Das eine offene Kohlenstoffkette enthaltende α -Dioxim giebt Umlagerungsproducte mit *ringförmiger* Bindung, und zwar schließt sich die *offene* Kette zum *fünfgliedrigen* Ring.

Aus dem α -Dioxim :

leitet sich ab

Dibenzenzylazoxim

Anhydrid vom Schmp. 134° aus Chlorid.
(Iso-Dibenzenzylazoxim.)

Im Gegensatz dazu weist das Oxanilid offenkettenförmige Bindung auf, gleich dem β -Benzildioxim, als dessen Umlagerungsproduct es gewonnen wird.

Die verschiedenartigen Umlagerungsproducte deuten darauf, dafs in den beiden Dioximen die atomistische Lagerung keine übereinstimmende sein kann.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.

(Eingelaufen den 21. März 1889.)

Ueber Derivate des Diketohydrindens.

Von *Wilhelm Wislicenus* und *Arthur Kötze*.

Durch die Einwirkung von Natrium und Essigester auf Phthalsäureester entsteht, wie früher *) angegeben, die gelbe

*) Diese Annalen **246**, 352.

beständige Natriumverbindung des *Diketohydrindencarbon-säureesters*

welcher bei Gegenwart von Wasser ziemlich schnell in Alkohol, Kohlensäure und *Diketohydrinden*

zerfällt. Der a. a. O. beschriebenen Bereitungsweise des letzteren Körpers fügen wir folgende etwas bequemere Methode hinzu :

Die angesäuerte wässrige Lösung der gelben Natriumverbindung wird eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und heifs filtrirt. Beim Erkalten des Filtrates scheidet das *Diketohydrinden* in nahezu weissen Nadelchen aus. Auf dem Filter bleibt ein unlösliches Condensationsproduct, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_3$, zurück, welches weiter unten Erwähnung finden wird.

Von dem Diketohydrinden waren ein *Monophenylhydrazon*, ein *Isonitrosoderivat* und das von Zincke und Gerland *) und von Roser **) auf anderm Wege erhaltene *Dibromid* dargestellt worden. Die vorliegende Abhandlung enthält die Beschreibung weiterer Abkömmlinge des interessanten Körpers, welche insbesondere die Anwesenheit zweier CO-Gruppen darthun.

Diketohydrinden-diphenyldihydrazon,

Wenn man die zwei Mol. entsprechende Menge Phenylhydrazin mit Diketohydrinden mischt, und die Masse etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sich

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3216.

) Diese Annalen **247, 150.

das Dihydrazon krystallinisch ab. Nach dem Auswaschen mit verdünnter Essigsäure wird es aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und bildet dann hellfleischroth gefärbte verfilzte Nadelchen, welche sich bei 171° verflüssigen. Sie sind unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

0,1674 g gaben 24,5 cbcm Stickstoff bei 13° und 756 mm Druck.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_4$	Gefunden
N	17,18	17,20

Die Lösung dieses Körpers in kalter concentrirter Schwefelsäure färbt sich durch eine Spur Eisenchlorid intensiv dunkelblaugrün.

Diketohydrinden-Dioxim,

Das dem Dihydrazon entsprechende Dioxim erhält man leicht, wenn man Diketohydrinden in Soda löst und eine wässrige Lösung der berechneten Menge von salzsaurem Hydroxylamin hinzufügt. Nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur ist es als weißes Pulver ausgefallen und kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heißem mit Alkohol versetztem Wasser gereinigt werden. Die haarfeinen verfilzten Nadelchen besitzen nach dem Trocknen Aehnlichkeit mit der Papierfaser.

0,1549 g gaben 22,1 cbcm Stickstoff bei 20° und 746 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O_2$	Gefunden
N	15,91	16,01

Der Körper zersetzt sich unter Schwärzung bei etwa 225°, ist ziemlich schwer löslich in heißem Wasser und kaltem Alkohol, von Aether wird er nicht, von Natronlauge leicht gelöst.

Triisonitrosohydrinden,

Mit dem *Isonitrosodiketohydrinden* $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{NOH} \end{array}$, dessen Darstellung aus Diketohydrinden und salpetriger Säure früher beschrieben worden ist, condensirt sich Hydroxylaminchlorhydrat ebenfalls leicht. Die beiden Componenten werden in alkoholischer Lösung einige Zeit erwärmt. Beim Verdünnen der erkalteten Flüssigkeit mit Wasser fällt der Triisonitrosokörper in weissen Flocken aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser bei 197° unter Gasentwicklung schmelzen.

I. 0,1245 g gaben 0,2401 CO₂ und 0,0432 H₂O.

II. 0,1420 g gaben 26,1 cbcm Stickstoff bei 23° und 747 mm Druck.

	Berechnet für C ₉ H ₇ N ₃ O ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	52,68	52,59	—
H	3,41	3,85	—
N	20,48	—	20,35.

Die Verbindung ist in Alkohol und Wasser ziemlich schwer, in Aether und Benzol nicht löslich. In Alkali löst sie sich mit hellgelber Farbe und wird beim Ansäuern wieder gefällt.

Benzyliden-Diketohydrinden,

Benzaldehyd condensirt sich mit Diketohydrinden unter Wasseraustritt beim Erwärmen ohne irgend ein Condensationsmittel. Man erwärmt ein Gemisch äquivalenter Mengen im Oelbad einige Zeit auf 120°, wobei der Geruch des Bittermandelöls verschwindet und das austretende Wasser an den kältern Stellen des Gefäßes sich niederschlägt. Nach dem

Erkalten wird die Schmelze mit siedendem Alkohol ausgezogen; aus der filtrirten Lösung krystallisiren bei Abkühlen kleine gelblich gefärbte, lanzettlich geformte Kryställchen aus, welche, nochmals umkrystallisirt, bei 150 bis 151° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_2$ besitzen.

0,2019 g gaben 0,6058 CO_2 und 0,0827 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	82,05	81,83
H	4,27	4,54

Benzylidendiketohydrinden ist in Aether, Ligroin und Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich. Wie aus Alkohol, so kann es auch aus Eisessig umkrystallisirt werden.

Durch verdünnte Alkalien wird es in der Wärme wieder in seine Componenten aufgespalten; während die Lösung eine gelbe Farbe annimmt, macht sich der Geruch des Bittermandelöls bemerklich. Bei der Einwirkung von Brom auf die Eisessiglösung bildet sich ein bei 165 bis 166° schmelzendes weißes Bromproduct, welches nicht weiter untersucht wurde.

Ketone, z. B. Acetophenon, lassen sich, wie es scheint, ohne Condensationsmittel nicht mit Diketohydrinden verbinden.

Condensationsproduct des Diketohydrindens.

Wie bereits früher *) erwähnt wurde, erleidet das Diketohydrinden beim Kochen mit Wasser eine Veränderung, indem sich zwei Molecule unter Austritt von Wasser condensiren.

Die Verbindung $C_{18}H_{10}O_3$ ist eine sehr schwer lösliche, in gelblichen mikroskopischen rhombischen Tafelchen krystallisirende Säure, welche bei 206 bis 208° unter Zersetzung schmilzt und intensiv roth bis violett gefärbte Salze liefert. Ueber die Constitution des Körpers konnten wir noch zu keiner be-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 598.

stimmten Ansicht gelangen. Oxydations- und Reductionsversuche ergaben nur schwer zu reinigende Producte. So scheidet die durch Zinkstaub entfärbte rothe alkalische Lösung beim Ansäuern einen amorphen weissen Körper aus, für den ein Krystallisationsmittel nicht gefunden wurde. Die Untersuchung desselben wurde deshalb einstweilen aufgegeben.

Der Körper $C_{18}H_{10}O_8$ entsteht aus Diketohydrinden beim Erhitzen auf 120 bis 125°, beim Kochen mit verdünnten Alkalien und verdünnten Säuren. Die Condensation verläuft quantitativ beim Erhitzen mit Wasser. 2 g Diketohydrinden wurden mit 10 g Wasser im Rohr mehrere Stunden auf etwa 100° erhitzt, es war kein Druck wahrzunehmen und die Menge des gebildeten Reactionsproductes vom Schmelzpunkt 206 bis 208° betrug 1,75 statt 1,8 g.

Zur Darstellung der Verbindung geht man am einfachsten von der gelben Natriumverbindung des *Diketohydrindencarbonsäureesters* aus, indem man die wässrige Lösung desselben ansäuert und mehrere Stunden kocht, bis eine filtrirte Probe beim Erkalten kein Diketohydrinden mehr abscheidet. Nach dem Filtriren kann der Rückstand aus siedendem Eisessig umkrystallisirt werden. Aus 70 g der gelben Natriumverbindung wurden etwa 30 g erhalten.

Die früher veröffentlichte Analyse wurde wiederholt :

0,2702 g gaben 0,7773 CO_2 und 0,0940 H_2O .

	Berechnet	Früher gefunden	Jetzt gefunden
C	78,83	78,71	78,46
H	3,65	3,98	3,86.

Das Kalisalz wurde so dargestellt, dafs die Säure in einer ungenügenden Menge verdünnter alkoholischer oder wässriger Kalilauge gelöst, die filtrirte Lösung bis zur Krystallisation des Salzes eingedampft, das letztere auf einem Filter gesammelt und durch wiederholtes Lösen, Filtriren und Eindampfen gereinigt wurde. Es bildet so ein dunkelrothes Pulver. Nach

dem Trocknen bei 107° wurde es mit Schwefelsäure vorsichtig abgeraucht.

I. 0,0758 g gaben 0,0214 K_2SO_4 .

II. 0,2992 g " 0,0838 "

	Berechnet für $C_{18}H_9O_3K$	Gefunden	
		I.	II.
K	12,50	12,68	12,55.

Das Condensationsproduct $C_{18}H_{10}O_3$ färbt Wolle aus schwach saurem Bade sehr leicht mit violettrothem, doch wenig lebhaftem Farbenton an. Der leicht erfolgende Uebergang des Diketohydrindens in diesen Körper und die stark färbenden Eigenschaften des letzteren zeigen sich daran, daß die Filter, durch welche Diketohydrindenlösungen filtrirt werden, sich rasch roth färben. Man kann umgekehrt aus diesem Umstand auf die Anwesenheit von Diketohydrinden schließen.

Einwirkung von Brom auf den Körper $C_{18}H_{10}O_3$.

Wenn man die Verbindung $C_{18}H_{10}O_3$ für sich oder in Eisessiglösung mit Brom behandelt, so erhält man eine gelbe blättrige Masse, welche aus zwei verschiedenen Bromderivaten besteht. Man trennt dieselben durch siedenden Alkohol. Derselbe nimmt ein in gelben glänzenden Blättchen krystallisirendes Monobromsubstitutionsproduct auf, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Eisessig gereinigt wird. Es schmilzt unter Zersetzung bei 195 bis 196° und enthält die der Formel $C_{18}H_9O_3Br$ entsprechende Menge Brom.

0,1808 g gaben 0,0968 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Ag	22,66	22,78.

Wenn man das ursprüngliche Gemisch der Bromderivate öfters mit siedendem Alkohol behandelt hat, so bleibt ein Rückstand, der aus heißem Eisessig in gelben Blättchen krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 241 bis 242° unter Zersetzung. Dieser zweite Körper hat die Zusammensetzung $C_{18}H_8O_3Br_2$.

0,2524 g gaben 0,4645 CO₂ und 0,0456 H₂O.

0,2757 g „ 0,2411 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
C	50,00	50,19
H	1,85	2,00
Br	37,04	37,21.

Das Brom hat demnach substituierend eingewirkt. Beide Derivate sind unlöslich in Aether, schwerlöslich in Benzol und Chloroform und krystallisiren aus Eisessig in gelben Blättchen. Das Monobromderivat ist in heissem Alkohol löslich und wird von Alkali mit violettrother Farbe aufgenommen; das Dibromproduct ist dagegen selbst in heissem Alkohol unlöslich und wird von Alkali erst beim Erwärmen unter Zersetzung gelöst.

Was die Bildung des Körpers C₁₈H₁₀O₃ betrifft, so könnte man versucht sein, dieselbe durch folgende Gleichung zu interpretiren :

Mit dieser Formel stehen die Bildungsweise und die bis jetzt erhaltenen Resultate nicht in Widerspruch.. Die Löslichkeit des Monobromderivates und die Unlöslichkeit des Dibromproductes in Alkali sprechen sehr für diese Formel, da man annehmen darf, dafs das Brom in die saure CH₂-Gruppe eintritt.

Ebenso leicht ist es dann einzusehen, dafs das in der folgenden Abhandlung beschriebene *Methyldiketohydrinden*

ein ähnliches Condensationsproduct nicht liefert. Immerhin gewährt das bis jetzt Festgestellte noch keine entscheidenden Anhaltspunkte für die angeführte Formel.