

ausgeführt. Es stellte sich aber heraus, daß auch diese Verbindungen bei der Behandlung mit alkoholischem Kali momentan drei Moleküle Salzsäure abspalteten.

Amsterdam, Januar 1912. Org.-chem. Universitätslaboratorium.

54. Gustav Heller: Umlagerung eines Phloroglucin-Derivats in ein solches des Triketo-hexamethylens. (II)

Mitteilung aus dem Labor. für angew. Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 30. Januar 1912.)

Die recht glatt verlaufende Umlagerung des Phloroglucintriacetals in Triaceto-triketo-hexamethylen¹⁾ gab zunächst zur Frage Anlaß, welche ähnliche Reaktionen schon bekannt sind. Bei Durchsicht der Literatur fand sich, daß eine verwandte Umsetzung auch dann eintritt, wenn nur zwei Acetoxygruppen in *meta*-Stellung zu einander stehen. So hat J. F. Eijkman²⁾ gezeigt, daß Resorcindiacetat durch Erhitzen mit Chlorzink in 1.5-Diaceto-2.4-resorcin (Resodiacetophenon) und 1-Aceto-2.4-resorcin übergeht. Nach unseren Versuchen wird, auch beim Erhitzen von Resorcin mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink, nicht, wie Nencki und Sieber³⁾ angeben, Resacetophenon, sondern im wesentlichen dasselbe Resodiacetophenon gebildet, ebenso aus 1 Tl. Resacetophenon, 2 Tln. Chlorzink in 5 Tln. Eisessig und 1 Tl. Phosphoroxchlorid durch halbstündiges Erhitzen unter Rückfluß nach der Methode von Crépieux⁴⁾. Dieselbe Substanz entsteht nach der Vorschrift von Nencki zur Darstellung von Diketonen, durch Erhitzen von 10 g Resorcin, 15 g sublimiertem Eisenchlorid und 30 g Acetylchlorid, eine halbe Stunde unter Rückfluß. (Auskochen mit verdünnter Salzsäure und Krystallisation des getrockneten Rückstandes mit Benzol.)

Das Resodiacetophenon läßt sich von neuem in ein Diacetat und Dibenzolat überführen⁵⁾ (für das Benzoat wurde gefunden, daß es bei 121—122° schmilzt und von Natronlauge schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich verseift wird); bei diesen Substanzen ist aber eine nochmalige Umlagerung nach unseren Versuchen nicht durchführbar, denn die Körper sind gegen die Einwirkung von Chlorzink sehr empfindlich. Diese beginnt schon gegen 100° und liefert neben unkrystallisierbaren Produkten nur Resodiacetophenon zurück.

¹⁾ B. **42**, 2736 [1909].

²⁾ C. **1904**, I, 1597; **1905**, I, 814.

³⁾ J. pr. [2] **23**, 150.

⁴⁾ Bl. [3] **6**, 152.

⁵⁾ H. A. Torrey und Kipper, Am. Soc. **30**, 836; C. **1908**, 2, 308.

Von Interesse ist es, daß die Umlagerung noch leichter eintritt, wenn in *meta*-Stellung nicht eine zweite Acetoxygruppe steht, sondern Methyl. J. F. Eijkmann¹⁾ berichtet, daß *m*-Kresolacetat mit Zinkchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur sich so umlagert, daß 1-Aceto-2.4-kresol entsteht, während bei höherer Temperatur 1-Aceto-4.2-kresol sich bildet.

Es ergibt sich ferner aus diesen Tatsachen, daß die Darstellung von Oxyketonen aus Phenolen mit Säurechloriden und Kondensationsmitteln allgemein so zu erklären ist, daß in allen diesen Fällen erst Acylierung am Sauerstoff und dann Umlagerung eintritt. Bei diesen Umlagerungen ist zu betonen, daß die Reaktionsprodukte wahre Benzolderivate bleiben; die Acetylgruppen wandern in den Kern und haften fest. Andererseits war es bisher nicht möglich, das Phloroglucin-triacetat in ein Triaceto-phloroglucin umzulagern oder dieses auf andere Weise herzustellen. Dagegen sind Diaceto-phloroglucin¹⁾ und Monoaceto-phloroglucin²⁾ erhalten worden.

Daß schließlich in der den Triketo-hexamethylen-Derivaten näher stehenden Fettreihe die Gruppierung $\text{CO} \begin{matrix} \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ stabiler ist als $\text{C} \begin{matrix} (\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{CH}_3 \end{matrix} : \text{CH}$, ergibt sich aus den Versuchen von W. Wislicenus und H. Körber³⁾, welche zeigten, daß *O*-Acetyl-acetessigester sich bei 240° allerdings nur in geringer Menge in Diacetessigester umlagert. Leichter und glatter, schon bei 100°, erfolgt diese Umwandlung unter dem Einflusse von Kaliumcarbonat⁴⁾: Phloroglucin-triacetat lagert sich unter diesen Bedingungen nicht um.

Es wurden dann zunächst noch folgende Substanzen auf ihre Umlagerungsfähigkeit hin geprüft. Tribrom-phloroglucin-triacetat⁵⁾ blieb beim Erhitzen mit Chlorzink bis 175° im wesentlichen unverändert, bei 200° trat Verkohlung ein.

Trichlor-phloroglucin-triacetat⁶⁾ erwies sich beim Erhitzen mit Chlorzink ebenfalls sehr beständig. Erst bei 190° trat Reaktion ein; es konnte neben unveränderter Substanz Trichlor-phloroglucin nachgewiesen werden. 1.3.5-Triacetyl-triamido-benzol bleibt mit Chlorzink ebenfalls bis gegen 210° unverändert und beginnt sich dann tiefgreifend zu zersetzen.

Wichtig erschien dann die Frage nach der Verseifungsfähigkeit des Triaceto-triketo-hexamethylens im Hinblick auf die

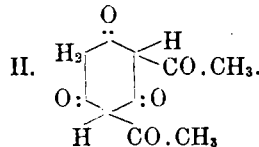
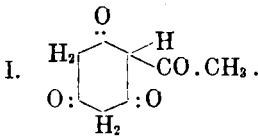
¹⁾ B. 32, 2417 [1899]. ²⁾ B. 34, 1798 [1901].

³⁾ B. 34, 3768 [1901]; 38, 546 [1905].

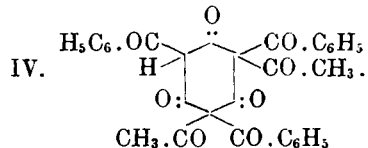
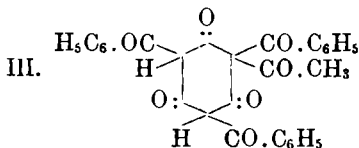
⁴⁾ L. Claisen und E. Haase, B. 33, 3778 [1900].

⁵⁾ Herzig, M. 6, 887 [1885]. ⁶⁾ Zincke und Kegel, B. 22, 1476 [1889].

etwaige Isolierbarkeit des freien Triketo-hexamethylens. Orientierende Versuche zeigten, daß die Abspaltung von Acetylgruppen nicht sehr leicht, aber auch nicht allzu schwierig vonstatten geht, und daß ohne besondere Vorsichtsmaßregeln Einwirkung erfolgt, wenn die Substanz in verdünnter Natronlauge (7.3-prozentig) bei Zimmertemperatur gelöst ist. Bemerkenswerterweise wird zunächst eine Acetylgruppe, bei längerem Stehen dann auch eine zweite losgelöst, dabei aber bleibt die Reaktion stehen. Einer völligen Entacetylierung setzt das Molekül einen großen Widerstand entgegen; die Folge davon ist, um dies vorweg anzuführen, daß nach den vorläufigen Versuchen die Bedingungen der Verseifung beim Monoacetyl-triketo-hexamethylen so energisch gewählt werden müssen, daß auch gleichzeitig eine Umlagerung eintritt. Unter den milderen Abspaltungsbedingungen wird ein Gemisch von Monoaceto-(I) mit wenig Diaceto-Verbindung (II) erhalten.



Daß diese beiden Substanzen noch wahre Hexamethylenderivate sind und nicht etwa partiell in die Phloroglucinform zurückverwandelt sind, ergibt sich aus der Homologie der Eigenschaften mit der Triacetoverbindung. Letztere muß unzweifelhaft noch drei Wasserstoffatome in der Gruppierung CO.CH.CO.CH_3 enthalten, denn neben Löslichkeit in Soda, Eisenchloridreaktion, Bildung von Kupfersalzen lassen sich, wie früher beschrieben, die drei mit Sternchen bezeichneten Wasserstoffatome durch Acylgruppen ersetzen, wobei merkwürdigerweise der gleiche Substituent, also die Acetylgruppe, nicht aufgenommen wird, wohl aber drei Benzoylgruppen. Ganz ebenso verhalten sich Di- und Monoaceto-triketo-hexamethylen; sie zeigen gleiche Eisenchloridreaktion und Kupfersalzbildung und nahmen unter denselben Bedingungen ebenfalls drei Benzoylgruppen auf (III und IV).

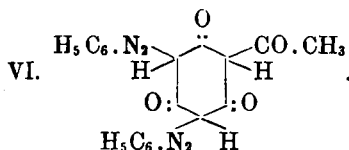
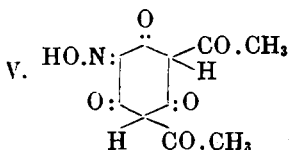


Die Acidität steigert sich von der Triaceto- zur Monoaceto-Verbindung hin. Erstere löst sich nur mäßig leicht in Soda und nicht in Natriumacetatlösung; die Diaceto-Verbindung löst sich kalt in Soda

und in der Hitze in Natriumacetat, krystallisiert aber beim Erkalten wieder aus. Der Monoacetokörper löst sich leicht in Soda und beim gelinden Erwärmen in Natriumacetat und scheidet sich in der Kälte nicht wieder aus.

Die Verschiedenheit der isomeren Verbindungen der Benzolreihe ergibt sich aus dem ganz anderen Verhalten von Phloroglucintriacetat, welches in Pyridinlösung keine Benzoylgruppe mehr aufnimmt, und dem durch weniger energische Acetylierung erhaltenen Diacetat. Ersteres ist nicht mehr in Alkali löslich, letzteres wird von Soda aufgenommen, aber schon bei Zimmertemperatur sehr rasch verseift; seine Eisenchloridreaktion ist violett, und es gibt kein Kupfersalz.

Abweichend ist das Verhalten der Methylenwasserstoffe der Acetokörper gegen salpetrige Säure und Diazonium-Verbindungen. Es ist verständlich, daß nur intakte CH_2 -Gruppen in Oxim übergeführt werden können, aber auch Azoreste werden nur dann aufgenommen, wenn keine Acylgruppe vorhanden ist; also gibt die Triacetoverbindung kein Oxim und kein Azoderivat, der Diacetokörper ein Monoxim (V) und eine Monoazo-Verbindung, das Monoaceto-triketo-hexamethylen ein Dioxim und einen Disazo-Körper (VI).



Experimenteller Teil. (Mitarbeitet von Georg Kretzschmar.)

Bezüglich der Darstellung des Ausgangsmaterials, Phloroglucin-triacetat, ist zu bemerken, daß es vorteilhaft nicht nach Hlasiwetz¹⁾ mit Acetylchlorid, sondern durch einstündiges Erhitzen mit der gleichen Menge geschmolzenen Natriumacetats und der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid dargestellt wird. Nach dem Erkalten wird mit kaltem Wasser durchgeführt und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 85 % der Theorie.

Diacetyl-phloroglucin²⁾.

Die Substanz wurde neben der Triacetylverbindung erhalten bei Anwendung von nur zwei Teilen Essigsäureanhydrid. Eine Trennung mit Sodalösung ist angängig, aber mit Verlusten verknüpft. Besser

¹⁾ A. 119, 201 [1861].

²⁾ Die Substanz ist von Hrn. Kretzschmar mit einem wahrscheinlich wasserhaltigen, käuflichen, geschmolzenen Natriumacetat erhalten worden, konnte aber nicht ohne weiteres reproduziert werden.

verfährt man in folgender Weise. 4 g wasserfreies Phloroglucin, 2 g geschmolzenes Natriumacetat und 6 g Essigsäureanhydrid werden zehn Minuten unter Rückfluß zum schwachen Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten rührt man unter Kühlung mit Wasser durch, bis vollständige Krystallisation eingetreten ist. Aus heißem Wasser erhält man silberglänzende Blättchen, welche ziemlich gleich wie Phloroglucintriacetat bei 104° schmelzen, aber mit letzterem eine Schmelzpunktsdepression von ca. 15° zeigen. Die Substanz ist in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig in der Kälte, in Benzol heiß löslich, sehr schwer aber in Ligroin; sie gibt in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung und wird von zehnprozentiger Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch verseift.

0.1126 g Sbst. wurden mit 5 g 50-proz. Schwefelsäure eine Stunde auf dem Wasserbade mit Rückfluß erhitzt, dann die Essigsäure mit Dampf abdestilliert und mit $\frac{1}{10}$ -Natronlauge titriert. Verbraucht 10.3 ccm. — 0.2162 g Sbst., mit 10 g Schwefelsäure verseift, verbrauchten 20.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge. $C_6H_3(OH)(O.CO.CH_3)_2$. Ber. $CO.CH_3$ 40.95. Gef. $CO.CH_3$ 39.33, 39.78.

Verseifung des Triaceto-triketo-hexamethylens.

5 g Sbst. wurden mit 100 g Wasser und 40 g 7.3-prozentiger Natronlauge versetzt, wobei unter Gelbfärbung Lösung eintrat. Nach vier Tagen hatte sich die Flüssigkeit schwach gebräunt, sie reagierte noch alkalisch, wurde jetzt angesäuert und schied einen farblosen, krystallinischen Niederschlag ab. Dieser wurde mit der fünfzigfachen Menge Wasser zum Sieden erhitzt, wobei ein Teil ungelöst blieb. (Filtrat A.)

Diaceto-triketo-hexamethylen.

Der Rückstand wurde nochmals mit Wasser ausgekocht und nach dem Trocknen mehrmals aus Benzol umkrystallisiert und so in derben Nadeln vom Schmp. 168° gewonnen. Die Substanz ist in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Sodalösung kalt mit schwach gelber Farbe, in Benzol, Chloroform und Natriumacetatlösung heiß löslich. Von Ligroin und Wasser wird sie kaum aufgenommen.

0.5500 g Sbst. verloren bei 125° 0.0230 g Wasser. — 0.3205 g Sbst. verloren 0.0130 g Wasser.

$C_{10}H_{10}O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 4.11. Gef. H_2O 4.18, 4.06.

0.1806 g wasserhaltige Sbst.: 0.3633 g CO_2 , 0.0828 g H_2O .

$C_{10}H_{10}O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 54.80, H 5.02.

Gef. » 54.86, » 5.11.

0.1560 g trockne Sbst.: 0.3258 g CO_2 , 0.0698 g H_2O .

$C_{10}H_{10}O_5$. Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 56.96, » 4.97.

0.2486 g Sbst. wurden mit 12 ccm 50-prozentiger Schwefelsäure verseift und verbrauchten 23.68 ccm n_{10} -Natronlauge.

Ber. $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ 40.95. Gef. $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ 40.87.

0.2540 g, 0.3480 g, 0.4797 g Sbst. in 14 g Aceton gaben eine Siedepunkts-erhöhung von 0.160° , 0.218° , 0.291° .

Mol.-Gew. Ber. 210. Gef. 193.9, 199.6, 201.2.

Unter den angegebenen Versuchsbedingungen werden 10—15 % Diaceto-Verbindung erhalten, doch kann die Ausbeute durch Verminderung der Alkalimenge gesteigert werden.

Diaceto-triketo-hexamethylen wird ferner als Nebenprodukt erhalten aus dem alkoholischen Extrakt der Umlagerungsschmelze des Phloroglucin-triacetats¹⁾. Wird dieser mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag ab, welcher mit heißer Natriumacetatlösung ausgezogen wurde. Beim Erkalten krystallisiert die Substanz aus und wird aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Monoaceto-triketo-hexamethylen.

Das Filtrat A scheidet beim Erkalten schwach rosa gefärbte Nadelbüschel in einer Ausbeute von 80 % aus, die durch wiederholte Krystallisation aus der fünfzigfachen Menge Wassers rein erhalten werden. Auch die reinste wasserhaltige Substanz ist schwach rosa gefärbt, mit dem Verlust des Krystallwassers wird sie dagegen farblos. Die Verbindung schmilzt, ähnlich dem Phloroglucin, bei $209\text{--}210^\circ$, gibt aber mit diesem eine beträchtliche Schmelzpunktsdepression. In Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig ist die Substanz kalt leicht löslich, schwer in heißem Benzol, Chloroform, kaum in Ligroin. Sie wird von der vierzehnfachen Menge heißen Wassers aufgenommen und krystallisiert aus der hundertfachen Menge noch ziemlich vollständig aus, da ihre Löslichkeit bei Zimmertemperatur 1 : 2580 ist. Die Verbindung krystallisiert mit einem Molekül Wasser und ist in Sodalösung leicht mit gelber Farbe, in Natriumacetat-Lösung schon bei gelindem Erwärmen löslich.

0.2101 g Sbst. verloren bei 140° 0.0211 g H_2O . — 0.1962 g Sbst. verloren 0.0192 g.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 9.68. Gef. H_2O 10.0, 9.78.

0.1546 g wasserhaltige Sbst.: 0.2930 g CO_2 , 0.0814 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 51.61, H 5.38.

Gef. > 51.69, > 5.85.

¹⁾ B. 42, 2738 [1909].

0.1409 g trockne Sbst.: 0.2946 g CO₂, 0.0616 g H₂O. — 0.1265 g Sbst. 0.2648 g CO₂, 0.0562 g H₂O.

C₈H₈O₄. Ber. C 57.14, H 4.76,
Gef. » 57.37, 57.09, » 4.86, 4.98.

0.7066 g Sbst., mit 14 ccm 50-prozentiger Schwefelsäure verseift, verbrauchten 31.8 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge. — 0.4860 g Sbst., mit 20 g 60-prozentiger Schwefelsäure verseift, verbrauchten 24.7 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge.

C₈H₈O₄ + H₂O. Ber. CO.CH₃ 23.11. Gef. CO.CH₃ 19.35, 21.85.

0.1941 g Sbst. in 25.8 g Eisessig gaben eine Depression von 0.172°. — 0.1045 g, 0.1506 g Sbst. in 33.3 g Eisessig gaben eine Depression von 0.069°, 0.106°. — 0.2261 g, 0.4160 g, 0.5257 g Sbst. in 13.9 g Aceton gaben eine Siedepunkterhöhung von 0.158°, 0.302°, 0.394°. — 0.2004 g Sbst. in 14.4 g Alkohol gaben eine Erhöhung von 0.106°.

Mol.-Gew. Ber. 168. Gef. 170, 168, 165, 176, 169, 164, 154.

Auffallenderweise macht die Verseifung des Triaceto-triketo-hexamethylens bei der Abspaltung zweier Acetylgruppen Halt, selbst bei Anwendung eines größeren Überschusses von 7.3-prozentiger Natronlauge und 14-tägigem Stehen. So läßt sich auch Diaceto-triketo-hexamethylen unter diesen Bedingungen nur bis zur Monoaceto-Verbindung verseifen.

1 g Diaceto-triketo-hexamethylen wurde in 20 g Wasser und 8 g 7.3-prozentiger Natronlauge gelöst und 4 Tage stehen gelassen. Beim Ansäuern schied sich die gebildete Monoaceto-Verbindung als farblose Krystallmasse ab, welche sich nach dem Umkrystallisieren aus Wasser als rein erwies.

*Verhalten von Tri-, Di- und Monoaceto-triketo-hexamethylen
gegen verschiedene Agenzien.*

Alle drei Substanzen geben in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung, deren Intensität vom Tri- zum Monoaceto-Körper zunimmt. Letzterer zeigt die Reaktion auch in wäßriger Lösung. Phloroglucin gibt dagegen eine blauviolette, sein Diacetat eine violettrote, das Triacetat keine Eisenchloridreaktion. Die drei Acetoverbindungen besitzen keinen Geschmack, geben im Gegensatz zu Phloroglucin keine Fichtenspanreaktion und reduzieren Fehling'sche Lösung nicht, wie übrigens reines Phloroglucin auch nicht. Mit Bleiessig geben sie, abweichend von letzterem, keinen Niederschlag. Das Lindtsche Reagens¹⁾ ist auf Tri- und Diacetoverbindung ohne Einwirkung. Die Monoaceto-Verbindung wird ebenfalls farblos gelöst, doch tritt nach einiger Zeit eine schwach gelbrote Färbung auf unter Ausscheidung eines geringen, blaß fleischfarbenen Niederschlages. Aus

¹⁾ Fr. 26, 260 [1901].

den heißen alkoholischen Lösungen fällt auf Zusatz von gesättigter Kupferacetatlösung bei dem Triacetokörper ein blaues, schwach grünliches Kupfersalz, bei der Diacetoverbindung ein moosgrünes, bei der Acetoverbindung ein grasgrünes Salz aus.

Entsprechend der Reaktion von Claisen zum Nachweis von Verbindungen mit der Gruppierung $-\text{CO}\cdot\text{CH}_2-$ geben alle drei Substanzen beim Schütteln der alkoholischen Lösungen mit Benzaldehyd und Natronlauge gelbgefärbte, aber amorphe Produkte.

Die Acetoverbindungen werden von Zinkstaub und Essigsäure nicht angegriffen. Der Triacetokörper wird von Brom in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert und bei 100° im Rohr in Tribrom-phloroglucin übergeführt; bei der Diacetoverbindung findet diese Reaktion bei Zimmertemperatur statt. Der Monoacetokörper reagiert schon in verdünnter wäßriger Lösung, doch ist das Produkt nicht einheitlich. Gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin zeigten sie sich wenig reaktionsfähig. Für die Triacetoverbindung ist die Einwirkung früher¹⁾ beschrieben und beruht wahrscheinlich auf der Wechselwirkung einer Acetylgruppe.

Triaceto-triketo-hexamethylen färbt metallgebeizte Baumwollstreifen schwach, aber deutlich in gelblichen Tönen an, hauptsächlich Fe, Tl, Ce und Y.

Tribenzoyl-diaceto-triketo-hexamethylen.

0.5 g Diacetokörper wurden in 10 g Pyridin kalt mit 1.5 g Benzoylchlorid versetzt. Sofortige Reaktion. Nach mehreren Stunden wurde aufgearbeitet; das erhaltene Öl wird mit verdünnter Natronlauge fest. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. $137-138^\circ$, welche in kaltem Benzol und Eisessig, sowie in warmem Alkohol und Äther leicht löslich sind, sehr schwer in Ligroin und Wasser. Wird von Natronlauge erst in der Wärme allmählich gelöst; gibt keine Eisenchloridreaktion.

0.1518 g Sbst.: 0.3974 g CO_2 , 0.0576 g H_2O .

$\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{O}_8$. Ber. C 71.26, H 4.22.

Gef. » 71.40, » 4.21.

Tribenzoyl-aceto-triketo-hexamethylen.

Die Substanz wird ebenfalls in Pyridin dargestellt. Das ölige Rohprodukt wird beim Verrühren mit Alkohol krystallinisch und scheidet sich aus dem gleichen Lösungsmittel in farblosen Nadeln ab, die bei $116-117^\circ$ schmelzen. Die Substanz wurde von Eisessig und

¹⁾ B. 42, 2738, 2741 [1909].

Benzol kalt, von Äther warm leicht gelöst, von Natronlauge schwer in der Wärme. Keine Eisenchloridreaktion.

0.1523 g Sbst.: 0.4038 g CO₂, 0.0560 g H₂O. — 0.1277 g Sbst.: 0.3398 g CO₂, 0.0462 g H₂O.

C₂₉H₂₀O₇. Ber. C 72.50, H 4.17.
Gef. » 72.31, 72.57, » 4.09, 4.02.

Phloroglucin wird von Benzoylchlorid in Pyridin sehr glatt in das Tribenzoat übergeführt, welches so leicht rein erhalten wird, was nach der Darstellungsmethode von H. Skraup¹⁾ nur mühsam gelingt.

Während die Triaceto-Verbindung in sodaalkalischer Lösung bei Zugabe von 3 Mol.-Gew. Diazoniumchlorid nur ein sehr labiles Produkt liefert, welches zuerst gelb ist, dann bald nach braun hinübergeht und sich unter Gasentwicklung zersetzt, nimmt Diaceto-triketo-hexamethylen noch eine Azogruppe, die Monoaceto-Verbindung deren zwei auf. Das Analoge gilt für den Eintritt des Oximino-Restes.

Diaceto-triketo-hexamethylen-azobenzol. 0.5 g Substanz wurden in 20 g Wasser und 1.6 g Soda gelöst und unter Eiskühlung eine Diazoniumlösung aus drei Äquivalenten Anilin zugegeben. Das Kupplungsprodukt schied sich sofort als orange gefärbter Niederschlag aus. Die Substanz ist in Äther, Aceton, Benzol, Essigester kalt löslich, auch in Ligroin in der Hitze; sie wurde zunächst aus Eisessig, dann aus Alkohol umkrystallisiert und so in verfilzten Nadeln erhalten, welche gegen 206° sintern und bei 209° schmelzen. Natronlauge löst orangerot, ebenso konzentrierte Schwefelsäure.

0.1426 g Sbst.: 0.3192 g CO₂, 0.0581 g H₂O. — 0.1226 g Sbst.: 9.4 ccm N (15°, 756 mm).

C₁₆H₁₄O₅N₂. Ber. C 61.15, H 4.46, N 8.91.
Gef. » 61.05, » 4.52, » 8.89.

Aceto-triketo-hexamethylen-disazobenzol (VI). Die Substanz wird in gleicher Weise dargestellt und scheidet sich als tiefrot gefärbter Niederschlag ab. Sie krystallisierte aus Eisessig in purpurfarbigen Nadeln, welche bei 239° sintern und bei 241—242° unter starker Gasentwicklung schmelzen. In Benzol ist die Verbindung heiß leicht löslich, in Alkohol und Aceton schwer. Verdünnte Natronlauge löst schwierig mit rötlicher Farbe, konzentrierte Schwefelsäure intensiv rot.

0.0993 g Sbst. verloren bei 135° 0.0045 g H₂O. — 0.1405 g Sbst.: 0.3298 g CO₂, 0.0559 g H₂O. — 0.1431 g Sbst.: 17.25 ccm N (15°, 750 mm).

C₂₀H₁₆O₄N₄ + H₂O. Ber. H₂O 4.57, C 63.83, H 4.26, N 13.86.
Gef. » 4.53, » 64.02, » 4.42, » 14.21.

Diaceto-triketo-oximino-hexamethylen (V).

2 g Diaceto-triketo-hexamethylen wurden in Soda kalt gelöst und mit 1.6 g Natriumnitrit in 10 g Wasser versetzt. Unter Eiskühlung wurde über-

¹⁾ M. 10, 721 [1889].

schüssige Salzsäure zugegeben, wodurch eine gelbbraune Krystallmasse sich abschied. Es wurde über Nacht im Eisschrank stehen gelassen, dann filtriert und im Vakuum getrocknet. Die fein zerriebene Substanz wird jetzt mit Eisessig von 35° einige Minuten durchgeschüttelt, so daß noch ein geringer Teil ungelöst bleibt und das Filtrat durch Zugabe von einigen Tropfen Wasser zur Krystallisation gebracht. Es wurden so goldglänzende Blättchen erhalten, welche bei 149° schmelzen und in Benzol, Alkohol, Äther kalt leicht löslich sind, von Wasser und Ligroin schwer beim Erhitzen aufgenommen werden.

0.1326 g Sbst.: 0.2448 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.1256 g Sbst.: 6.3 ccm N (18°, 752 mm).

C₁₀H₉O₆N. Ber. C 50.21, H 3.77, N 5.86.

Gef. » 50.35, » 3.79, » 5.71.

Eisessig zersetzt die Substanz bei stärkerem Erhitzen. In Soda löst sie sich mit hellroter Farbe, Natronlauge spaltet beim Stehen allmählich Hydroxylamin ab, wie sich aus der Reduktion Fehlingscher Lösung ergibt. Konzentrierte Salzsäure löst die Verbindung nicht. Durch Reduktion mit Essigsäure und Zinkstaub wird eine farblose, aus Essigester krystallisierende Substanz erhalten, welche gegen 200° unter Schwärzung sich zersetzt.

Aeto-triketo-bisoximino-hexamethylen.

2 g Monoacetoverbindung wurden in 100 g Wasser heiß gelöst, rasch unter Umschütteln in Eis abgekühlt, 3.5 g 23-prozentige Salzsäure zugegeben und 1.6 g Natriumnitrit in 10 g Wasser langsam zugefügt. Die Substanz löst sich zunächst größtenteils und scheidet dann gelbbraune Flocken ab, welche sich beim Stehen in Eis vermehren. Die Substanz ist in Alkohol, Äther, Aceton kalt, in Benzol, Ligroin und Wasser heiß löslich, doch tritt beim Erwärmen sehr leicht Zersetzung ein. Sie wurde deshalb, wie die vorige, zweimal aus 35° heißem Eisessig und Wasser umkrystallisiert. In reinem Zustande zersetzt sich die Verbindung zwischen 115—120° unter starker Gasentwicklung. Rauchende Salzsäure löst leicht in der Kälte, ebenso Soda und Natriumacetatlösung. Die Lösungen geben mit Eisenchlorid eine intensiv schwarzbraune Färbung. Durch Kochen mit Wasser oder Eisessig wird Hydroxylamin abgespalten.

0.1280 g Sbst.: 0.2000 g CO₂, 0.0324 g H₂O. — 0.1122 g Sbst.: 12.15 ccm N (16°, 749 mm).

C₈H₆O₆N₂. Ber. C 42.48, H 2.65, N 12.39.

Gef. » 42.61, » 2.81, » 12.38.

Die Versuche werden fortgesetzt.