_6H_3^2(CH_3)_{1.4}^1$, wurde durch Oxydiren des vorstehenden Formoïns mittels gut gekühlter Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 in bekannter Weise gewonnen. Das Formoïn zerfliesst in Berührung mit der Säure und nimmt eine dunkelrothe Farbe an, die unter gleichzeitigem Starrwerden allmählich in Chamois übergeht.

Das durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigte Keton stellt schöne, hochgelbe Prismen dar, die sich bei 100° röthlich färben, bei

105° erweichen und bei 109—110° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen. Die Verbindung ist in Alkohol, Aether und kochendem Eisessig leicht, in warmem Schwefelkohlenstoff mässig, in Ligroin nur schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}O_5$.

Procente: C 70.59, H 5.88.

Gef. » » 70.24, » 5.88.

Die Dixylyltetraketone der Ortho- und Parareihen sind somit dadurch gekennzeichnet, dass sie ganz wie die entsprechenden Phenyl-, Toly- und Bromphenylverbindungen Monohydrate liefern, während das Dimetaxylyltetraketon, wie früher gezeigt, entweder in wasserfreiem Zustande oder in Form eines Dihydrates auftritt.

Zum Vergleich der drei isomeren Reihen mag folgende tabellarische Uebersicht dienen:

	Orthoreihe	Metareihe	Parareihe
Formoxim, $C_8H_9 \cdot CO \cdot CH : NOH$	kurze, schwach gelbliche Prismen. Schmelzpunkt 121°	lange, weisse Nadeln. Schmp. 94 bis 95°	lange, flache, schwach gelbliche Nadeln. Schmp. 63°
Acetylverbindung, $C_8H_9 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot N(OH)COCH_3$	lange, weisse Nadeln. Schmp. 130 bis 131°	weisse, mikrosk. Nadeln oder dünne Blättchen. Schmp. 142—143°	harte, rein weisse Krystallwarzen. Schmp. 135—136°
Formoin, $C_8H_9 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C_8H_9$	schwefelgelbes Krystallpulver. Schmp. 146°. Sehr unbeständig	feine, hochgelbe Nadelchen. Schmelzpunkt. 155°.	gelbes, krystallinisches Pulver oder orangefarbene Nadeln. Schmp. 164 bis 168°
Tetraketon, $C_8H_9 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_8H_9$	Monohydrat: kurze, gelbe Prismen. Schmp. 108°	a) wasserfrei: scharlachrothe Nadeln. Schmp. 180°. Sehr beständig. b) Dihydrat: blassgelbe, 4seitige Prismen ohne Schmp. Geht beim Erhitzen in a über.	Monohydrat: gelbe Prismen. Schmelzpunkt 109—110°.

Gothenburg, im Februar 1894.