

J. Prakt. Chem. **143**, 287-297 (1935)

Mitteilung aus dem Organ. und Pharmazeut.-Chem. Institut der
Kgl. Ungar. Franz Josef-Universität Szeged (Ungarn)

**Über die Verwendung der Pseudo-nitrosite
propenylhaltiger Phenol-äther zur Synthese
von α -arylierten β -Hydroxylamino- und
 β -Amino-propanolen. Neue Beiträge zur
Kenntnis der Acylwanderungen**

II. Mitteilung¹⁾:

Isoeugenolderivate

Von **V. Bruckner** und **A. Krámli**

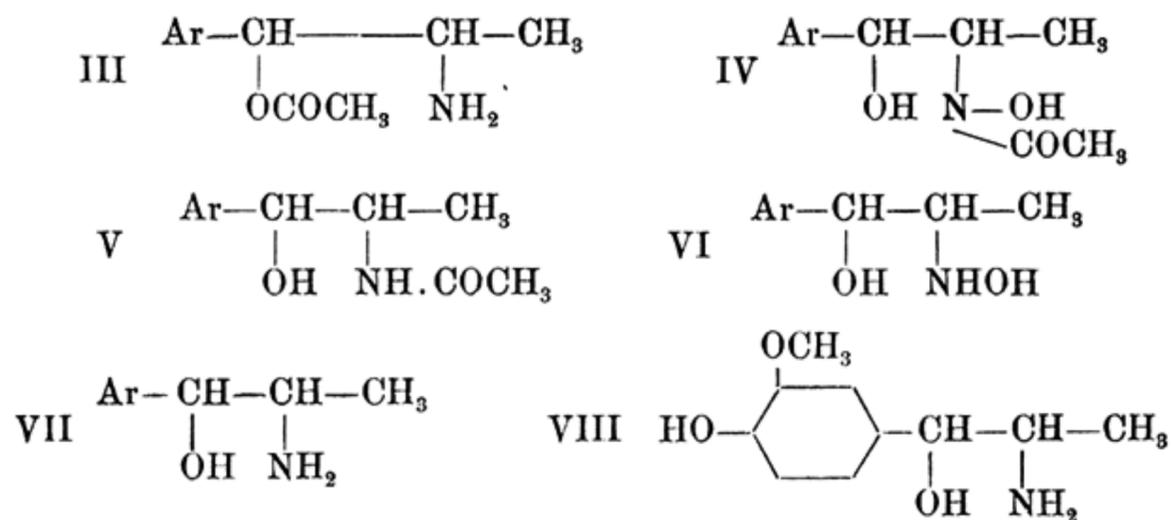
(Eingegangen am 22. Juli 1935)

Vor kurzem konnte der eine von uns²⁾ zeigen, daß die Pseudonitrosite des Isosafrols und Methyl-iseugenols leicht in die Acetate der entsprechenden α -arylierten β -Nitro-propanole (I) überzuführen waren. Die Nitro-propanole ließen sich auf elektrolytischem Wege zu den entsprechenden Hydroxylamino-(II) und Aminoderivaten (III) reduzieren, die nur in Form ihrer Chlorhydrate beständig sind. Werden sie aus letzteren in Freiheit gesetzt, so erfolgt eine Acylverschiebung von O zu N, die zu den Derivaten IV und V führt. — Während die Darstellung der entacetylierten Hydroxylaminoderivate (VI) — besonders wegen ihrer Empfindlichkeit gegenüber Alkalien²⁾ — einstweilen nicht gelang, ließen sich die entacetylierten Aminoderivate (VII) leicht fassen.



¹⁾ I. Mitteilung: V. Bruckner, Ann. Chem. 518, 226 (1935).

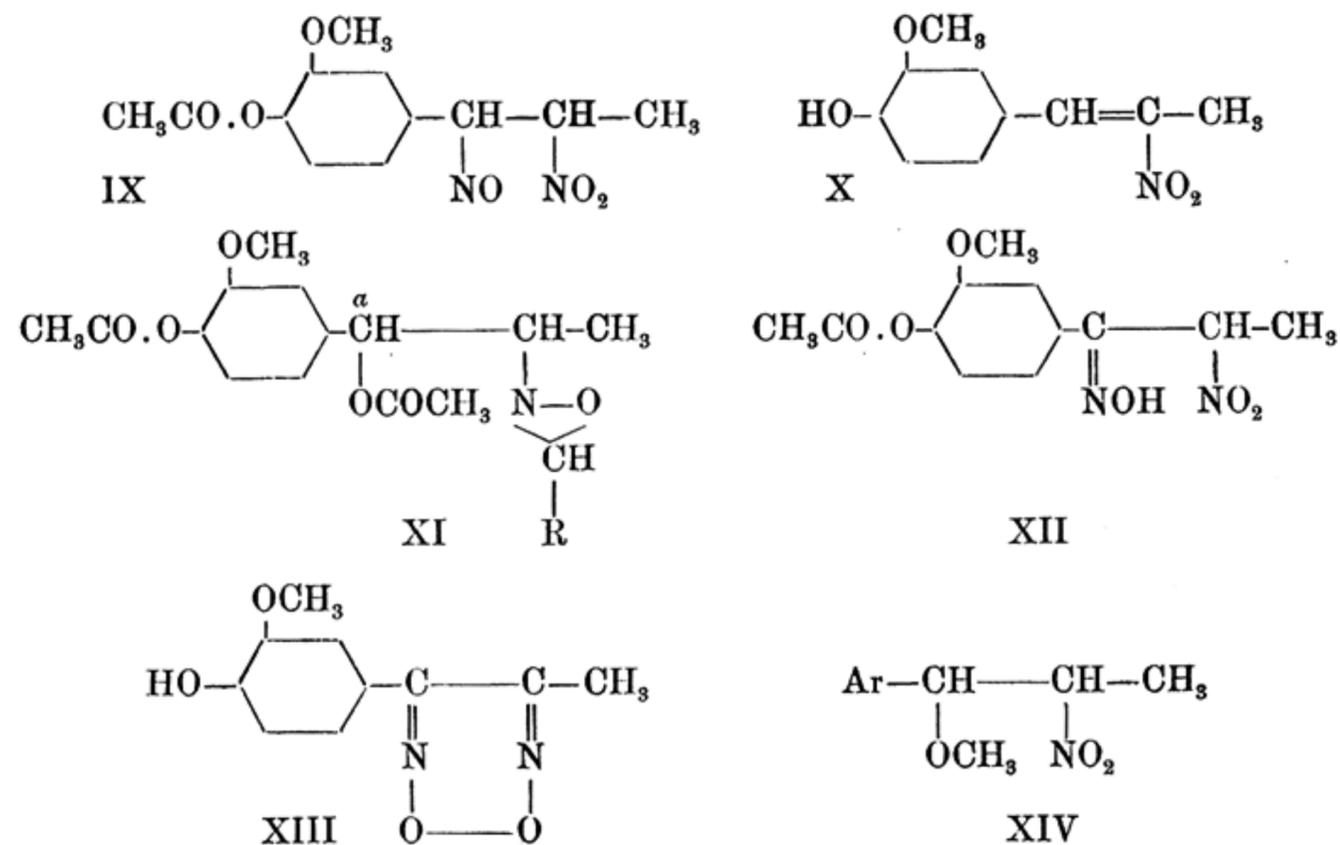
²⁾ V. Bruckner, dies. Journ. 142, 301 (1935).



Wir setzten uns das Ziel, zu diesen Untersuchungen auch das Isoeugenol heranzuziehen. Dies schien uns besonders vom präparativen Standpunkt empfehlenswert, da wir dadurch leicht ein phenol-hydroxyl-haltiges Ephedrinderivat, das p-Oxy-m-methoxy-nor-ephedrin (VIII), aufzubauen gedachten. Da nun das Isoeugenol selbst wegen seiner Sensibilität nicht in das Pseudo-nitrosit überführt werden konnte, bedienten wir uns als Ausgangssubstanz des Isoeugenol-acetats.

Letzteres konnte durch das a. a. O.³⁾ angegebene Verfahren in recht befriedigender Ausbeute in das Pseudo-nitrosit (IX)⁴⁾ übergeführt werden. Ganz glatt verlief auch die Umwandlung des Pseudo-nitrosits in das Acetat des α -(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)- β -nitro-propanols (I; Ar = p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl-). Beide Acetylgruppen der letzteren Verbindung sind recht locker gebunden; schüttelt man nämlich die Substanz mit verdünnter, alkoholisch-wäßriger Kalilauge, so entsteht eine intensiv rote Lösung, aus der sich nach dem Ansäuern — das einen plötzlichen Farbumschlag ins Hellgelbe verursacht — β -Nitro-isoegenol (X) ausscheidet; letzteres konnte auch durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Pseudo-nitrosit gewonnen werden⁵⁾. Es wurde schon bei der analogen Bildungsart des ähnlich gebauten β -Nitro-

asarons⁶⁾ auf den Mechanismus dieser Reaktion, die zugleich konstitutionsbeweisend für Verbindungen vom Typ I ist, hingewiesen. Beim Isoeugenolderivat gesellt sich diesem Vorgang selbstredend auch noch die hydrolytische Spaltung der p-ständigen Acetoxygruppe zu.



Die Reduktion des Nitro-propanol-derivates I⁷⁾ wurde auf elektrochemischem Weg (Bleikathode) durchgeführt. Von der Strommenge, Stromdichte und Temperatur abhängig, konnte die Reduktion derart geregelt werden, daß entweder vorwiegend das Hydroxylamino- oder das Aminoderivat gewonnen wurde. Aus dem mit Natriumacetat abgestumpften bzw. sodaalkalisch gemachten Katholyt wurden beide Reduktionsprodukte als N-Acetyl-derivate (IV, V)⁷⁾ isoliert. Die Verschiebung des Acetyls von O zu N erfolgt also ebenso, wie bei den analogen Derivaten des Isosafrols und Methyl-isoegenols. Desgleichen konnte durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auch die Rückwanderung des Acetyls bewirkt werden; die O-Acetyl-derivate (II, III)⁷⁾ ließen sich als Chlorhydrate fassen. Macht man ihre wäßrigen Lösungen sodaalkalisch, so werden wiederum die N-Acetyl-derivate zurückgebildet. Wir können auf die Er-

³⁾ V. Bruckner, dies. Journ. 138, 268 (1933); Ann. Chem. 518, 235, 241 (1935).

⁴⁾ Einfachheitshalber wurde das monomere Produkt formuliert. Über den dimeren Aufbau der krystallinen Pseudo-nitrosite vgl. O. v. Piloty, Ber. 35, 3090 (1902); H. Wieland, Ann. Chem. 328, 154 (1903); 329, 225 (1903); Ber. 36, 2558 (1903).

⁵⁾ Vgl. O. Wallach, Ann. Chem. 332, 335 (1904).

⁶⁾ V. Bruckner, dies. Journ. 138, 270 (1933).

⁷⁾ Ar = p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl.

örterung der Konstitutionsbeweise für Verbindungen II—V⁷⁾ hier verzichten, da sie Analoga der entsprechenden Isosafrol- und Methyl-isoeugenol-derivate — deren Konstitution schon früher sichergestellt wurde¹⁾ — verkörpern. Übrigens erhellt die Lage des Acetyls aus Eigenschaften der Verbindungen, die sehr leicht zu beobachten sind (z. B. Löslichkeitsverhältnisse in Säuren und Alkalien, Reduktionsvermögen) und die im Versuchsteil an entsprechenden Stellen angeführt wurden.

Wir konnten feststellen, daß die Acylwanderung von O zu N beim Hydroxylaminoderivat II⁷⁾ im strengen Sinne des Wortes nicht augenblicklich vor sich geht und somit die Darstellung verschiedener Nitrone ebenso gelingt, wie dies bei den analogen Derivaten des Isosafrols und Methyl-isoeugenols der Fall war⁸⁾. Läßt man nämlich auf die wäßrige Lösung des Chlorhydrats von II⁷⁾ in Gegenwart eines fein verteilten Aldehyds Soda einwirken, so setzt sich die in Freiheit gesetzte Hydroxylaminobase — noch bevor eine Acylverschiebung von O zu N stattfinden könnte — mit dem Aldehyd zum entsprechenden Nitron (XI) um. Es wurde a. a. O.⁸⁾ gezeigt, daß die Haftfestigkeit der α -ständigen Acetylgruppe dieser Nitrone besonders durch die Substituenten des α -ständigen Aryls, ferner durch die Eigenart des an den Nitronring gekuppelten Restes (R) stark beeinflußt wird. So wird z. B. bei den Nitronen, die sich vom Methyl-isoeugenol ableiten ließen, die Acetylgruppe fallweise (R = Phenyl-, 3,4-Dimethoxy-phenyl-, 2-Oxy-phenyl) derart aufgelockert, daß sie sich schon durch Einwirkung des schwachen Sodaüberschusses, der bei der Nitronbereitung gebraucht wird, abspaltet; die Reduktion solcher desacetylierten Nitrone führte zu Ephedrinabkömmlingen. Beim Derivat des Isoeugenol-acetats (XI) scheint die α -ständige Acetylgruppe verhältnismäßig ebenso fest gebunden zu sein, wie bei den analogen Isosafrolderivaten, denn bei der Nitronbildung blieben die acetylierten Produkte stets (R = H-, Phenyl-, 3-Nitrophenyl-) erhalten.

Die Entacetylierung von Verbindung V⁷⁾ ließ sich bei mäßiger Temperatur mit verdünnter Salzsäure leicht durch-

⁸⁾ V. Bruckner u. A. Krámlí, Arch. Pharm. 273 (1935) im Druck befindlich.

führen. Auf diese Weise konnte das krystalline Chlorhydrat des α -(p-Oxy-m-methoxy-phenyl)- β -amino-propanols⁹⁾ (VIII) in befriedigender Ausbeute gewonnen werden.

Schließlich sei noch kurz der Umwandlung gedacht, die das Pseudo-nitrosit des Isoeugenol-acetats durch siedendes Methanol bzw. salzsäurehaltiges Methanol erleidet. Den Pseudo-nitrositen des Isosafrols und Methyl-isoeugenols gleich¹⁰⁾, jedoch viel leichter und schneller, wird auch das Pseudo-nitrosit des Isoeugenol-acetats durch Kochen mit Methanol vorerst monomerisiert (IX) und darauffolgend tautomer umgelagert; die Entstehung des Nitro-propanol-methyläthers (XIV)⁷⁾ konnte nicht beobachtet werden. Das bei der tautomeren Umlagerung entstandene Nitroxim (XII), das als krystallines Produkt gefaßt werden konnte, ist in wäßrigen Alkalien sehr leicht löslich; erwartungsgemäß liefert seine alkalische Lösung nach dem Ansäuern das entsprechende Glyoxim-peroxyd (XIII).

Die Tautomerisierungstendenz der Verbindung IX macht sich auch bei der Einwirkung von salzsäurehaltigem Methanol geltend. Es wird nicht — wie beim analogen Asaron- und Methyl-isoeugenol-derivat — der Nitro-propanol-methyläther gebildet (XIV), sondern Glyoxim-peroxyd (XIII). Daraus kann man nun den Schluß ziehen, daß sich die tautomerisierende Wirkung des salzsäurehaltigen Methanols nicht nur auf die α -ständige Nitrosogruppe, sondern auch auf die benachbarte Nitrogruppe erstreckt; es entstünde also primär die Säureform des Nitroxims XII, die durch intramolekulare Wasserabspaltung und eine durch Einwirkung der Salzsäure bewirkte Entacetylierung in Verbindung XIV übergehen würde.

Beschreibung der Versuche*)

Isoeugenol-acetat¹¹⁾ wurde durch ein etwas modifiziertes Verfahren gewonnen. 15 g wasserfreies Natriumacetat, 10 g Essigsäureanhydrid und 10 g Isoeugenol wurden in einer Por-

⁹⁾ Ob die Konstitution dieses Nor-ephedrinderivates dem Typ des Ephedrins, oder dem des ψ -Ephedrins angehört, wurde einstweilen nicht untersucht.

¹⁰⁾ V. Bruckner u. E. Vinkler, dies Journ. [2] 142, 277 (1935).

*) Teilweise mitbearbeitet von L. A. Weil.

¹¹⁾ Vgl. die Darstellung von F. Tiemann, Ber. 24, 2873 (1891).

zellenschale zu einem Brei verrührt. Die sich von selbst auf 60—70° erwärmende Masse erstarrte bald. Man ließ 24 Stunden im Exsiccator stehen, versetzte mit 50 ccm Wasser und ließ weitere 24 Stunden stehen. Das scharf abgesaugte, mit Wasser wiederholt gewaschene, trockne Rohprodukt wog 12 g (95,5% d. Th.). Aus Alkohol farblose, große Prismen vom Schmp. 79°.

Pseudo-nitrosit des Isoeugenol-acetats (IX)⁴. 30 g Isoeugenol-acetat wurden fein zerrieben, in 100 ccm Äther aufgeschlämmt (teilweise Lösung) und — wie a. a. O.¹²) beschrieben wurde — der Nitrositbildung unterworfen. Das analysenreine „Rohprodukt“ wurde in einer Ausbeute von 73% gewonnen. Schneeweißes Krystallpulver. Schmp. 128° unter Zers. Fast unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. In warmem Chloroform mit grünlicher Farbe löslich.

4,580 mg Subst.: 8,575 mg CO₂, 2,195 mg H₂O.

[C₁₂H₁₄O₆N₂]₂ Ber. C 51,05 H 5,00 Gef. C 51,06 H 5,36

Acetat des α -(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)- β -nitro-propanols (I)⁷). Eine Aufschlammung von 10 g Pseudo-nitrosit in 30 ccm Essigsäureanhydrid wurde mit wenig konz. Schwefelsäure in üblicher Weise¹) umgesetzt, die gewonnene hellbraune Lösung in 150 ccm Wasser gegossen und das Gemisch bis zur Erstarrung des Acetats kräftig turbiniert. Das trockne Rohprodukt wurde mit kaltem Äther digeriert, wobei der größte Teil der Verunreinigungen herausgelöst werden konnte. Man erhielt auf diese Weise in 68-prozent. Ausbeute ein fast farbloses Rohprodukt, das aus Methanol in langen, farblosen Nadeln krystallisiert. Schmp. 120°.

4,680 mg Subst.: 9,240 mg CO₂, 2,295 mg H₂O.

C₁₄H₁₇O₇N Ber. C 54,00 H 5,50 Gef. C 53,84 H 5,49

β -Nitro-isoeugenol (X). a) 1—2 g des Acetats wurden mit 10-prozent. wäbrig-alkoholischer Kalilauge solange geschüttelt, bis die Substanz vollständig in Lösung ging. Die erhaltene blutrote Lösung wurde angesäuert, wobei die Farbe sofort ins Hellgelbe umschlug und nach einigem Stehen β -Nitro-isoeugenol zur krystallinen Ausscheidung gelangte. Aus Al-

kohol lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 100°. Die Substanz zeigt mit dem nach Verfahren b) gewonnenen Produkt vermischt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

5,070 mg Subst.: 10,665 mg CO₂, 2,440 mg H₂O.

C₁₀H₁₁O₄N Ber. C 57,40 H 5,30 Gef. C 57,37 H 5,38

b) 10 g Pseudo-nitrosit wurden bei Zimmertemperatur in 8-prozent. alkoholischer Kalilauge gelöst und die so gewonnene rote Lösung angesäuert. Nach längerem Stehen schied aus der nunmehr hellgelben Lösung das krystalline Reaktionsprodukt aus. Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 100°. Sehr leicht löslich in wäßrigen Alkalien (Phenolhydroxyl).

α -(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)- β -(N-acetylhydroxylamino)-propanol (IV)⁷). 20 g der fein zerriebenen Nitroverbindung I⁷) wurden in einem Gemisch von 130 ccm Eisessig, 270 ccm Alkohol und 15 ccm konz. Salzsäure aufgeschlämmt (teilweise Lösung) und — wie a. a. O.¹³) beschrieben wurde — der elektrolytischen Reduktion unterworfen. Stromdichte 0,03 Amp./1 qcm Kathodenfläche. Temperatur 25—30°. Angewandte Strommenge: das 1,4-fache der theoretischen. Die Verarbeitung des Katholyts geschah auf a. a. O.¹³) angegebene Weise. Das mit eiskaltem Methanol einmal gewaschene Rohprodukt wog 13,9 g (73% d. Th.). Es konnte aus Methanol oder Essigester umgelöst werden. Farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 178° unter Zers. Die Substanz reduziert Fehling'sche Lösung nur in der Siedehitze. Sie ist in wäßrigen Alkalien sehr leicht, in verdünnter Salzsäure momentan nicht löslich.

4,580 mg Subst.: 9,545 mg CO₂, 2,735 mg H₂O.

C₁₄H₁₉O₆N Ber. C 56,55 H 6,44 Gef. C 56,84 H 6,68

α -(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)- α -acetoxy- β -hydroxylamino-propan-chlorhydrat (Chlorhydrat von II)⁷). N → O-Acyverschiebung: 10 g der N-Acetylverbindung IV⁷) wurden bei Zimmertemperatur in 12,3 ccm 10-prozent. methanolischer Salzsäure gelöst. Reibt man die Gefäßwand kurze Zeit, so erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei. Das in fast quantitativer Ausbeute gewonnene Chlorhydrat ließ sich aus einem Gemisch von Chloroform-Benzin, oder Alkohol-Äther

¹²) V. Bruckner, dies. Journ. 138, 270 (1933), vgl. auch die unter Fußnote ¹) angeführte Arbeit.

¹³) V. Bruckner, Ann. Chem. 518, 236 (1935).

umlösen. Feine, farblose Nadeln vom Schmp. 165—168° unter Zers. Spielend leicht löslich in Wasser; die wäßrige Lösung reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte energisch.

3,005 mg Subst.: 5,580 mg CO₂, 1,680 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₆NCl Ber. C 50,37 H 6,04 Gef. C 50,64 H 6,24

O → N-Acylverschiebung: Eine wäßrige Lösung von 1 g des Chlorhydrats wurde schwach sodaalkalisch gemacht und die fast sofort ausgeschiedene N-Acetylverbindung (IV)⁷⁾ aus Alkohol umgelöst. Schmp. 178° unter Zers. Identisch mit Verbindung IV⁷⁾.

Methylen-nitron des α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-α-acetoxy-β-hydroxylamino-propans¹⁴⁾ (XI: R=H—). Eine konz. wäßrige Lösung von 2 g des Chlorhydrats der Verbindung II⁷⁾ wurde im Überschuß mit 40-prozent. Formalin versetzt und unter stetem Schütteln schwach sodaalkalisch gemacht. Das ausgeschiedene Produkt wurde aus Methanol umgelöst. Farbloses Krystallpulver vom Schmp. 161° bis 162°. Reduziert Fehlingsche Lösung nicht merklich.

5,200 mg Subst.: 11,130 mg CO₂, 2,900 mg H₂O.

C₁₅H₁₉O₆N Ber. C 58,23 H 6,19 Gef. C 58,37 H 6,24

Benzyliden-nitron des α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-α-acetoxy-β-hydroxylamino-propans (XI; R = Phenyl-) wurde aus 3 g Chlorhydrat der Verbindung II⁷⁾ mittels 1,5 g Benzaldehyd in derselben Weise gewonnen, wie das Methylen-nitron. Aus Benzol-Ligroin farblose Mikroprismen vom Schmp. 144°.

4,960 mg Subst.: 11,925 mg CO₂, 2,655 mg H₂O.

C₂₁H₂₃O₆N Ber. C 65,46 H 6,02 Gef. C 65,53 H 5,99

m-Nitro-benzyliden-nitron des α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-α-acetoxy-β-hydroxylamino-propans (XI; R = m-Nitro-phenyl-) wurde auf oben beschriebene Weise aus 2,5 g Chlorhydrat der Verbindung II⁷⁾ und 1 g m-Nitro-benzaldehyd gewonnen. Aus Alkohol gelbe, glänzende Prismen vom Schmp. 204°.

4,175 mg Subst.: 8,995 mg CO₂, 2,030 mg H₂O.

C₂₁H₂₂O₈N₂ Ber. C 58,63 H 5,16 Gef. C 58,62 H 5,44

¹⁴⁾ Zur Nomenklatur vgl. die unter Fußnote 8 angeführte Arbeit.

α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-β-(acetyl-amino)-propanol (V)⁷⁾. 20 g der Nitroverbindung I⁷⁾ wurden in einem Gemisch von 100 ccm Eisessig, 200 ccm Alkohol und 13 ccm konz. Salzsäure aufgeschlämmt und — wie a. a. O.¹³⁾ beschrieben — der elektrolytischen Reduktion unterworfen. Nach Durchleiten der berechneten Strommenge wurde das Katholyt mit 7 ccm konz. Salzsäure nochmals angesäuert. Stromdichte 0,07 Amp./1 qcm Kathodenfläche. Angewandte Strommenge das 2—2,5-fache der theoretischen. Temperatur 45—50°. Es ist tunlichst darauf zu achten, daß die Kathodenfläche aus chemisch reinem Blei (Überzug aus Elektrolytblei)¹³⁾ bestehe; entgegengesetzten Falles gelingt die Reduktion nur bis zur Hydroxylaminostufe!

Die Aufarbeitung des Katholyts geschah im großen und ganzen so wie bei den analogen Isosafrol- und Methyl-isoeugenol-derivaten beschrieben wurde, nur fällt hier das Acylamin aus dem bei Unterdruck eingengten Katholyt nach dem Alkalischemachen zum größten Teil schon in krystalliner Form aus. Das schneeweiße Rohprodukt lieferte aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 165°. Es ist in verdünnter Salzsäure nicht augenblicklich löslich.

4,860 mg Subst.: 10,650 mg CO₂, 2,945 mg H₂O.

C₁₄H₁₉O₅N Ber. C 59,75 H 6,81 Gef. C 59,76 H 6,78

α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-α-acetoxy-β-amino-propan-chlorhydrat (Chlorhydrat von III)⁷⁾. N → O-Acylverschiebung: Eine Lösung von 1 g der N-Acetylverbindung V⁷⁾ in 40 ccm Aceton wurde in 24-stündigen Zeitabständen mit dreimal je 1,2 ccm n-Salzsäure versetzt. Man ließ weitere 2 Tage stehen und dampfte die Lösung bei Zimmertemperatur bis auf 4 ccm ein. Die Ausscheidung des Chlorhydrats setzt schon während des Einengens ein. Das so gewonnene fast analysenreine Rohprodukt, das 2 Mol. Krystallwasser enthält, wog 0,7 g. Farblose Nadeln, die bei 192° — nach vorangehender Wasserabgabe bei 100—110° — schmelzen. Zur Analyse wurde das Produkt aus Alkohol-Äther umgelöst und über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 115° getrocknet. Es schmolz scharf bei 192°. Farblose Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

3,072, 4,752 mg Subst.: 5,983, 9,255 mg CO₂, 1,803, 2,788 mg H₂O.
 C₁₄H₂₀O₆NCl Ber. C 52,89 H 6,34 Gef. C 53,11, 53,17 H 6,57, 6,56

O → N-Acylverschiebung: Eine konz. wäßrige Lösung des Chlorhydrats wurde mit gesättigter Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Die Ausscheidung der N-Acetylverbindung setzt schon nach einigen Sekunden ein. Die mit Wasser gewaschene Rohsubstanz wurde aus Methanol einmal umgelöst. Farblose Nadeln vom Schmp. 165°. Identisch mit Verbindung V⁷).

α-(p-Oxy-m-methoxy-phenyl)-β-amino-propanolchlorhydrat (Chlorhydrat von VIII). 2 g der N-Acetylverbindung V⁷) wurden mit 20 ccm 2 n-Salzsäure übergossen und das zeitweise durchgeschüttelte Gemisch 4—5 Tage bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Die Substanz löste sich schon nach 2—3 tägigen Stehen vollkommen auf. Die Lösung wurde im Vakuum bei höchstens 35° eingeengt, wobei sich das Chlorhydrat in kleinen Prismen ausschied. Die so gewonnene Substanz ist fast analysenrein; darauf lassen außer dem scharfen Schmelzpunkt von 176° die unten angeführten Analysendaten der mit wenig absolutem Alkohol gewaschenen, über Chlorcalcium im Vakuum getrockneten „Rohsubstanz“ schließen:

5,845 mg Subst.: 10,925 mg CO₂, 3,605 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₃NCl Ber. C 51,37 H 6,90 Gef. C 50,95 H 6,90

Ein vollständig analysenreines Produkt konnte durch einmaliges Umlösen aus wenig Alkohol gewonnen werden:

5,400, 5,710 mg Subst.: 10,235, 10,780 mg CO₂, 3,380, 3,625 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₃NCl Ber. C 51,37 H 6,90 Gef. 51,69, 51,49 H 7,00, 7,10

Oxim des α-Keto-β-nitro-dihydro-isoegenol-acetats (XII). Tautomere Umlagerung des Isoegenol-acetatpseudo-nitrosits: 8,5 g des Pseudo-nitrosits wurden fein gepulvert und portionsweise in 120 ccm lebhaft siedendem Methanol gelöst. Der Regel nach wird man mit dieser Operation binnen 1/2 Stunde fertig. Die schwach gelbe Lösung wurde bei Unterdruck eingedampft und der ölige Rückstand aus Benzol krystallisiert. Schwach gelbliche kleine Prismen, die bei 134—136° u. Zers. schmelzen.

4,540 mg Subst.: 8,520 mg CO₂, 2,030 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O₆N₂ Ber. C 51,05 H 5,00 Gef. C 51,18 H 5,00

Die Substanz löst sich in wäßrigen Alkalien mit roter Farbe spielend leicht auf; säuert man die Lösung an, so scheidet sich das entacetylierte Glyoxim-peroxyd (vgl. unten) aus.

α,β-Diketo-dihydro-isoegenol-glyoxim-peroxyd (XIII). a) 1 g des Nitroxims XII wurde in verdünnter Kalilauge gelöst und die Lösung nach einigem Stehen angesäuert. Das in schmutzig gelben Flocken ausgeschiedene Glyoxim-peroxyd wurde aus Alkohol umgelöst. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 179°. Mit gelber Farbe löslich in wäßrigen Ätzalkalien, unlöslich in Sodalösung.

b) Eine Aufschlammung von 5 g Isoegenol-acetat-pseudo-nitrosit in 50 ccm 1,5-prozent. methanolischer Salzsäure wurde solange in ein 50°-iges Wasserbad getaucht, bis der größte Teil der Substanz gelöst war. Man goß das methanolische Filtrat in Wasser; die ölige Ausscheidung erstarrte bald. Das Produkt wurde aus Alkohol wiederholt umgelöst. Farblose Nadeln vom Schmp. 179°. Eine Mischprobe mit dem nach a) gewonnenen Produkt ergab keine Schmelzpunktsdepression.

5,180 mg Subst.: 10,265 mg CO₂, 2,170 mg H₂O.

C₁₀H₁₀O₄N₂ Ber. C 54,03 H 4,54 Gef. C 54,05 H 4,68