

Der oben erwähnte, ungelöst gebliebene Teil des Amids enthält möglicherweise in geringer Menge ein Chloramid, da die gut ausgewaschene und getrocknete Substanz beim Erwärmen mit Alkohol unter lebhaftem Aufkochen den Geruch nach Aldehyd entwickelt.

Zusammenfassung.

- 1) Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phtalamid entsteht als Hauptprodukt *o*-Cyanbenzamid.
- 2) Das *o*-Cyanbenzamid ist mit dem *o*-Cyanbenzaldoxim von Posner identisch.
- 3) Außer durch Schmelzen (Posner) geht *o*-Cyanbenzamid auch unter dem Einfluß von kaustischem Alkali oder Ammoniak in eine isomere Verbindung über.
- 4) Die isomere Verbindung, Posner's *o*-Cyanbenzamid, ist Phtalimimid.
- 5) Das Phtalimimid gibt, analog dem Phtalimid, ein Oxymethylderivat und ein Chlorimid.
- 6) Das Phtalimchlorimid erleidet durch Alkali die Hofmannsche Umwandlung zu *o*-Benzoylenbarnstoff.
- 7) Das *o*-Cyanbenzamid wird durch neutrales Hypochlorit in *o*-Cyanbenzoesäure übergeführt.

366. Franz Sachs und Victor Herold: Über Triketone. IV.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

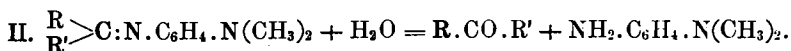
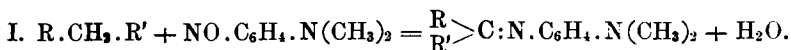
(Eingegangen am 22. Mai 1907.)

Die von dem einen von uns vor etwa 6 Jahren¹⁾ angegebene Methode zur Darstellung vizinaler, aliphatischer Triketone ist bisher die einzige geblieben. Sie beruhte auf der von Paul Ehrlich und Franz Sachs aufgefundenen Reaktion aromatischer Nitrosoverbindungen mit »sauren« Methylenderivaten. Diese beiden Körperklassen verbinden sich bei Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel unter Wasseraustritt zu Azomethinen²⁾, die ihrerseits durch Mineralsäuren wieder unter Wasseraufnahme zerlegt werden, doch erfolgt jetzt die Spaltung im umgekehrten Sinne, wie die Kondensation; an die Stelle der beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe tritt Sauerstoff, und aus der Nitrosogruppe bildet sich der Aminorest. Schematisch läßt

¹⁾ Diese Berichte **34**, 3047 [1901].

²⁾ Diese Berichte **32**, 2344 [1899]; **31**, 2250 [1898].

sich der Vorgang bei der Kondensation und Spaltung durch die folgenden beiden Gleichungen wiedergeben:



Mittels dieser Reaktion ($\text{R} = \text{R}' = \text{CO} \cdot \text{CH}_3$) gelang es Sachs und Barschall, das erste und einfachste Triketon der aliphatischen Reihe, das Triketopentan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, darzustellen, das Sachs später in Gemeinschaft mit Wolff¹⁾ und Römer²⁾ genauer untersuchte. Gemeinsam mit den letztgenannten Herren wurde auch das erste gemischte, aliphatisch-aromatische Triketon, das Phenyl-triketobutan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, erhalten, während rein aromatische Triketone schon seit längerer Zeit bekannt waren; ihr Entdecker ist von Pechmann, der 1892 in Gemeinschaft mit de Neufville das Diphenyltriketone auffand.

Für die rein aromatischen Triketone haben H. Wieland und S. Bloch³⁾ inzwischen ein neues Darstellungsverfahren angegeben, das das v. Pechmannsche an Bequemlichkeit weit übertrifft. Es beruht auf der Einwirkung von nitrosen Gasen auf Dibenzoylmethan und seine Derivate; beim Benzoylaceton verlief diese Reaktion indessen so kompliziert, daß es den genannten Herren bisher nicht gelungen ist, das Methylphenyltriketone unter den Endprodukten aufzufinden. Auch die schöne Methode der Darstellung von Ketonen und Aldehyden von C. Harries⁴⁾ — Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Verbindungen —, die beim Benzalacetylaceton neben Benzaldehyd Triketopentan hätte liefern sollen, hat bisher bei der Darstellung von eigentlichen Triketonen keine Anwendung finden können, wohl aber hat Harries eine Reihe von Substanzen nach seiner Methode erhalten, die den Triketonen in Konstitution und Eigenschaften sehr nahe stehen; wir möchten nur an den Mesoxaldialdehyd erinnern (erhalten aus Phoron), der zum Triketopentan im selben Verhältnis steht, wie Glyoxal zum Diacetyl. Eine weitere, den Triketonen ähnliche Körperklasse ist von Bouveault und Wahl⁵⁾ dargestellt worden, die der α, β -Diketonsäureester.

Die beiden bisher bekannten Triketone mit aliphatischen Gruppen sind rotgelbe Öle, die ihrer Hygroskopizität wegen nicht ganz analysenrein erhalten werden konnten. Dagegen konnten Hydrate, die diese Verbindungen, ähnlich wie Chloral, Mesoxalsäure usw., leicht

¹⁾ Diese Berichte **35**, 3307 [1902]. ²⁾ Diese Berichte **36**, 3221 [1903].

³⁾ Diese Berichte **37**, 1524 [1904]. ⁴⁾ Diese Berichte **38**, 1615 [1905].

⁵⁾ Bull. Soc. Chim. [3] **33**, 475; [4] **1**, 461.

bilden, in schön krystallisierter Form isoliert werden. Von den übrigen Eigenschaften der Triketone sei hier nur an ihre enorme Reduktionskraft erinnert, die so groß ist, daß sogar Kupfersulfat zu metallischem Kupfer reduziert wird.

Es lag uns nun daran, weitere Derivate dieser interessanten Reihe kennen zu lernen und möglichst solche Substanzen zu gewinnen, die auch in wasserfreiem Zustand fest sind. Dies Ziel haben wir auch durch Einfügung von Substituenten in den aromatischen Rest des Phenyltriketobutans erreicht, und zwar bewährte sich in dieser Richtung am besten die Methoxygruppe. Wir wollen heute das *o*-Methoxyphenyltriketobutan und das *o, p*-Dimethoxyphenyltriketobutan beschreiben. Beide sind in der reinen Triketoform fest und krystallisiert; sie schmelzen bei 78° bzw. 97°. Ihre Farbe ist intensiv gelb. In ihren Eigenschaften sind sie den beiden ersten Triketonen völlig entsprechend; sie besitzen dieselbe große Reduktionskraft, bilden analoge Derivate mit Semicarbazid, Phenylendiamin usw., wie das Phenyltriketobutan.

In einer Beziehung zeigen sie ein auffallend abweichendes Verhalten. Während, wie oben erwähnt, die beiden bisher beschriebenen Triketone sehr leicht in die Hydratform übergehen, gelang es auf keine Weise, an die beiden neuen Derivate dieser Reihe Wasser zu addieren; an der Luft sind sie durchaus beständig, und beim Versetzen der alkoholischen oder Eisessiglösung mit Wasser fallen die Ausgangsmaterialien unverändert wieder aus. Möglicherweise ist dieses abnorme Verhalten auf die *o*-ständige Methoxygruppe, die eine sterische Hinderung ausüben könnte, zurückzuführen. Wir beabsichtigen, diese Frage durch die Darstellung anderer, in dieser Stellung substituierter Triketone, zunächst durch die des α -Naphthylmethyltriketons zu lösen.

In ihrem Verhalten gegen Ammoniak und Salzsäure zeigen die neuen Triketone charakteristische Unterschiede gegenüber den früher dargestellten. Sachs und Römer erhielten aus Methylphenyltriketon weder durch Schütteln mit rauchender Salzsäure, noch beim Behandeln mit Ammoniak einheitliche Körper; sie beobachteten bei der Einwirkung von Salzsäure Abscheidung dunkler Flocken; beim Einleiten von Ammoniak in die benzolische Lösung fiel ein intensiv rot gefärbtes Öl aus, das sich weder krystallisieren noch destillieren ließ.

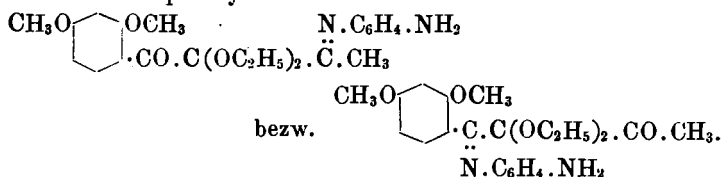
2-Methoxyphenyltriketobutan und 2,4-Dimethoxyphenyltriketobutan sind gegen Salzsäure völlig indifferent. Aus einer benzolischen Lösung, die mit Salzsäuregas gesättigt wurde und zwei Tage stehen blieb, konnte nach Verdunsten des Lösungsmittels der Ausgangskörper unverändert wiedergewonnen werden.

Aber die Einwirkung von Ammoniak liefert positive Resultate. Wenn man in eine benzolische Lösung von *o*-Methoxyphenyltriketo-

butan Ammoniakgas einleitet, so bilden sich sofort weiße Flocken in geringer Menge. Die hiervon abfiltrierte Benzollösung schied beim Eindampfen weiße Krystalle vom Schmp. 125° ab, die sich als Methyl-salicylamid erwiesen.

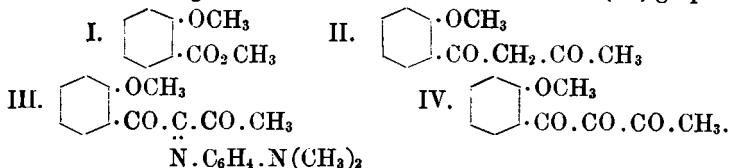
Durch Einwirkung von Alkali auf *o*-Methoxyphenyltriketobutan tritt Erwärmung und Zersetzung ein; sie verläuft ähnlich wie beim Triketopentan. Es bildet sich eine rote Lösung; säuert man diese an, so wird unter lebhafter Kohlensäureentwicklung Methyläther-salicylsäure ausgeschieden. Würde die Zersetzung so vor sich gehen, wie sie v. Pechmann beim Diphenyltriketon beobachtet hat, hätte *o*-Methoxyphenylacetylglykolsäure sich bilden müssen.

Da, wie oben erwähnt, ein Hydrat der neuen Triketone nicht erhalten werden konnte, versuchten wir Acetale darzustellen. Bei dem Dimethoxyderivat haben wir auch ein Diäthylacetal nach dem Verfahren von E. Fischer¹⁾ erhalten, und zwar muß die mittlere Carbonylgruppe, die ja auch sonst die reaktionsfähigste ist, acetalisiert sein, da mit *o*-Phenylendiamin kein Chinoxalin, sondern ein gelber Körper, der bei 181° schmilzt, entstand, der in verdünnten Säuren löslich und durch Alkalien wieder fällbar war. Nach der Analyse liegt in ihm das Diäthylacetal des 2.4-Dimethoxyphenyl-triketobutan-*o*-Amidophenylimids vor:



Versuche, die Methoxylgruppe in den neuen Triketonen mit Aluminiumchlorid zu verseifen, mißlingen; ebenso gelang es nicht, eine Benzylidenverbindung durch Einleiten von Salzsäuregas in molekulare Mengen Triketon und Benzaldehyd zu erhalten.

Der Weg, auf dem wir die beiden Substanzen dargestellt haben, war der übliche: Methylsalicylsäuremethylester (I) wurde mit Aceton zum *o*-Methoxybenzoylacetone²⁾ (II) kondensiert, dieses mit Nitrosodimethylanilin zur Reaktion gebracht und das erhaltene Azomethin (III) gespalten.



¹⁾ Diese Berichte **30**, 3053 [1897].

²⁾ v. Kostanecki, diese Berichte **33**, 1998 [1900].

das weiße Natriumsalz des Diketons setzt sich ab. Man läßt zunächst bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt schließlich noch so lange auf dem Wasserbade, bis das metallische Natrium verschwunden ist. Nach dem Erkalten wird mit viel Eiswasser versetzt, wobei das Natriumsalz in Lösung geht; man hebt dann die ätherische Schicht, welche den überschüssigen Salicylsäuredimethylester enthält, ab. Zur wäßrigen Lösung gibt man wenig Natronlauge hinzu und äthert nochmals aus. Aus der wäßrigen Lösung scheidet man das β -Diketon durch Einleiten von Kohlensäure ab. Zur Reinigung des *o*-Methoxybenzoylacetons empfiehlt es sich, das Produkt im Vakuum zu destillieren. Es geht unter 20 mm Druck bei 173—174° konstant als ein schwach strohgelbes Öl über, das in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht wird.

Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man gelbliche Prismen, die bei 37° schmelzen. Ausbeute 108.5 g. Aus dem Ätherextrakt konnten 87 g Salicylsäuredimethylester zurückgewonnen werden.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Diketons bordeauxrot, es bildet ein charakteristisches Kupfersalz und zeigt überhaupt alle Reaktionen der β -Diketone.

Isonitrosoverbindung vom *o*-Methoxybenzoyl-aceton,
o-Methoxyphenyl-triketobutan-oxim,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} (: \text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 (\text{OCH}_3)$.

Man löst das Diketon in verdünnter Natronlauge, gibt die berechnete Menge Natriumnitrit, in Wasser gelöst, hinzu und läßt unter guter Kühlung in verdünnte Schwefelsäure eintropfen. Die Isonitrosoverbindung scheidet sich direkt aus. Man filtriert und reinigt durch Lösen in Alkali, Fällen mit Kohlensäure und Umkrystallisieren aus heißem Wasser. Die Verbindung krystallisiert in weißen Blättchen, die bei 163.5° (Sintern 159°) schmelzen. Sie ist in Äther, Alkohol, Benzol, Essigäther, Aceton löslich, unlöslich in Ligroin und Petroläther.

0.2024 g Sbst.: 0.4450 g CO₂, 0.0860 g H₂O.

C₁₁H₁₁NO₄. Ber. C 59.72, H 4.97.

Gef. » 59.96, » 4.76.

p-Nitrobenzoldiazo-*o*-methoxybenzoyl-aceton, *o*-Methoxyphenyl-triketobutan-*p*-nitrophenylhydrazon,

$\text{C}_6\text{H}_4 (\text{OCH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
 $\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, (resp. tautomere Form.)

Man löst das Diketon in verdünntem Alkali so, daß gerade das Natriumsalz entsteht und versetzt unter Eiskühlung mit einer verdünnten Lösung von *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid. Es scheidet sich sofort ein gelbroter Niederschlag ab. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man rotgelbe Prismen vom Schmp. 150°.

Die Azoverbindung ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, Benzol, unlöslich in Petroläther und Ligroin.

0.1786 g Sbst.: 19.5 ccm N (25°, 757 mm).

$C_{17}H_{15}O_5N_3$. Ber. N 12.31. Gef. N 12.12.

Kondensation von *o*-Methoxybenzoyl-aceton mit Nitrosodimethylanilin.

4-Dimethylamidophenyl-*o*-Methoxybenzoyl-Acetyl-azomethin (Formel III, S 2717).

16 g *o*-Methoxybenzoylacetone und 10 g Nitrosodimethylanilin werden in 80 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und dann auf einmal 3.6 ccm Natronlauge (spez. Gew. = 1.36) zugegeben. Nach kurzer Zeit tritt die Reaktion ein, und man entfernt die Flamme. Infolge der Reaktionswärme bleibt die Flüssigkeit im Sieden. Die anfangs grüne Lösung nimmt allmählich eine braunrote Farbe an. Gegen Ende der Reaktion scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, der aus methylsalicylsaurem Natrium besteht, entstanden durch Spaltung des β -Diketons mit Alkali. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene rote Krystallmasse abfiltriert und dann das Azomethin aus Alkohol umkrystallisiert.

Man erhält verfilzte Nadeln von prachtvoll roter Farbe, die bei 125° (Sintern bei 120°) schmelzen. Sie sind leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther. In Wasser sind sie so gut wie unlöslich. Aus dem Filtrat des Reaktionsproduktes gelingt es nicht, noch vorhandenes Azomethin zu isolieren. 16 g Diketon liefern 11 g Azomethin, was einer Ausbeute von 32 % entspricht.

0.1671 g Sbst.: 0.4306 g CO₂, 0.0932 g H₂O. — 0.1742 g Sbst.: 12.8 ccm N (16°, 761 mm).

$C_{19}H_{20}N_2O_3$. Ber. C 70.37, H 6.17, N 8.64.
Gef. » 70.23, » 6.25, » 8.58.

o-Methoxyphenyl-triketobutan, $C_6H_4(OCH_3).CO.CO.CO.CH_3$.

19 g Azomethin werden in Äther gelöst und mit 300 ccm verdünnter Schwefelsäure kräftig geschüttelt. Der Äther entfärbt sich, und die Schwefelsäure nimmt dunkelrote Farbe an. Die Lösung wird noch dreimal mit je 200 ccm Äther extrahiert. Nach dem Trocknen des Äthers und Verdampfen desselben wird das zurückbleibende braune Öl im Vakuum destilliert. Es geht bei 210—225° (25 mm) über und erstarrt schon im Kühlrohr zu gelben Krystallen. Es hat sich nachher als vorteilhafter herausgestellt, aus der konzentrierten Ätherlösung durch starkes Abkühlen das Triketon zu gewinnen. Durch Umkrystallisieren aus möglichst wenig Essigäther erhält man das Triketon in strohgelben Würfeln (Drusen) vom Schmp. 78°. Der Zersetzungspunkt liegt etwa bei 220°. Ausbeute: 8 g Triketon = 66.6 % der Theorie.

Das *o*-Methoxyphenyltriketobutan unterscheidet sich vom Phenyltriketobutan dadurch, daß es krystallinisch und deshalb beständig ist. Sein Krystallisationsvermögen ist sogar hervorragend; die sich beim Verdunsten der Essigesterlösung ausscheidenden Krystalle sind gut meßbar.

Es ist löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und besitzt scharf beißenden Geschmack. Es reduziert Fehlingsche Lösung, Kupferacetat- und Kupfersulfatlösung.

Charakteristisch ist die Reaktion mit thiophenhaltigem Benzol und konzentrierter Schwefelsäure. Unterschichtet man die benzolische Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure, so tritt an der Berührungsstelle ein dunkelrot gefärbter Ring auf.

0.2044 g Subst.: 0.4804 g CO₂, 0.0921 g H₂O.

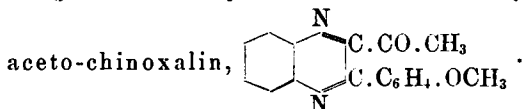
C₁₁H₁₀O₄. Ber. C 64.08, H 4.85.

Gef. » 64.09, » 5.05.

Für C₁₁H₁₂O₅ (Hydrat) berechnet sich C 58.92, H 5.35.

Es ist also unzweifelhaft das Triketon und nicht das Hydrat entstanden. Dieses Resultat ist bemerkenswert, da alle früheren Autoren für die aliphatischen und aromatisch-aliphatischen Triketone keine genau stimmenden Analysenzahlen (etwa 0.5 % Fehler) gefunden hatten.

Einwirkung von *o*-Phenylendiamin: *o*-Methoxyphenyl-



Man vermischt molekulare Mengen von *o*-Methoxyphenylmethyltriketone in alkoholischer und *o*-Phenylendiaminchlorhydrat in Natriumacetatlösung. Nach kurzer Zeit fällt das Chinoxalin aus in Form von feinen, fast farblosen Nadeln. Man krystallisiert aus Alkohol um. Schmp. 136—137° unter Zersetzung. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Solvenzien. In konzentrierter Schwefelsäure ist es mit brauner Farbe löslich.

Das Chinoxalin enthält noch eine freie Carbonylgruppe, denn es reagiert noch mit Phenylhydrazin. Man erhält ein Phenylhydrazon, das identisch ist mit dem weiter unten beschriebenen Körper, der aus dem Monophenylhydrazon des *o*-Methoxyphenyltriketobutans und *o*-Phenylendiamin entsteht.

Die Konstitution des Chinoxalins ist aus den in diesen Berichten 35, 3309 [1902] angegebenen Gründen wie oben angenommen.

0.1704 g Subst.: 15.3 ccm N (25°, 754 mm).

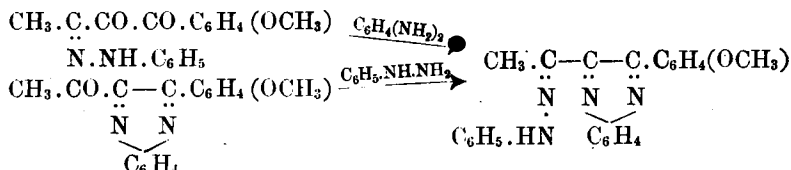
C₁₇H₁₄N₂O₂. Ber. N 10.07. Gef. N 9.93.

läßt erkalten, so scheidet sich ein gelber Körper ab, der durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol in gelben Nadeln erhalten wird, die bei 131° schmelzen.

0.1841 g Sbst.: 24.1 ccm N (18°, 754 mm).

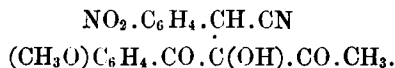
$C_{23}H_{20}N_4O$. Ber. N 15.20. Gef. N 14.92.

Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit prachtvoll blauer Farbe. Er ist identisch mit der aus *o*-Methoxyphenylaceto-chinoxalin und Phenylhydrazin erhaltenen Verbindung.



Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Triketon in der Wärme sollte nach den Angaben von de Neufville und v. Pechmann, sowie Sachs und Römer das Bisphenylhydrazon geben. Es ist aber trotz mehrfacher Versuche nie gelungen, das Produkt in krystallinischer Form zu erhalten. Beim Erkalten fiel ein harziges Öl aus, das sich bald zu einem Klumpen zusammenballte, aus dem kein einheitlicher Körper zu isolieren war.

Addition von *p*-Nitrobenzylcyanid an *o*-Methoxyphenyltriketobutan,



1.5 g *o*-Methoxyphenyltriketobutan und 2.1 g *p*-Nitrobenzylcyanid werden unter Zusatz von wenig Alkohol gut gemischt. Unter starker Kühlung und stetem Reiben gibt man dann einige Tropfen Piperidin hinzu. Die Masse färbt sich schwach rosa. Nach kurzer Zeit ist die Anlagerung vollzogen. Man streicht die feste Masse auf Ton und reinigt durch wiederholtes Lösen in Aceton und Fällen mit Petroläther. Weiße Blättchen, die bei 148° schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Aceton und Essigäther, schwer in Benzol, Alkohol, Äther, unlöslich in Petroläther, Ligroin und Wasser.

Mit Alkali oder Ammoniak tritt die für Nitrobenzylcyanid charakteristische violette Färbung auf. Wie das Triketon, besitzt diese Verbindung noch stark reduzierende Eigenschaften: Kupfersulfat wird beim Kochen nach einigen Minuten zu metallischem Kupfer reduziert.

0.1693 g Sbst.: 0.3867 g CO₂, 0.0671 g H₂O.

$C_{19}H_{16}N_2O_6$. Ber. C 61.96, H 4.35.

Gef. » 62.29, » 4.40.

Einwirkung von Ammoniak auf *o*-Methoxyphenyl-triketobutan. Methylsalicylamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$.

Man löst 1 g Triketon in Benzol und leitet sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas bis zur Sättigung ein. Schon nach kurzer Zeit bilden sich weiße Flocken, und die anfangs gelbe Lösung wird heller. Der Niederschlag nimmt aber bei weiterem Einleiten von Ammoniak nicht zu. Man läßt gut verschlossen einige Stunden stehen und filtriert. Der Niederschlag verharzt auf dem Filter, und auch durch Umkrystallisieren läßt sich kein fester Körper isolieren. Konzentriert man aber die filtrierte, benzolische Lösung, so krystallisiert ein stickstoffhaltiger, weißer Körper aus. Man krystallisiert sechsmal aus Benzol um und erhält weiße Nadeln vom Schmp. 125°. Der Körper gibt mit Chloroform und alkoholischem Kali die Isonitrilreaktion; mit alkoholischem Kali erwärmt, entweicht langsam Ammoniak. Wir müssen also auf ein aromatisches Säureamid schließen. Die Verbrennung bestätigte diese Annahme; die Zahlen stimmen auf Methylsalicylamid. Aus Mangel an Substanz konnte nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt werden.

0.1288 g Sbst.: 10.1 ccm N (16°, 746 mm).

$\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array} \right.$ Ber. N 9.27. Gef. N 8.92.

Methylsalicylamid wurde zur Prüfung synthetisch dargestellt aus Salicylsäuredimethylester und wäßrigem Ammoniak im Überschuß durch 4-stündiges Erwärmen im Rohr auf 150°. Beim Erkalten fällt reines Methylsalicylamid vom Schmp. 127° aus, das durch die Mischprobe sich mit obigem Körper als identisch erwiesen hat.

II. 2.4-Dimethoxyphenyl-triketobutan.

Resacetophenon-dimethyläther, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$,

wurde nach der von Gattermann modifizierten Methode von Friedel und Crafts dargestellt. Resorcin-dimethyläther und Acetylchlorid werden in Schwefelkohlenstofflösung der Einwirkung von Aluminiumchlorid unterworfen. Man zersetzt die entstehende Aluminiumdoppelverbindung mit Wasser und äthert aus. Nach dem Verdampfen des Äthers wird durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Das ausgeschiedene Keton wird aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält Blättchen, die bei 40° schmelzen. Zur Identifizierung wurde das noch unbekannt

Oxim, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$.

dargestellt. Man gibt molekulare Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Keton in alkoholischer Lösung zusammen und läßt 3 Tage stehen. Wasserzusatz scheidet das Oxim aus. Man krystallisiert aus verdünntem Alkohol um. Weiße, längliche Säulen, zu Büscheln vereinigt, die bei 125° schmelzen. Das Oxim löst sich in allen üblichen organischen Solvenzien; es ist unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser

0.1787 g Sbst.: 11.2 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{10}H_{13}NO_2$. Ber. N 7.18. Gef. N 7.08.

2,4-Dimethoxybenzoyl-aceton, $CH_3O \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot OCH_3$.
 $\text{CO} \cdot CH_2 \cdot \text{CO} \cdot CH_3$.

100 g Resacetophenondimethyläther und 410 g Essigester von konstantem Siedepunkt werden mit 450 ccm absolutem Äther vermengt. Man gibt allmählich 35 g drahtförmig gepreßtes Natrium hinzu. Ist alles Natrium verschwunden, so wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird dann mit Eiswasser behandelt, wobei das Natriumsalz in Lösung geht. Man trennt vom Äther, zieht die wäßrige Lösung nochmals mit Äther aus und fällt das β -Diketon mit Kohlensäure. Es empfiehlt sich hier nicht, das Produkt durch Destillation im Vakuum zu reinigen, da es bei 15 mm Druck nur unter teilweiser Zersetzung bei 212–220° übergeht. Zweimaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol genügt, um das Produkt analysenrein zu erhalten. Der Körper stellt weiße, rhombische Tafeln dar vom Schmp. 58.5°. Ausbeute 80 g oder 68 % der Theorie.

Das 2,4-Dimethoxybenzoylacetone ist unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Es zeigt im übrigen die charakteristischen Reaktionen der β -Diketone.

0.1947 g Sbst.: 0.4614 g CO_2 , 0.1101 g H_2O .

$C_{12}H_{14}O_4$. Ber. C 64.85, H 6.30.

Gef. » 64.63, » 6.33.

Isonitrosoverbindung vom 2,4-Dimethoxybenzoyl-aceton.

Dimethoxyphenyl-triketobutan-oxim,

$C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot CO \cdot CH_3$.

Man löst das β -Diketon in verdünntem Alkali, gibt die berechnete Menge Natriumnitrit hinzu und läßt unter guter Kühlung verdünnte Schwefelsäure zutropfen. Die Isonitrosoverbindung scheidet sich in weißen Krystallen ab. Durch Lösen in Lauge, Fällen mit Kohlensäure und Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man weiße Blättchen vom Schmp. 144.5°.

Die Verbindung ist unlöslich in Ligroin und Petroläther, leicht löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln und in heißem Wasser.

0.1444 g Sbst.: 0.3042 g CO_2 , 0.0708 g H_2O .

$C_{12}H_{13}NO_5$. Ber. C 57.36, H 5.18.

Gef. » 57.45, » 5.48.

p-Nitrobenzolazo-2,4-dimethoxybenzoyl-aceton.

Dimethoxyphenyl-triketobutan-*p*-nitrophenylhydrazon,

$C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$

$N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Das β -Diketon wird in möglichst wenig verdünntem Alkali gelöst. Unter starker Kühlung wird eine verdünnte Lösung von *p*-Nitrobenzoldiazonium-

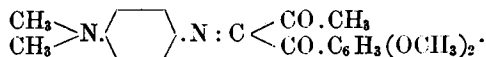
chlorid (berechnete Menge) zugegeben. Es fällt ein rotgelber Körper aus, der auf Ton getrocknet und zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert wird. Der Körper stellt gelbbraune Nadeln vom Schmp. 161° dar.

Das *p*-Nitrophenylazo-2,4-dimethoxybenzoylacetone ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther.

0.1596 g Sbst.: 16.3 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{18}H_{17}N_3O_6$. Ber. N 11.33. Gef. N 11.61.

Kondensation von 2,4-Dimethoxybenzoyl-aceton mit Nitrosodimethylanilin: 4-Dimethylamidophenyl-Acetyl-2,4-Dimethoxybenzoyl-azomethin.



Man erhitzt 8 g 2,4-Dimethoxybenzoylacetone und 5 g Nitrosodimethylanilin in 50 ccm Alkohol. Zur siedenden Lösung gibt man 1.8 ccm Natronlauge (spez. Gew. = 1.36) hinzu und entfernt die Flamme. Es beginnt alsbald eine stürmische Reaktion, die sich durch den Farbumschlag der Lösung von grün in rotbraun kundgibt. Beim Erkalten scheidet sich das Azomethin aus. Man reinigt durch Umkrystallisieren aus viel Alkohol und erhält prachtvolle, rubinrote Prismen vom Schmp. 183°.

Die Ausbeute ist hier noch schlechter, als bei der Kondensation von Monomethoxybenzoylacetone. Ein guter Teil des β -Diketons wird unter Bildung vom Natriumsalz der 2,4-Dimethoxybenzoesäure gespalten. Aus 8 g erhielten wir 3.2 g Azomethin, was 26 % der Theorie entspricht. Der Körper unterscheidet sich vom Azomethin des *o*-Methoxybenzoylacetons durch seine geringe Löslichkeit.

0.1735 g Sbst.: 0.4306 g CO_2 , 0.1000 g H_2O . — 0.1481 g Sbst.: 10.95 ccm N (24°, 763 mm).

$C_{20}H_{22}N_2O_4$. Ber. C 67.79, H 6.21, N 7.95.

Gef. » 67.68, » 6.44, » 8.26.

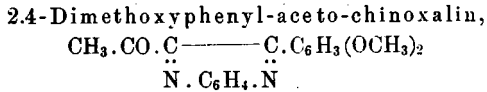
2,4-Dimethoxyphenyl-triketobutan,
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

10 g Azomethin werden in Äther suspendiert und mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure kräftig geschüttelt. Der Äther entfärbt sich, die Schwefelsäure nimmt hellrote Farbe an. Man schüttelt dreimal mit Äther aus, trocknet mit Chlorcalcium und fällt aus der konzentrierten Ätherlösung das Triketon durch starke Abkühlung aus. Aus Äther erhält man gelbe, gut ausgebildete, prismatische Tafeln, die bei 97° schmelzen.

Das 2,4-Dimethoxyphenyltriketobutan ist merklich heller gefärbt, wie das Monomethoxyphenyltriketobutan. Im übrigen zeigt es dieselben

Eigenschaften in bezug auf Löslichkeit, Reduktionsvermögen usw. Thiophenhaltiges Benzol und konzentrierte Schwefelsäure geben bei diesem Triketon einen Hirschrot gefärbten Ring an der Berührungsstelle.

0.1876 g Sbst.: 0.4190 g CO₂, 0.0851 g H₂O.
 C₁₂H₁₂O₅. Ber. C 61.01, H 5.08.
 Gef. » 60.91, » 5.08.

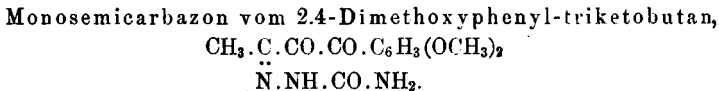


Darstellung wie bei der Monomethoxyverbindung.

Das 2.4-Dimethoxyphenylacetochinoxalin ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroin und Petroläther, leicht löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelbgrüner Farbe.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man ihn analysenrein in gelblichen Nadeln vom Schmp. 116°.

0.1975 g Sbst.: 16.0 ccm N (23°, 756 mm).
 C₁₈H₁₆N₂O₅. Ber. N 9.12. Gef. N 9.03.



Beim Zusammengeben molekularer Mengen Triketon in verdünntem Alkohol und Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetat fällt das Semicarbazon in gelblichen Flocken aus. Man reinigt durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Methylalkohol-Eisessig. Es krystallisiert in weißen Nadeln vom Schmp. 191° und ist schwer löslich in allen Lösungsmitteln, außer Eisessig.

0.1543 g Sbst.: 18.57 ccm N (16°, 767 mm).
 C₁₃H₁₃N₃O₅. Ber. N 14.33. Gef. N 14.10.

Acetalisierung.

In der Hoffnung, aus dem Triketon ein Acetal zu erhalten, wurden nach der Vorschrift von Claisen molekulare Mengen Triketon und Orthoameisensäureester in absolut-alkoholischer Lösung vermischt. Man läßt 1 Tag im Eisschrank stehen, setzt Wasser zu und äthert aus. Aus der konzentrierten, ätherischen Lösung fiel das Ausgangsprodukt unverändert wieder aus. Dagegen gelang die Darstellung eines Acetals nach der von E. Fischer angegebenen Methode.

Man löst das Triketon in der 4–5-fachen Menge 1-prozentiger, alkoholischer Salzsäure, läßt 24 Stunden stehen, versetzt dann mit Wasser, das Kaliumcarbonat enthält, und äthert aus. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb ein rotbraunes Öl, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Es wurde daher die ganze Portion in Alkohol aufgenommen und mit einer Lösung von salzsaurem o-Phenylendiamin in Natriumacetat ver-

setzt. Nach kurzer Zeit hatte sich ein gelber Niederschlag gebildet, der aus verdünntem Alkohol in hellgelben Blättchen krystallisiert vom Schmp. 181° und sich durch die Verbrennung als das Diäthylacetal des 2.4-Dimethoxyphenyltriketobutan-*o*-Amidophenylimids (Formel s. S. 2717) erwies.

Der Körper löst sich in verdünnten Säuren und fällt mit Alkalien wieder aus; mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er eine intensiv blaue Färbung.

0.1320 g Sbst.: 8.2 ccm N (17°, 771 mm).

$C_{22}H_{28}N_2O_5$. Ber. N 7.00. Gef. N 7.27.

III. 2.3.4-Triketohexan.

(Bearbeitet von Hrn. Paul Alsleben.)

Als Ausgangsmaterial diente das von Claisen¹⁾ beschriebene β, δ -Diketohexan, das aus Methyläthylketon und Essigester gewonnen wurde.

20 g Diketohexan — Sdp. 158° — werden mit 26 g Nitrosodimethylanilin und 90 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und zu der siedenden Flüssigkeit 3.4 ccm Natronlauge [spez. Gew. = 1.36] zugegeben. Nachdem in ungefähr 1 Minute Farbumschlag von grün in dunkelrot eingetreten ist, wird die Flüssigkeit vom Wasserbade entfernt, bleibt aber auch dann unter Aufschäumen in lebhaftem Sieden, welches man bei zu heftiger Reaktion zuweilen durch Kühlen mit Wasser mäßigen muß. Die Reaktion ist nach ungefähr 3—4 Minuten beendet. Man kühlt nun stark ab und vermischt mit 300 ccm Äther, wodurch das bei der Kondensation entstandene Natriumacetat gefällt wird. Die filtrierte Lösung wird im Scheidetrichter unter Schütteln durch ein Gemisch von 120 ccm verdünnter Schwefelsäure [spez. Gew. = 1.16] und 40 ccm Wasser gespatlen und die schwefelsaure Lösung 5—6-mal mit je 300 ccm Äther behandelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden durch Abdampfen vom Äther befreit, der Alkohol im Vakuum fortgebracht und der Rückstand im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen.

Bei einem Druck von 18 mm geht das Triketohexan bei 70° als rubinrotes Öl über. Im Gegensatz zum Triketopentan hat es eine etwas hellere Farbe und bleibt dünnflüssig, während letzteres selbst in zugeschmolzenen Röhren nach einiger Zeit dickflüssig wird und seine Farbe ändert. Im günstigsten Falle erhielt ich aus 20 g Diketohexan 8 g Triketohexan.

Dieses besitzt einen intensiv bitteren Geschmack und färbt die Haut braungelb. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in heißem. Mit Alkohol ist es in jedem Verhältnis mischbar und wird von ihm mit hellgelber Farbe aufgenommen. Ebenso wie das Triketopentan gehört auch das Hexan zu den stärksten Reduktionsmitteln der organischen Chemie. So reduziert es schon in der Kälte die Fehling-

¹⁾ Claisen, diese Berichte **22**, 1014 [1889].

sche Lösung, bei gelindem Erwärmen auch Kupferacetat und Kupfersulfat zu Kupfer.

Analog dem Triketopentan gab auch das Hexaderivat keine brauchbaren Analysen. Die gefundenen Werte liegen immer zwischen Triketon und seinem Hydrat. Um ein womöglich wasserfreies Produkt zu erhalten, destillierten wir frisch dargestelltes Triketohexan über Natriumsulfat; aber auch jetzt gab die sofort vorgenommene Analyse keine brauchbaren Resultate.

Von den verschiedenen Analysen möchte ich nur zwei angeben, die den besprochenen Werten am nächsten kommen.

0.2718 g Sbst.: 0.5161 g CO₂, 0.1716 g H₂O. — 0.1972 g Sbst.: 0.3790 g CO₂, 0.1002 g H₂O.

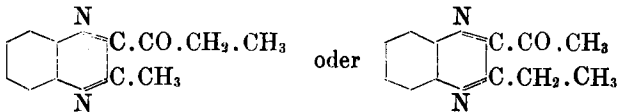
C ₆ H ₈ O ₃ .	Ber. C 56.25,	H 6.25.
C ₆ H ₈ O ₃ .H ₂ O.	» » 49.30,	» 6.80.
	Gef. » 51.79, 52.41,	» 7.07, 7.18.

Färbeversuch:

Das rote Triketohexan hat eine starke Affinität zur tierischen Faser. Wir stellten die Färbeversuche zunächst in heißer, neutraler Flotte an, in die wir eine wäßrig-alkoholische Lösung des Triketons eintrugen. In einer halben Minute werden Wolle und Seide schön gelb gefärbt; Baumwolle bleibt dagegen farblos. Zusatz von Glaubersalz ist ohne Einfluß, Schwefelsäure verhindert das Ausfärben; gegen Alkali (Seife) ist die Färbung ziemlich beständig.

Da auch durch Phenylhydrazin aus dem Triketohexan kein einheitlicher Körper erhalten werden konnte (vermutlich bilden sich gleichzeitig mehrere isomere Hydrazone, die sich am Krystallisieren hindern), wurde die Einwirkung von *o*-Phenylendiamin untersucht. Sie gab das

Methyl-propionyl-chinoxalin (Äthyl-acetyl-chinoxalin),



Der entstandene Körper ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich mit Ausnahme von Petroläther, worin er sich auch in der Wärme ziemlich schwer löst. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt ihn mit gelber Farbe auf, die bald in dunkelrot übergeht.

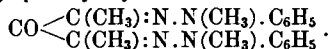
Zur Analyse wurde er zweimal aus Petroläther unkrystallisiert: mikroskopisch kleine, hellgelbe, rhombische Tafeln vom Schmp. 56°.

0.1534 g Sbst.: 0.4036 g CO₂, 0.0836 g H₂O. — 0.1698 g Sbst.: 21.2 ccm N (21°, 755 mm).

C ₁₂ H ₁₂ ON ₂ .	Ber. C 72.00, H 6.00, N 14.00.
	Gef. » 71.76, » 6.11, » 14.10.

Anhangsweise seien noch zwei neue Hydrazone des Triketopentans erwähnt, das

Bis-Methylphenylhydrazon des Triketopentans,



Aus Triketopentan in Eisessig und Methylphenylhydrazin im Überschuß. Es trat Dunkelrotfärbung und Erwärmung ein, und beim Versetzen mit Wasser fiel ein orangefarbenes Öl aus, das nach eintägigem Stehen in der Kälte krystallinisch erstarrte. Es wurde auf Ton abgepreßt und für die Analyse viermal aus Aceton umkrystallisiert: schön ausgebildete, gelbe Rhomben, die bei 126° unter Zersetzung schmelzen.

Der Körper ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, schwerer in Alkohol, Aceton, unlöslich in Petroläther und Wasser.

0.1786 g Sbst.: 0.4648 g CO₂, 0.1084 g H₂O. — 0.0764 g Sbst.: 11.4 ccm N (17.5°, 759 mm).

C₁₉H₂₂ON₄. Ber. C 70.80, H 6.87, N 17.39.

Gef. » 70.96, » 6.80, » 17.28

Bis-p-Bromphenylhydrazon des Triketopentans,



Gibt man zu einer siedenden, wäßrig-alkoholischen Lösung von Triketopentan eine schwach essigsäure Lösung von Bromphenylhydrazin, so entsteht ein gelber Niederschlag, der nicht filtrierbar ist. Erwärmt man jedoch die Masse 3—4 Minuten lang, so geht die Farbe der Flüssigkeit in orange über, und schließlich fällt ein rotes Öl aus, das nach eintägigem Stehen in der Kälte fest wurde. Es wurde auf Ton abgepreßt und zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert: glitzernde, braungelbe, rhomboedrische Prismen, die unter Zersetzung bei 145° schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Äther und Aceton, schwer in Alkohol, Eisessig, Essigester und Benzol, unlöslich in Wasser, Petroläther und Ligroin.

0.1426 g Sbst.: 15.0 ccm N (18.5°, 763 mm). — 0.1056 g Sbst.: 0.0846 g AgBr.

C₁₇H₁₆ON₄Br₂. Ber. N 12.39, Br 35.40.

Gef. » 12.23, » 35.03.