

bald krystallinisch erstarrendes Öl, das vermutlich *Benzylasparaginsäure* darstellt aber noch nicht identifiziert werden konnte. Oxalsäure oder Malonsäure konnten in keiner der verschiedenen Lösungen nachgewiesen werden.

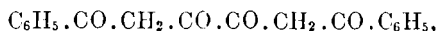
Greifswald, 13. Juli 1909.

417. Oskar Widman und Erik Virgin:

Versuche, Oxalyl-di-acetophenon und einige andere Oxalylverbindungen in Hexaketone überzuführen.

(Eingegangen am 10. Juli 1909.)

Schon vor längerer Zeit ist es P. W. Abenius und H. G. Söderbaum¹⁾ gelungen, Tetraketone mit einer offenen und ununterbrochenen Kette von vier Carbonylgruppen darzustellen, und zwar durch Oxydation der Formoine mit Salpetersäure. Die ziemliche Beständigkeit dieser Tetraketone ließ vermuten, daß sogar ähnliche Hexaketone faßbar sein könnten. Um dies zu prüfen, haben wir zunächst das zuerst von Brömme und Claisen²⁾ und dann auch von Paul F. Schmidt³⁾ dargestellte Oxalyl-di-acetophenon,



das mit den aromatischen Formoinen gewissermaßen analog konstituiert ist, einer näheren Untersuchung unterworfen.

Am nächsten lag es, zu erforschen, ob die Methylengruppen durch direkte Oxydation in Ketogruppen übergeführt werden könnten und zwar vermittels saurer Oxydationsmittel, da voraussichtlich die Kohlenstoffkette eine alkalische Oxydation nicht würde aushalten können, ohne gesprengt zu werden.

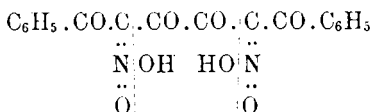
Von warmer Salpetersäure (Vol.-Gew. 1.4) wird die Verbindung leicht angegriffen unter Bildung zweier isomerer Körper, die sich mit dem von Holleman⁴⁾ aus Acetophenon bei ähnlicher Behandlung erhaltenen sogenannten Diphenyldinitrosacyl und Isodiphenyldinitrosacyl identisch erwiesen. Daraus könnte man nun geneigt sein, den Schluß zu ziehen, daß die Oxalylverbindung zuerst in Oxalsäure und Acetophenon gespalten wurde, und daß das Acetophenon dann die Hollemansche Reaktion erleidet. Dies ist jedoch nicht gerade wahrscheinlich, weil das Oxalylacetophenon gegen Säuren

¹⁾ Diese Berichte **24**, 3033 [1891]; **25**, 3468 [1892].

²⁾ Diese Berichte **21**, 1134 [1888]. ³⁾ Diese Berichte **28**, 1206 [1895].

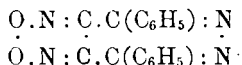
⁴⁾ Diese Berichte **20**, 3359 [1887]; **21**, 2835 [1888].

sehr beständig ist. So kann es ohne Zerfall mit gewöhnlicher verdünnter Salpetersäure oder anderen starken Mineralsäuren beliebige Zeit gekocht und sogar in konzentrierter Schwefelsäure ohne Veränderung gelöst werden. Wahrscheinlicher ist es deshalb, daß zuerst Nitrierung eintritt, und daß die Nitroverbindung dann spontan Oxalsäure abgibt, während die Reste unter Bildung von Diphenyldinitrosacyl zusammentreten.



In Übereinstimmung hiermit bildet sich das Diphenyldinitrosacyl auch beim Eintragen von Oxalyldiacetophenon in eiskalte, stärkste Salpetersäure (Vol.-Gew. 1.52).

Durch Behandeln des Diphenyldinitrosacyls mit Hydrazinchlorhydrat erhielten wir eine bicyclische Verbindung:



von einigermaßen interessanter Konstitution.

Eine Aussicht, Hexaketone durch direkte Oxydation zu gewinnen, scheint demnach nicht vorhanden.

Um saure Methylengruppen in Ketogruppen überzuführen, sind drei Methoden zur Anwendung gekommen: Zersetzung entsprechender Isonitrosoverbindungen mit kochender Schwefelsäure¹⁾ oder salpetriger Säure²⁾, Substitution der Methylenwasserstoffatome gegen Brom mit darauf folgendem Ersatz der Bromatome durch Sauerstoff³⁾ und Kochen der sogenannten Azomethine mit verdünnten Mineralsäuren⁴⁾.

Alle diese Methoden haben wir im vorliegenden Falle geprüft. Wenn auch die gesuchten Hexaketone sich als nicht isolierbar erwiesen haben, so ist es uns doch gelungen, den Hexaketonen nahestehende Derivate zu erhalten.

Behandelt man das Oxalyldiacetophenon in chloroformischer Lösung nach der Claisenschen Methode mit Amylnitrit und alkoholischer Salzsäure, oder leitet man, wie wir mit viel besserem Erfolg getan haben, Stickstofftrioxyd in eine chloroformische Lösung

¹⁾ v. Pechmann, diese Berichte **20**, 3213 [1887]; **21**, 2119 [1888]; **22**, 2128 [1889].

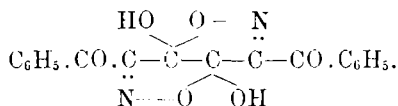
²⁾ Claisen und Manasse, diese Berichte **20**, 2196 [1887]; **22**, 531 [1889].

³⁾ v. Pechmann, diese Berichte **22**, 852 [1889].

⁴⁾ Paul Ehrlich und Fr. Sachs, diese Berichte **32**, 2341 [1899]. — Fr. Sachs und H. Barschall, diese Berichte **34**, 3047 [1901].

ein, so bekommt man einen wohl krystallisierenden Körper, dessen prozentische Zusammensetzung einem Diisonitrosoderivat des Oxalyl-diacetophenons oder, wie man ebenso gut sagen kann, einem Dioxim des gesuchten Diphenylhexaketons entspricht.

Die Isonitrosoverbindung verhält sich aber nicht ganz wie eine solche. Im Gegensatz z. B. zu dem Isonitroso-dibenzoylmethan wird sie weder in chloroformischer, noch in wasserhaltiger Lösung von Amylnitrit oder salpetriger Säure angegriffen, und mit *m,p*-Toluylendiamin gibt sie kein Chinoxalinderivat, wie von einem *o*-Diketon zu erwarten wäre und wie es das Oxalyldiacetophenon selbst tatsächlich tut. Dieses kann nur in der Weise erklärt werden, daß eine Ringschließung eingetreten ist, und zwar in folgender Weise:



Hiermit steht in Einklang, daß die Verbindung äußerst leicht in Oxalsäure und Benzoylcyanid zerfällt. Diese Spaltung tritt sofort und schon in der Kälte ein, wenn man die alkoholische Lösung mit Phenylhydrazin, Anilin, Hydroxylamin, *m,p*-Toluylendiamin oder Pyridin bezw. deren essigsäuren Salzen versetzt.

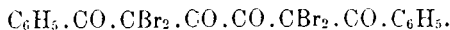
Gegen starke Mineralsäuren ist das Nitrosoderivat dagegen auffallend beständig. Von kalter Salpetersäure (Vol.-Gew. 1.4) wird es gelöst und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus. In methylalkoholischer Lösung mit viel rauchender Salzsäure versetzt, kann es mehrere Tage stehen und auch erwärmt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt indessen Spaltung in Benzoylcyanid und Oxalsäure ein.

Obwohl die Formel der normalen Isonitrosoverbindung, wie auch die oben angegebene Hydroxylgruppen enthalten, wurde weder mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid noch mit Phenylisocyanat eine Hydroxylreaktion erhalten.

Da es sich in gewissen Fällen erwiesen hat, daß Substituenten in Benzolkernen einen stabilisierenden Einfluß auf vorhandene Seitenketten ausüben können, so haben wir auch das entsprechende Oxalyl-di-aceto-*m*-xylool und Oxalyl-di-aceto-*p*-anisol dargestellt und untersucht. Die daraus erhaltenen Isonitrosoderivate verhielten sich aber wesentlich in derselben Weise.

Behandelt man Oxalyldiacetophenon unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln (siehe unten) mit einer hinreichenden Menge Brom, so erhält man ein Tetrabromderivat in einer Ausbeute bis zu 90 % der

Theorie. Da hier eine Ringschließung nicht in Frage kommt, so besitzt die Substanz die Konstitution.

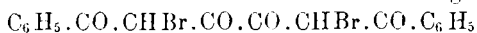


Daß sich die Bromatome in der aliphatischen Brücke befinden, geht daraus hervor, daß der Körper beim Kochen mit Natronlauge in Methylbromid, Oxalsäure und reine, bromfreie Benzoesäure zerfällt.

Der Ersatz der Bromatome durch Sauerstoff ist uns nicht gelungen: Die Bromatome sind ziemlich fest gebunden. Beim Behandeln mit Silberoxyd und Wasser, anderen Silberverbindungen in alkoholischer Lösung, Kaliumacetatlösung usw. in der Kälte oder beim vorsichtigen Erwärmen geht kein Brom heraus. Durch energischer wirkende Mittel wird aber die Kohlenstoffkette gesprengt.

Behandelt man das Tetrabromid bei schwacher Erwärmung mit wäßrigem Pyridin, so krystallisiert bald Dipyridinmethylbromid, $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Br})_2$, heraus. Versuche, Oxime und Cbinoxalinderivate darzustellen, ergaben nur schmierige Produkte.

Auf Grund der Erfahrungen, die v. Pechmann bei der Darstellung des Diphenyltriketons aus Dibenzoylmethan gesammelt hat, war es in der Tat schon im voraus nicht sehr wahrscheinlich, daß man über das eben erwähnte Tetrabromderivat zum Ziel gelangen würde. Etwas bessere Aussicht bot die Dibromverbindung



als Ausgangsmaterial. Wir haben auch diesen Körper darstellen können, die Methode ist aber unsicher, die Ausbeute ziemlich gering und die Verbindung selbst so unbeständig, daß an ein weiteres Betreten dieses Weges nicht zu denken war.

Übrigens haben wir auch das Tetrabrom-oxalyldi-aceto-*m*-xylo dargestellt. Es ähnelt in seinen Reaktionen ganz der Benzolverbindung.

Was schließlich die »Azomethinmethode« betrifft, so ist sie zuerst von Fr. Sachs und H. Barschall für die Darstellung des Triketopentans mit Erfolg angewendet. Sie beruht bekanntlich auf der Neigung der sauren Methylengruppen, sich mit Nitrosodialkylanilinen zu Azomethinen zu kondensieren, welche dann beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren leicht in Ketone und Dialkyl-*p*-phenylendiamine zerfallen. Wir hofften auf diesem Wege mindestens Azomethinderivate von Oxalyldiacetophenon zu erhalten. Diese Hoffnung schlug indessen fehl, indem die Oxalylverbindung weder beim Kochen mit einer äquivalenten Menge Nitrosodimethylanilin für sich noch bei Gegenwart von Kondensationsmitteln, wie Piperidin oder anderen alkalischen Stoffen in wechselnden Mengen, reagierte.

Experimenteller Teil.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Oxalyl-di-acetophenon.

Die einzigen faßbaren Reaktionsprodukte waren die beiden sogen. Diphenyldinitrosoacyle. Um sie zu isolieren, führt man die Reaktion am besten in folgender Weise durch:

Portionen von 5 g fein geriebenem Oxalyldiacetophenon werden in einem Kolben mit 25—30 g Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1.4 übergossen und unter öfterem Umschütteln vorsichtig erwärmt. Wenn das Pulver ein körniges Aussehen angenommen und sich teilweise gelöst hat, so tritt von selbst eine heftige Reaktion unter Entwicklung von roten Dämpfen ein. Man entfernt nun den Kolben von der Wärmequelle, schüttelt gut um und kühlt, wenn die Reaktion zu heftig zu werden droht, einmal mit Wasser ab. Die Reaktion soll jedoch nicht abgebrochen werden, ehe alles Ungelöste in ein gelbes, leichtflüssiges Öl übergegangen ist. Nach Erkalten wird Wasser eingegossen, das abgeschiedene Öl einige Male mit Wasser gewaschen und dann in Methylalkohol gelöst. Hierbei scheidet sich ein weißes Pulver ab, und zwar um so in größerer Menge, je weniger die Reaktion fortgeschritten ist. Diese Verbindung, die stark stickstoffhaltig ist, löst sich ziemlich leicht in kochendem Eisessig, scheidet sich daraus in feinen, weißen, bei 180—181° schmelzenden Nadeln ab und kennzeichnet sich dadurch als das von Holleman¹⁾ beschriebene Iso-diphenyldinitrosoacyl.

Die methylalkoholische Mutterlauge läßt man ruhig stehen. Allmählich scheiden sich daraus schöne, schwach gelbe, spitzige, rhombische Tafeln oder unregelmäßige, sechseitige Tafeln ab, die nach dem Umkristallisieren scharf bei 85.5° schmelzen. Ausbeute gegen 50% von dem Gewicht des Ausgangsmaterials. Die Verbindung ist in Alkohol sehr leicht löslich, verpufft, wenn auch nicht heftig, beim Erhitzen im Rohr und verbreitet dabei einen bittermandelartigen Geruch (Benzonitril?), gibt bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung Benzoesäure und erweist sich durch ihr ganzes Verhalten wie auch durch die folgende Analyse als mit dem von Holleman (l. c.) entdeckten Diphenyldinitrosoacyl identisch.

0.2103 g Sbst.: 0.5067 g CO₂, 0.0717 g H₂O. — 0.1852 g Sbst.: 15.2 ccm N (17°, 763 mm).

C₆H₅.CO.C:N.O. Ber. C 65.31, H 3.40, N 9.52.

C₆H₅.CO.C:N.O. Gef. » 65.71, » 3.79, » 9.70.

Als Nebenprodukt wurde stets viel Öl erhalten, das aber nicht näher charakterisiert werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte **20**, 3360 [1887]; **21**, 2835 [1888].

Trägt man die Oxalylverbindung langsam in gut mit Schnee gekühlte, stärkste Salpetersäure (1.52) ein, so löst sie sich äußerst leicht unter schwacher Entwicklung von nitrosen Dämpfen. Wird dann nach etwa 10 Minuten die Reaktionsmasse auf Schnee gegossen, so scheidet sich eine gelbbraune, schmierige Masse ab, aus welcher man gleichfalls das Diphenyldinitrosacyl isolieren kann.

Dabei wurde jedoch noch mehr Öl gebildet; eine Spur der Isoverbindung konnte in diesem Fall nicht wahrgenommen werden.

Azin des Diphenyldinitrosacyls.

Ehe wir die Konstitution der bei 85.5° schmelzenden Verbindung erkannt hatten, stellten wir daraus ein Hydrazinderivat dar.

Die feste Verbindung wurde in eine methylalkoholische Lösung von Hydrazinchlorhydrat eingetragen und das Gemenge am Rückflußkühler gekocht. Schon bevor alles gelöst war, fiel eine gelbrote Substanz in flimmernden Blättern aus. Nach halbstündigem Kochen wurde das Ungelöste abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Die Verbindung stellt äußerst kleine, quadratische, orangegelbe Tafeln dar, die unter schwacher Gasentwicklung bei 207° zu einer blutroten Flüssigkeit schmelzen. Der Körper ist in Natronlauge unlöslich. In rauchender Salzsäure löst er sich auch beim Kochen sehr wenig und zwar mit gelber Farbe.

0.1609 g Sbst.: 26.1 ccm N (12.5°, 754.3 mm).

$\text{N}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}:\text{N}:\text{O}.$

$\text{N}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}:\text{N}:\text{O}.$

Ber. N 19.31. Gef. N 19.25.

Diisonitrosoderivat des Oxalyl-di-acetophenons.

Diese Verbindung stellten wir zuerst nach einer von Claisen¹⁾ für die Nitrosierung beweglicher Methylengruppen angewendeten Methode dar. 20 g Oxalylacetophenon wurden mit 250 g Chloroform vermischt, wobei der größere Teil ungelöst blieb, und dann 16 g (2 Mol.) Amylnitrit und 3.2 ccm alkoholische Salzsäure in kleinen Portionen binnen mehrerer Stunden zugesetzt. Nach 12 Stunden hatte sich der feste Körper fast völlig gelöst; nur ein leichter, krystallinischer Niederschlag schwabte in der Lösung. Nach dem Filtrieren ließ man die stark nach Cyanwasserstoff riechende Lösung eindunsten. Der Rückstand bestand aus einer Krystallmasse und einem amylnalkoholhaltigen Öl, aus welchem letzterem sich nach längerer Zeit noch eine neue Quantität Krystalle abschied. Das feste Rohprodukt, das zusammen etwa 6.5 g betrug, konnte dann durch Krystallisation aus Benzol gereinigt werden.

Die Ausbeute an reiner Substanz ließ nach dieser Methode zu wünschen übrig. Wir fanden indessen bald, daß die Reaktion mit

¹⁾ Diese Berichte **22**, 526 [1889].

viel besserem Erfolg in folgender einfacher Weise durchgeführt werden kann.

20 g Oxalyldiacetophenon suspendiert man in etwa 300 g Chloroform und leitet gasförmige salpetrige Säure ein, wie sie durch Erwärmen von Salpetersäure (Vol.-Gew. 1.3) mit arseniger Säure erhalten wird. Das Gas wird anfangs nahezu vollständig absorbiert, und die Oxalylverbindung löst sich allmählich unter schwacher Wärmeentwicklung. Die gesättigte, rote Lösung befreit man mit Chlorcalcium von dem durch die Reaktion freigemachten Wasser und destilliert das Chloroform im Wasserbade ab. Cyanwasserstoff wurde unter diesen Verhältnissen nicht wahrgenommen. Der Rückstand erstarrt leicht und wiegt nach einmaliger Krystallisation aus Benzol, wodurch die Substanz nahezu rein erhalten wird, etwa 10 g.

Das Nitrosoderivat, dessen Konstitution schon oben diskutiert worden ist, schmilzt, durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt, unter stürmischer Gasentwicklung bei 130°. In kochendem Benzol löst sich die Verbindung nicht ganz leicht und krystallisiert daraus in harten, schwach gelben, kurzen Prismen. Unter Umständen, namentlich bei größerer Verdünnung der Lösungen, tritt der Körper auch in rein weißen, weichen, langen, platten Prismen auf, die benzolhaltig sind. Selbst in kaltem Alkohol und Essigester ist er äußerst leicht löslich, schwer in Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Äther.

0.1979 g Sbst.: 0.4442 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.1855 g Sbst.: 12.6 ccm N (17°, 767 mm).

C₁₈H₁₂N₂O₆. Ber. C 61.36, H 3.41, N 7.95.

Gef. » 61.22, » 3.69, » 8.05.

Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. In kaltem Wasser ist der Körper unlöslich; beim Kochen löst er sich auch nicht, wird aber teilweise zersetzt, indem das Wasser Reaktion auf Oxalsäure gibt und einen stechenden Geruch nach Benzoylcyanid annimmt. Von Natroulauge wird die Verbindung mit gelber Farbe gelöst, beim Ansäuern mit Essigsäure oder Salzsäure fällt nichts heraus. Beim Schmelzen entweicht Kohlensäure (Barytwasser!) und Kohlenoxyd (?), und das noch feuchte, rückständige, stechend riechende Öl ergibt bei der Destillation Cyanwasserstoff und Benzoesäure.

Mischt man eine methylalkoholische Lösung des Nitrosoderivats mit Phenylhydrazin oder Phenylhydrazinacetat, so scheidet sich bald ein Niederschlag von seidenglänzenden, weißen Blättern ab, der nichts anderes als Phenylhydrazin-oxalat ist. Ganz ebenso verhält sich die Verbindung zu Anilin, *m,p*-Toluyldiamin und Hydroxylamin, sogar in Eisessiglösungen. In allen Fällen erhält man weiße, kry-

stallinische Fällungen der entsprechenden Oxalate, während die Lösungen Cyanwasserstoff enthalten, der seine Entstehung gleichzeitig gebildetem Benzoylcyanid verdankt.

Versuche, Hydroxylgruppen nachzuweisen. Da sich die Verbindung, wie schon oben bemerkt, als überraschend beständig gegen Säuren erwiesen hatte, so versuchten wir, sie direkt zu acetylieren. Nachdem wir sie in verschiedenen Versuchen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid etwa eine Stunde am Rückflußkühler gekocht hatten, konnten wir indessen noch unangegriffene Substanz wieder gewinnen; nur ein kleinerer Teil hatte sich in Oxalsäure und Benzoylcyanid zersetzt. Nicht günstiger fiel ein Acetylierungsversuch nach der Pyridinmethode aus:

1.3 g Dinitroverbindung wurden in etwa 20 g Eisessig gelöst und mit 1 g Pyridin gemischt. Unter guter Eiskühlung wurde dann tropfenweise 0.6 g Acetylchlorid zugesetzt. Nach $2\frac{1}{2}$ Stunden wurde die Lösung in Wasser eingegossen. Hierbei schieden sich Öltröpfen ab, die sich dadurch als Benzoylcyanid kennzeichneten, daß sie mit in Äther gelöstem Anilin Benzanilid (Schmp. 161°) und mit Ammoniak Benzamid (Schmp. 124°) ergaben.

Wie gegen Acetylchlorid sind die Hydroxylgruppen auch gegen Phenylisocyanat indifferent. Eine Lösung der Nitroverbindung (1 Mol.) wurde mit Phenylisocyanat (2 Mol.) in Benzol eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach Verdunsten des Benzols blieb der Nitrosokörper unverändert zurück.

Versuche zur Hydrolyse. Von solchen haben wir eine große Anzahl ausgeführt. Hier wollen wir nur einige kurz anführen.

Claisen und Manasse¹⁾ haben in gewissen Isonitrosoketonen durch Erwärmen mit 1—1½ Mol. Amylnitrit die Isonitrosogruppe durch Sauerstoff unter Stickoxydulentwicklung verdrängen können. In einem Falle, wo diese Methode nicht zum Ziel führte, behandelten sie die Nitroverbindung in Eisessiglösung mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von Natriumnitrit. Letzteres Verfahren verhalf de Neufville und v. Pechmann²⁾ zur Darstellung von Diphenyltriketon aus Nitrosodibenzoylmethan.

Das Diisonitrosoderivat des Oxalydiacetophenons wurde in chloroformischer Lösung mit 3 Mol. Amylnitrit erwärmt, ohne daß eine Reaktion nachgewiesen werden konnte. Darauf wurde der Versuch mit einem großen Überschuß an unverdünntem Amylnitrit wiederholt. Nach halbstündigem Kochen hatte sich ein Teil der Verbindung unter Austritt von Oxalsäure zersetzt; ein Anzeichen für die Bildung eines Hexaketons konnten wir nicht wahrnehmen.

Da die Nitroverbindung in kaltem Eisessig schwer löslich ist, wurde sie in einem Gemisch von Eisessig und Essigester gelöst und dann eine konzentrierte, wäßrige Lösung von Natriumnitrit in der Kälte eingetropft. Dabei

¹⁾ Diese Berichte **21**, 2176 [1888]; **22**, 531 [1889].

²⁾ Diese Berichte **23**, 3376 [1890].

trat eine unbedeutliche Gasentwicklung ein. Der größte Teil der Verbindung erwies sich indessen als unverändert; der übrige war in Benzoesäure, Oxalsäure und gasförmige Produkte zerfallen.

Der Versuch wurde mit einer heißen Eisessig-Lösung unter Eintropfen von 4 Mol. Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser, erneuert. Jeder Tropfen rief eine heftige Gasentwicklung hervor, nichtsdestoweniger war die Nitrosoverbindung größtenteils unangegriffen. Auch in diesem Falle bestanden die nachweisbaren Reaktionsprodukte aus Oxalsäure und Benzoesäure.

Weil in den vorigen Versuchen der Mißerfolg möglicherweise von der Anwesenheit von Wasser herrühren konnte, so leiteten wir in eine trockne, siedende, chloroformische Lösung getrocknetes Stickstofftrioxyd ein. Da indessen eine herausgenommene Probe keine Einwirkung anzeigte, so wurde die Lösung in ein Rohr eingeschmolzen und 1½ Stunde bei 100° erhitzt. Nach Verjagen des Chloroforms blieb nur eine geringe Menge öldurchtränkter Krystalle zurück, die ruhig bei 112° schmolzen, die aber der kleinen Ausbeute wegen nicht genauer untersucht werden konnten.

Außerdem verdient auch bemerkt zu werden, daß das fragliche Nitroso-derivat, nach mehreren Versuchen in verschiedenen Lösungsmitteln, auch von Formaldehyd nicht angegriffen wird.

Oxalyl-di-aceto-*m*-xyloL

Die Verbindung wurde in analoger Weise wie das Oxalyl-diacetophenon nach der Schmidt¹⁾-Claisenschen Methode dargestellt. Zur Synthese wurden 40 g Acetyl-*m*-xyloL (2 Mol.), 19,5 g Äthylloxalat (1 Mol.), 6,5 g absoluter Alkohol, 6,5 g Natrium (2 At.) und als Lösungsmittel 100 g absoluter Äther angewendet.

Nach dem Ausfällen und Waschen wurde die Verbindung aus Eisessig umkrystallisiert. Sie scheidet sich dabei in feinen, hellgelben Nadeln ab, die bei 169—170° schmelzen. Ausbeute etwa 20 g. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie schwerer löslich als die entsprechende Phenylverbindung und wird wie diese in alkoholischer Lösung von Eisenchlorid rot gefärbt.

0.1775 g Sbst.: 0.4892 g CO₂, 0.1051 g H₂O.

$[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}]_2$. Ber. C 75.38, H 6.34.

Gef. » 75.17, » 6.61.

Diisonitrosoderivat des Oxalyl-di-aceto-*m*-xyloLs.

Die eben beschriebene Verbindung wurde mit der zehnfachen Menge Chloroform gemischt und Stickstofftrioxyd bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei löste sich das Keton vollständig. Nach Abdestillieren des Chloroforms war der Rückstand schmierig, erstarrte aber beim Verreiben mit Petroläther. Beim Umkrystallisieren aus Benzol wird

¹⁾ Diese Berichte 28, 1206 [1895].

die Verbindung in kleinen, harten, gelbweißen Prismen erhalten, die unter stürmischer Gasentwicklung bei 113—114° schmelzen.

0.2245 g Sbst.: 13.5 ccm N (18°, 768 mm).

$C_{22}H_{20}O_6N_2$. Ber. N 6.88. Gef. N 7.14.

Die Verbindung ist wie die Muttersubstanz weniger löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln als die entsprechende Phenylverbindung. In ihren chemischen Eigenschaften stimmt sie durchgehends mit dieser überein; sie wird von Amylnitrit oder freier salpetriger Säure nur unbedeutend angegriffen und erleidet bei der Behandlung mit Hydroxylaminacetat und anderen Ketonreagenzien dieselbe Zersetzung wie die Phenylverbindung.

Oxalyl-di-*p*-aceto-anisol.

Nach dem angegebenen Verfahren dargestellt, krystallisiert die Verbindung aus Eisessig in kleinen, gelben, nadelförmigen Krystallen, die bei 182° schmelzen und schwerer löslich sind als die entsprechenden Benzol- und Xylolderivate.

0.1869 g Sbst.: 0.4626 g CO_2 , 0.0879 g H_2O .

$[CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2.CO]_2$. Ber. C 67.59, H 5.37.

Gef. » 67.50, » 5.26.

Diisonitrosoderivat des Oxalyl-di-*p*-aceto-anisols.

Die Verbindung wurde nach der Methode, welche sich in den beiden vorigen Fällen so gut bewährt hatte, dargestellt. Nachdem das Reaktionsgemisch mit Chlorcalcium getrocknet worden war, wurde in diesem Falle das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur mit Hilfe eines trocknen Luftstroms verjagt. Die rückständige Krystallmasse, die von einer schmierigen Substanz stark verunreinigt war, konnte aus Benzol umkrystallisiert werden und schied sich dabei in kleinen, harten Krystallballen aus, die unter starker Gasentwicklung bei 122—123° schmolzen.

0.1880 g Sbst.: 11.3 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{20}H_{16}O_8N_2$. Ber. N 6.83. Gef. N 7.05.

Die Verbindung ist etwas schwerer löslich als die oben beschriebenen Nitrosoverbindungen. Wie diese löst sie sich am besten in Alkohol, etwas schwerer in Äther und am schwersten in Benzol und Eisessig. In ihren chemischen Eigenschaften zeigt sie eine durchgehende Übereinstimmung mit jenen Verbindungen.

Bromderivate.

v. Pechmann ist es gelungen, die Methylengruppe des Dibenzoylmethans zu bromieren, und zwar in der Weise, daß er in eine chloro-

formische Lösung des Ketons unter Durchleiten eines trocknen Luftstroms eine chloroformische Lösung der berechneten Menge Brom einfließen ließ. Auf diese Weise ein krystallisiertes Bromderivat des Oxalyldiacetophenons zu erhalten, erwies sich als unmöglich. Nicht günstiger fiel das Ergebnis aus, als man mittels eines durch eine abgemessene Menge Brom geleiteten Luftstromes, dieses gasförmig zuführte. In beiden Fällen erhielten wir nur uuerquickliche Schmierer. Erst nach Zusatz von fein geriebenem Calciumcarbonat oder, noch besser, von wasserfreiem Natriumcarbonat, das sogleich den entstehenden Bromwasserstoff absorbiert, kamen wir zum Ziel.

Tetrabrom-Oxalyldiacetophenon.

5 g Oxalylverbindung wurden in 200 g Chloroform gelöst und mit 5 g fein pulverisiertem, wasserfreiem Natriumcarbonat versetzt, worauf 11 g Brom mit einem trocknen Luftstrom hinzugeführt wurden. Nach dem Filtrieren und Verdunsten des Chloroforms blieb eine gelbe Krystallmasse zurück, etwas verunreinigt durch eine schmierige Substanz, die mit kaltem Äther leicht zu entfernen war. Die Ausbeute betrug etwa 90 % von der berechneten.

Die Verbindung, die unter vorherigem Sintern bei 196—197° schmilzt, ist schon so rein, wie sie überhaupt erhalten werden kann. Unkrystallisieren aus Eisessig, selbst nur Auskochen mit Alkohol drückt den Schmelzpunkt um etwa 3° herunter.

0.1657 g Sbst.: 0.2137 g CO₂, 0.0328 g H₂O. — C.2000 g Sbst.: 0.2498 g AgBr.

(C₆H₅.CO.CBr₂.CO)₂. Ber. C 35.42, H 1.65, Br 52.44.
Gef. » 35.17, » 2.21, » 53.15.

Das Tetrabromderivat krystallisiert in gelben, derben Prismen, die beim Schmelzen auf dem Platinblech einen gelben Rauch von stechendem Geruch verbreiten. In Alkohol und Äther ist es sehr schwer löslich, in Benzol löst es sich am leichtesten demnächst in Eisessig. Aus Benzol scheidet es sich etwas benzolhaltig aus, von Eisessig wird es nicht unbedeutend zersetzt.

Wie schon oben bemerkt, sind die Bromatome so fest gebunden, daß sie nicht mit gewöhnlichen Reaktionsmitteln (Silbersalzen, alkoholischer Kaliumacetatlösung usw.) entfernt werden können, ohne daß die Verbindung gleichzeitig vollständig zerfällt.

Von Natronlauge wird die Verbindung sehr leicht zersetzt. Kocht man sie mit stärkerer Natronlauge, so geht ein leicht flüchtiges Öl in die Vorlage über, das durch den Geruch und das Volumgewicht als Methylbromid erkannt wurde. Das Volumgewicht wurde nach der Schwebemethode zu 2.5 bestimmt, während die entsprechende Zahl für das reine Methylbromid 2.498 ist. Der Kolbenrückstand gibt

dann starke Oxaisäurereaktion, und durch Ätherextraktion läßt sich reine Benzoesäure isolieren.

Behandelt man das bromierte Tetraketon mit feuchtem Pyridin, so löst es sich leicht unter Wärmeentwicklung, und bald krystallisiert eine neue Verbindung in farblosen, salmiakähnlichen Krystallen aus, die bei sehr hoher Temperatur unter Verkohlungszerstörung zerfallen, ohne zu schmelzen. Sie ist in Alkohol schwer, in siedendem Eisessig ziemlich schwer und in Wasser sehr leicht löslich. Aus Eisessig krystallisiert sie in großen Aggregaten von kleinen rhombischen Tafeln. Die wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat starke Bromreaktion und nimmt bei Zusatz von Natronlauge starken Pyridingeruch an. Offenbar hat das Pyridin denselben spaltenden Einfluß auf das Tetraketon wie Natronlauge ausgeübt und sich dann mit intermediär entstandenem Methylenbromid zu Methylen-dipyridinbromid verbunden; eine Titrierung mit Silbernitrat gab annäherungsweise stimmende Bromwerte.

Säuert man die wäßrige Lösung stark mit Salzsäure an und setzt Platinchlorid hinzu, so entsteht sogleich ein starker, gelber, krystallinischer Niederschlag, der das Chloroplatinat des Methylen-dipyridinchlorids darstellt.

0.1819 g Sbst.: 0.0616 g Pt. — 0.1052 g Sbst.: 0.0355 g Pt.

$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Ber. Pt 33.62. Gef. Pt 33.86, 33.74.

Dibrom-Oxalyl-di-acetophenon.

Diese Verbindung ist weit schwieriger darzustellen als das Tetrabromderivat. In der Tat ist es uns nur einmal gelungen, sie in krystallisiertem Zustande zu erhalten.

2 g Oxalylverbindung wurden in 100 g Chloroform gelöst und in der Lösung 1 g Calciumcarbonat aufgeschlämmt. Mit einem Luftstrom wurde Brom hinzugeführt, bis das Reaktionsgemisch anfangs sich zu bräunen. Nach Abfiltrieren der anorganischen Salze ließ man das Chloroform schnell verdunsten. Der Rückstand bestand aus einer gelben, krystallinischen Substanz, verunreinigt von einer Schmiere. Mit kaltem Äther wurde die letztere leicht entfernt und der Rückstand in Benzol von 65° gelöst. Nach Zusatz von etwa dem gleichen Volumen Petroleumäther krystallisierte die Verbindung in schönen, schwach gelben Nadeln aus, die konstant und ohne Gasentwicklung bei 124—125° schmolzen.

0.2049 g Sbst.: 0.1703 g AgBr.

$(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO})_2$. Ber. Br 35.38. Gef. Br 35.37.

Die Verbindung zeigt, wenn sie einmal in krystallisiertem Zustand erhalten worden ist, an sich keine Neigung zur Zersetzung bei längerem Aufbewahren, verschmiert aber nahezu vollständig bei bloßem

Lösen in warmem Alkohol oder Eisessig. Deshalb mißlingen auch alle Versuche, ein bromfreies Derivat bei der Behandlung mit Silberverbindungen oder Kaliumacetat zu erhalten. Löst man aber die Verbindung in Chloroform und behandelt sie mit noch vier Atomen Brom in oben angegebener Weise, so erhält man das schon beschriebene Tetrabromderivat, was beweist, daß die Bromatome ihren Platz in der Seitenkette haben. Die Verbindung wird von Eisenchlorid in alkoholischer Lösung nicht gefärbt.

Tetrabrom-Oxalyl-di-aceto-*m*-xylol.

Diese Verbindung wurde auf ganz dieselbe Weise wie das Phenylderivat dargestellt. Die Ausbeute beträgt etwa 75 % von der berechneten. Mit Äther von einem schmierigen Nebenprodukt befreit, schmilzt die Substanz bei 174—175°. Sie kann aber im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Tetrabromderivat aus Eisessig umkrystallisiert werden und wird so in gelben, rhombischen Tafeln erhalten, die konstant bei 180—181° schmelzen.

0.1930 g Sbst.: 0.2782 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 0.2026 g Sbst.: 0.2309 g AgBr.

$[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{CO}.\text{CBr}_2.\text{CO}]_2$. Ber. C 39.64, H 2.72, Br 48.03.

Gef. » 39.47, » 2.82, » 48.50.

In seinen chemischen Eigenschaften stimmt der Körper durchgehend mit der Phenylverbindung überein.

Eine große Zahl von Versuchen, ein krystallisiertes Dibromderivat darzustellen, blieb erfolglos.

Upsala, Universitätslaboratorium.

418. C. Neuberg: Über die Pentose der Inosinsäure und des Pankreas.

[Aus der Chemischen Abteilung des Pathol. Instituts der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Juli 1909.)

Vor 2 Jahren haben Neuberg und Brahn¹⁾ gefunden, daß das früher als Trioxyvaleriansäure betrachtete Spaltungsprodukt der Inosinsäure eine optisch-aktive Pentose ist. Sie bestimmten die Menge dieses Fünfkohlenstoffzuckers und stellten fest, daß die Inosinsäure ausschließlich aus den 3 Bestandteilen: Phosphorsäure, Hypoxanthin und Pentose zusammengefügt ist. Durch Darstellung des

¹⁾ Biochem. Zeitschr. **5**, 438 [1907].