

werden, deren Quantität selbst bei Verarbeitung mehrerer Portionen von je 200 g Nitrobenzol und 50 g CrO_2Cl_2 nicht einmal zur Schmelzpunktbestimmung ausreichte.

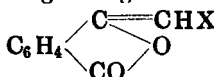
Das Étard'sche Nitrochinon dürfte aus der Literatur zu streichen sein.

282. Eduard Braun: Ueber β -*m*-Tolyl- $\alpha\gamma$ -diketohydrinden.

[Aus dem I. Berliner chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Unter Benutzung der von S. Gabriel und A. Neumann ¹⁾ vorgeschlagenen Methode zur Umlagerung von Phtalidderivaten

C_6H_4  in Abkömmlinge des $\alpha\gamma$ -Diketohydrindens

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CHX}$ habe ich *m*-Xylalphtalid ²⁾ mittels Natriummethylates in das isomere Tolyldiketohydrinden verwandelt.

Zu diesem Zweck werden 23 g *m*-Xylalphtalid in Holzgeist suspendirt, mit einer methylalkoholischen Lösung von 3 g Natrium versetzt und etwa 1 Stunde lang am Rückflusskühler erwärmt. Beim Abdampfen der tiefrothen Lösung hinterbleibt das Natriumsalz der Diketo-Verbindung; es krystallisirt aus äusserst wenig Wasser in rothen Nadeln und ist in allen üblichen Lösungsmitteln überaus leicht löslich. Beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung mit Säuren verschwindet die rothe Farbe der Flüssigkeit, und es fällt das

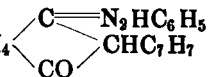
m-Tolyldiketohydrinden, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CHC}_7\text{H}_7$,

aus, welches aus verdünntem Alkohol in weissen Blättern vom Schmelzpunkt 134—135° krystallisirt, sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in den sonstigen Lösungsmitteln löst und denselben eine gelbe bis rothe Färbung ertheilt. In Alkalien löst es sich mit rother Farbe und wird durch Säuren wieder gefällt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2$.

Procente: C 81.36, H 5.08.

Gef. » » 81.24, » 5.20.

Tolyldiketohydrindenmonohydrazon, C_6H_4 ,

scheidet sich beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Diketons mit salzsaurem Phenylhydrazin als gelbe Krystallmasse ab, die

¹⁾ Diese Berichte 26, 951; s. auch F. Nathanson, ebend. 26, 2576.

²⁾ Heilmann, ebend. 23, 3157.

aus absolutem Alkohol oder Eisessig in langen, gelben Nadeln anschiesst. Schmelzp. 167—168°. Der Körper ist in Benzol und Toluol sehr leicht löslich. Vitriolöl nimmt ihn mit schmutzig-grüner Farbe auf.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{18}N_2O$.

Procente: C 80.98, H 5.52, N 8.59.

Gef. » » 80.71, » 5.61, » 8.50.

Tolyldiketohydrindendioxim, C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} C=NOH \\ C=NOH \end{array} \right. CHC_7H_7$,

wird erhalten, wenn man 1.2 g Diketon mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 0.5 g Soda in wässrig-alkoholischer Lösung so lange erhitzt, bis die anfänglich rothe Lösung gelb geworden ist. Beim Erkalten scheiden sich weisse Krystalle ab, die aus Toluol umkrystallisirt bei 222° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen, sich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, schwerer in Benzol, in Alkalien mit gelber Farbe lösen und aus letzterer Lösung auf Zusatz einer Säure wieder ausfallen:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_2$.

Procente: N 10.52.

Gef. » » 10.50.

Tolylbromdiketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2CBrC_7H_7$.

Zu der Lösung des Diketons in Chloroform wird die äquimolekulare Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, hinzugefügt. Nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur verschwindet die rothe Farbe des Broms unter Bromwasserstoffabgabe. Nach Beendigung der Reaction lässt man das Chloroform verdunsten. Die zurückbleibende gelbe, krystallinische Masse wird aus Alkohol in tafelförmigen farblosen Krystallen erhalten, die bei 88° schmelzen. Dieser Körper zeigt nicht mehr die sauren Eigenschaften des Tolyldiketohydrindens und tauscht (ebenso wie das folgende Chlorderivat) sein Halogen leicht aus, enthält also das Halogen am Fünfring, nicht an einem Benzolkern.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}O_2Br$.

Procente: C 60.95, H 3.49, Br 25.40.

Gef. » » 60.80, » 3.60, » 25.39.

Tolylchlordiketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2CClC_7H_7$.

Zur Darstellung desselben leitet man Chlor in die Chloroformlösung des Diketons bis zur Entfärbung der Flüssigkeit und bis nicht mehr Salzsäure, sondern freies Chlor entweicht. Die nach dem Verdampfen des Chloroforms zurückbleibende, krystallinische Masse liefert aus Alkohol umkrystallisirt farblose, rhomboëdrische Tafeln vom Schmelzp. 92—93°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}O_2Cl$.

Procente: C 70.98, H 4.07, Cl 13.12.
Gef. » » 70.68, » 4.11, » 12.95.

Tolyldiketohydrindenanilid, $C_6H_4(CO)_2C(NHC_6H_5)C_7H_7$.

Wird das Tolychlor- (oder -brom) -diketohydrinden mit Anilin im Ueberschuss kurze Zeit zum Sieden erhitzt, so geht es in Lösung. Nachdem das überschüssige Anilin mit Dampf abgeblasen ist, bleibt eine röthlich-braune Masse, die aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt und alsdann bei 171° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{17}O_2N$.

Procente: C 80.73, H 5.20, N 4.28.
Gef. » » 80.66, » 5.33, » 4.23.

Tolylbenzoyldiketohydrinden, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} > C \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{COC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$.

Erhitzt man das Tolyldiketohydrinden mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid, so entsteht allmählich eine dunkelrothe Lösung; gleichzeitig entweicht Salzsäuregas. Beim Kochen der Flüssigkeit mit verdünnter Natronlauge scheiden sich Oeltropfen ab, die nach dem Erkalten zu einem rothen Harz erstarren und beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig gelbrothe Nadeln vom Schmelzpunkt $112-113^\circ$ ergeben.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{16}O_3$.

Procente: C 81.17, H 4.70.
Gef. » » 80.97, » 4.86.

Auf gleichem Wege habe ich aus Nathanson's ¹⁾ Phenyldiketohydrinden das

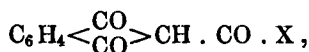
Phenylbenzoyldiketohydrinden, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} > C \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, dargestellt. Es krystallisirt aus Benzol in kleinen, gelben Prismen vom Schmelzp. 168° .

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}O_3$.

Procente: C 80.98, H 4.30.
Gef. » » 80.83, » 4.37.

Zur Charakterisirung der beiden letzten Körper als Triketoverbindungen versuchte ich die bezüglichen Trioxime zu gewinnen, jedoch ohne Erfolg. Es fand eine Abspaltung des Benzoylrestes statt unter Bildung des Dioxims des entsprechenden Diketons oder Rückbildung des Diketons.

Triketone analoger Constitution, welche jedoch noch 1 H am Fünfring enthalten:



¹⁾ Diese Berichte 26, 2576.

hat inzwischen Ernst Schwerin ¹⁾ aus Phtalsäureester und Ketonen mittels Natriums resp. Natriumalkoholats bereitet.

Methyltolylidiketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2C(CH_3)C_7H_7$.

Die methylalkoholische Lösung des Natriumtolylidiketohydrindens, mit überschüssigem Methyljodid erhitzt, liefert nach dem Erkalten gelblich-weiße Krystalle, die aus Methyl- oder absolutem Aethylalkohol umkrystallisirt in farblosen Tafeln erscheinen und dann bei 97° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}O_2$.

Procente: C 81.60, H 5.60.

Gef. » » 81.30, » 5.57.

Ganz analog ist die Darstellung des

Aethyltolylidiketohydrindens, $C_6H_4(CO)_2C(C_2H_5)C_7H_7$.

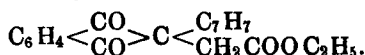
Es bildet fast farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 63—65° und ist in allen üblichen Lösungsmitteln sehr leicht, schwierig in Ligroin löslich.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}O_2$.

Procente: C 81.82, H 6.06.

Gef. » » 81.41, » 6.18.

Tolylidiketohydrindenessigsäureäthylester,



Die äthylalkoholische Lösung des Natriumtolylidiketohydrindens wird mit Monochloressigsäureäthylester im Einschussrohr 2 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit bleibt eine ölige Masse zurück, die nach mehrtägigem Stehenlassen in der Winterkälte erstarrt. Aus Methylalkohol umkrystallisirt erhält man wasserhelle, quadratische Tafeln vom Schmp. 116—118°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}O_4$.

Procente: C 74.53, H 5.59.

Gef. » » 74.35, » 5.49.

Bistolylidiketohydrinden, $C_6O_4(CO)_2C \cdot C_7H_7$
 $C_6H_4(CO)_2C \cdot C_7H_7$

Zur Darstellung dieses Körpers leitet man salpetrige Säure in die alkoholische Lösung des Tolylidiketohydrindens ein. Die Flüssigkeit entfärbt sich allmählich, und es fällt ein weißer Niederschlag aus. Aus seiner Lösung absol. Alkohol schießen kleine, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt zwischen 203° und 205° an.

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{22}O_4$.

Procente: C 81.70, H 4.68.

Gef. » » 81.86, » 4.85.

¹⁾ Diese Berichte 27, 108.

Benzylphenyldiketohydrinden, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C \left\langle \begin{array}{l} C_6H_5 \\ CH_2 C_6H_5 \end{array} \right\rangle$

Die alkoholische Lösung der Natriumverbindung des Phenyl-diketohydrindens wird mit Benzylchlorid eine Stunde erhitzt. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit und Umkrystallisiren der zurückbleibenden Masse aus Alkohol erhält man farblose Krystalle vom Schmp. 105—106°.

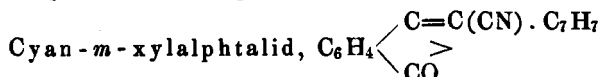
Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}N_2$.

Procente: C 84.89, H 4.82.

Gef. » » 84.61, » 5.23.

Wandte man statt des Natriumsalzes das Tolyldiketohydrinden selber an, so entstand beim Erhitzen mit Benzylchlorid eine zähflüssige Masse, die nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Das zu den vorangehend beschriebenen Versuchen benutzte *m*-Xylalptalid ist von Heilmann¹⁾ durch Condensation *m*-Tolylessigsäure und Phtalsäureanhydrid bereitet worden. Ich habe versucht, bei der Condensation statt der Säure das zugehörige Nitril anzuwenden: dabei ergab sich, dass unter Austritt von Wasser eine dem Cyanbenzalptalid²⁾ homologe Verbindung entsteht, nämlich



Zur Bereitung desselben werden gleiche Gewichtsmenge *m*-Tolylacetonitril, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 CN$ und Phtalsäureanhydrid mit ca. $\frac{1}{50}$ Theil Natriumacetat über freier Flamme vorsichtig erhitzt, wobei Wasserdampf entweicht. Aus der Lösung der gelben Schmelze in Alkohol scheiden sich beim Erkalten citronengelbe, sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmp. 144—145° ab, welche sich leicht in Toluol lösen und die erwartete Zusammensetzung besitzen:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}NO_2$.

Procente: C 78.16, H 4.22.

Gef. » » 78.40, » 4.50.

Der Körper lässt sich im Gegensatz zum *m*-Xylalptalid durch Natriummethylat nicht in eine Diketoverbindung umlagern und wird durch Kochen mit Kali resp. Digeriren mit Ammoniak im Einschluss-

¹⁾ Diese Berichte 23, 3158. Aus dem *m*-Tolylacetonitril erhält man durch 2-stündige Digestion mit alkoholischem Schwefelammonium im Rohr bei 100°, Verdunsten der Lösung und Umkrystallisiren des dabei verbliebenen Oeles aus heissem Wasser das *m*-Tolylthiacetamid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CSNH_2$ in Nadeln vom Schmp. 69°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NS$.

Procente: S 19.39.

Gef. » » 19.61.

²⁾ Gabriel, Diese Berichte 18, 1264.

rohr wenigstens theilweise unter Rückbildung des Nitrils und der Phtalsäure gespalten. Beim Eintragen in rauchende Salpetersäure und Ausfällen mit Wasser liefert er ein Dinitroproduct, $C_{17}H_9N(NO_2)_2O_3$, welches aus Benzol in gelblichen Krystallen vom Schmp. 187—188° anschießt und sich sehr schwer in Alkohol und Ligroin, besser in Chloroform und Essigester löst.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_9N_3O_6$.

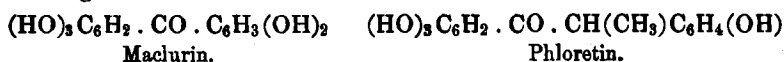
Procente: Pt 11.97.
Gef. » » 11.80.

283. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Constitution des Maclurins und Phloretins.

(Eingegangen am 6. Juni.)

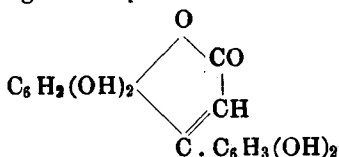
In einer kurzen Mittheilung¹⁾ über das Maclurin und Phloretin sprachen wir im vorigen Jahre die Ansicht aus, dass diese beiden Körper eher als Ketonderivate, als, wie das bis dahin von der Mehrzahl der Chemiker geschah, als gemischte Aether aufzufassen seien.

Weil diese beiden Körper beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron uns Condensationsproducte lieferten, ähnlich denen, die man aus gewissen Oxyketonen erhält, glaubten wir ihnen die folgenden Formeln zuschreiben zu müssen:



Nach unserer Veröffentlichung erschienen nun zwei Arbeiten, die eine von König und v. Kostanecki²⁾ über das Maclurin und die andere von H. Abbot Michael³⁾ über das Phloretin, die, wie man sehen wird, direct und indirect unsere frühere Annahme bestätigen.

v. Kostanecki, der von einem ähnlichen Gesichtspunkt wie wir ausging, erhielt aus dem Maclurin mit Hilfe der Schotten'schen Methode ein Pentabenzoylderivat und trug so dazu noch mehr bei, die Ketonformel zu bestätigen. Aus seinen Resultaten und den unsrigen geht somit hervor, dass das Maclurin als (2.4.6; 3'4')-Pentaoxybenzophenon aufzufassen ist. Das von uns im vorigen Jahre beschriebene Condensationsproduct wäre demnach die Tetraacetylverbindung des entsprechenden Tetraoxyphenylcumarins



¹⁾ Diese Berichte 27, 1627.

²⁾ Diese Berichte 27, 1994 u. 2000.

³⁾ Diese Berichte 27, 2686.