

Demnach erscheint von den untersuchten Aminsalzen des Kobalts das Roseosulfat der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs am zugänglichsten. Wir haben guten Grund zur Annahme, dass sich die Reaction zur Bestimmung des Kobalts in den gedachten Salzen verwerthen lässt, und sich möglicherweise auch zur Bestimmung des Atomgewichts des Kobalts als brauchbar erweisen wird.

Purpureochromchlorid:  $\text{CrCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ .

Selbst bei längerem Ueberleiten von Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur erlitt dieser Körper keinerlei Veränderung; bei einer dem Dissociationspunkt des Schwefelwasserstoffs naheliegenden Temperatur wich die rothe Farbe rasch und es resultirte ein schwarzer, sammetartiger Körper. Derselbe gleicht genau dem auf andre Weise gewonnenen Chromsesquisulfid.

0.6390 g Substanz lieferten 0.2640 g Schwefelmetall. Die berechnete Menge beträgt 0.2629 g.

Bei hoher Temperatur verliert diese Verbindung im Wasserstoff Schwefel, doch gelang es nicht, die Reduction bis zum Monosulfid zu treiben.

Wir beabsichtigen auch andere Metallamine in den Kreis unsrer Beobachtungen zu ziehen und die beschriebene Reaction näher zu studiren.

University of Pennsylvania, Philadelphia, U. S. A.

### 557. R. de Neufville und H. v. Pechmann: Ueber das Diphenyltriketon <sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem die Existenzfähigkeit der 1.2-Diketone nachgewiesen war, konnte man daran denken, einen Schritt weiter zu gehen und die Darstellung von Verbindungen zu versuchen, welche mehr als zwei, also zunächst drei benachbarte Carbonyle oder die 1. 2. 3-Triketogruppe —  $\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}$  — enthalten.

Zweckmässigkeitsgründe wiesen darauf hin, die Untersuchung mit der Darstellung einer rein aromatischen Verbindung, nämlich des Di-

<sup>1)</sup> Vorläufige Mittheilung, diese Berichte XX, 852.

phenyltriketons,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ , zu beginnen, und als Ausgangsmaterial das jetzt leicht zugängliche Dibenzoylmethan,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  zu wählen.

Es lag nahe, daraus ein Nitrosodiketon  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NO) \cdot CO \cdot C_6H_5$  darzustellen und dasselbe auf dem Wege, welcher von den Nitrosoketonen zu den 1.2.-Diketonen führt, in das gesuchte Triketon zu verwandeln. Die Methode, welche der Eine von uns zur Darstellung der genannten Diketone angegeben hat, besteht darin, die Nitrosoketone entweder direkt oder nach vorheriger Behandlung mit Alkalibisulfiten durch Kochen mit Säuren in Hydroxylamin und Diketon zu spalten. Bei dem Nitrosodibenzoylmethan scheidet dieses Verfahren an der geringen Festigkeit der die beiden aromatischen Reste verbindenden Kohlenstoffkette, dagegen glückt es nach einer mittlerweile von Claisen und Manasse<sup>1)</sup> entdeckten Reaction, die Oximidogruppe durch die Einwirkung von salpetriger Säure durch Sauerstoff zu verdrängen und so zu dem gewünschten Triketon zu gelangen.

Trotz seiner Einfachheit liess dieses Verfahren in der Regel sowohl bezüglich der Ausbeute als auch der Qualität des Productes zu wünschen übrig. Wir ziehen daher, namentlich behufs Darstellung grösserer Mengen Triketon, die zeitraubendere Methode, nach welcher dieser Körper zuerst dargestellt worden ist (siehe die vorläufige Mittheilung), vor. Diese besteht in einer Reihe aufeinander folgender Operationen, durch welche Dibenzoylmethan successive in die nachstehend verzeichneten Verbindungen übergeführt wird:

Dibenzoylmethan . . . .  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$   
 Dibenzoylbrommethan . .  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$   
 Dibenzoylcarbinolacetat . .  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHO(COCH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$   
 Dibenzoylbromcarbinolacetat  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CBrO(COCH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$   
 Diphenyltriketon . . . .  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$

Zu demselben Ziel gelangt man übrigens auch, wenn man im Dibenzoylmethan 2 Bromatome auf einmal einführt und das entstandene Dibromdibenzoylmethan,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  durch Kaliumacetat direct in das Triketon verwandelt. Indessen kann dieser scheinbar kürzere Weg als Darstellungsmethode nicht empfohlen werden, weil er zu einem viel unreineren Product führt.

Die früher geäusserte Vermuthung, dass die zuletzt angeführten Reactionen vielleicht eine allgemeine Methode zur Verwandlung der Methylengruppe in die Carbonylgruppen bilden würden, hat sich nicht bestätigt. Wir haben bis jetzt vergebens versucht, auf diesem Wege aus Acetophenon Phenylglyoxal darzustellen, ebenso wenig haben

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 531.

ähnliche Versuche mit Benzoylacetone, Acetylacetone und Acetessigäther zum Ziele geführt.

Dibenzoylbrommethan,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

Zu 224 g trockenem Dibenzoylmethan (1 Mol.), gelöst in der dreifachen Menge Chloroform lässt man in einem dünnen Strahl 180 g Brom (1 Mol.), welche ebenfalls mit der dreifachen Menge Chloroform verdünnt sind, fließen. Man kühlt mit Eiswasser. Das Brom wird sofort absorbiert. Für die prompte Entfernung des gebildeten Bromwasserstoffes trägt man dadurch Sorge, dass man während der Operation und 1—2 Stunden lang, nachdem sie vollendet ist, einen trockenen Luftstrom durch die Flüssigkeit saugt. Dann wird das Reactionsproduct in eine flache Schale gegossen und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Ueber Nacht hat sich dann ein harter, schwach gefärbter Krystallkuchen abgeschieden. Zur Reinigung wird das zerriebene und auf einem Thonteller getrocknete Product in heissem Chloroform gelöst und mit Ligroin bis zur Trübung versetzt. Man erhält seidenglänzende Nadeln. Ausbeute 250 g.

Die reine Verbindung schmilzt bei  $93^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer in Aether, Ligroin, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Reaction.

Berechnet für $C_{15}H_{11}BrO_2$		Gefunden	
C	59.4	59.2	— pCt.
H	3.6	3.7	— »
Br	26.4	26.2	26.3 »

Dibenzoylcarbinolacetat,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHO(COCH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

Dieser Körper entsteht, wenn man das Bromid mit Kaliumacetat und Eisessig kurze Zeit erhitzt. 50 g frisch geschmolzenes Kaliumacetat werden in 400—500 g heissem Eisessig gelöst, dazu 100 g einmal umkrystallisirtes Bromid gegeben und am Rückflusskühler auf dem Sandbad gekocht. Nach  $\frac{3}{4}$  Stunden ist die Umsetzung vollendet. Zu der erkalteten Flüssigkeit fügt man so lange Wasser, als dadurch eine Trübung hervorgerufen wird. Das abgeschiedene Oel erstarrt in kurzer Zeit zu einer braunen Krystallmasse, die Flüssigkeit erfüllt sich mit weissen Nadeln. Das Product wird aus Holzgeist umkrystallisirt. Ausbeute 80 g.

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei  $94^\circ$ . Löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Ligroin, Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung braun.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4$		Gefunden	
C	72.3	72.2	72.2 pCt.
H	5.0	5.2	5.0 »

Dibenzoylbromcarbinolacetat,  
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr \cdot O(COCH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$

Die Bromirung des Acetates erfolgt unter denselben Bedingungen wie oben. Gute Kühlung und möglichste Entfernung des Bromwasserstoffes sind unerlässlich. Auf 100 g einmal umkrystallisirtes Acetat, die man in 400 g Chloroform löst, kommen 57 g mit der dreifachen Menge Chloroform verdünntes Brom. Das in eine Schale ausgegossene Reactionsproduct erstarrt langsamer als das oben beschriebene Bromid zu einem harten, krystallinischen Kuchen. Zur Reinigung wird er mit wenig Alkohol behandelt oder nach dem Trocknen in Chloroform aufgenommen, wobei längeres Erwärmen zu vermeiden ist, und durch vorsichtigen Zusatz von Ligroin abgeschieden. Ausbeute 93 g.

Weisse Krystalldrusen, Schmelzpunkt 101—102°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}BrO_4$	Gefunden	
C	56.5	56.2	56.4 pCt.
H	3.6	3.6	3.7 »
Br	22.2	22.0	22.0 »

Die Verbindung zerfällt beim Kochen ihrer Lösungen und beim Erhitzen für sich in Bromacetyl und Triketon.

Dibenzoyldibrommethan,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

Auf 20 g Dibenzoylmethan (1 Mol.) lässt man 14.5 g Brom (2 Mol.), beide in Chloroform gelöst, nach dem für das Monobromid angegebenen Verfahren auf einander einwirken. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Kuchen wird aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 30 g.

Die reine Verbindung ist in kalten Lösungsmitteln schwer löslich, sie schmilzt bei 95°.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}Br_2O_2$	Gefunden	
C	47.1	47.2	— pCt.
H	41.8	41.8	42.0 »

Die Verbindung wird durch Alkalien vollständig gespalten. In alkoholischer Lösung entstehen beim Kochen mit Silberoxyd, kohlen-saurem oder salpetersaurem Silber geringe Mengen Triketon. Durch Kochen mit einer essigsäuren Lösung von Kaliumacetat wird ebenfalls Triketon gebildet.

Nitrosodibenzoylmethan,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NO) \cdot CO \cdot C_6H_5$  <sup>1)</sup>.

20 g Dibenzoylmethan wurden in der doppelten Menge Chloroform gelöst, unter Kühlung mit 11—12 g Amylnitrit und 2 ccm alkoholischer Salzsäure und nach einiger Zeit mit dem gleichen Volum

<sup>1)</sup> Auch von R. Stock, vergl. Dissertation, dargestellt.

Ligroin versetzt, worauf sich der Nitrosokörper als sandiges Pulver abscheidet. Ausbeute 18 g. Schmelzpunkt 146°, aus Chloroform und Ligroin. In Alkalien mit gelber Farbe löslich; beim Kochen findet Zersetzung statt.

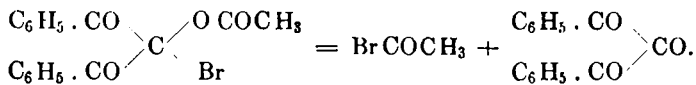
	Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NO	Gefunden
C	71.1	71.1 pCt.
H	4.3	4.1 »

Wird durch salpetrige Säure in Triketon verwandelt.

Diphenyltriketon, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.CO.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Zwei von den erwähnten Bildungsweisen dieses Körpers eignen sich zur Darstellung.

Darstellung aus Dibenzoylbromcarbinolacetat. 20 g umkrystallisiertes Bromacetat werden im Vacuum eines Fractionirkölbchens mit angeschmolzener Vorlage mittels eines kleinen Flämmchens über den Schmelzpunkt erhitzt, wobei folgende Zersetzung stattfindet:



Bromacetyl destillirt ab, die dunkelbraune Schmelze besteht aus Diphenyltriketon. Wenn nichts mehr übergeht, wird die Vorlage gereinigt und dann im Vacuum stärker erhitzt, bis das Triketon als bräunlich-gelbes Oel langsam überdestillirt, welches leicht zu einem grobkrySTALLINISCHEN Kuchen erstarrt. Zur Reinigung muss es noch ein oder zweimal unter vermindertem Druck destillirt werden. Ausbeute 15 g. Die reine Verbindung siedet unter 60 mm Druck bei 247—248°, unter 175 mm Druck bei 289°. Nach dem Erstarren bildet sie eine goldgelbe Krystalldruse, deren Schmelzpunkt bei 69—70° liegt. Da der Körper äusserst hygroskopisch ist und an der Luft in Folge dessen oberflächlich weiss wird, kann er nur im Exsiccator oder in zugeschmolzenen Gefässen unverändert aufbewahrt werden. Aus kochendem, vorher über Phosphorsäureanhydrid destillirtem Ligroin kann er umkrystallisirt und dadurch in goldgelbe Nadeln verwandelt werden. Die Analyse unter I. bezieht sich auf destillirtes, die unter II. auf umkrystallisiertes Material.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	75.6	75.6	75.7 pCt.
H	4.7	4.9	4.9 »

Das Triketon ist in allen Lösungsmitteln, ausser in Wasser, leicht löslich.

Diphenyltriketonhydrat, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.C(OH)<sub>2</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Das Triketon theilt mit anderen Keto- und Polyketoverbindungen die

Eigenschaft, sich mit Wasser zu einem ziemlich beständigen Hydrat zu vereinigen, welches farblos ist. Darauf beruht die Erscheinung, dass es sich an der Luft mit einer weissen Kruste überzieht, sowie folgende charakteristische Reaction: Löst man etwas Triketon in Eisessig, so entsteht eine gelbe Flüssigkeit, welche durch Zusatz von wenig Wasser entfärbt wird; erhitzt man nun zum Kochen, so kehrt die gelbe Farbe zurück, um beim Abkühlen wieder zu verschwinden u. s. f. Es zeigt sich so, dass das Hydrat verhältnissmässig leicht, wie wir beobachteten schon beim Stehen über Schwefelsäure, sein Wasser abgiebt.

Zur Gewinnung des Hydrates löst man Triketon in wenig Alkohol oder besser Eisessig und versetzt mit Wasser, worauf es als flockige oder gequollene Masse ausfällt; durch Auflösen in verdünntem Alkohol und Ausspritzen mit Wasser kann es umkrystallisirt werden. Man erhält das Hydrat direct aus dem Bromacetat, wenn man letzteres einige Zeit mit Eisessig kocht und mit Wasser ausfällt. Auch aus dem beschriebenen Dibromid und Kaliumacetat bekommt man ohne Weiteres Hydrat. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 90°.

Die lufttrockene Substanz wurde analysirt:

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_4$	Gefunden
C	70.3	70.05 pCt.
H	4.7	4.9 »

Darstellung aus Nitrosodibenzoylmethan. 2 Theile Nitrosoverbindung werden in 10 Theilen warmem Eisessig gelöst und dazu allmählich 1 Theil Natriumnitrit in der doppelten Menge Wasser gegeben, indem man zuletzt zum Kochen erhitzt. Die farblose Flüssigkeit färbt sich sofort gelb und es findet eine lebhaft Gasentwicklung statt. Durch Ausfällen mit Wasser erhält man die charakteristischen Flocken des Triketonhydrates. Die Ausbeute schwankte bei verschiedenen Darstellungen sehr und erreichte nie die oben angegebene Höhe.

Das Triketon und sein Hydrat verhalten sich in chemischer Hinsicht ganz gleich und geben die nämlichen Reactionen. Charakteristisch ist die folgende: Löst man etwas von der Verbindung in gewöhnlichem Benzol, giebt 1–2 ccm concentrirter Schwefelsäure hinzu und schüttelt, so nimmt letztere eine prachtvoll blaue Färbung an.

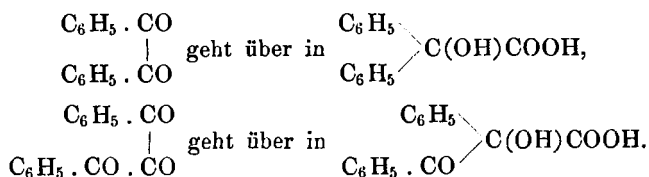
Es wurde ferner das Verhalten gegen Alkalien, sowie gegen Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Anilin studirt.

#### Verhalten gegen Alkalien.

Uebergiesst man etwas Triketonhydrat mit verdünnten Alkalien, so geht es rasch in Lösung, während sich das wasserfreie Triketon langsamer auflöst. Aus dieser Lösung kann das Triketon nicht wieder

gewonnen werden, weil es eine totale Veränderung erfahren hat. Lässt man die alkalische Lösung stehen, so färbt sie sich bräunlich und scheidet feine Nadelchen von Benzoïn ab. Die angeführten Erscheinungen treten in der Wärme schneller ein und man erhält dann selten eine vollkommene Lösung.

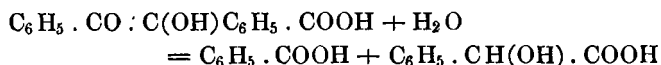
Das Verhalten des Diphenyltriketons gegen Natronlauge kann leicht mit Hilfe bekannter Thatsachen interpretirt werden. Der erste Angriff des Alkalis erfolgt in demselben Sinne wie bei dem Benzil. Während dieses dadurch in Diphenylglycolsäure umgewandelt wird, geht das Triketon in Phenylbenzoylglycolsäure über, wie aus einer Betrachtung der folgenden Formeln hervorgeht:



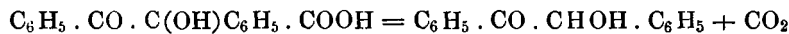
Die Phenylbenzoylglycolsäure ist nicht isolirt worden. Sie ist jedoch zweifellos in der klaren alkalischen Lösung des Triketons als Natronsalz enthalten, wie aus der Natur der Spaltungsproducte hervorgeht, welche sie unter der weiteren Einwirkung des Alkalis liefert. Diese zweite Phase von Veränderungen wird verständlicher, wenn man die Säure als eine in der Methylengruppe gleichzeitig hydroxylierte und phenylierte Benzoylessigsäure:



auffasst. Dieselbe erleidet als  $\beta$ -Ketonsäure die Säurespaltung und die Ketonspaltung. Durch die Säurespaltung wird sie nach der Gleichung:



in Benzoësäure und Mandelsäure, durch die Ketonspaltung nach der Gleichung:



in Kohlensäure und Benzoïn zerfallen müssen. Beide Reactionen finden unter den herrschenden Bedingungen gleichzeitig statt. Da die vier genannten Verbindungen aus dem Reactionsproduct dargestellt und identificirt worden sind, ist damit auch unsere Annahme über die Einwirkung von Alkalien auf das Triketon bewiesen.

10 g Triketon werden in möglichst wenig Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt und dann 25—30 g Natronlauge 1:5 zugegeben. Man lässt so lange stehen, als sich das abgeschiedene Benzoïn vermehrt und filtrirt ab.

Das Benzoin schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei  $134^{\circ}$ , reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte und kann zu Benzil oxydirt werden. Auch die Analyse bestätigt seine Zusammensetzung:

Ber. für Benzoin, $C_{14}H_{12}O_2$		Gefunden
C	79.3	79.9 pCt.
H	5.7	5.4 »

Das Filtrat von Benzoin wird angesäuert, wodurch Kohlensäure entwickelt und Benzoësäure abgeschieden wird. Filtrirt man von der letzteren ab und extrahirt mit Aether, so erhält man Mandelsäure, welche durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Chloroform und Ligroin gereinigt werden kann. Sie bildet weisse Blättchen, die bei  $118^{\circ}$  schmelzen und beim Erhitzen für sich oder Kochen mit Braunstein und Wasser Bittermandelöl liefern.

Ber. für Mandelsäure, $C_8H_8O_3$		Gefunden
C	63.2	63.2 pCt.
H	5.3	5.2 »

#### Einwirkung von Phenylhydrazin.

Das Triketon verbindet sich leicht mit Phenylhydrazin. Wir haben die Entstehung dreier verschiedener Verbindungen beobachtet. Die eine derselben besitzt die Zusammensetzung eines Monohydrazons, doch ist es zweifelhaft, ob sie thatsächlich ein solches ist; sie ist noch nicht eingehender untersucht worden. Mit überschüssigem Phenylhydrazin entsteht nicht das Trihydrazon, sondern Benzolazo-triphenylpyrazolon als Hauptproduct, welchem geringe Mengen eines anderen Körpers beigemischt sind.

Phenylhydrazon des Triketons (?),  $C_{21}H_{16}N_2O_2$ . Zur Darstellung dieser Verbindung bringt man äquimoleculare Mengen Diphenyltriketon und Phenylhydrazin in wässrig-alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, worauf die Mischung nach kurzer Zeit zu einem aus hellgeben, feinen Nadelchen gebildeten Brei erstarrt. Sie werden aus siedendem Alkohol, besser aus Chloroform und Ligroin umkrystallisirt.

Ber. für $C_{21}H_{16}N_2O_2$		Gefunden
C	76.8	76.6 pCt.
H	4.9	5.0 »
N	8.5	8.4 »

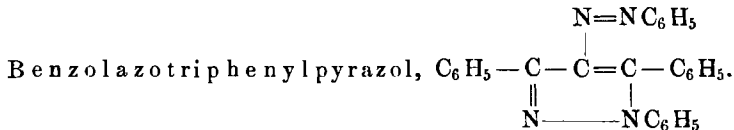
Die frisch umkrystallisirte Verbindung bildet verfilzte, fast farblose Nadeln, welche einen Stich ins Gelbe besitzen und sich beim Aufbewahren an der Luft ähnlich wie eine Hydrazoverbindung röthlich



färben. Beim Erhitzen wird sie gegen  $130^{\circ}$  dunkler und schmilzt bei ca.  $135^{\circ}$  zu einer rothbraunen Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform und Benzol.

Die Verbindung wird von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen; da diese Lösung weder durch Eisenchlorid noch Kaliumdichromat die Bülow'sche Reaction giebt, scheint kein Phenylhydrazon vorzuliegen (s. u.). Schüttelt man die Lösung des Körpers in gewöhnlichem Benzol mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt die blaue Diphenyltriketonreaction ein. Von verdünnter Natronlauge wird er in Gegenwart von Alkohol zu einer rothgelben Flüssigkeit gelöst, welche bald den Geruch nach Benzoësäureäther annimmt; aus der Lösung fällen Säuren nicht mehr die ursprüngliche Verbindung.

Nach diesen Eigenschaften ist der Körper verschieden von dem metameren Benzolazodibenzoylmethan von Beyer und Claisen<sup>1)</sup>; mit der letztgenannten Substanz theilt er jedoch die Eigenschaft, durch Einwirkung von Phenylhydrazin in die folgende Verbindung übergeführt zu werden, deren Constitution von Beyer und Claisen festgestellt worden ist.



Es entsteht sowohl aus Diphenyltriketon als aus der eben beschriebenen Verbindung unter dem Einfluss von überschüssigem Phenylhydrazin. Zur Darstellung werden 2 Theile Triketon und 3 Theile Phenylhydrazin in 5 Theilen Alkohol gelöst und 1—2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die entstandene dunkelrothe Lösung versetzt man noch warm mit 30 procentiger Essigsäure, sodass eine Trübung eintritt, und hierauf mit Alkohol, bis die Flüssigkeit wieder klar geworden ist. Lässt man nun stehen, so krystallisiren orangerothe Blättchen aus, welchen, wie ein Blick durch das Mikroskop lehrt, in geringer Menge durchsichtige gelbe Nadeln beigemischt sind.

Zur Trennung der beiden Körper krystallisirt man einmal aus heissem Eisessig um und behandelt das Product mit wenig kaltem Benzol, von welchem die rothen Blättchen aufgenommen werden, während die gelbe Verbindung darin unlöslich ist; die letztere schmilzt bei  $223^{\circ}$  und ist noch nicht untersucht worden. Das Filtrat wird durch Ligroin ausgefällt und der Niederschlag aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1697

Ber. für $C_{27}H_{20}N_4$		Gefunden	
C	81.0	80.9	— pCt.
H	5.0	5.0	— »
N	14.0	14.2	14.2 »

Die Verbindung bildet orangerothe Prismen, die bei 156—157° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. In Alkalien ist sie unlöslich, ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid oder Kaliumdichromat nicht gefärbt, was gegen eine Hydrazinverbindung spricht. Die rothe Farbe des Körpers und sein Verhalten gegen Reductionsmittel deutet vielmehr auf eine Azoverbindung. Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird er in ein in weissen Nadeln krystallisirendes Product vom Schmelzpunkt 163—164° verwandelt, dessen farblose alkoholische Lösung durch Oxydationsmittel gelbroth wird.

Es sind bereits zwei Verbindungen, welche obige Zusammensetzung besitzen, bekannt: ein von Bourcart<sup>1)</sup> aus Tetrabromdibenzylketon und Phenylhydrazin dargestelltes Product, welches bei 68—70° schmilzt, und das Benzolazotriphenylpyrazol, welches Beyer und Claisen durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Dibenzoylmethan und Erhitzen des entstandenen Azokörpers mit Phenylhydrazin gewonnen haben. Gemäss den Eigenschaften der aus dem Triketon dargestellten Verbindung kann an ihrer Identität mit dem zuletzt angeführten Körper nicht gezweifelt werden. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Da eine Azoverbindung aus einem Keton und Phenylhydrazin nur in Folge einer Umlagerung entstehen kann, ist wie ich glaube zum ersten Male der Uebergang der Hydrazin- in die Azogruppe nachgewiesen.

Im Anschluss an das Vorstehende soll etwas näher auf einen Punkt eingegangen werden, welcher bisher nur gestreift worden ist, nämlich auf die vermuthliche Bedeutung der Bülow'schen Reaction auf Phenylhydrazinverbindungen für die Diagnose dieser Körper. Bülow<sup>2)</sup> hat zuerst beobachtet, dass Phenylhydrazide eine rothe bis violette Farbenreaction geben, wenn man ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit einem Tropfen Eisenchlorid oder Kaliumdichromat versetzt. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man Phenylhydrazone, Phenylsazone und die entsprechenden Derivate des Methylphenylhydrazins in der angegebenen Weise behandelt, und unter den mir gerade zugänglichen Vertretern jener Körperklasse befindet sich keiner,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 136S.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 236, 195.

welcher eine Ausnahme bildet. Die Reaction scheint daher charakteristisch für die genannten Verbindungen zu sein.

Bekanntlich hat man nun die Beobachtung gemacht (eine diesbezügliche Zusammenstellung siehe bei Beyer und Claisen, diese Berichte XXI, 1697), dass unter Umständen Benzolazoverbindungen sich in Phenylhydrazone und umgekehrt Phenylhydrazone sich in Azokörper oder Hydrazoverbindungen<sup>1)</sup> umlagern können, so dass aus der Entstehungsweise einer dieser Verbindungen nicht immer ohne Weiteres auf ihre Constitution geschlossen werden darf. Sollte obige Reaction auf Phenylhydrazinverbindungen thatsächlich eine allgemeine sein, so wird sie sich, da sie bei Azoverbindungen und vermuthlich auch bei Hydrazokörpern nicht eintritt, möglicher Weise zur Entscheidung jener Frage verwerthen lassen. Erwähnt sei noch, dass z. B. das von Japp und Klingemann<sup>2)</sup> als Phenylhydrazon identifizierte sogenannte Benzolazoacetone die erwähnte Reaction in ausgezeichneter Weise giebt, ebenso auch das sowohl aus Mesoxalsäure und Phenylhydrazin, als Malonsäure und Diazobenzolchlorid entstehende Mesoxalsäurehydrazon. Dagegen bleibt die Reaction bei den Azokörpern von Beyer und Claisen aus Diazobenzolchlorid und 1.3-Diketonen aus; auch die Tartrazine verhalten sich negativ und wären demgemäss in Uebereinstimmung mit anderen Beobachtungen nicht als Osazone, sondern als Benzolazopyrazole aufzufassen.

Endlich sei noch auf einige Folgerungen hingewiesen, welche sich aus den oben mitgetheilten Thatsachen über die Constitution des aus Diphenyltriketon und überschüssigem Phenylhydrazin entstehenden Productes ergeben. Dieser Körper, welcher als Benzolazotriphenylpyrazol identificirt worden ist, erinnert nach Entstehung und Eigenschaften an die vor einiger Zeit von Pechmann und Wehsarg<sup>3)</sup> aus Dinitrosoacetone und Phenylhydrazin erhaltene Verbindung  $C_{15}H_{12}N_4$ , welche damals aus Mangel an experimentellem Material nicht gedeutet werden konnte. Mittlerweile ist dieselbe Verbindung von Zincke und Kegel<sup>4)</sup> und Levy und Witte<sup>5)</sup> aus symmetrischem Tetrachloracetone und Phenylhydrazin dargestellt worden. Man geht wohl nicht fehl, wenn man annimmt, dass der Körper sich auch aus dem noch unbekanntem Mesoxalaldehyd und Phenylhydrazin bilden wird, und damit liegt die Analogie seiner Bildungsweise mit der Ent-

1) v. Baeyer und Kochendörfer, diese Berichte XXII, 2190.

2) Ann. Chem. Pharm. 247, 190.

3) Diese Berichte XXI, 2993.

4) Diese Berichte XXII, 1479.

5) Ann. Chem. Pharm. 252, 343.



Dianil,  $C_6H_5 \cdot C(NC_6H_5) \cdot C(OH)_2 \cdot C(NC_6H_5) \cdot C_6H_5$ . Zur Gewinnung des Dianils erhitzt man eine Lösung von 2 Theilen Triketon und 5 Theilen Alkohol bis zum Kochen und kühlt ab. Das Ausgeschiedene wird mit kaltem Benzol ausgewaschen und der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt. Gelbe Pyramiden, Schmelzpunkt  $148^{\circ}$ .

Ber. für $C_{27}H_{22}N_2O_2$		Gefunden
C	79.8	80.0 pCt.
H	5.4	5.7 »
N	6.9	7.0 »

Diphenyltrinitrosopropan,  
 $C_6H_5 \cdot C(NO H) \cdot C(NO H) \cdot C(NO H) \cdot C_6H_5$ .

Von den mannichfaltigen Verbindungen, welche sich möglicherweise, besonders unter Berücksichtigung der Stereochemie des Stickstoffes, aus dem Triketon und Hydroxylamin, bilden können, haben wir nur eine von der oben angeführten Zusammensetzung untersucht, da es uns vor Allem darum zu thun war, die Aufnahmefähigkeit des Triketons für 3 Oximidgruppen nachzuweisen.

Am leichtesten erhält man das Trioxim aus Nitrosodibenzoylmethan. Eine alkoholische Lösung des letzteren wurde mit einer Lösung von drei Molekülen salzsaurem Hydroxylamin und überschüssigem Natriumacetat in wenig Wasser versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Durch fractionirtes Fällern mit Wasser erhält man aus dem Reactionsproduct zuerst eine geringe Quantität bei  $141^{\circ}$  schmelzender, alkalilöslicher Blättchen, die nicht untersucht wurden, und dann die neue Verbindung in Form eines weissen Krystallpulvers. Zur Reinigung wurde sie in Alkali gelöst, durch Essigsäure wieder ausgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt  $185-186^{\circ}$ . Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln. Die alkalische Lösung ist farblos.

Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_3$		Gefunden
C	63.6	63.4 pCt.
H	4.6	4.6 »
N	14.8	14.6 »