

4. Eine Chlorbestimmung des Chlorids (ausgeführt nach den Angaben Ladenburg's) ergab Folgendes:

0.1294 g Sbst.: 0.1504 g AgCl.

Sn(C₂H₅)₂Cl₂. Ber. Cl 28.65. Gef. Cl 28.73.

Nach den Angaben von Cahours ist Dimethylzinnoxyd in Kalilauge unlöslich; das ist in der That bei dem getrockneten Product der Fall. Versetzt man aber die wässrige Lösung eines Diäthylzinnsalzes mit Kalilauge, so fällt zunächst ein weisser Niederschlag aus, der sich aber nunmehr im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht auflöst. Ein derartiges Verhalten ist bekanntlich für manche Metallhydrate charakteristisch.

Augenblicklich wird die Einwirkung von Jodalkylen auf Kaliumplumbit und Kaliumantimonit näher studirt.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im August 1902.

555. Franz Sachs und Alfred Röhmer: Ueber Triketone. II. Methylphenyltriketon (Phenyltriketobutan).

[Mittheilung aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen von Hrn. F. Sachs in der Sitzung vom 23. Juni 1902.)

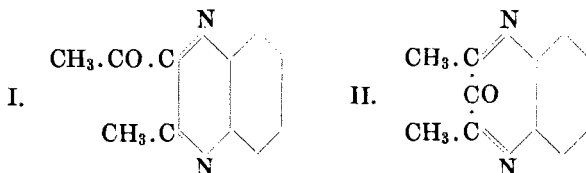
Vor einem Jahre beschrieben Franz Sachs und H. Barschall¹⁾ das erste und einfachste Triketon der aliphatischen Reihe, nachdem schon seit längerer Zeit das Diphenyltriketon²⁾ bekannt war. Das Triketopentan wurde auf folgendem Wege erhalten. Acetylaceton wurde mit Nitrosodimethylanilin in alkoholisch-alkalischer Lösung condensirt und die erhaltene Verbindung mit Mineralsäuren gespalten. Auf diesem Wege gelingt es, wie früher in einer Reihe von Arbeiten gezeigt wurde, die Methylengruppe durch die Ketogruppe zu ersetzen.

Wir haben nun jetzt das noch fehlende Zwischenglied, das gemischt aliphatisch-aromatische Triketon, nach demselben Verfahren dargestellt, indem wir von Benzoylaceton ausgingen. Wir erhielten zunächst daraus durch Combination mit Nitrosodimethylanilin das *p*-Dimethylamidoanil des Methylphenyltriketons, CH₃.CO.C [:N. C₆H₄.N(CH₃)₂].CO. C₆H₅, und alsdann durch Spaltung mit Mineralsäuren das neue Triketon, CH₃.CO.CO.CO. C₆H₅, selbst. Dieses ist in seinen Eigenschaften der Dimethylverbindung im Ganzen sehr ähnlich, unterscheidet sich aber in einigen Punkten von ihm, so vor

¹⁾ Diese Berichte 34, 3047 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 23, 3379 [1890].

Allem dadurch, dass es, wie sein Hydrat, in Wasser unlöslich ist. Es ist annähernd ebenso gefärbt wie die rein aliphatische Verbindung und giebt auch dieselben Derivate. In chemischer Beziehung unterscheidet es sich dadurch charakteristisch vom Triketopentan, dass in der Kälte von seinen drei Ketogruppen nur eine mit Aminverbindungen, z. B. Phenylhydrazin und Semicarbazid, reagirt, während beim Pentantrion deren zwei in Reaction treten. Dies steht offenbar mit der Zahl der Methylgruppen in Zusammenhang, indem in der Kälte nur diejenigen Ketogruppen mit der Amidogruppe reagieren, welche neben einer Methylgruppe stehen. Demnach sind die in der Abhandlung von F. Sachs und H. Barschall beschriebenen Condensationsproducte des Triketopentans mit Phenylhydrazin und Anilin als 2.4-Disubstitutionsproducte des Pentantrions-(2.3.4) zu bezeichnen.

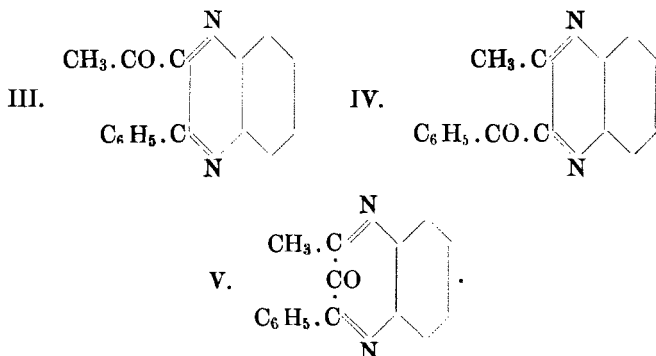
Eine Ausnahme macht das Condensationsproduct mit *o*-Phenylendiamin. Für dieses wurden in der früheren Mittheilung zwei Constitutionsformeln gegeben, von denen die zweite schon deshalb wenig wahrscheinlich war, weil sie einen Siebenring aufweist. Es ist uns jetzt gelungen, den Beweis für die Richtigkeit der ersten zu stützen,



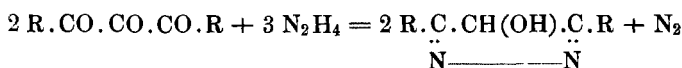
indem wir erstens das Vorhandensein einer freien Carbonylgruppe, die in der Kälte leicht mit Phenylhydrazin u. s. w. reagirt, nachweisen konnten, während im Bisphenylhydrazon die dritte Carbonylgruppe nicht mehr nachzuweisen ist, also eine andere Stellung haben muss. Ferner erhielten wir bei der Condensation mit Benzaldehyd eine Monobenzalverbindung, während die vollkommen symmetrisch gebaute Verbindung II höchst wahrscheinlich ein Dibenzalderivat hätte liefern müssen, wenn sie unter den Versuchsbedingungen überhaupt reagirte. Die glatte Bildung einer Benzalverbindung aus Verbindung I war schon deshalb vorauszusehen, weil Letztere ja eine Art Acetophenon darstellt.

Bei dem Azin, welches aus *o*-Phenylendiamin und Methylphenyltriketon erhalten wird, reagieren mit den Aminogruppen die beiden Carbonyle, welche dem aromatischen Kern benachbart sind, denn man kann aus ihm mit Phenylhydrazin dasselbe Product erhalten, welches entsteht, wenn man das Monophenylhydrazon des Triketons mit dem Diamin vereinigt. Das Monophenylhydrazon muss die Hydrazongruppe nun sicher in einem äusserem Carbonyl enthalten, da die Verbindung,

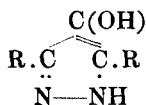
welche die mittlere Carbonylgruppe substituiert hat, bereits bekannt¹⁾ und von dem von uns erhaltenen Product verschieden ist. Da nun das Azin auch noch leicht mit Benzaldehyd reagirt, was Verbindung IV unter den angewandten Bedingungen wohl nicht thun dürfte, glauben wir ihm von den drei möglichen Formeln die erste (III) zuschreiben zu dürfen.



Einen abnormen Verlauf nahm die Einwirkung von freiem Hydrazin auf die Triketone. Während bei allen anderen untersuchten Aminen die Condensation glatt unter Wasseraustritt stattfand, erfolgte hier gleichzeitig auch Reduction, die sich schon durch die starke Stickstoffentwicklung bei dieser Reaction bemerklich machte. Es reagirte je ein Molekül Triketon mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Hydrazin nach der Gleichung



Es entstanden also Oxy-pyrazolderivate, welche auch tautomer folgendermaassen formulirt werden können:



Die Einwirkung von Alkalien lieferte bisher noch keine sicheren Resultate. Auch misslungen Versuche, die überaus starke Reducionswirkung der Triketone, welche früher hervorgehoben wurde, quantitativ durch Wägung des aus Kupferacetat ausgeschiedenen Oxyduls zu bestimmen.

Löst man die Triketone im gleichen Volumen Benzol und versetzt dann mit einigen Tropfen Piperidin, so entstehen höher-molekulare

¹⁾ Claisen, diese Berichte 21, 1705 [1888].

Verbindungen von der Zusammensetzung der Triketone; es findet also Condensation ohne Wasseraustritt statt. Die Grösse ihres Moleküls konnte aus Materialmangel noch nicht bestimmt werden.

Experimenteller Theil.

Triketopentan.

Zur Erhöhung der Ausbeute an dem Condensationsproduct zwischen Nitrosodimethylanilin und Acetylaceton wurden verschiedene Versuche angestellt, welche schliesslich eine Ausbeute von 65 pCt. am Condensationsproduct lieferten. Diese erreicht man, wenn man molekulare Mengen der Ausgangsmaterialien in der Kälte in alkoholischer Lösung mit Natronlauge schüttelt oder in siedender alkoholischer Lösung mit calcinirter Soda oder Trinatriumphosphat als Condensationsmittel behandelt. Wichtig ist es, die Lösung nach der Beendigung der Reaction möglichst stark abzukühlen. Die Ausbeute noch weiter zu steigern, dürfte ausgeschlossen sein, da sowohl Acetylaceton unter den angewandten Bedingungen bereits Natriumacetat abspaltet, als auch Nitrosodimethylanilin in geringer Menge zersetzt wird. Das Condensationsproduct selbst ist übrigens in reinem Zustande, nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Petroläther, nicht so unbeständig, wie früher angegeben wurde: es färbt sich erst nach etwa sechs Monaten dunkler und weist dann deutlich den Geruch des Triketons auf.

Zur Darstellung des Triketopentans selbst ist es nicht nöthig, das Condensationsproduct vorher zu isoliren. Man erhält es am besten, wenn man die tiefrothe Lösung, welche bei der Condensation erhalten wird, nach dem Versetzen mit Aether in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt. Zur vollständigen Extraction muss man die saure Lösung darauf noch sechsmal mit Aether ausschütteln, da das Triketon und sein Hydrat in Wasser sehr leicht löslich sind. Ein Erwärmen der sauren Lösung ist nicht empfehlenswerth. Die beste Ausbeute wird erzielt, wenn man sämtliche Operationen möglichst schnell hintereinander in der Kälte vornimmt, sie beträgt alsdann etwa 55 pCt. der Theorie oder 63 pCt. des angewandten Acetylacetons. Eine Vorschrift, welche diese Ausbeute liefert, ist die folgende.

Zu einer siedenden Lösung von 24 g Acetylaceton und 36 g Nitrosodimethylanilin in 120 ccm Alkohol werden auf einmal 4.4 ccm Natronlauge (D. 1.36) zugegeben. Nach kurzer Zeit (etwa einer Minute) tritt Farbumschlag ein; die Flüssigkeit bleibt auch nach der Entfernung vom Wasserbade im Sieden, das man, wenn es zu heftig wird, durch zeitweiliges Abkühlen mässigt, ohne es jedoch ganz zu unterdrücken. Ist die Reaction beendet, was man an der rein rothen Farbe der Lösung erkennt, so kühlt man stark ab und vermischt mit etwa 400 ccm Aether, wodurch Natriumacetat (durch Spaltung des Acetylacetons entstanden) gefällt wird. Die filtrirte Lösung

wird im Scheidetrichter mit einem Gemisch von 150 ccm verdünnter Schwefelsäure (D. 1.16) und 50 ccm Wasser zerlegt und die schwefelsaure Lösung sechsmal mit je 300—500 ccm Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden abdestillirt, der Alkohol im Vacuum fortgebracht und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Das Triketopentan geht bei einem Druck von 12 mm bei 54—55° über. Aus 24 g Acetylaceton wurden so 15 g Triketopentan erhalten.

Bezüglich der Eigenschaften sind noch einige Nachträge zu machen. Das Triketon und sein Hydrat besitzen einen eigenthümlichen, brennenden, bitteren Geschmack; sie färben die Haut braun. Es gelang weder mit Natriumsulfit noch mit Natriumbisulfit, schwerlösliche Verbindungen zu erhalten. Auch liessen sich keine Salze darstellen. Eine sehr empfindliche Farbenreaction ist die folgende. Löst man eine Spur Triketon in thiophenhaltigem Benzol und unterschichtet mit conc. Schwefelsäure, so bildet sich ein prächtig rosa gefärbter Ring an der Berührungsstelle; beim Schütteln färbt sich die Säure gelblichrosa, später braun. Diese Reaction ist ausserordentlich empfindlich: thiophenfreies Benzol, Petroläther und Chloroform geben mit dem Triketon und conc. Schwefelsäure nur schwach gelbe Färbungen. Diacetyl färbt die Säure unter den gleichen Bedingungen zuerst grün, Methylphenyltriketon giebt eine violette Färbung und das v. Pechmann'sche Diphenyltriketone eine blaue Färbung. Durch Ersatz der Methylgruppe durch Phenyl wird also auch hier die Färbung von roth über violett nach blau verschoben.

Die Bildung des Hydrates geht unter starker Wärmeentwicklung vor sich. Das Hydrat ist in offenen Gefässen auch in vollkommen reinem Zustande nicht haltbar; es zerfliesst selbst im Exsiccator nach einiger Zeit. Man kann alsdann aus ihm kein Triketon durch Destillation wiedergewinnen.

Zur Ermittlung der Reductions kraft in Bezug auf Kupferacetat wurden folgende Versuche angestellt:

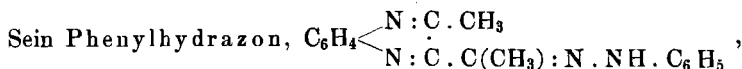
1) 0.2389 g reines Triketopentanhydrat wurden in Wasser gelöst und diese Lösung allmählich zu einer Lösung von etwa 3 g Kupferacetat in Wasser zugegeben. Nach Beendigung der Reaction, die durch gelindes Erwärmen unterstützt wurde, wurde das ausgefallene Kupferoxydul abfiltrirt und durch Glühen an der Luft in Oxyd übergeführt. Es wurden 0,2480 g Kupferoxyd erhalten, während bei Aufnahme von 1 Sauerstoffatom pro Molekül 0.2880 g hätten entstehen müssen.

2) 0.4553 g Triketopentanhydrat wurden im Einschlussrohr mit Kupferacetatlösung auf 100° erhitzt; erhalten 0.3796 g Kupferoxyd statt 0.5489 g.

Das Bisphenylhydrazon des Triketopentans ist sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Essigester, etwas schwerer in Aethyl- und Methyl-Alkohol und Benzol, schwer in Aether, Petroläther und Ligroin, unlöslich in Wasser. Die noch freie Carbonylgruppe lässt sich

weder durch Kochen mit alkoholischem Phenylhydrazin, noch durch Semicarbazid nachweisen.

Das Methyl-aceto-chinoxalin, aus Triketopentan und *o*-Phenyldiamin ist sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Ligroin, Essigester und Eisessig, schwerer in Alkoholen, noch weniger in Petroläther, unlöslich in Wasser. Der Nachweis der freien Keto-Gruppe gelingt hier leicht.



erhält man folgendermaassen. Man versetzt die Lösung der Verbindung in 50-procentiger Essigsäure in der Wärme mit einer eben solchen Lösung von Phenylhydrazin. Beim Abkühlen fallen kleine, citronengelbe Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 178° schmelzen. Sie sind wenig löslich in Alkohol, noch schwerer in Aether, unlöslich in Wasser; von concentrirter Schwefelsäure werden sie mit prächtig blauer Farbe aufgenommen.

0.2421 g Sbst.: 0.6546 g CO₂, 0.1252 g H₂O. — 0.1505 g Sbst.: 26.6 ccm N (17°, 756 mm).

C₁₇H₁₆N₄. Ber. C 73.84, H 5.84, N 20.33.
Gef. » 73.74, » 5.80, » 20.40.

Das entsprechende *p*-Nitrophenylhydrazon schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 264°, das Oxim bei

194.5°, das Semicarbazon, C₆H₄ $\begin{cases} N : C \cdot CH_3 \\ N : C \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{cases}$, zweimal aus Eisessig umkrystallisirt, bei 267—268°; es ist in allen Lösungsmitteln ausser Eisessig sehr schwer löslich.

0.2762 g Sbst.: 0.5985 g CO₂, 0.1306 g H₂O. — 0.0994 g Sbst.: 24.8 ccm N (17°, 758 mm).

C₁₂H₁₃ON₅. Ber. C 59.18, H 5.39, N 28.85.
Gef. » 59.10, » 5.30, » 28.89.

Das Methyl-benzalaceto-chinoxalin wird folgendermaassen dargestellt. Man löst 1 g Methylaceto-chinoxalin und 1.3 g Benzaldehyd in Alkohol und giebt etwas Natriumäthylat hinzu. Nach kurzer Zeit fällt ein gelber Niederschlag aus, der nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 147° schmilzt und nach der Analyse die Mono-

benzalverbindung C₆H₄ $\begin{cases} N : C \cdot CH_3 \\ N : C \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 \end{cases}$ darstellt.

0.2313 g Sbst.: 20.7 ccm N (19°, 754 mm).

C₁₈H₁₄ON₂. Ber. N 10.24. Gef. N 10.28.

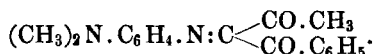
müssen: C 54.5, H 5.4, N 25.5. Die Ueberführung der Verbindung in das entsprechende Chlorpyrazol und dessen Reduction soll später ausgeführt werden.

Einwirkung von Ammoniak auf Triketopentan.

Leitet man Ammoniakgas in die Lösung von Triketopentan in Aether oder Benzol, so fällt ein intensiv roth gefärbtes, nach frischem Brot riechendes Oel aus, das sich aber weder im Vacuum destilliren lässt, noch fest erhalten werden konnte. Es gelang auch nicht, aus ihm, durch irgendwelche Säuren, feste Producte zu gewinnen.

Schüttelte man Triketopentan mit rauchender Salzsäure, so färbte sich die Lösung unter Abscheidung einiger dunkler Flocken braun bis grünschwartz, indem sie einen an Ananas erinnernden Geruch annahm. Auch hier konnten wir bisher keine festen Producte isoliren.

Condensation von Benzoylacetone mit Nitrosodimethylanilin, Benzoyl-acetyl-*p*-dimethylamidophenylazomethin, *p*-Dimethylamidoanil des Methylphenyltriketons,



32 g Benzoylacetone und 26 g Nitrosodimethylanilin werden in 300 ccm Alkohol unter Erwärmen gelöst, die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und nach Zugabe von 6 ccm Natronlauge (D. 1.36) 24 Stunden kräftig geschüttelt. Nach gutem Abkühlen wird im Eis-trichter filtrirt und das erhaltene Product aus möglichst wenig Alkohol einige Male umkrystallisirt. Man erhält so braunrothe Nadeln vom Schmp. 99°, die in Aethyl- und Methyl-Alkohol sehr leicht, in Essig-ester, Aceton, Benzol und Chloroform leicht, in Ligroin und Petrol-äther schwer löslich und in Wasser unlöslich sind.

0.2102 g Sbst.: 0.5649 g CO₂, 0.1172 g H₂O. — 0.1928 g Sbst.: 16.5 ccm N (17°, 753 mm).

C₁₈H₁₈O₂N₂. Ber. C 73.41, H 6.17, N 9.55.

Gef. « 73.20, » 6.25, » 9.61.

Spaltung des Condensationsproductes; Methyl-phenyl-tri-
keton, Phenyltriketobutan, C₆H₅.CO.CO.CO.CH₃.

Durch Lösen des Condensationsproductes in Aether und Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man das Methylphenyltriketone.

Dieses stellt man jedoch viel zweckmässiger ohne Isolirung des Condensationsproductes auf folgendem Wege dar.

32 g Benzoylacetone und 26 g Nitrosodimethylanilin werden in 150 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und 6 ccm Natronlauge (D. 1.36) auf einmal hinzugegeben. Nach kurzer Zeit tritt die am Farbenschlag erkennbare Reaction

ein; wird sie zu heftig, so mässigt man sie durch zeitweiliges Einstellen in Wasser. Wenn die Reaction beendigt ist (die Lösung ist alsdann rein braunroth), scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, der aus Natriumbenzoat besteht. Man kühlt, ohne davon abzufiltriren, auf Zimmertemperatur ab und vermischt mit 550 cem Aether, filtrirt und versetzt das Filtrat mit 225 cem verdünnter Schwefelsäure (D. 1.16) und 75 cem Wasser. Die verdünnte Schwefelsäure wird alsdann noch zweimal mit je 300 cem Aether extrahirt. Die ätherischen Losungen werden nach dem Trocknen mit Chlorcalcium verdampft und der Rückstand im Vacuum fractionirt, wobei das Methylphenyltriketon als rothgelbes Oel übergeht. Sdp. bei 29 mm 146—147°, bei 23—24 mm 137—138°; der Dampf ist gelbroth gefärbt. Die Ausbeute beträgt 16.5 g Triketon, was 47 pCt. der Theorie entspricht. Condensirt man mit Natronlauge in der Kälte oder mit Soda in der Hitze, wird die Ausbeute auch nicht erhöht.

Das Methylphenyltriketon ist ein rothgelbes Oel, welches in der Farbe dem Triketopentan fast gleicht. Während es in Wasser unlöslich ist, ist es mischbar mit fast allen organischen Lösungsmitteln; es besitzt scharf beissenden Geschmack und färbt die Haut braun. Mit thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Salzsäure geschüttelt, giebt es ebenso wie das sogleich zu beschreibende Hydrat eine intensive violette Färbung. Es reducirt Fehling'sche Lösung, Kupferacetat- und Kupfersulfat Lösung sehr stark, aber doch etwas schwächer als das Triketopentan. Es ist sehr hyroskopisch und zersetzlich; es empfiehlt sich daher, es nur in zugeschmolzenen Röhren aufzuheben, in denen es unverändert haltbar ist.

0.3778 g Subst.: 0.9375 g CO₂, 0.1633 g H₂O. — 0.2092 g Subst.: 0.5193 g CO₂, 0.0918 g H₂O.

C₁₀H₈O₃. Ber. C 68.16, H 4.58.

Gef. » 67.67, 67.70, » 4.84, 4.92.

Dieses Triketon ist also in einem grösseren Zustand der Reinheit (Wasserfreiheit) enthalten worden als das Triketopentan, bei welchem die Abweichung im Kohlenstoffgehalt etwa 1 pCt. betrug; dies ist wohl auf den höheren Siedepunkt des neuen Triketons zurückzuführen. Durch wiederholte Destillation mit grösseren Substanzmengen dürfte noch ein reineres Präparat zu erhalten sein.

Hydrat des Methylphenyltriketons, 2,2-Dioxy-1,3-diketo-1-phenylbutan, CH₃.CO.C(OH)₂.CO.C₆H₅.

Lässt man das Triketon in nicht verschlossenen Röhren an der Luft stehen, so erstarrt nach einiger Zeit die Masse zu farblosen, rhombischen Krystallen. Schneller und unter starker Wärmeentwicklung bildet sich das Hydrat, wenn man zu der Lösung des Triketons in Alkohol oder Eisessig einige Tropfen Wasser giebt. Viel Wasser fällt das Hydrat aus den Lösungen als Oel, das nur schwierig erstarrt. Diese Verbindung hat, ebenso wie das Hydrat des Triketopentans, die

Eigenthümlichkeit, auch in reinem Zustande keinen scharfen Schmelzpunkt zu haben. Die Substanz schmilzt, im offenen oder geschlossenen Röhrchen erhitzt, zwischen 54° und 58° . Sie ist beim Liegen an der Luft im Gegensatz zu dem aliphatischen Triketonhydrat ziemlich haltbar. Beim Schmelzen färbt sie sich roth, unter Uebergang in die wasserfreie Verbindung, ebenso tritt Rothfärbung ein, wenn man ihre Lösungen in Alkohol oder Eisessig zum Sieden erhitzt, beim Abkühlen werden sie jedoch wieder farblos.

0.1477 g Sbst.: 0.3346 g CO_2 , 0.0692 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 61.83, H 5.19.

Gef. » 61.78, » 5.25.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Bringt man Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung mit dem Methylphenyltriketon oder seinem Hydrat zusammen, so erhält man eine tiefrothe Färbung; die dabei auftretende Erwärmung ist durch gutes Kühlen zu unterdrücken. Man versetzt nach einer Viertelstunde mit einigen ccm Essigsäure von 50 pCt., dann mit Wasser und bringt das ausgefallene, halbfeste Product in einer Kältemischung vollständig zum Erstarren. Nach dem Abpressen auf Thon wird es aus Eisessig umkrystallisirt, dann mit Ligroïn ausgekocht und nochmals aus Methylalkohol umkrystallisirt. Man erhält so dunkelrothe, rhombische Prismen vom Schmp. 167° , welche in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Essigester, Chloroform, Eisessig und Benzol gut, in Ligroïn und Petroläther wenig löslich sind. Nach der Analyse liegt ein Monophenylhydrazon vor, dem die Constitution $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ zukommt. Eine isomere Verbindung von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ hat Claisen¹⁾ aus Benzoylaceton und Diazobenzol erhalten; sie schmilzt bei 99° .

0.1840 g Sbst.: 0.4862 g CO_2 , 0.0888 g H_2O . — 0.1665 g Sbst.: 15.5 ccm N (19° , 757 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 72.13, H 5.30, N 10.55.

Gef. » 72.07, » 5.41, » 10.70.

Ob man bei der Darstellung dieser Verbindung nur die berechnete Menge Phenylhydrazin anwendet oder einen grossen Ueberschuss, bleibt sich gleich, sofern man nur in der Kälte arbeitet und das in geringer Menge entstehende Nebenproduct mit Ligroïn entfernt. Dass die Verbindung in der That noch zwei freie Ketogruppen in Nachbarstellung besitzt, kann man dadurch beweisen, dass sie sich mit *o*-Phenylendiamin condensiren lässt.

Kocht man das Monophenylhydrazon in Eisessiglösung mit einer Lösung von *o*-Phenylendiaminchlorhydrat in Natriumacetatlösung, so

¹⁾ Diese Berichte 21, 1705 [1888].

fällt nach einiger Zeit ein gelbe Nadeln bildendes Product aus, dessen Menge sich beim Abkühlen bedeutend vermehrt. Es ist leicht löslich in Eisessig, weniger in Alkohol und schmilzt bei 183°.

0.1381 g Sbst.: 0.3962 g CO₂, 0.0682 g H₂O.

C₂₂H₁₈N₄. Ber. C 78.04, H 5.36.

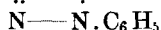
Gef. » 78.24, » 5.53.

Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe, die nach kurzer Zeit in blau übergeht.

Bei Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin in der Hitze auf Methylphenyltriketon, gelangt man zu einem anderen Product, das man am besten auf folgende Weise darstellt: 1.76 g Triketon werden in alkoholischer Lösung mit 4 g Phenylhydrazin etwa zwei Stunden gekocht, die siedende Lösung mit 50-procentiger Essigsäure bis zur Trübung versetzt und dann noch einige Tropfen Alkohol zugegeben. Beim Abkühlen scheiden sich gelbe Krystalle ab, die sich durch ihre Löslichkeit in Ligroin und Petroläther von dem Monophenylhydrazon unterscheiden. Sie lösen sich ferner auch in den anderen organischen Lösungsmitteln meist ziemlich leicht auf. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol liegt ihr Schmelzpunkt bei 136.5°. In dieser Verbindung liegt ein analoges Product vor, wie es v. Pechmann durch Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf das Diphenyltriketon erhalten hat, nämlich das 4-Benzolazo-



3-methyl-1.5-diphenylpyrazol, CH₃.C.C:C.C₆H₅.



0.1805 g Sbst.: 0.5121 g CO₂, 0.0903 g H₂O. — 0.1777 g Sbst.: 25.0 ccm N (19°, 769 mm).

C₂₂H₁₈N₄. Ber. C 78.04, H 5.36, N 16.60.

Gef. » 77.38, » 5.61, » 16.43.

3-Monosemicarbazon des Methylphenyltriketons,



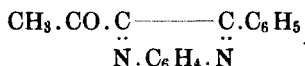
Wird durch Vermischen der alkoholischen Lösung des Triketons mit einer essigsäuren Lösung von Semicarbazid als schwach gelblicher Niederschlag gewonnen. Leicht löslich in Eisessig, weniger in Alkohol, Essigester, Chloroform, schwer in Petroläther und Aether. Nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhält man verfilzte Nadeln vom Schmp. 190°.

0.1878 g Sbst.: 0.3908 g CO₂, 0.0815 g H₂O.

C₁₁H₁₁O₃N₃. Ber. C 56.60, H 4.75.

Gef. » 56.75, » 4.86.

Einwirkung von *o*-Phenylendiamin, Phenylacetochinoxalin,



Bildet sich aus äquimolekularen Mengen Triketon und *o*-Phenylendiamin in alkoholisch-essigsaurer Lösung nach einigen Stunden in der Kälte. Fast farblose Nadeln, aus Methylalkohol, vom Schmp. 99.5°; sehr leicht löslich in Aceton, Eisessig, leicht in Ligroin, Essigester, schwer in Petroläther. Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe.

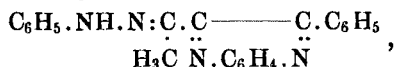
0.1843 g Sbst.: 0.5230 g CO₂, 0.0809 g H₂O — 0.2672 g Sbst.: 26.4 ccm N (17°, 756 mm).

C₁₆H₁₂ON₂. Ber. C 77.37, H 4.91, N 11.31.

Gef. » 77.39, » 4.87, » 11.43.

Mit Benzaldehyd bildet sich, durch Condensation mittels Natriumalkoholat, eine Monobenzalverbindung vom Schmp. 164°.

Mit Phenylhydrazin entsteht bei der Condensation in alkoholischer Lösung ein Phenylhydrazon,



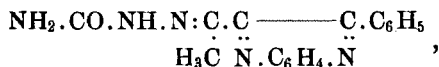
welches mit dem oben beschriebenen Product aus Methylphenyltriketon-phenylhydrazon und *o*-Phenylendiamin identisch ist; Schmp. 183°.

0.2241 g Sbst.: 0.6422 g CO₂, 0.1080 g H₂O.

C₂₂H₁₈N₄. Ber. C 78.04, H 5.36.

Gef. » 78.16, » 5.40.

Mit Semicarbazid in Eisessig am Rückflusskühler gekocht, bildet das Chinoxalin ein Semicarbazon,



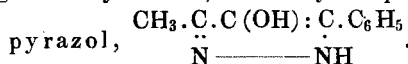
vom Schmp. 243°, das in allen Lösungsmitteln, ausser Eisessig, sehr schwer löslich ist. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe auf.

0.2102 g Sbst.: 0.5163 g CO₂, 0.0939 g H₂O.

C₁₇H₁₅ON₅. Ber. C 66.81, H 4.95.

Gef. » 66.99, » 5.01.

Einwirkung von Hydrazin, 3-Methyl-5-phenyl-4-oxy-



Entsteht unter den gleichen Bedingungen, welche oben beim Dimethyltriketonderivat angegeben sind. Nach dem Umkrystallisiren aus

heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle erhält man weisse Nadeln vom Schmp. 188°, die in Eisessig leicht, weniger in Alkohol, Wasser und Aether, in Chloroform schwer löslich sind.

0.1757 g Sbst.: 0.3944 g CO₂, 0.0839 g H₂O. — 0.1844 g Sbst.: 26.3 ccm N (19°, 753 mm).

C₁₀H₁₀ON₂. Ber. C 68.90, H 5.79, N 16.12.

Gef. » 69.08, » 6.04, » 16.17.

Polymerisationsproduct des Methylphenyltriketons.

2 g Methylphenyltriketon werden in 4 ccm Benzol gelöst und unter Kühlung mit 6 Tropfen Piperidin versetzt. Die Lösung färbt sich allmählich tief dunkelroth und scheidet nach einigen Tagen Krystalle ab, die jedoch nicht einheitlich sind. Man kann sie durch Auskochen mit Alkohol trennen. Der darin unlösliche Antheil ist nach der Analyse ein Product, das ohne Wasseraustritt aus zwei oder drei Molekülen Triketon entstanden ist (Aldolcondensation oder Ring?) Es lässt sich aus Eisessig umkrystallisiren, schmilzt bei 202° und bildet breite, nadelförmige, schwach gelb gefärbte Krystalle die in Alkohol, Benzol und Wasser schwer löslich sind. Von Alkali und Ammoniak wird es mit intensiv gelber Farbe aufgenommen und durch Säuren wieder gefällt.

0.0588 g Sbst.: 0.1466 g CO₂, 0.0238 g H₂O.

(C₁₀H₈O₃)_x Ber. C 68.16, H 4.58.

Gef. » 67.98, » 4.54.

Das in Alkohol lösliche Product ist wohl noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten worden; das analysirte Präparat schmolz bei 168° und enthielt nach der Analyse C 73.6 und H 4.46.

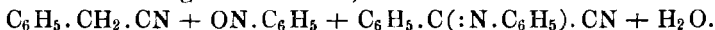
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

556. Franz Sachs und Max Goldmann: Ueber einige α -Cyanobenzylaniline und μ -Cyanazomethine.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. August 1902).

Im vorigen Jahre hatte der Eine von uns zwei Wege zur Darstellung von Anilen der Säurecyanide, R.C(:N.C₆H₅).CN, angegeben¹⁾. Diese Verbindungen liessen sich einerseits erhalten, indem man Verbindungen des Typus Benzylcyanid mit aromatischen Nitrosoverbindungen condensirte, z. B. mit Nitrosobenzol:



Andererseits konnte man sie durch Oxydation der von Tiemann beschriebenen Phenylanilidoacetonitrile, z. B. C₆H₅.CH(CN).NH.

¹⁾ Diese Berichte 34, 494 [1901]