

ab, während die durch Verseifung des Aethers entstandene Säure aus dem Filtrat durch Zusatz einer Mineralsäure isolirt werden kann; um sie von mitgerissenem Keton zu befreien, genügt einmaliges Lösen in verdünntem, kaltem Ammoniak und Wiederausfällen mit Schwefelsäure.

Phenylazoacetophenon krystallisirt in feinen, durcheinandergewachsenen, goldgelben Nadeln, welche bei 128.5° schmelzen; in heissem Alkohol und Eisessig ist es leicht, in kaltem wesentlich schwieriger löslich. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_5 \cdots N_2 \cdots CH_2 \cdots CO \cdots C_6H_5$.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	75.00	74.78	74.89	— pCt.
H	5.36	5.28	5.62	— »
N	12.50	—	—	12.25 »

Phenylazobenzoylessigsäure krystallisirt aus Essigsäure und verdünntem Alkohol bei langsamem Erkalten in langen, citronengelben Nadeln, welche bei 141° schmelzen. In Aether, Alkohol und Eisessig ist sie in der Kälte ziemlich, in der Hitze sehr leicht löslich. Die Analyse führte zur Formel $C_6H_5 \cdots N_2 \cdots CH \cdots CO \cdots C_6H_5$



	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	67.16	66.42	67.09	— pCt.
H	4.48	4.72	4.52	— »
N	10.45	—	—	10.60 »

Kocht man die Säure einige Zeit mit verdünnter Natronlauge, so bemerkt man, dass sich die Lösung allmählich trübt und schliesslich eine scharlachrothe Färbung annimmt unter gleichzeitiger Ausscheidung feiner Krystallblättchen; durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol verwandeln sich dieselben in goldgelbe Nadeln, welche sich durch Schmelzpunkt, Farbe, Krystallhabitus und Unlöslichkeit in Alkalien identisch mit dem oben beschriebenen Phenylazoacetophenon zeigten.

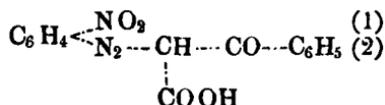
Diese Bildung des Ketons aus der Säure durch Austritt von Kohlensäure entspricht den Beobachtungen, welche sowohl v. Richter und Münzer¹⁾ als Bamberger²⁾ bei den Azoderivaten des Acetessigäthers gemacht haben.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1926.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2415.

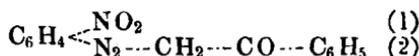
o-Nitrophenylazoacetophenon, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{N}_2 \end{matrix} \text{---CH}_2 \text{---CO---} C_6H_5$ (1)

und *o*-Nitrophenylazobenzoylessigsäure,



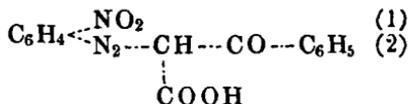
Die Darstellung dieser Körper aus Natriumbenzoylessigäther und *o*-Nitrodiazobenzolchlorid geschieht nach der in der ersten Abhandlung S. 2418 gegebenen Vorschrift; die Reactionerscheinungen stimmen mit den dort angegebenen fast genau überein. Beim Erwärmen des Gemenges von Keton und Aether mit alkoholischem Kali zum Zweck der Trennung scheidet sich das Kaliumsalz der *o*-Nitrophenylazobenzoylessigsäure zum Theil in glänzenden, gelben Blättchen, zum Theil als goldbronzefarbiger Spiegel an den Gefässwandungen ab.

o-Nitrophenylazoacetophenon stellt goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 140—141° dar und ist in den gebräuchlichen Agentien ziemlich leicht löslich. Seine Formel ist



	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_3$	Gefunden
C	62.45	62.50 pCt.
H	4.09	4.17 »
N	15.61	15.89 »

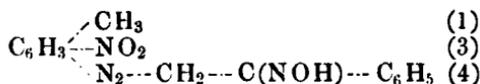
o-Nitrophenylazobenzoylessigsäure ist in heissem Eisessig leicht, in kaltem, sowie in Alkohol und Aether schwer löslich und bildet schwefelgelbe, seidglänzende, durcheinandergewachsene Nadeln, welche bei langsamer Ausscheidung mehr als Centimeterlänge erreichen und bei 177° schmelzen. Die Analyse führte zur Formel



	Ber. für $C_{15}H_{11}N_3O_5$	Gefunden
C	57.51	57.57 pCt.
H	3.51	3.77 »
N	13.42	13.46 »

Längere Zeit auf die Schmelzpunkttemperatur erhitzt, entwickelt sie Kohlensäure und hinterlässt einen Rückstand, welcher, durch Extraction mit Sodalösung von unangegriffener Säure befreit, nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol unschwer als *o*-Nitrophenylazoacetophenon vom Schmp. 140—141° zu erkennen ist.

Nadeln aus Alkohol krystallisirenden Ketoxims vom Schmp. 174° bewirkt, dem einer Stickstoffbestimmung zu Folge die Formel



zu geben ist.

Ber. f. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3$	Gefunden
N 18.79	19.01 pCt.

508. F. Mylius: Ueber die Beziehung des α - zum β -Hydrojuglon.

(Eingegangen am 8. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Ergänzung zu meiner in diesen Berichten XVII, 2411 gegebenen vorläufigen Notiz möchte ich mir erlauben, über Darstellung und Eigenschaften der im Wallnussbaum enthaltenen Phenole, des α - und β -Hydrojuglons, Nachstehendes kurz zu berichten¹⁾.

Nachdem es geeignete Versuche für mich unzweifelhaft gemacht hatten, dass die grünen Wallnusschalen das Juglon als Hydrojuglon enthalten, wurde die Darstellung desselben folgendermaassen vorgenommen:

Die unreifen Nüsse wurden geschält und die Schalen mit salzsäurehaltigem Wasser ausgelaugt, dem eine geringe Menge Zinnchlorür zugefügt war; letzteres hat den Zweck, der Oxydation durch die Luft entgegen zu wirken. Der dadurch erhaltene, fast farblose Nusschalenauszug wurde wiederholt mit Aether geschüttelt, welcher das Hydrojuglon aufnahm und es nach dem Abdestilliren im rohen Zustande als ein braunes Oel hinterliess; auf flachen Schalen erstarrt dasselbe vollkommen. Die krystallische Masse wird nun wiederholt mit grossen Mengen zinnchlorürhaltigem Wasser ausgekocht. Bei dieser Behandlung gehen die Phenole in Lösung, während die Verunreinigung als ein braunes Harz zurückbleibt. Ist die wässrige Lösung concentrirt, so erhält man beim Erkalten derselben eine Ausscheidung von Hydrojuglon;

¹⁾ Ausführlicher ist der Gegenstand behandelt in meiner Habilitationsschrift: Juglon und Hydrojuglon. Freiburg 1885.