

**244. Carl Bülow und Hans Grotowsky: Ueber das
Condensationsproduct aus Phenylacetylacetophenon und
Resorcin.**

[Mittheilung aus dem Laborat. des chem. Instituts der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 7. April 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Nachdem Bülow und seine Mitarbeiter¹⁾ gezeigt hatten, in welcher charakteristischen Weise sich Acetylacetone, Benzoylacetone, Dibenzoylmethane und Benzoylaldehyde mit mehrwerthigen Phenolen zu Benzopyranolabkömmlingen condensiren und wieder aufspalten lassen, haben wir jetzt das Kuppelungsproduct aus Phenylacetylacetophenon und Resorcin einer genaueren Untersuchung unterzogen. Das geschah, um zu sehen, in wie weit sich das letztgenannte 1.3-Diketon, welches als ein ω -phenylsubstituirtes Benzoylacetone aufzufassen ist, von diesem selbst unterscheidet.

Salzsaures 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7-oxy-
[1.4-benzopyranol].

10 g Phenylacetylacetophenon, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, und 4.6 g Resorcin werden unter gelindem Erwärmen in 25 ccm Eisessig gelöst; dann wird in die durch Wasser gekühlte Lösung gut getrocknetes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Dabei färbt sich die Flüssigkeit zuerst gelb, später roth. Nach Verlauf von etwa einer Stunde beginnt die Abscheidung von Krystallen, die bald die ganze Masse durchsetzen. Nun unterbricht man den Gasstrom und stellt das Gefäß mit dem Reactionsproduct während 12 Stunden in Eiswasser, fügt alsdann unter Umrühren das gleiche Volumen Aether hinzu und lässt zweckmässig abermals einige Zeit stehen. Den abgenutschten Krystallbrei wäscht man mehrere Male mit Aether aus und krystallisirt darauf das Rohsalz verschiedentlich aus Alkohol und Chlorwasserstoffsäure um.

In reinem Zustande bildet das so gewonnene salzsaure 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] gelbrothe Nadeln, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten. Man gewinnt es in einer Ausbeute von 94 pCt. der Theorie. Eine directe Bestimmung des Krystallwassers ist nicht möglich, da beim Trocknen gleichzeitig ein Theil der Salzsäure abgespalten wird, ein Process, der sich übrigens auch im Vacuum bei Gegenwart wasserentziehender Mittel, ja selbst beim Liegenlassen an der Luft, vollzieht. Für die Analyse muss aus diesen Gründen das umkrystallisirte Product sorgfältig mit Salzsäurehaltigem

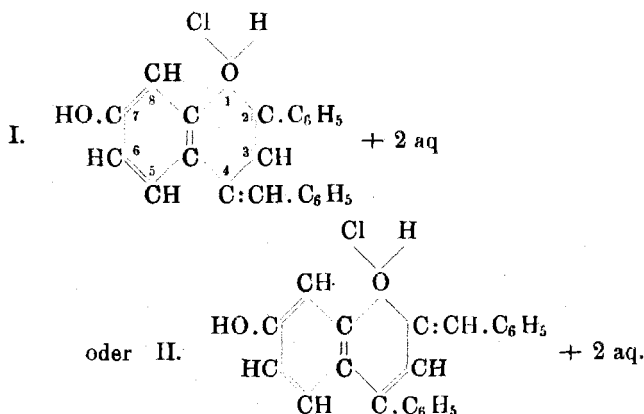
¹⁾ Bülow und Wagner, diese Berichte 34, 1189 und 1782 [1901]. — Bülow und v. Sicherer, diese Berichte 34, 2368 und 3889 [1901].

Aether gewaschen und dann unmittelbar, nachdem es trocken geworden ist, verbrannt werden, da man sonst stark schwankende procentische Zahlen für Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor erhält.

0.1142 g Sbst.: 0.2857 g CO₂, 0.0515 g H₂O. — 0.0880 g Sbst.: 0.2218 g CO₂, 0.0488 g H₂O. — 0.1540 g Sbst.: 0.0565 g AgCl.

C₂₂H₁₆O₂.HCl + 2 H₂O. Ber. C 68.66, H 5.46, Cl 9.23.
Gef. » 68.23, 68.74, » 5.01, 6.16, » 9.08.

Dem Condensationsproduct können demgemäss, wenn wir das Sauerstoffatom als vierwerthig annehmen, die folgenden beiden Constitutionsformeln:

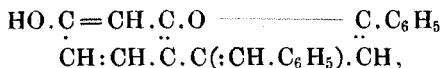


zukommen, welche sich von einander dadurch unterscheiden, dass der Benzolrest in I. an Kohlenstoffatom 4, in II. aber an das zum Sauerstoff orthoständige Kohlenstoffatom 2 gebunden ist. Bedenkt man nun, dass das Phenylacetylacetophenon ein im Methyl phenylsubstituirtes Benzoyl-aceton ist, von welchem in einer früheren Abhandlung (Bülow und Wagner, l. c.) mit Sicherheit nachgewiesen wurde, dass in dem ihm entsprechenden Benzopyranolderivat die Hydroxyl-Gruppe nicht in 5-, sondern in 7-Stellung, und der zweiwerthige Methylenrest an dem zum Sauerstoff paraständigen Kohlenstoffatom hängt, so wird man schon aus diesem Befunde schliessen können: unser neuer 1.4-Benzopyranol-abkömmling muss die Formel I besitzen. Diese Annahme findet ihre volle Bestätigung durch seine verschiedenen Derivate und seine weiter unten beschriebene Aufspaltung.

Das chlorwasserstoffsäure 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol], mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, liefert unter Salzsäureabspaltung eine gelbe Lösung, die intensiv gelbgrün fluorescirt. Es ist gut löslich in heissem, salzsäurehaltigem Alkohol, desgleichen in Eisessig, wird aber von ganz verdünnter Chlorwasserstoffsäure nur wenig und von Aether so gut wie garnicht aufgenommen. Uebergiesst man das Salz mit reinem Wasser, so findet, wie sich

titrimetrisch feststellen lässt, je nach der angewandten Flüssigkeitsmenge, eine mehr oder weniger weitgehende Dissociation zwischen Säure und Base statt. Natriumacetat fällt aus der alkoholischen Lösung des Hydrochlorates die Farbstoffbase in rothen Flocken aus, welche von überschüssig zugesetzter, verdünnter Natronlauge leicht aufgenommen werden. Kocht man die alkalische Lösung längere Zeit, so spaltet sich, wie gezeigt werden wird, das Benzopyranol auf. Einen eigentlichen Schmelzpunkt besitzt unsere salzartige Verbindung nicht; sie wird beim Erhitzen im Capillarrohr von 120° an immer dunkler, sintert bei 190° zusammen und zersetzt sich bei 202°.

2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol].



fällt man am besten aus der stark verdünnten alkoholischen Lösung des Hydrochlorates durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Natrium in der Kälte aus. Nachdem sich die rothen Flocken zu Boden gesetzt haben, giesst man die darüber stehende klare Flüssigkeit durch ein Filter, schlämmt den Bodensatz mit Wasser auf, lässt absitzen, decantirt und bringt schliesslich die Base auf das Filter. Sie wurde mit destillirtem Wasser so lange gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit im Platinschälchen eingedampft auch nicht den allergeringsten Rückstand mehr zeigte, dann im Vacuumexsiccator und zuletzt 24 Stunden im Wasserstoffstrom bei 60° getrocknet.

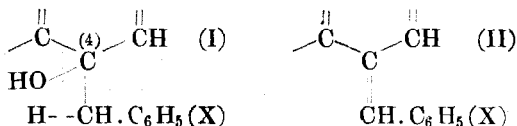
Die so bearbeitete Substanz, welche leider auf keine Weise in eine krystallinische Form übergeführt werden konnte, lieferte bei drei Verbrennungen unter sich übereinstimmende Zahlen, die indessen zwischen den für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$ und $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_3$ berechneten Werthen lagen, ein Beweis dafür, dass das Präparat mit Hartnäckigkeit Wasser zurückhält.

0.1220 g Sbst.: 0.3642 g CO_2 , 0.0570 g H_2O . — 0.1212 g Sbst.: 0.3615 g CO_2 , 0.0585 g H_2O . — 0.1078 g Sbst.: 0.3205 g CO_2 , 0.0500 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$.	Ber. C 84.6,	H 5.1.
	Gef. » 81.4, 81.35, 81.09,	» 5.28, 5.36, 5.15.
$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_3$.	Ber. » 80.0,	» 5.4.

Pikrat des 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols]. Während das Hydrochlorat der Benzopyranolbase neben einer Molekel Säure noch zwei Moleküle Wasser enthält, krystallisirt das Pikrat vollkommen wasserfrei und ist zusammengesetzt aus aequimolecularen Mengen Pikrinsäure und 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]. Wir sehen in dieser Thatsache einen der Beweise dafür, dass der Wassergehalt des vorstehend beschriebenen salzsauren Salzes als Krystallwasser und nicht als Constitutionswasser aufzufassen

ist. Es ist also der Atomcomplex des 1.4-Benzopyranols (I) als eine äusserst labile Gruppierung aufzufassen, die ganz besonders leicht unter Wasserabspaltung in die recht stabile Gruppierung (II):



übergeht.

Sie kehrt in den verschiedenen, weiter unten genannten Verbindungen immer in unverkennbarer Weise wieder.

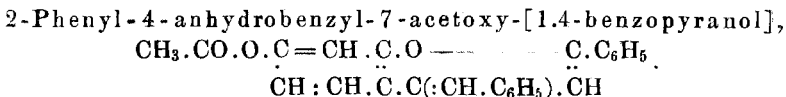
Man gewinnt das Pikrat, wenn man 1 g des salzsauren Condensationsproductes in 150 ccm 96-procentigen Alkohols in der Siedehitze auflöst und dann einige Tropfen einer 10-procentigen Natriumacetatlösung hinzugiebt. Versetzt man nun die noch heisse, filtrirte Flüssigkeit mit 75 ccm einer 10-procentigen, siedenden, alkoholischen Pikrinsäurelösung, so scheidet sich das Pikrat beim Erkalten in kleinen, braungelben Nadelchen ab, die nach einigen Stunden Stehens abgesaugt, zuerst mit kaltem Alkohol und dann mit Aether nachgewaschen werden.

Das pikrinsaure 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] ist in den gewöhnlich gebräuchlichen, organischen Solventien nicht löslich und lässt sich deshalb nicht wohl umkrystallisiren. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe aufgenommen, die Lösung zeigt gelblichgrüne Fluorescenz. Beim Erhitzen im Capillarrohr tritt langsam Bräunung des Krystallpulvers ein, bis es unter lebhafter Zersetzung bei 208° schmilzt.

0.1660 g Sbst.: 0.3787 g CO₂, 0.0565 g H₂O. — 0.1202 g Sbst.: 8 ccm N (19°, 749 mm).

C₂₈H₁₉O₉N₃. Ber. C 62.11, H 3.51, N 7.76.

Gef. » 62.23, » 3.78, » 7.54.



2 g des rohen Hydrochlorates werden unter Zusatz von 3 g wasserfreien Natriumacetates in wenig Eisessig gelöst, 15 ccm Essigsäureanhydrid hinzugefügt und das Ganze mehrere Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Dabei geht die Farbe der Lösung langsam von roth in gelb über. Setzt man nach dem Erkalten zum Reaktionsgemisch langsam Wasser, so scheiden sich gelbe Nadelchen ab, die sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren lassen.

Das 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyranol] ist löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und

Ligroin und nicht löslich in Wasser und Natronlauge. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe aufgenommen, die Lösung fluorescirt gelbgrün. Beim Erhitzen färbt es sich langsam dunkler und schmilzt bei 125—127°. Die Analyse ergibt, dass auch in diesem Derivat des 1.4-Benzopyranols eine Anhydroform vorliegt, und dass dementsprechend nur ein Acetylrest im Molekül vorhanden ist.

0.1290 g Sbst.: 0.3845 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.1125 g Sbst.: 0.3360 g CO₂, 0.0555 g H₂O.

C₂₄H₁₈O₃. Ber. C 81.36, H 5.09.
Gef. » 81.32, 81.45, » 5.56, 5.48.

2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7-benzoyloxy-[1.4-benzopyranol], C₆H₅.CO.O.C₂₂H₁₅O.

Versetzt man eine concentrirte Lösung unseres salzsauren Salzes mit einem reichlichen Ueberschuss von 2-procentiger, alkoholischer Natriumalkoholat Lösung, so scheidet sich sofort die Natriumverbindung des 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] aus. Benzoylirt man nun nach der Schotten-Baumann'schen Methode mittels Benzoylchlorid, so bildet sich ein voluminöser, gelber und krystallinischer Niederschlag, der alsbald abgesaugt werden muss, da er sonst durch Kernspaltung, bedingt durch das im Ueberschuss angewandte Alkali, leicht missfarbig wird. Krystallisirt man den Filterrückstand aus viel Alkohol um, so erhält man gelbe, grünstichige Nadeln.

Das 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7-benzoyloxy-[1.4-benzopyranol] ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer löslich in siedendem Aether, Alkohol und Ligroin und so gut wie unlöslich in kaltem Alkohol, in Wasser und in Natronlauge. Seine gelbe, concentrirt schwefelsaure Lösung zeigt schön blaigrüne Fluorescenz. Im Capillarrohr erhitzt, erweicht die Verbindung bei 187° und schmilzt bei 189° zu einer rothbraunen Flüssigkeit. Die Analyse ergibt, dass die stabile Anhydroform des 4-Benzyl-[1.4-benzopyranols] vorliegt, und dass dementsprechend der Benzoylrest nur einmal aufgenommen worden ist.

0.1125 g Sbst.: 0.3435 g CO₂, 0.0515 g H₂O.

C₂₅H₂₀O₃. Ber. C 83.66, H 4.81.
Gef. » 83.28, » 5.09.

2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7-methoxy-[1.4-benzopyranol], CH₃.O.C₂₂H₁₅O.

2 g des salzsauren Condensationsproductes werden in einer fünfprocentigen, 0.3 g Natrium enthaltenden Natriummethylalkoholat-Lösung gelöst, 1.8 g Jodmethyl hinzugefügt und das Gemisch am Rück-

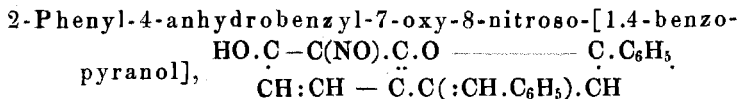
flusskühler 2—3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Schon beim Erkaltenlassen der Flüssigkeit, besser aber noch nach Zusatz von etwas Wasser, scheiden sich gelbe Krystalle ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle in reingefärbten, schönen Nadeln erhalten werden können.

Das 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7-methoxy-[1.4-benzopyranol] ist in Aether, Benzol und Chloroform sehr leicht, gut löslich in Alkohol und Eisessig, etwas löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser und kalter Natronlauge. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Aether mit gelber Farbe aufgenommen, die Lösung fluorescirt stark blaugrün. Er schmilzt bei $107-108\frac{1}{2}^{\circ}$.

0.1125 g Sbst.: 0.3482 g CO_2 , 0.0565 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 84.66, H 5.52.

Gef. » 84.42, » 5.68.

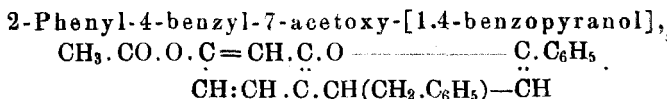


Das gekennzeichnete Nitrosoderivat entsteht, wenn man zu einer eisessigsäuren Lösung des Chlorhydrates unseres 1.4-Benzopyranol-Abkömmlings die äquimolekulare Menge einer 20-procentigen, wässrigen Natriumnitrit-Lösung hinzugeibt, zunächst bei gewöhnlicher Temperatur etwa 20 Minuten stehen lässt und dann einige Zeit gelinde erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich bei diesem Versuch langsam tief dunkelroth; fügt man dann etwas Natriumacetat und Wasser hinzu, so fällt das Reactionsproduct in dunkelrothen, amorphen Flocken aus, die zunächst abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen, dann in Alkohol gelöst und wiederum durch Wasser ausgefällt werden. Letzteres Verfahren wiederholt man einige Male. Da die neue Verbindung wie so viele andere Benzopyranolderivate in keine krystallinische Form zu bringen war, so wurde der auf die angegebene Weise gereinigte Filtrückstand zunächst im Vacuum-exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, dann gut verrieben und auf's Neue getrocknet.

So gewonnen, bildet das 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7-oxy-8-nitroso-[1.4-benzopyranol] ein rothes Pulver, das in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht, unlöslich dagegen in Ligroin und Wasser ist. Natronlauge nimmt es mit rother Farbe auf, ebenso concentrirte Schwefelsäure; die Lösung zeigt aber keine Fluorescenz im Gegensatz zu allen sonstigen, bisher beschriebenen Abkömmlingen des Resorcin-Phenylacetophenon-Condensationsproductes. Es schmilzt bei 172° , unter lebhafter Zersetzung.

0.1790 g Sbst.: 6.6 ccm N (20° , 721 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$. Ber. N 4.11. Gef. N 3.98.



0.6 g des 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyranols] werden in einer Mischung von 20 ccm Eisessig und 30 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und zum Zwecke der Reduction mit 5 g Zinkstaub sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht. Im Laufe dieser Zeit ist die Flüssigkeit nahezu farblos geworden. Man lässt sie erkalten, fügt einige Tropfen wässriger schwefliger Säure hinzu, filtrirt vom unangegriffenen Zinkstaub ab und giesst das Filtrat in Wasser, dem ebenfalls etwas schweflige Säure zugegeben worden war. Dabei scheidet sich das Reductionsproduct in weissen, amorphen Flocken aus. Man filtrirt, löst den Filtrerrückstand in Alkohol und fällt die gelöste Substanz durch genügenden Zusatz von schweflige Säure enthaltendem Wasser aus. Wiederholt man diesen Process noch ein Mal, so erhält man reines 2-Phenyl-4-benzyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyranol]. Es wird abgesaugt, auf Thonteller gestrichen, zunächst im Vacuumexsiccator und endlich im Wasserstoffstrom bei 50° getrocknet, wobei das zuerst vollkommen weisse Product einen Stich in's Gelbliche bekommt.

Das Präparat ist, mit Ausnahme von Ligroin und Wasser, leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien, lässt sich aber trotzdem nicht in eine krystallinische Form bringen und ähnelt darin allen anderen, bereits früher beschriebenen, analogen Reductionsproducten der 1.4-Benzopyranolabkömmlinge. Im Röhrchen erwärmt, beginnt es bei 60° zusammenzusintern, zeigt aber höher erhitzt keinen scharfen Schmelzpunkt.

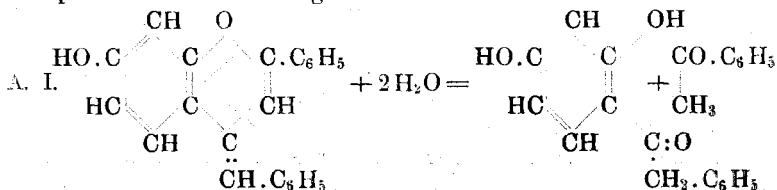
0.1400 g Sbst.: 0.4127 g CO₂, 0.0705 g H₂O.

C₂₄H₂₀O₃. Ber. C 80.90, H 5.6.

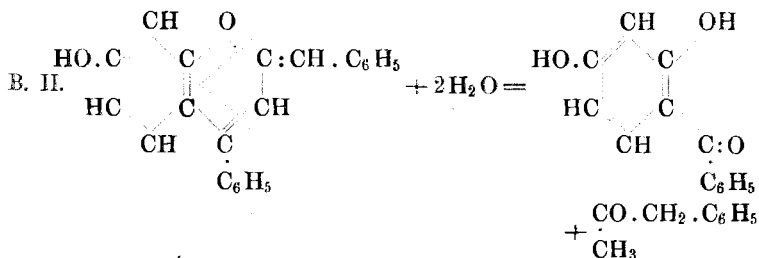
Gef. » 80.39, » 5.6.

Aufspaltung des 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7-oxy- [1.4-benzopyranols].

Wir haben gesehen, dass dem Condensationsproduct aus Resorcin und Phenylacetylacetophenon die auf S. 1520 mit I und II bezeichneten beiden Constitutionsformeln zukommen können. Die beweisende Entscheidung zwischen ihnen liegt in der Aufspaltung mittels Alkali. Entsprechend der Gleichung:

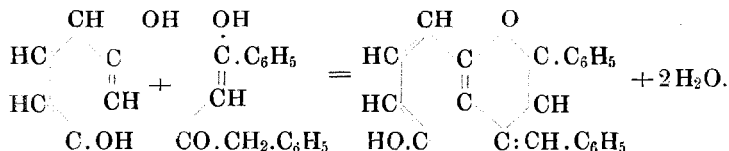


müssten aus I Acetophenon und ω -Phenylresacetophenon entstehen, während Formel II im Sinne der Gleichung:



in 2,4-Dioxybenzophenon und Methylbenzylketon zerfallen würde, ganz abgesehen von weiteren Zersetzungsproducten der primär gebildeten Ketone. Da wir nun aus dem 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol] als Zersetzungsproduct in grösseren Mengen Acetophenon und einen Körper von der empirischen Zusammensetzung des ω -Phenylresacetophenons isoliren konnten, so ist damit bewiesen, dass in unserem Condensationsproduct der Benzalrest mit Kohlenstoffatom 4, nicht mit Kohlenstoffatom 2 verbunden ist.

Wir sagen ausdrücklich: von der empirischen Zusammensetzung des ω -Phenylresacetophenons, denn der Beweis dafür, dass im hydroxyl-substituirten Benzolkern des Ketons die beiden OH-Gruppen in 2- und 4-Stellung zum $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ -Rest stehen, ist noch nicht erbracht worden. Sie könnten sich ja auch in Stellung 2 und 6 befinden, wenn der Kuppelungsprocess folgendermaassen verlaufen wäre:



Da wir nun aber durch Aufspaltung der aus Resorcin und Acetylaceton bezw. Benzoylaceton entstehenden 1,4-Benzopyranolabkömmlinge bereits früher mit Sicherheit das Auftreten von Resacetophenon zu constatiren vermochten, so dürfte der Schluss gerechtfertigt erscheinen, dass in vorliegendem Falle an seiner Stelle ω -Phenylresacetophenon sich als zweites der primären Zersetzungsproducte bildet. Wir sind übrigens damit beschäftigt, dasselbe synthetisch herzustellen und genauer zu untersuchen.

10 g des salzsauren 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7-oxy-[1,4-benzopyranols] werden mit 350 ccm wässriger Natronlauge (1 : 6) zunächst eine Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, dann der langsame Destillation unterworfen, wobei unter Umständen die zu

concentrirt gewordene alkalische Flüssigkeit wieder mit Wasser verdünnt werden muss. Zuerst scheidet sich ein gelbbrauner Körper, wahrscheinlich das Natriumsalz des Benzopyranols, aus, das indessen nach eigem Kochen wieder in Lösung geht. Die Flüssigkeit hat nun eine rothe Farbe. Mit den abdestillirenden Wasserdämpfen geht ein nach Acetophenon riechendes Oel über. Man unterbricht die Operation erst, wenn der Geruch nach dem genannten Keton nicht mehr auftritt. Dann wird das Destillat mehrfach mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet und das Lösungsmittel verjagt. Es hinterbleibt ein öliger Rückstand von mehr als 2 g mit allen charakteristischen Eigenschaften des Acetophenons.

So wurde z. B. aus ihm, nach bekannter Methode, sein *p*-Nitrophenylhydrazon von der Zusammensetzung: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}[\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ gewonnen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle, in orangerothem, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 183.5° erhalten, die mit einem, zum Ueberfluss aus käuflichem Acetophenon hergestellten Präparat vollkommen übereinstimmen.

0.1088 g Sbst.: 17 ccm N (25° , 730 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.72.

Das aus dem Oel des weiteren hergestellte Semicarbazon schmolz bei 192° und zeigte die gleichen Eigenschaften wie ein aus reinem Methylphenylketon erzeugtes Controllpräparat, sodass dadurch die vollen Beweise für das Auftreten von Acetophenon als Spaltungsproduct unseres 1.4-Benzopyranolderivates geliefert worden sind.

Der stark eingeeengte, alkalische Destillationsrückstand wird wieder mit Wasser verdünnt, dann das freie Alkali zum grössten Theil zunächst mit Schwefelsäure abgestupft und nun am besten mit Essigsäure ganz genau neutralisirt, oder aber man leitet, was in diesem Falle jedoch weniger empfehlenswerth erscheint, Kohlensäure im Ueberschuss ein. Den bei der Neutralisation ausfallenden weissen Körper filtrirt man, weil er Neigung zeigt sich zu röthen, sofort ab und krystallisirt ihn aus möglichst wenig warmem (nicht siedendem) Wasser um. Man erhält ihn so in Blättchen vom Schmp. 115° . Das Präparat ist in den meisten Solventien sehr leicht löslich. Ausnahmen bilden Ligroin und kaltes Wasser, von welchen es nur sehr schwer aufgenommen wird. Den Ergebnissen der Elementaranalyse zu Folge, ist unser Präparat ω -Phenylresacetophenon.

0.1028 g Sbst.: 0.2770 g CO_2 . — 0.1200 g Sbst.: 0.3245 g CO_2 , 0.0605 g H_2O . — 0.0945 g Sbst.: 0.2555 g CO_2 , 0.0480 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 73.68, H 5.26,

Gef. » 73.50, 73.75, 73.74, » —, 5.60, 5.64.

Ausser diesem Keton konnten noch Resorcin aus den Zersetzungsrückständen isolirt werden, welches durch sein bei 117° schmelzendes

Benzoat charakterisirt wurde, und ferner geringe Mengen von Benzoesäure, Präparate, die in secundärer Reaction aus den primären Spaltungsproducten sich bildeten, in keiner Weise aber an der Deutung der Constitutionsformel irgend welche Zweifel zu erregen im Stande sind.

245. Heinrich Biltz: Aliphatische Nitrokörper.

(Eingeg. am 5. April 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Hinrichsen.)

Vor einiger Zeit hatte ich gezeigt ¹⁾, dass bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure oder von Stickstoffdioxyd auf Tetrajodäthylen, $CJ_2:CJ_2$, Nitrokörper entstehen, die sich unter Ersatz eines oder zweier Jodatome durch Nitrogruppen bilden. Es wurden das Nitrotrijodäthylen, $CJ_2:CJ.NO_2$, und das Dinitrodijodäthylen, $NO_2.JC:CJ.NO_2$, erhalten. In gleicher Weise soll nach Hoch ²⁾ das Tetrachloräthylen unter Bildung eines Nitrotrichloräthylens, $CCl_2:CCl.NO_2$, reagiren, wenn man es in ein kalt gehaltenes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure eintropfen lässt. Eine Revision der Hoch'schen Versuche hat zu völlig abweichenden Resultaten geführt, über die in der folgenden Publication berichtet werden soll. Das von Hoch beschriebene Nitrotrichloräthylen giebt es nicht.

Dagegen gelang es leicht, zwei Nitrogruppen an das Tetrachloräthylen und an das Tetrabromäthylen anzulagern, wobei Dinitrotetrachloräthan, $NO_2.Cl_2C.CCl_2.NO_2$, und Dinitrotetrabromäthan, $NO_2.Br_2C.CBr_2.NO_2$, entstanden. Chlor und Brom werden also nicht wie das Jod durch Nitrogruppen verdrängt; sie haften eben, wie längst bekannt ist, fester am Kohlenstoff als Jod. Chlor und Brom beanspruchen ferner weniger Raum als Jod, wie schon die Existenz eines Hexachloräthans und eines Hexabromäthans zeigt, während ein ihnen entsprechendes Hexajodäthan fehlt; Tetrachloräthylen und Tetrabromäthylen haben aus diesem Grunde für die Aufnahme von Nitrogruppen noch genügend Platz zur Verfügung, nicht aber das Tetrajodäthylen, in das Nitrogruppen nur unter gleichzeitiger Eliminirung von Jodatomen eintreten können. Im Einklange damit steht die bemerkenswerthe Thatsache, dass Tetrachloräthylen und Tetrabromäthylen ihrerseits die Nitrogruppen viel schwerer addiren, als es halogenfreie, ungesättigte Körper thun; es ist Erwärmen mit reinem Stickstoffdioxyd auf etwa 50—100° im geschlossenen Rohre nöthig, um eine glatte Addition herbeizuführen, während die Reaction bei halogenfreien Kör-

¹⁾ H. Biltz, diese Berichte 30, 1209 [1897]; H. Biltz und E. Kedesdy, diese Berichte 33, 2190 [1900].

²⁾ K. Hoch, Journ. für prakt. Chem., [2] 6, 95 [1873].