

Schwer löslich in Aether, Alkohol, Ligroïn, leicht in Chloroform, Benzol.

Spaltung durch Säuren. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird die Verbindung nach der oben gegebenen Gleichung in Stickstoff, *p*-Kresol und *p*-Toluidin gespalten.

Eine genau abgewogene Menge (ca. 0.2 g) wurde in wenig 20procentiger Salzsäure gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und zuerst gelinde, dann zum Kochen erhitzt. Der entwickelte Stickstoff wurde aufgefangen und gemessen.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{21}N_5$.

Procente: Diazostickstoff 16.3

Gef. » » 16.1.

Die quantitative Bestimmung der beiden anderen Spaltungsproducte, *p*-Toluidin und *p*-Kresol, hat noch keine ganz zufriedenstellenden Resultate ergeben, was bei dem Mangel an guten quantitativen Methoden für diese Körper nicht überraschen kann. Doch soll der Versuch wiederholt werden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auf die Amide des Diazobenzols und die obenerwähnten Griess'schen Verbindungen ausgedehnt.

128. Wilhelm Abenius: Zur Kenntniss der Formoïne.

(Eingegangen am 8. März.)

Als Formoïne bezeichneten Söderbaum und ich¹⁾ einige Verbindungen, denen die allgemeine Constitutionsformel:



zuertheilt wurde, und die uns als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Tetraketonen dienten. In der citirten Abhandlung wurde erwähnt, dass das Benzoylformoïn: $C_6H_5.COCH(CH).CO.CO.C_6H_5$ bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung, ausser drei stickstoffhaltigen Substanzen, die ihrer Constitution nach völlig aufgeklärt wurden, auch eine stickstofffreie Verbindung ergab, die eine der empirischen Formel $C_{18}H_{16}O_4$ entsprechende Zusammensetzung besass. Die zur Ermittlung der Constitution derselben angestellten Versuche gaben den Anlass zu der im Folgenden niedergelegten Untersuchung.

Da die Verbindung $C_{18}H_{16}O_4$ sich von dem Ausgangskörper nur durch ein Plus von der Gruppe C_2H_4 unterscheidet, lag es sehr nahe, anzunehmen, dass dieselbe ein Aethyläther des Benzoylformoïns sei. Bei einem in Folge dieser Vermuthung angestellten Versuche, den-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3468.

selben Körper durch Einwirkung von Salzsäure auf eine äthylalkoholische Lösung des Benzoylformoïns darzustellen, zeigte es sich, dass er in dieser Weise sehr leicht und in fast theoretischer Menge gebildet wurde. Offenbar ist es die von dem salzsauren Hydroxylamin entbundene Salzsäure, welche bei der ersteren Bildungsweise des Körpers die Condensation bewirkt. Diese Reaction, deren Verlauf folgendermaassen formulirt werden kann:



scheint übrigens für alle Alkohole gültig zu sein. Man braucht nur das Benzoylformoïn in dem betreffenden Alkohol zu lösen und dann rauchende Salzsäure zuzusetzen oder besser, besonders bei Darstellung von grösseren Quantitäten, trocknes Salzsäuregas in die warme Lösung hineinzuleiten, um den gebildeten Aether beim Erkalten auskrystallisiren zu lassen.

Sämmtliche in dieser Weise gebildeten Monoalkylverbindungen sind, wie das Benzoylformoïn selbst, gelb gefärbt und besitzen schwache saure Eigenschaften; sie lösen sich unschwer in verdünnter Kali- oder Natronlauge mit gelber Farbe und werden durch verdünnte Säuren, selbst durch Kohlensäure unverändert ausgefällt. Starke Salpetersäure sowie Brom und Wasser oxydiren sie zu Tetraketonen.

Das Benzoylformoïn enthält noch ein Wasserstoffatom, das durch andere Radicale vertretbar ist. Wenn man die erwähnten Monoalkylverbindungen kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid kocht, entstehen glatte Acetylderivate, während andere Säureradiale am leichtesten durch die Baumann-Schotten'sche Methode eingeführt werden können. Diese Säurederivate sind farblose, vollkommen neutrale Verbindungen, die beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge unter Abspaltung des eingeführten Säureradicals und Zurückbildung der ursprünglichen Monoalkylverbindung verseift werden. Sehr bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der die Acetylverbindungen durch Salzsäure gespalten werden. Versetzt man eine warme alkoholische Lösung derselben mit starker Salzsäure, so krystallisiren die freien Aether beim Erkalten in reinem Zustande aus.

Will man dagegen ein zweites Alkoholradical einführen, lässt sich dieses ohne Schwierigkeit bewerkstelligen, indem man die mit Alkoholen und Salzsäure dargestellten Monoalkylverbindungen des Benzoylformoïns mit Natriumalkoholat und Halogenalkylen kocht. Die so entstehenden Dialkylderivate sind ebenfalls farblose, neutrale Körper, die grosse Beständigkeit gegen Alkalien und verdünnte Säuren zeigen. Mittels concentrirter Schwefelsäure gelingt es jedoch, einen Alkylrest, und zwar den zuerst eingeführten, wieder abzuspalten.

Dabei entstehen neue Monoalkylformoïne, die von den zuerst erwähnten Isomeren durchaus verschieden sind. Bisher wurde jedoch

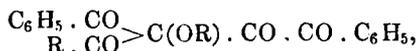
nur eine dieser Reihe angehörige Aethylverbindung eingehender untersucht. Betreffs ihrer Eigenschaften sei hier erwähnt, dass dieselbe eine schwache Säure ist, die von Essigsäureanhydrid leicht acetyliert wird, ohne dass es bisher gelang, andere Säurederivate mittels der Baumann-Schotten'schen Methode darzustellen. Im Gegensatz zu ihrer Isomeren wird sie nicht durch Salpetersäure zu einem Tetraketon oxydirt, und Brom in wässriger Suspension liefert einen Körper von der Zusammensetzung: $C_{18}H_{15}BrO_4$. Durch starke Salzsäure in alkoholischer Lösung werden die Dialkylformoïne wieder gewonnen.

Zur Charakteristik des Benzoylformoïns möchte ich noch hinzufügen, dass es durch kurzzeitiges Kochen mit Essigsäureanhydrid zweifach acetyliert wird. Die beiden Acetylgruppen können fast momentan wieder abgespalten werden, wenn die äthylalkoholische Lösung des Acetylderivates mit rauchender Salzsäure versetzt wird. Da aber das freie Benzoylformoïn unter diesen Bedingungen alkylirt wird, ist immer der Aethyläther desselben das Endproduct dieses Saponificationsverfahrens.

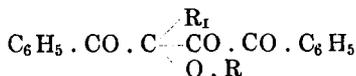
Was die Constitution der kurz skizzirten Verbindungen anbelangt, so liegt es, vorausgesetzt, dass die von Anfang an für das Benzoylformoïn aufgestellte Constitutionsformel $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ richtig ist, sehr nahe, seine Reactionsfähigkeit durch die Oxymethylengruppe zu erklären. Durch Alkohole und Salzsäure würden am Sauerstoff alkylirte Benzoylformoïne¹⁾ entstehen, deren zweites, der Oxymethylengruppe angehöriges Wasserstoffatom durch Säure oder Alkoholradicale vertretbar sein sollte. Man kommt somit zu der folgenden Constitutionsformel:



für die durch Alkohole und Salzsäure dargestellten monoalkylirten Benzolformoïne, zu:



für ihre Säurederivate, und zu:

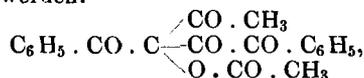


für die dialkylirten Benzoylformoïne. Die aus den letzteren durch Abspaltung des zuerst eingeführten Alkylrestes entstehenden neuen Monoalkylbenzoylformoïne würden demnach die Constitution:

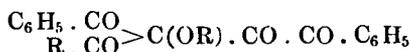


¹⁾ Vergl. diese Berichte 26, 728.

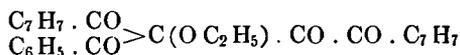
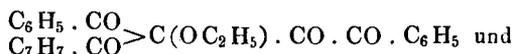
haben, und das Diacetylderivat von Benzoylformoïn würde folgendermassen formulirt werden:



So einfach auch diese Auffassung auf den ersten Blick zu sein scheint, lässt sie sich doch nicht mit gewissen Thatsachen gut vereinbaren. Schon der Umstand, dass das Benzoylformoïn bei kurzzeitigem Kochen mit Essigsäureanhydrid zwei Acetylgruppen aufnimmt, die beide mit der grössten Leichtigkeit wieder entfernt werden können, erregt den Verdacht, dass es wenigstens in seinen Reactionen sich wie eine zweifach hydroxylierte Verbindung verhält. Dafür sprechen auch die Eigenschaften der durch Alkohole und Salzsäure erzeugten Monoalkylformoïne. Dass in denselben der Alkylrest an Sauerstoff haftet, unterliegt wohl keinem Zweifel, denn derselbe wird sowohl durch Salpetersäure als Bromwasser abgespalten, und doch spricht auch hier die Leichtigkeit, mit der eine Acetylgruppe durch Essigsäureanhydrid eingeführt und dann wieder entfernt werden kann, für die Anwesenheit einer freien Hydroxylgruppe. Als Argument für diese Annahme kann ferner eine wichtige Thatsache herbeigezogen werden. Es liegt auf der Hand, dass wenn die Säurederivate der fraglichen Monoalkylformoïne nach der Formel:



constituirt wären, und somit das Benzoyl und das neu eingeführte Radical $\cdot \text{R} \cdot \text{CO} \cdot$ ganz dieselbe Stellung in den Moleküle einnehmen, man mit Recht erwarten könnte, dass sie mit fast derselben Leichtigkeit abgespalten würden. In keinem einzigen von den vielen Fällen, die ich in dieser Hinsicht geprüft habe, gelingt es, das Benzoyl abzuspalten; jedenfalls werden die neu eingeführten Säureradiale entfernt und die veränderten alkylirten Formoïne wiedergewonnen. Zur Controle habe ich unter ganz denselben Bedingungen das *p*-Toluylderivat des äthylirten Benzoylformoïns und das Benzoylderivat des äthylirten *p*-Toluylformoïns verseift, und dabei gefunden, dass das erstere glatt in *p*-Toluylsäure und äthylirtes Benzoylformoïn, das letztere ebenfalls vollkommen glatt in Benzoëssäure und äthylirtes *p*-Toluylformoïn zerfällt. Wären die erwähnten Säurederivate nach den Formeln:



zusammengesetzt, ist nicht einzusehen, warum im ersteren Falle nur *p*-Toluyl, im zweiten nur Benzoyl abgespalten werden sollte.

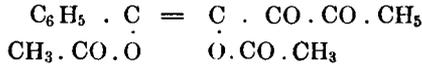
die einzige ist, die ihren Spaltungen bei der Verseifung Rechnung trägt. Für die dialkylierten Benzoylformoïne kommt man mithin zu der Formel:



und für die aus denselben durch Einwirkung von Schwefelsäure entstehenden, neuen Monoalkylderivate zu der Formel:

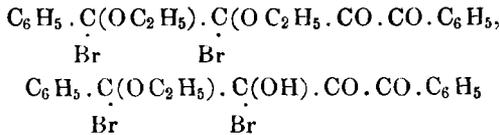


welch letztere Verbindungen α -Alkylbenzoylformoïne genannt werden. Die von Anfang an vorgeschlagene Constitutionsformel für das Diacetylbenzoylformoïn ist folglich mit den folgenden:

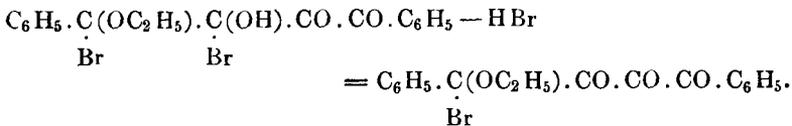
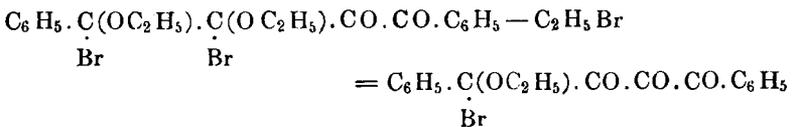


zu vertauschen, die zweifelsohne besser sowohl der Bildung des Körpers, als auch der Leichtigkeit, mit der die beiden Acetylgruppen abgespalten werden können, entspricht.

Als gute Stütze für die entwickelte Auffassung der Constitutionsfrage kann ferner das Verhalten des Diäthyl- und α -Aethylbenzoylformoïns gegen Bromwasser herbeigezogen werden. In der Absicht, einen directen Nachweis der doppelten Bindung beizubringen, werden die genannten Körper mit Bromwasser geschüttelt. Aus beiden Körpern wurde als Endproduct der Einwirkung die vorher erwähnte Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BrO}_4$ gewonnen, deren Bildung in einfachster Weise folgendermaassen erklärt wird: aus den intermediären (nicht isolirten) Dibromiden:



wird Bromäthyl resp. Bromwasserstoff abgespalten nach den Gleichungen:

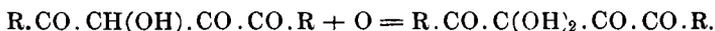


Die Bildung des Bromkörpers mittels der zuerst vorgeschlagenen Formeln zu erklären, scheint mit fast unüberwindlicher Schwierigkeit verbunden.

Nach diesen Erörterungen dürfte nicht gezeugnet werden können, dass die grösste Wahrscheinlichkeit dafür spricht, dass die Derivate der Formoïne von der Dihydroxylformel abgeleitet werden müssen. Inwiefern diese Formoïne im freien Zustande dessenungeachtet der Formel:



entsprechen, lässt sich zur Zeit nicht sicher entscheiden. Für diese Formel spricht theils die Synthese des Benzoylformoïns durch Condensation von Phenylglyoxal: $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHO$ mittels alkoholischer Cyankaliumlösung¹⁾, welche Entstehungsweise der Benzoïnbindung vollkommen analog ist, theils die leichte Ueberführbarkeit der Formoïne in hydratisirte Tetraketone, bei Einwirkung oxydirender Agentien:



Es scheint mir deshalb angemessen, dieselbe für die freien Formoïne bis auf Weiteres beizubehalten und die Dihydroxylformel als Ausdruck für eine tautomere Form zu betrachten.

Durch fortgesetzte Untersuchungen glaube ich weitere Belege zur Beurtheilung dieser interessanten Körperklasse beizubringen zu können.

Experimenteller Theil²⁾.

β -Aethylbenzoylformoïn, $C_6H_5 \cdot C(OH):C(OC_2H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Diese Verbindung wurde wie erwähnt zuerst durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf eine äthylalkoholische Lösung von Benzoylformoïn als Nebenproduct erhalten. In theoretischer Menge wird dieselbe gewonnen, wenn man das Benzoylformoïn in der 20- bis 15fachen Menge Aethylalkohol löst und dann trockenes Salzsäuregas bis zur Abscheidung einer reichlichen Krystallisation hineinleitet. Nach dem Erkalten werden die Krystalle abfiltrirt und durch Auspressen und Trocknen von anhaftender Salzsäure befreit. Zur Analyse wurde die Verbindung noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}O_4$.

Procente: C 72.97, H 5.41.

Gef. » » 72.88, » 5.58.

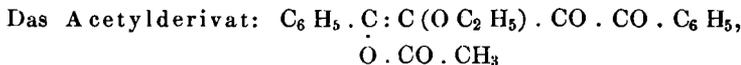
Das Aussehen und die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers sind früher (l. c.) beschrieben worden. Hier sei nur Folgendes hinzugefügt.

Uebergiesst man dieselben mit concentrirter Kali- oder Natronlauge, so wird eine Umsetzung in gelbe Alkalisalze bewirkt, die sich

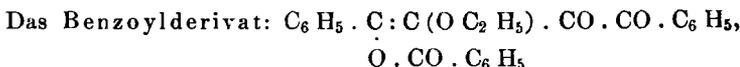
¹⁾ Diese Berichte 24, 3033.

²⁾ Eine ausführliche Mittheilung wird in Ofversigt af Kongl. Uet. Akad. i. Stockholm Förrhandlingar erscheinen.

nur schwierig in den überschüssigen Alkalilauge lösen. Durch verdünnte Kali- oder Natronlauge wird er jedoch unschwer aufgenommen, und aus der Lösung, die gelb gefärbt ist, durch verdünnte Säuren sowie durch Kohlensäure vollständig ausgefällt. Beim Eintragen in starke Salpetersäure (vom spec. Gew. 1.4) zerfließt es sofort zu einem rothen Oele, welches bald wieder erstarrt und gelbe Farbe annimmt. Der neue Körper erwies sich sowohl durch seinen Schmelzpunkt, als die übrigen Eigenschaften als das Diphenyltetra-
keton. Dieselbe Oxydation wird durch Bromwasser bewirkt.



entsteht durch kurzzeitiges Kochen der soeben beschriebenen Verbindung mit Essigsäureanhydrid. Nach Verdampfen des überschüssigen Anhydrids im Vacuum über Kali, wurde der schön krystallisierende Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt und dabei als kurze, farblose, zu Warzen vereinigte Prismen erhalten, die bei 121—122° schmolzen. Die Analyse des Körpers ist früher veröffentlicht worden. Kocht man denselben mit ziemlich starker Kalilauge, scheidet sich bald das gelbe Kaliumsalz des *p*-Aethylbenzoylformoïns ölig ab. Beim Verdünnen mit Wasser löst sich Alles und Salzsäure fällt das β -Aethylbenzoylformoïn in reinem Zustande aus. Die Mutterlauge wurde mit negativem Erfolg auf Benzoësäure durch Schütteln mit Aether geprüft. Das Acetylderivat wird auch, wie im theoretischen Theile erwähnt, leicht durch Zusatz von rauchender Salzsäure zu der warmen Lösung in Aethylalkohol verseift. Beim Erkalten krystallisirt das β -Aethylbenzoylformoïn aus.



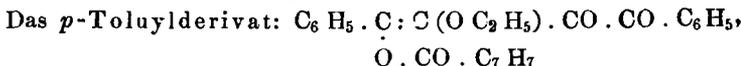
nach der Methode von Baumann-Schotten gewonnen, krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, weissen Krystallaggregaten, die bei 147° schmelzen, und sich in warmem Alkohol und in Benzol leicht, in Aether und Ligroïn nur schwierig lösen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_5$.

Procente: C 75, H 5.

Gef. » » 74.84, » 5.07.

Wird ebenfalls sehr leicht in Benzoësäure und β -Aethylbenzoylformoïn durch starke Kalilauge verseift.



entsteht wie die vorige Verbindung, wenn eine alkoholische Lösung von β -Aethylbenzoylformoïn mit *p*-Toluychlorid geschüttelt wird. Aus heissem Alkohol krystallisirte es in zu Gruppen, vereinigten farblosen, lanzenähnlichen Krystallen, die bei 125—126° schmolzen und sich

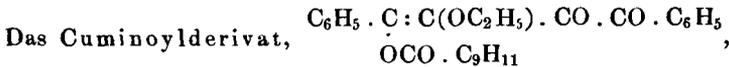
leicht in warmem Alkohol, in Benzol und Aether, schwer in kaltem Alkohol und fast gar nicht in Ligroin lösten.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{22}O_5$.

Procente: C 75.36, H 5.31.

Gef. » » 75.29, » 5.75.

Die Verseifung des Körpers lässt sich ziemlich leicht durch Kochen mit Kalilauge bewerkstelligen. Sobald die Umsetzung in das gelbe Kaliumsalz des β -Aethylbenzoylformoïns vollständig war, wurde mit Wasser verdünnt, und Salzsäure in Ueberschuss hinzugefügt. Die Fällung wurde auf ein Filter genommen, mit heissem Wasser ein paar Mal gewaschen und die Lösung mit Aether extrahirt. Beim Verdampfen des letzteren blieb keine einzige Spur von Benzoësäure zurück. Die Fällung wurde mit kaltem Alkohol digerirt, nach dessen Verdampfen reine *p*-Toluylsäure gewonnen wurde. Der Rückstand schmolz bei 215° , und erwies sich somit als β -Aethylbenzoylformoïn. Es hat sich in Folge dessen ausser dem letzten Körper nur *p*-Toluylsäure bei der Verseifung gebildet.



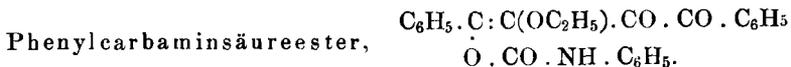
wurde ebenfalls aus Cuminoylchlorid und dem Natriumsalz des β -Aethylbenzoylformoïns nach der Baumann-Schotten'schen Methode dargestellt. Reinweisse, kurze Prismen (aus Alkohol), die sich in kaltem Alkohol nur spärlich, in heissem Alkohol ebenso wie in Benzol und Aether sehr leicht, und in Ligroin fast gar nicht lösten. Sie schmolzen bei $108 - 109^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{26}O_5$.

Procente C 76.02, H 5.88.

Gef. » » 75.49, » 5.98.

Um den Zerfall des Körpers bei der Saponification genau zu ermitteln, wurde er bis zur vollständigen Zersetzung mit Kalilauge gekocht, und die Lösung nach Verdünnen mit Wasser mit Kohlensäure gesättigt. Der gelbe Körper, der dabei ausfiel, schmolz bei 215° und erwies sich somit als reines β -Aethylbenzoylformoïn. Durch Zusatz von Salzsäure zu der Lösung wurden grosse Mengen von Cuminsäure abgeschieden und das Filtrat von derselben wurde mit Aether ausgezogen, ohne dass eine Spur von Benzoësäure nachgewiesen werden konnte. Der Körper wird somit glatt in β -Aethylbenzoylformoïn und Cuminsäure gespalten.



Da das Phenylisocyanat und β -Aethylbenzoylformoïn bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander einwirken, wurden die genannten Körper in molecularen Mengen mit etwas Benzol im Einschmelzrohr

auf 140—150° 3 Stunden erhitzt. Das Benzol wurde verdampft und das zurückbleibende Oel durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin gereinigt. Anfänglich wurde der Körper immer als Oel abgetrennt, aber nachdem die genannte Operation mehrmals wiederholt worden war, krystallisirte er in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen oder Prismen, die in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen, sehr leicht löslich waren, und in reinem Zustand bei 159 — 160° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{21}NO_5$.

Procente: C 72.29, H 5.06, N 3.37.

Gef. » » 72.22, » 5.71, » 3.65.

β -Methylbenzoylformoin, $C_6H_5 \cdot C(OH) : C(OCH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Dieser Körper wurde in ganz derselben Weise wie die entsprechende Aethylverbindung durch Einleitung von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung von Benzoylformoin dargestellt.

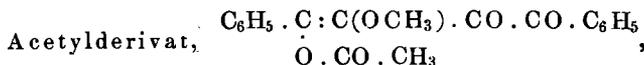
Behufs Reinigung wird er am besten aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}O_4$.

Procente: C 72.34, H 4.96.

Gef. » » 72.13, » 5.03.

Der Körper ist in Aethyl- und Methylalkohol ebenso wie in Aether, Aceton und warmem Benzol sehr leicht, in kaltem Benzol ziemlich schwer, in Ligroin fast nicht löslich. Von verdünnter Kali- oder Natronlauge wird er leicht aufgenommen und von Säuren wieder gefällt. Von Salpetersäure wird er zu Diphenyltetraketon oxydirt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid giebt er das

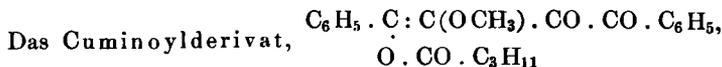


welches aus Alkohol in farblosen, glänzenden, kurzen Prismen krystallisirt, die von Aether und Benzol sehr leicht gelöst werden und bei 95° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{16}O_5$.

Procente: C 70.37, H 4.94.

Gef. » » 70.29, » 5.01.



krystallisirt aus kochendem Alkohol in zu weissen Ballen vereinigten, kurzen Prismen, die bei 112° schmolzen und sich leicht in Benzol, Aether und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und kaum in Ligroin lösten.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{24}O_5$.

Procente: C 75.70, H 5.61.

Gef. » » 75.16, » 5.75.

Bei der Verseifung wurden nur Cuminsäure und β -Methylbenzoylformoïn gebildet.

β -Amylbenzoylformoïn: $C_6H_5 \cdot C(OH) : C(OC_5H_{11}) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Wird das Benzoylformoïn in Amylalkohol gelöst, und die Lösung mit rauchender Salzsäure versetzt, so erstarrt bald Alles zu einem Brei von gelben Krystallnadeln. Dieselben wurden durch Aufstreichen auf poröse Thonplatten von der Mutterlauge befreit und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{29}O_4$.

Procente: C 74.55, H 6.51.

Gef. » » 74.55, » 6.56.

Sehr leicht in Alkohol, Benzol und Aether, schwieriger in Ligroïn löslich.

β -Benzylbenzoylformoïn: $C_6H_5 \cdot C(OH) : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Ebenso wie die vorige Verbindung dargestellt. Krystallisirte aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 182° — 183° schmolzen. Sehr leicht sowohl in heissem Alkohol und Benzol wie in Aether, schwieriger in Ligroïn löslich.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{18}O_4$.

Procente: C 77.10, H 5.02

Gef. » » 76.64, » 5.10.

β -Aethyl-*p*-toluylformoïn: $C_7H_7 \cdot C(OH) : C(OC_2H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Wird Salzsäuregas in eine äthylalkoholische Lösung von *p*-Toluylformoïn bis fast zur Sättigung eingeleitet, so entsteht auch beim Erkalten keine Krystallisation. Die Lösung wurde mit viel Wasser verdünnt und das ausgeschiedene gelbe Harz in sehr verdünnter Kalilauge gelöst. Bei Zusatz von Salzsäure fiel ein gelbe Körper aus, der aus Ligroïn in dünnen, bei 140° — 146° schmelzenden Blättchen krystallisirte.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}O_4$.

Procente: C 74.07, H 6.17.

Gef. » » 73.96. » 6.52.

Leicht in Alkohol, Benzol und Aether, schwieriger in Ligroïn löslich.

Das Benzoylderivat, in gewöhnlicher Weise dargestellt, bildete ein amorphes Harz, das in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich war und nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Um den Zerfall des Körpers bei der Verseifung zu ermitteln, wurde das Rohproduct mit Kalilauge gekocht, bis der Körper vollständig zersetzt worden war, und die verdünnte Lösung mit Kohlensäure gesättigt. Der gelbe Niederschlag, der dabei entstand, schmolz nach einer Um-

krystallisation aus Lignoïn bei 147°, und erwies sich somit als reines β -Aethyl-*p*-toluylformoïn. Das Filtrat von demselben blieb beim Zusatze von Salzsäure vollkommen klar. Es enthielt somit keine Spur von *p*-Toluylsäure; dagegen konnten reichliche Mengen von Benzoëssäure durch Aether ausgezogen werden. Die Saponification war somit in normaler Weise verlaufen.

$\alpha\beta$ -Diäthylbenzoylformoïn: $C_6H_5 \cdot C(O C_2H_5) : C(O C_2H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$.

β -Aethylbenzoylformoïn wurde in alkoholischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Natriumalkoholat und überschüssigem Jodäthyl 2 Stunden gekocht. Der Alkohol wurde dann zum grössten Theil abdestillirt und der Rückstand in Wasser gegossen. Das anfangs ölige Reactionsproduct, welches bald erstarrte, wurde aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}O_4$.

Procente: C 74.07, H 6.17.

Gef. » » 74.01, » 6.44.

Aus heissem Alkohol, worin leicht löslich, krystallisirt der Körper beim Erkalten in flächenreichen, glänzenden Krystallen, die bei 83°—84° schmelzen und in Aether und Benzol leicht, in Lignoïn schwer löslich sind. Gegen Alkalien und verdünnte Säuren verhält er sich vollkommen neutral. Von starker Salpetersäure wird er in amorphes Harz verwandelt, das nicht näher untersucht wurde.

α -Aethylbenzoylformoïn:

$C_6H_5 \cdot C(O C_2H_5) : C(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$.

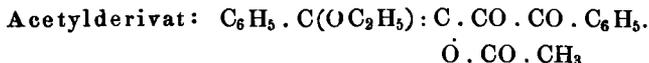
Die eben beschriebene Verbindung wurde fein gepulvert in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, wobei sie sich mit grünlichgelber Fluorescenz löste. Die Lösung wurde in Eiswasser ausgezogen, und der dabei ausgeschiedene neue Körper aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}O_4$.

Procente: C 72.97, H 5.41.

Gef. » » 72.70, » 5.75.

Schwer in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in Aether und den beiden ersten Lösungsmitteln bei der Siedehitze löslich. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in kurzen, monoklinen Prismen von gelber Farbe, die bei 137—138° schmelzen. Von verdünnter Kali- oder Natronlauge und Ammoniak wird er leicht gelöst und von Säuren nebst Kohlensäure wieder in Freiheit gesetzt. Ebenso wie die vorige Verbindung wird er von starker Salpetersäure zu einem amorphen Körper oxydirt. Sättigt man seine äthylalkoholische Lösung mit Salzsäuregas, so wird das Diäethylbenzoylformoïn wiedergewonnen.



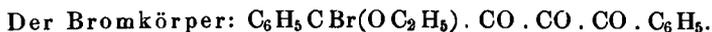
Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α -Aethylbenzoylformoïn entstehen zwei verschiedene Körper. Wird das Rohproduct in nicht zu wenig Alkohol in der Wärme gelöst, so krystallisiren beim Erkalten zuerst kleine Mengen einer um 134° schmelzenden Verbindung aus, die aus Mangel an Material nicht näher untersucht wurde. Wird die Mutterlauge behutsam abgezogen, so krystallisirt das niedriger schmelzende Hauptproduct sofort aus und wird durch ein mehrmaliges Umkrystallisiren, bis sich der Schmelzpunkt auf 114 — 115° einstellt, gereinigt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5$.

Procente: C 71.01, H 5.33.

Gef. » » 70.55, » 5.38.

Das Methylderivat krystallisirt aus Alkohol in farblosen, schönen Prismen, die sich in heissem Alkohol, in Benzol und Aether sehr leicht, in Ligroïn nur schwer lösen. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wird es leicht verseift.



Schüttelt man das Diäthyl- und α -Aethylbenzoylformoïn mit der berechneten Meng ein Wasser suspendirten Broms, so zerfliessen sie sofort zu rothen Oelen (Dibromide?), die jedoch bald wieder erstarren. Das Endproduct bei der Einwirkung, welches sich in beiden Fällen als identisch erwies, wurde aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BrO}_4$.

Procente: C 57.60, H 4.00, Br 21.33.

Gef. » » 57.61, » 4.53, » 21.09.

Der Körper ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroïn nur sehr schwer löslich. Aus einer Mischung von den beiden letzten Flüssigkeiten krystallisirt er in sehr schönen glänzenden, hochgelben Tafeln oder Prismen, die bei 101 — 102° schmelzen. Der Körper krystallisirt auch sehr schön aus Alkohol, erleidet jedoch beim Kochen mit diesem Lösungsmittel eine geringe Zersetzung. Von Alkalien wird er nicht unmittelbar gelöst, aber beim Kochen damit wird es unter Abscheidung von einem Oele zersetzt, und die Lösung enthält reichliche Mengen von Bromwasserstoff und Benzoëssäure. Der wahrscheinliche Reactionsverlauf bei der Bildung dieses Bromides ist in dem theoretischen Theile beschrieben.

α -Methyl- β -äthylbenzoylformoïn,



Durch zweistündiges Kochen von β -Aethylbenzoylformoïn in methylalkoholischer Lösung mit Natriummethylat und Jodmethyl.

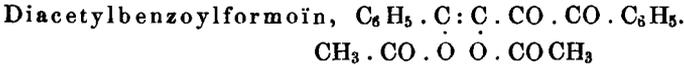
Aus Alkohol krystallisirt der Körper in kleinen Krystallgruppen mit undeutlich ausgebildeten Individuen, die bei 105° schmelzen und leicht in Alkohol, Benzol und Aether, schwerer in Ligroïn löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{18}O_4$.

Procente: C 73.55, H 5.81.

Gef. » » 73.20, » 5.97.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung in das α -Methylbenzoylformoïn übergeführt, welches jedoch noch einer näheren Untersuchung bedarf.



Das Benzoylformoïn wurde gegen 15 Minuten mit Essigsäureanhydrid gekocht, und der Ueberschuss an dem letzteren im Vacuum über Kali verdampft. Der schön krystallisirte Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt sich constant auf 158° einstellte.

Analyse: Ber. für $C_{20}N_{16}O_4$.

Procente: C 68.18, H 4.55.

Gef. » » 68.00, » 4.65.

Ziemlich leicht in heissem Alkohol und Benzol, schwerer in Aether und Ligroïn löslich. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, aus farblosen Tafeln zusammengesetzten Rosetten.

Die Verseifung des Körpers durch alkoholische Salzsäure ist früher in dem theoretischen Theile beschrieben. Auch beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge wird er unschwer in Essigsäure und Benzoylformoïn zerlegt.

Aus den alkoholischen Mutterlängen konnte noch eine Verbindung isolirt werden, die in schönen glänzenden, bei 124—125° schmelzenden Prismen krystallisirt. Der Analyse zufolge erwies sich dieselbe als isomer mit dem vorigen Diacetat.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}O_6$.

Procente: C 68.18, H 4.55.

Gef. » » 67.72, » 4.89.

Bei der geringen zu Gebote stehenden Quantität konnte der Körper nicht einer näheren Untersuchung unterzogen werden.

Upsala, Universitätslaboratorium. Februar 1894.