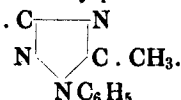


Eindampfen mit verdünnter Essigsäure genügt, um das Acetylproduct
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}$


 zu verwandeln in: *Phenylacetylmethyltriazol*,

Dieses — stark basische, prächtig glasglänzende, weisse Nadelbüschel vom Schmp. 88—89° — ist schon von Bamberger und Lorenzen erwähnt werden. Wir fügen die Beschreibung der folgenden, für seine Ketonnatur charakteristischen Derivate hinzu:

Natriumbisulfidverbindung, weisse krystallinische Ausscheidung — in Bisulfidlösung schwer, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich.

Oxim, weisse, federartig gruppirte Nadeln, aus absolutem Alkohol grosse (anscheinend rhombische) Tafeln. Schmp. 211—212°. Leicht löslich in verdünnten Säuren und auf Ammoniakzusatz wieder ausfallend.

Phenylhydraxon krystallisirt mit einem Molekül Essigsäure in diamantglänzenden, sternförmig gruppirten, bei 128° schmelzenden Nadeln, welche an der Luft allmählich, schneller bei 60—70° unter Verlust der Essigsäure ölig werden. Aus Alkohol oder noch zweckmässiger Benzol gut umkrystallisirbar; weniger aus Ligroin, obwohl dieses in der Hitze sehr viel mehr aufnimmt als in der Kälte.

520. Eug. Bamberger und H. Witter: Ueber Formazylphenylketon.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]
 (Eingeg. am 21. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

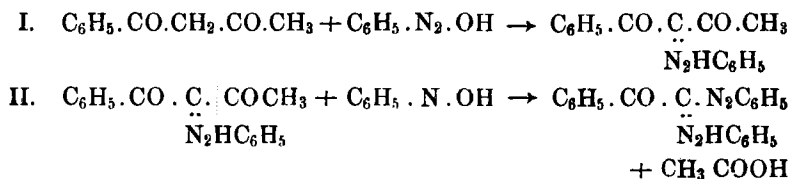
[X. Mittheilung über gemischte Azokörper.]

Um die Gesetze¹⁾ kennen zu lernen, welchen die Reaction zwischen Diazobenzol und Carbonylverbindungen der Fettreihe unterliegt, haben wir unter Anderem auch das Benzoylacetone²⁾ und die Benzoylessigsäure in den Kreis unserer Versuche gezogen. Das erstgenannte Keton ist schon von Beyer und Claisen auf sein Ver-

¹⁾ Dieselben sind schon bei früherer Gelegenheit zusammengefasst worden, s. diese Berichte 25, 3207.

²⁾ Hrn. Prof. Claisen bin ich für die lebenswürdige Bereitwilligkeit, mit welcher er mir die Einbeziehung dieses Ketons in meine Versuchsreihe gestattete, sehr zu Dank verpflichtet; um so mehr, als er die Einwirkung von Diazobenzol auf Diketone schon vor längerer Zeit zu studiren begonnen hat und ihn seine Versuche zuerst zur richtigen (asymmetrischen) Formulirung des Formazylmethylketons geführt haben. (Diese Berichte 25, 3206.)

halten gegen Diazoverbindungen geprüft worden. Wir wiederholten die Versuche der genannten Forscher, nur mit dem Unterschied, dass für Anwesenheit reichlicher Mengen freien Alkalis gesorgt wurde. Alsdann entstand zwar auch das Claisen'sche »Phenylazobenzoyl-aceton«¹⁾, Hauptproduct aber war Formazylyphenylketon, durch weitere Einwirkung des Diazobenzols auf das erstere gebildet:



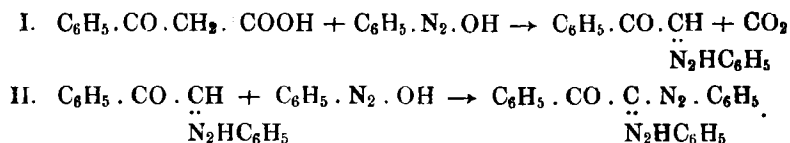
Wir überzeugten uns von der Realisirbarkeit der zweiten Gleichung, indem wir das Claisen'sche Keton mit Hilfe alkalischer Diazolösung in Formazylyphenylketon überführten; die Abspaltung von Essigsäure wurde mit Sicherheit constatirt.

Aus 16.2 g Benzoylacetone (1 Mol.) und 9.3 g (diazotirtem) Anilin (1 Mol.) wurden 8 g Formazylyphenylketon und 4 g des Claisen'schen Körpers erhalten. Ersterer entsteht also in überwiegender Menge, obwohl die angewendete Diazobenzolmenge nur für die Bildung des zweiten berechnet war.

Wählt man das Verhältniss von Benzoylacetone und Anilin entsprechend der Bildung des Formazylkörpers (also 1 Mol. : 2 Mol.), so wird auch dann neben letzterem das Hydrazon gebildet; die Vermehrung der Diazobenzolmenge ist nicht einmal vortheilhaft, da die Ausbeute in Folge vermehrter Harzbildung sinkt.

Aehnlich verläuft der Process zwischen Diazobenzol und Benzoylessigsäure.

Lässt man beide in essigsaurer Lösung in äquimolecularem Verhältniss auf einander einwirken, so entsteht Phenylglyoxalaldehydrazon und gleichzeitig geringe Mengen von Formazylyphenylketon:



Auch hier ist der zweite Process — die Ueberführung des Hydrazons in die Formazyilverbindung — leicht realisirbar; zweckmässig arbeitet man dabei in alkoholischer Lösung bei Gegenwart überschüssiger Soda.

Bringt man Benzoylessigsäure in stark ätzalkalischer Lösung mit 2 Mol. oder besser noch 2½ Mol. Diazobenzol zusammen, so resultirt

¹⁾ Ueber die Formel desselben s. diese Berichte 25, 3211.

direct — und zwar ohne wesentliche Harzbildung — Formazylyphenylketon; dies ist die geeignetste Darstellungsmethode für letzteres.

Formazylyphenylketon, $C_6H_5 \cdot C \cdot C(N_2C_6H_5) : N_2HC_6H_5$.

Stark verfilzte, metallisch schimmernde, rubinrothe Nadeln vom Schmp. 141—142°, dem Formazylmethylketon sehr ähnlich. Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig lösen leicht, ebenso Alkohol in der Wärme, schwer aber in der Kälte. Concentrirte Mineralsäuren nehmen es unter Salzbildung mit prachtvoll rothvioletter Farbe auf.

Versetzt man die kalte, eisessigsäure Lösung mit Phenylhydrazin, so scheidet sich das Hydrazon als dunkel chocoladenbrauner Niederschlag ab.

Natriumsalz, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(N_2C_6H_5) : N_2AgC_6H_5$, entsteht durch Zusatz von Aether zur Lösung des Farbstoffs in alkoholischem Natron als gelbbrauner, voluminöser, leicht zersetzlicher Niederschlag.

Silbersalz, $C_6H_5CO \cdot C \begin{matrix} \diagup N_2C_6H_5 \\ \diagdown N_2AgC_6H_5 \end{matrix}$, chocoladenbraune Fällung, durch Hinzufügen von wenigen Tropfen Ammoniak zu einer alkoholischen, mit Silbernitrat versetzten Lösung des Farbstoffs entstehend. Explodirt beim Erhitzen.

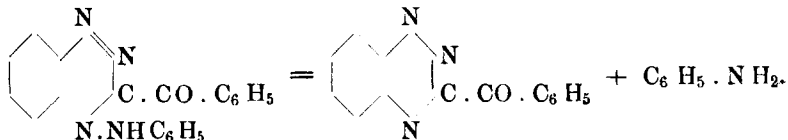
Acetylformazylyphenylketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(N_2C_6H_5) : N_2(C_2H_3O)C_6H_5$.

Nur bei sehr subtiler Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink erhältlich. Hell orangegelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 154°. In Chloroform und Benzol leicht, in heissem Alkohol ziemlich, in kaltem Alkohol, Ligroin und Aether schwer löslich. Concentrirte Mineralsäuren nehmen es mit rothvioletter Farbe auf. Die gelbe alkoholische Lösung wird auf Alkalizusatz in Folge von Verseifung tief roth.

Für die Bindungsart der Acetylgruppe beweisend ist die Thatsache, dass dieselbe durch Reduktionsmittel in Form von Acetanilid abgelöst werden kann.

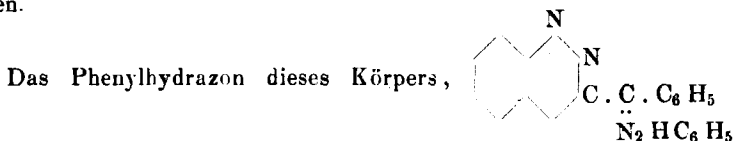
α-Phentriazylphenylketon

entsteht neben Anilin durch Einwirkung concentrirter Mineralsäuren auf Formazylyphenylketon.



Goldgelbe, seidenglänzende Nadelbüschel vom Schmp. 114°. Löslich in conc. Mineralsäuren und auf Wasserzusatz wieder ausfallend. Aether, Chloroform und heisser Alkohol lösen leicht, Wasser mässig

und Ligroin ziemlich schwer; letztere eignen sich zum Umkrystallisiren.

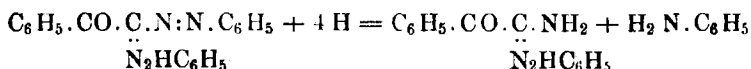


bildet kleine, wohl ausgebildete, braunrothe Nadeln von violetterm Oberflächenschimmer, welche schnell erhitzt bei 185°, langsam erhitzt schon einige Grade vorher schmelzen. Zerrieben bilden sie ein bordeauxrothes Pulver.

Benzol, Essigäther, Chloroform und heisser Aether lösen es leicht, warmer Alkohol und Eisessig ziemlich leicht auf. Alkohol eignet sich zum Umkrystallisiren.

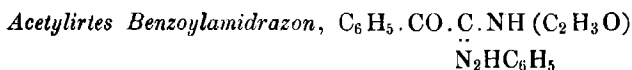
*Benzoylamidrazon*¹⁾

bildet sich neben Anilin aus Formazylyphenylketon, wenn man dasselbe mit alkoholischem Schwefelammonium reducirt.



Es stellt rosettenartig gruppirte, seideglänzende, goldgelbe Blättchen oder zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmp. 152° dar. In kaltem Wasser kaum, leichter in heissem, leicht in den üblichen Solventien, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff und noch schwieriger in Ligroin löslich. Stark basisch; verdünnte Mineralsäuren nehmen es auf und scheiden es auf Zusatz von Alkalien wieder ab.

Bräunt sich bei längerem Liegen an der Luft und giebt die Bülow'sche Reaction.



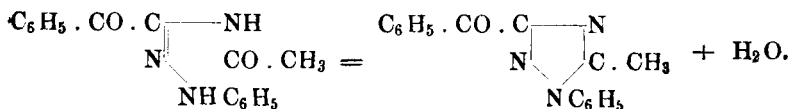
entsteht aus dem Vorigen bei vorsichtiger Behandlung mit Essigsäureanhydrid und bildet hell schwefelgelbe, leichte Nadeln, welche je nach der Schnelligkeit des Erhitzens innerhalb der Grenzen 143—156° schmelzen. Aceton und Benzol lösen leicht, Ligroin schwer, Alkohol in der Kälte ziemlich schwierig, heiss leichter; Aether in jedem Falle ziemlich schwer. Zum Umkrystallisiren diene ein Gemisch von Benzol und Ligroin. Verdünnte Mineralsäuren nehmen es auch in fein zerriebenem Zustand nicht auf.

Löst sich eosinfarben in conc. Schwefelsäure und giebt die Bülow'sche Reaction.

Phenylmethylbenzoyltriazol.

entsteht sehr leicht aus dem vorigen oder auch direct aus Benzoylamidrazon z. B. bei längerem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid.

¹⁾ Vergl. die vorangehende Mittheilung.



Seideglänzende, farblose, bei 55.5° schmelzende Nadeln — besonders schön aus verdunstendem Benzol oder Ligroin. Eisessig, Aether, Benzol und Toluol lösen leicht, Wasser und Ligroin schwer. Es scheidet sich in der Regel zunächst als Oel aus, erstarrt aber allmählich — besonders schnell beim Reiben — zu wavelartigen Nadelgruppen. Phenylhydrazin erzeugt ein Hydrazon.

521. O. Hesse: Untersuchung von Cotorindenstoffen.

(Eingegangen am 23. November.)

In dem letzten Hefte der Berichte S. 2635 veröffentlichen die Herren Ciamician und Silber eine gegen mich gerichtete Mittheilung, die mich zu den folgenden Bemerkungen veranlasst.

Am 31. Januar 1891 erhielt ich von Hrn. Silber ein Schreiben mit der Anfrage, ob ich gegen die Untersuchung der Cotorindenstoffe, welche Ciamician und Silber erst in neuerer Zeit wieder aufgenommen hätten, nichts einzuwenden hätte. In meinem Antwortschreiben vom 3. Februar 1891 heisst es nun wörtlich:

»Aus Ihrem werthen Schreiben vom 29. v. M. ersehe ich, dass Sie die Untersuchung der Cotorindenstoffe aufgenommen haben, weil Sie die Hoffnung auf meine fernere Untersuchung dieser Stoffe heute für aussichtslos betrachten. Ich erlaube mir dazu zu bemerken, dass diese Hoffnung keineswegs so aussichtslos ist, wie Sie glauben, nur erstreckt sich diese Untersuchung nicht auf die in den fraglichen Rinden enthaltenen Stoffe, sondern nur auf das Hydrocoton und seine Derivate, insbesondere des Cotochinons, von welchem ich eine Probe beilege . . .

Die Untersuchung hat allerdings in Folge dringender Untersuchungen zurückgestellt werden müssen, jedoch sind letztere jetzt erledigt, sodass ich hoffe, die Untersuchung über Hydrocoton im Laufe dieses Jahres zum Abschluss bringen zu können. Solange möchte ich mir die Untersuchung über Hydrocoton in jedem Falle vorbehalten«.

Da schon das nächst ausgegebene Heft der Berichte von Ciamician und Silber eine Abhandlung über Hydrocotoin¹⁾ brachte, welche das Einlaufdatum: »28. Januar« trug, während die Anfrage²⁾

¹⁾ Diese Berichte 24, 299.

²⁾ Zur weiteren Charakteristik dieser Anfrage mag noch angeführt werden, dass Ciamician und Silber zu Anfang des Jahres eine Untersuchung über Cotochinon publicirten (diese Berichte, S. 784), während ich denselben zwei Jahre früher schon mittheilte, dass meine Untersuchung über diesen Körper in der Hauptsache durchgeführt sei.