

ebenfalls festzuhalten und so wahrscheinlich zu machen, dass allen Uebergängen von Dibromiden in Ketone der angedeutete Weg zu Grunde liegt¹⁾.

Um den Charakter des neuen Diketons als den einer 1.3-Dicarbonylverbindung sicher festzulegen, wurden seine cyclischen Derivate mit Hydroxylamin und Hydrazin dargestellt; ausserdem wurde, im Zusammenhang mit den Intentionen der voranstehenden Abhandlung, das Einwirkungsproduct von Chlorphosphor näher untersucht; es entstand bei dieser Reaction wie beim Dibenzylketon eine ungesättigte Chlorverbindung: $C_8H_4(NO_2).CO.CH:CCl.C_6H_5$.

p-Nitrobenzal-acetophenon²⁾, $NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$.

10 g *p*-Nitrobenzaldehyd, in 50 ccm 5-procentigem methylalkoholischem Kali gelöst, werden mit 8 g Acetophenon versetzt; nach bedeutender Erwärmung erstarrt das Gemisch und wird nach halbstündigem Stehen abgesaugt. Aus Alkohol umkrystallisirt, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 162.5°; Ausbeute 15 g.

0.1841 g Sbst.: 0.4798 g CO₂, 0.0781 g H₂O. — 0.2028 g Sbst.: 10.4 ccm N (18°, 720 mm).

C₁₅H₁₁NO₃. Ber. C 71.15, H 4.35, N 5.53.

Gef. » 71.08, » 4.71, » 5.61.

Die Entstehungsweise der Verbindung ermöglicht einen scharfen Nachweis auch geringer Mengen von Acetophenon.

p-Nitrobenzal-acetophenon-dibromid,
 $NO_2.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$.

Die Chloroformlösung des ungesättigten Ketons wird nach und nach mit der molekularen Menge Brom in Chloroform versetzt und nach jeder Zugabe bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade erwärmt. Der Rückstand vom Chloroform, das am besten im Vacuum weg-

¹⁾ In einer interessanten Arbeit hat C. Mourou (Compt. rend. 137, 259, 138, 206) neuerdings gezeigt, dass Acetylsäureester befähigt sind, zwei Moleküle Alkohol mittelst alkoholischen Kalis an die dreifache Bindung anzulagern; dabei entstehen ebenfalls Acetale, in diesem Fall von β -Keton-säureestern, $R.C:C.COOR \rightarrow R.C(OR)_2.CH_2.COOR$. Es ist, da nur der eine Zwischenkörper auftrat, nicht unwahrscheinlich, dass im vorliegenden Fall intermediär ebenfalls das Acetylen entstanden ist; doch ändert diese Möglichkeit am Princip der Erklärung nichts.

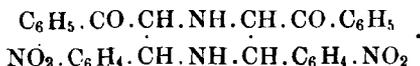
²⁾ Diese Verbindung, sowie das zugehörige Dibromid hat vor einiger Zeit J. Sorge (diese Berichte 35, 1065 [1902]) beschrieben; seine Angaben decken sich im wesentlichen mit meinen Beobachtungen.

destillirt wird, wird aus Alkohol umkrystallisirt. Perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 151°.

0.175 g Sbst.: 0.1568 g AgBr.

$C_{15}H_{11}NO_3Br_3$. Ber. Br 38.74. Gef. Br 38.57.

Die Beweglichkeit der Bromatome veranlasste mich, das Verhalten des Dibromids gegen Ammoniak zu prüfen. Fügt man zu der heissen Alkohollösung concentrirtes Ammoniak und setzt kurze Zeit auf's Wasserbad, so scheiden sich beim Erkalten schöne, gelbbraune Krystalldrusen ab, die, 2—3 Mal aus wenig Alkohol umkrystallisirt, bei 141° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. Die Verbindung hat die Zusammensetzung und die Eigenschaften des entsprechenden Piperazins,

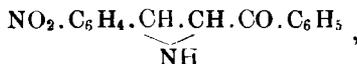


0.1499 g Sbst.: 0.3664 g CO_2 , 0.0616 g H_2O . — 0.1669 g Sbst.: 15.6 ccm N (9°, 726 mm).

$C_{30}H_{24}N_4O_6$. Ber. C 67.16, H 4.48, N 10.44.

Gef. » 66.67, » 4.56, » 10.73.

Möglich, wenn auch weniger wahrscheinlich, wäre auch die Entstehung des isomeren, monomolekularen Aethylenimins,



bei der Reaction mit Ammoniak.

Der Körper ist in concentrirten Mineralsäuren löslich, beim Stehen über concentrirter Schwefelsäure zersetzt er sich unter Dunklerwerden der Farbe; mit Natriumnitrit entsteht ein aus Alkohol krystallisirbares Nitrosamin.

Acetal des *p*-Nitro-dibenzoylmethans,



20 g gepulvertes Dibromid werden mit 50 ccm Methylalkohol übergossen und unter gutem Schütteln 35 g 20-procentiges methylalkoholisches Kali zugefügt (etwas weniger als 2 Mol.). Man setzt bis zur vollendeten Bromkalium-Ausscheidung auf's Wasserbad (10—20 Minuten), saugt heiss ab und erhält so nach dem Erkalten das Acetal in guter Ausbeute in dichten, noch schwach gefärbten Drusen. Aus Alkohol oder Gasolin wird der Körper in grossen, farblosen Tafeln rein erhalten. Schmp. 91°.

0.1189 g Sbst.: 0.2806 g CO_2 , 0.0596 g H_2O . — 0.1312 g Sbst.: 5.4 ccm N (12°, 707 mm). — 0.1475 g Sbst.: 0.3506 g CO_2 , 0.0739 g H_2O .

$C_{17}H_{17}NO_5$. Ber. C 64.76, H 5.40, N 4.44.

Gef. » 64.36, 64.82, » 5.57, 5.57, » 4.54.

Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Wird durch Säuren sofort in der Kälte, durch Alkalien beim Erwärmen zerlegt in Alkohol und

p-Nitro-dibenzoylmethan, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Zur Darstellung aus dem Dibromid kocht man dieses mit $2\frac{1}{2}$ —3 Mol.-Gew. alkoholischen Kalis, filtrirt vom Bromkalium ab und leitet in das gut gekühlte Filtrat, zur Zerlegung des darin gelösten Kaliumsalzes, Salzsäure. Hierauf wird abgesaugt und das nahezu reine Diketon durch Wasser von anorganischen Salzen befreit. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es analysenrein in gelben Nadeln vom Schmp. 160° . Ausbeute beinahe quantitativ.

0.1666 g Sbst.: 0.4086 g CO_2 , 0.0658 g H_2O . — 0.2216 g Sbst.: 10.8 ccm. N (12° , 714 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_4$. Ber. C 66.91, H 4.09, N 5.20.

Gef. » 66.89, » 4.38, » 5.43.

Leicht löslich in Benzol, schwieriger in Chloroform und Alkohol, kaum in Aether. Das orangerothe Alkalisalz fällt aus der gesättigten Alkohollösung mit alkoholischem Alkali in Schuppen. Kuppelt mit Diazobenzolsulfonsäure; mit Eisenchlorid wird das Diketon roth gefärbt; mit Kupferacetat fällt ein schönes, gelbes Kupfersalz aus.

p-Nitro-diphenyl-isoxazol, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 $\text{N} \quad \text{O}$

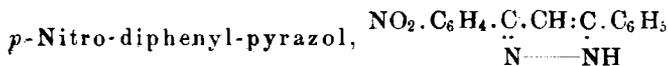
3 g Diketon, in heissem Eisessig gelöst, werden mit der heissgesättigten, wässrigen Lösung von 1.8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 3.6 g Natriumacetat vermischt und kurze Zeit aufgekocht. Hierauf filtrirt man vom ausgeschiedenen Chlornatrium ab und setzt 3—4 Stunden in's Wasserbad. Die gelbglänzenden Blättchen, die sich in der Kälte ausscheiden, werden zur Analyse aus Eisessig umkrystallisirt. Schmp. 221° .

0.1729 g Sbst.: 0.4276 g CO_2 , 0.063 g H_2O . — 0.1316 g Sbst.: 12.4 ccm. N (12° , 718 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 67.67, H 3.76, N 10.53.

Gef. » 67.45, » 4.05, » 10.56.

Schwer löslich in allen Solventien; unlöslich in Säuren und Alkalien. Die relative Stellung der Phenyl- und der *p*-Nitrophenyl-Gruppe konnte zufällig ermittelt werden, indem die durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure entstehende Base sich identisch erwies mit dem Reductionsproduct des *p*-*p*-Dinitrobenzalacetophenons, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (vergl. Ann. d. Chem. **328**, 179).



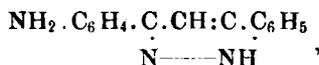
5 g *p*-Nitrodibenzoylmethan werden, wie eben für das Hydroxylamiusal beschrieben, mit 2.5 g Hydrazinsulfat und 5 g Natriumacetat behandelt und 5 Stunden in's Wasserbad gesetzt. Die entstehenden prächtigen, seidenartigen, gelben Nadeln sind das erwartete Pyrazol. Der Schmelzpunkt liegt höher als 250°.

0.1538 g Sbst.: 0.3826 g CO₂, 0.0639 g H₂O. — 0.1238 g Sbst.: 17.4 ccm N (12°, 714 mm).

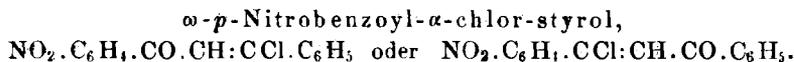
C₁₅H₁₁N₃O₂. Ber. C 67.90, H 4.15, N 15.85.

Gef. » 67.84, » 4.61, » 15.66.

Die entsprechende Amidobase,



schmilzt bei 179°, ihr Chlorhydrat verkohlt bei 235°.



5 g *p*-Nitrodibenzoylmethan werden mit 4 g Phosphorpentachlorid innig gemischt und im Wasserbade langsam erwärmt; bei 70° tritt heftige Reaction ein unter starker Salzsäureentwicklung. Ist diese vorüber, so lässt man erkalten, giesst in Wasser und äthert nach kurzer Zeit aus. Der Rückstand, der nach Abdampfen des Aethers bleibt, ein zäher Syrup, wird mit wenig Methylalkohol aufgeköcht und die beim Erkalten anschiessenden rautenförmigen Krystalle nochmals aus Methylalkohol umkrystallisirt. Gelbe Tafeln vom Schmp. 131°.

0.151 g Sbst.: 0.3172 g CO₂, 0.0512 g H₂O. — 0.1754 g Sbst.: 7.8 ccm N (11°, 725 mm). — 0.1822 g Sbst.: 0.0846 g AgCl.

C₁₅H₁₀NO₃Cl. Ber. C 62.72, H 3.48, N 4.88, Cl 12.19¹⁾.

Gef. » 62.71, » 3.76, » 5.05, » 11.86.

Mit mehr Chlorphosphor reagirt der Körper erst bei 150° im Einschlussrohr; es resultirten braune, amorphe Substanzen, die nicht weiter untersucht wurden.

¹⁾ Wegen des Mancos an Chlor vergl. vorige Abhandlung S. 1144.