

Für die erste Phase der Reaction kann also ein, dem auch von Bredig für die Platinkatalyse acceptirten Schema (s. oben) nachgebildetes:  $yH_2O_2 + nF = F_nO_y + yH_2O$  gelten, worin F irgend ein, mit Wasserstoffsuperoxyd leicht reagirendes Ferment bedeutet.

Dies hat zur Voraussetzung, dass sich intermediär ein mit Wasserstoffsuperoxyd leicht reagirendes Fermentoxyd oder Fermentsuperoxyd bilde, welches die Reaction weiter fortsetzt.

Die bisherigen Versuche, ein solches (auch bei sehr niedriger Temperatur) zu isoliren, haben zwar zu keinem Resultate geführt, doch steht dieser Annahme nichts im Wege, ja sie wird, durch die oben erwähnte Beobachtung, dass Fermente Ozon kurze Zeit zu binden vermögen, einigermassen gestützt.

Es sei endlich noch Einiges über die zu den Versuchen verwendeten organischen Fermente erwähnt.

Um Katalasen thierischen Ursprungs zu erhalten, habe ich wässrige Auszüge möglichst blutarmer Gewebe hergestellt; Fettgewebe, Gehirn, Glaskörper und Knorpel waren besonders geeignet. Von ausserordentlicher Wirksamkeit erwies sich Fettgewebe (Speck, Gekrösefett vom Schweine und Rinde). Ein klar filtrirter wässriger Auszug aus 100 g solchen Gewebes, mit 150 bis 200 ccm destillirtem Wasser bereitet, ist so reich an Katalase, dass eine Probe davon mit 3-procentiger Wasserstoffsuperoxyd-Lösung versetzt wie eine mit Säure versetzte Sodalösung aufbraust.

Weniger reich sind die Auszüge aus Hirn, Glaskörper und Knorpel. Von pflanzlichen Fermenten habe ich zu meinen Versuchen vorzüglich Diastase und frisch bereitete Malzauszüge verwendet, aber auch Kartoffel und Tabak, da Oscar Löw gefunden hatte, dass diese reich an Katalase sind.

### 237. Heinrich Wieland und Siegfried Bloch: Ueber die Einwirkung nitroser Gase auf 1.3-Diketone.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. d. kgl. Akademie der Wissensch. zu München.]  
(Eingeg. am 16. März 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Nascirende salpetrige Säure wirkt auf bewegliche Methylene- oder Methyl-Gruppen bekanntlich unter Bildung von Isonitrosoverbindungen ein, eine Reaction, die auf viele Ketone und Aldehyde, allgemein auf den Typus  $.CH_2.C:$ , zur Anwendung gebracht worden ist.

Bei der Wichtigkeit der Stellung, die das Tautomerieproblem einnimmt, schien es nun im Zusammenhang mit Untersuchungen, die der

Eine von uns über die Addition von höheren Stickstoffoxyden an die Doppelbindung angestellt hat<sup>1)</sup>, von Interesse, zu prüfen, ob vielleicht gesättigte Ketone nach dieser Richtung wie ungesättigte Verbindungen reagiren könnten, d. h. ob sich Anhaltspunkte dafür finden liessen, dass der reagirende Stoff im Zustand der Enolform  $C(OH):C$  die Radicale des oxydirten Stickstoffs anlagere.

Die erste Beobachtung, die wir im Gange dieser Untersuchung machten, war die, dass die zuerst herangezogenen Monoketone der aromatischen Reihe, wie das Desoxybenzoïn,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , und das Dibenzylketon,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , die mit nascirender, salpetriger Säure durchaus normal reagiren<sup>2)</sup>, in einer Lösung von  $N_2O_3$  und  $N_2O_4$  in indifferentem Lösungsmittel auch nach längerem Stehen nicht verändert werden: erst nach einigen Wochen war oxydative Spaltung in *p*-Nitrobenzoësäure und Phenyllessigsäure eingetreten, ohne dass die in Frage kommende Methylengruppe von der Reaction getroffen worden wäre.

Eine Einwirkung findet erst bei 1.3-Diketonen statt. Wir haben bis jetzt mehrere Ketone der Dibenzoylmethanreihe, das Benzoylacetone und den Acetessigester genauer studirt und bei den beiden erstgenannten Verbindungen zwei typische Reactionsproducte in durchaus glatter Umsetzung erhalten, nämlich die entsprechenden Bisnitrosoverbindungen,  $\begin{matrix} R_1 \cdot CO \\ R \cdot CO \end{matrix} > CH \cdot N_2O_2 \cdot CH < \begin{matrix} CO \cdot R_1 \\ CO \cdot R \end{matrix}$ , und die Triketone,  $R \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot R$ .

#### Die Bisnitrosoverbindungen.

Die directe Bildung von Bisnitrosokörpern mittels nascirender, salpetriger Säure ist von A. v. Baeyer<sup>3)</sup> bei verschiedenen Ketonen der hydroaromatischen Reihe, beim Menthou, Caron und anderen entdeckt worden, und später hat W. Dieckmann<sup>4)</sup> ebenfalls von einem cyclischen Keton, dem Ketopentamethylen-carbonsäureester, das analoge Derivat in gleicher Weise dargestellt. — Die von uns aufgefundenen Bisnitrosokörper ähneln durchaus den schon bekannten; sie sind nicht ohne Veränderung löslich, zersetzen sich heftig beim Schmelzen, durch siedenden Alkohol werden sie in zwei Moleküle des iso-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2558, 3020 [1903]; Ann. d. Chem. 328, 154: 329, 225.

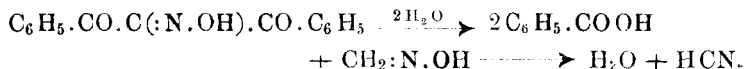
<sup>2)</sup> V. Meyer und Oelkers, diese Berichte 21, 1303 [1888]; H. Wieland, diese Berichte 37, 1145 [1904].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 641, 1586 [1895]; 29, 1078 [1896].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 33, 581 [1900].

meren Oxims  $\text{.CO.C(:N.OH).CO.}$  zerlegt, in Alkalien lösen sie sich sofort zu dessen Salz; die gleiche Spaltung bewirken Ammoniak und Anilin, während Phenylhydrazin in roth gefärbte Körper, wahrscheinliche Hydrazoxime  $\text{.(C}_6\text{H}_5\text{.NH.N:).C.C(:N.OH).CO.}$  zerlegt; Bisnitrosylsäuren, wie sie A. v. Baeyer bekommen hat, konnten wir nicht darstellen.

Von den isomeren Spaltungsproducten dieser Reihe, den Oximen, hat v. Pechmann<sup>1)</sup> das einfachste, das Isonitrosodibenzoylmethan,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.C(:N.OH).CO.C}_6\text{H}_5$ , aus Dibenzoylmethan mit Amylnitrit erhalten, aber nicht weiter untersucht. Es zeigt, wie auch die im Kern substituirten Analoga, eine auffallende Unbeständigkeit gegen Alkalien und wird schon bei einigem Stehen in der Kälte, beim Erwärmen sofort, glatt in zwei Moleküle Benzoesäure und in Blausäure gespalten. Der Vorgang ist wohl so zu denken, dass die beiden Benzoylreste hydrolytisch abfallen, und dass das unbeständige Formoxim unter Wasserverlust in Cyanwasserstoff übergeht<sup>2)</sup>:



#### Die Triketone.

Die Klasse der *o*-Triketone ist durch die Sachs'sche Nitrosodimethylanilinreaction bekannter geworden<sup>3)</sup>; es sind die aliphatischen Vertreter, das Dimethyltriketon und das Phenylmethyltriketon, die dieser Chemiker dargestellt und untersucht hat. Zwar war das Diphenyltriketon schon vor 8 Jahren durch v. Pechmann<sup>4)</sup> entdeckt worden, jedoch auf so umständliche Weise gewonnen, dass seine Darstellung zeitraubend und unbequem war. Unsere Methode erlaubt nun, die aromatischen Triketone auf höchst einfache Weise und in nahezu theoretischer Ausbeute darzustellen, und wir haben das Diphenyltriketon selbst, sowie einige seiner Kernsubstitutionsproducte, das *p*-Nitro- und *p*-Methoxy-Diphenyltriketon des näheren studirt. Es sind dies schön krystallisirte, gelb bis orange gefärbte Körper, die in feuchtem Lösungsmittel unter Hydratbildung  $\text{R.CO.C(OH)}_2\text{.CO.R}$  allmäh-

<sup>1)</sup> de Neufville und v. Pechmann, diese Berichte 23, 3380 [1890].

<sup>2)</sup> Eine intermediäre Spaltung asymmetrischer Art in Isonitrosoacetophenon und Benzoesäure anzunehmen, ist weniger wahrscheinlich, weil jenes durch Alkalien nur langsam in Benzoesäure und Blausäure zerlegt wird (vergl. Claisen und Manasse, diese Berichte 20, 2194 [1887]).

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 3047 [1901]; 35, 3307 [1902].

<sup>4)</sup> de Neufville und v. Pechmann, diese Berichte 22, 852 [1889]; 23, 3375 [1890].

lich farblos werden. Die Neigung zur Wasseraufnahme ist so gross, dass sie, obwohl bei völligem Wasserausschluss gearbeitet wird, aus dem Reaktionsgemisch in Gestalt ihrer Hydrate gewonnen werden: das eine Molekül Oxydationswasser wird quantitativ gebunden. Unsere Triketone zeigen dieselbe starke Reductionsfähigkeit, die F. Sachs an den von ihm entdeckten Triketonen beobachtet hat: Kupfer-Acetat und -Sulfat werden schon in der Kälte reducirt. In Alkalien lösen sie sich leicht, jedoch stets unter Zersetzung, das *p*-Nitrotriketone unter intensiver Rothfärbung; dabei tritt Abspaltung von *p*-Nitrobenzoesäure ein, das andere Spaltungsstück trat nur in Form einer amorphen Säure auf, die nicht untersucht wurde. Unverändertes Triketone konnten wir aus der alkalischen Lösung in keinem Falle beim Ansäuern wieder isoliren. Mit Phenylhydrazin entsteht aus dem *p*-Nitrokörper ein carminrothes Dihydrazone.

Die Bildung der Triketone aus 1.3 Diketonen stellt sich im Effect als die Oxydation einer Methylen- zur Carbonyl-Gruppe dar und ähnelt in dieser Hinsicht der Reaction von Fileti und Ponzio<sup>1)</sup>, die den Uebergang von Ketonen in *o*-Diketone durch Kochen mit Salpetersäure vermittelt. Die Thatsache indessen, dass die von uns übergeführten Diketone nach der Methode der italienischen Chemiker unter Abspaltung der Säurereste zerstört werden, während andererseits unsere Reaction im Wirkungskreis jenes Verfahrens versagt, zeigt, abgesehen von der Verschiedenheit der äusseren Bedingungen, dass die beiden Reactionen ihrem Wesen nach verschieden sind.

#### Bildungsweise der Triketone.

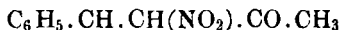
Es war an und für sich wenig wahrscheinlich, dass es sich bei der geschilderten Reaction um eine directe Oxydation handle, wie denn überhaupt ganz allgemein bei Oxydationen mit höheren Stickstoffoxyden keine directe Sauerstoffabgabe, sondern die Entstehung stickstoffhaltiger Zwischenproducte anzunehmen sein dürfte. In unserem Fall führt der Process, wie bei der erwähnten Reaction mit Salpetersäure, mit ziemlicher Sicherheit über das Oxim, das ohne Zweifel zuerst entsteht und durch nitrose Gase unter Entbindung von Stickoxydul gespalten wird. Eine Stütze dafür erblicken wir in der Beobachtung, dass die ätherische Reactionslösung trotz starker Kühlung fortwährend Gas (Stickoxydul) entwickelt. Des weiteren konnten wir zeigen, dass das in Frage kommende Oxim durch nitrose Gase in Aetherlösung glatt in das Triketone übergeführt wird. Die Spaltung von Oximen mittels salpetriger Säure ist in wässriger oder alkoholischer Lösung schon in

<sup>1)</sup> Vergl. Journ. für prakt. Chem. 50, 370; 55, 186; Gazz. chim. 28, II, 262 u. a.

einigen Fällen mit Erfolg ausgeführt worden<sup>1)</sup>; wir haben uns durch verschiedene Versuche überzeugt, dass beim Arbeiten in absolut ätherischer Lösung der Process viel glatter und mit vortrefflichen Ausbeuten vor sich geht. Es ist dies nach unseren bisherigen Erfahrungen in vielen Fällen die wirksamste Methode, indem sich z. B. Isonitrosobenzoylacetophenon,  $C_6H_5.CO.C(:N.OH).CH_2.C_6H_5$ , und das schon erwähnte Isonitrosodibenzoylmethan,  $C_6H_5.CO.C(:N.OH).CO.C_6H_5$ , mit Leichtigkeit zerlegen liessen, zwei Oxime, die allen anderen Versuchen der Spaltung hartnäckigen Widerstand entgegensetzten.

#### Versuch einer Erklärung der Reaction.

Was die rein theoretische Seite der geschilderten Reactionen betrifft, so glauben wir, damit eine Parallele zwischen 1.3-Diketonen und den von dem Einen von uns untersuchten, ungesättigten Ketonen der gleichen Reihe gefunden zu haben. Es wurde in einer der oben citirten Abhandlungen<sup>2)</sup> gezeigt, dass Benzalaceton,  $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3$ , mit nitrosen Gasen zweierlei Producte liefert: einmal das



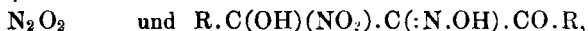
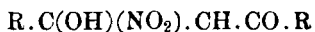
dimolekulare Pseudonitrosit,  $N_2O_2$  und dann



das monomolekulare Nitroxim,  $C_6H_5.C(:N.OH).CH(NO_2).CO.CH_3$ .

Dieser doppelten Reactionsweise scheinen die oben geschilderten Reactionen zu entsprechen, die der Bildung von Bisnitrosokörpern und die des Entstehens der Triketone in ihrer Phase bis zum Oxim.

Man wird annehmen dürfen, dass sich in nebeneinander herlaufenden<sup>3)</sup> Reactionen zuerst ein unbeständiges Pseudonitrosit und Nitroxim bilden werden,



die bei ihrer Constitution als Nitrocarbinole —  $NO_2.C(OH)$ — sofort  $NO_2H$  abspalten werden, um in Ketone überzugehen. Ein derartiges Verhalten solcher Nitrocarbinole experimentell darzuthun, wird unsere

<sup>1)</sup> Claisen und Manasse, diese Berichte 22, 530 [1889]; Ann. d. Chem. 274, 71; v. Pechmann, diese Berichte 23, 3380 [1890]; C. Harries, diese Berichte 34, 1489 [1901].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 329, 257.

<sup>3)</sup> Dass die Oxime (und damit die Triketone) nicht durch Spaltung der Bisnitrosokörper während der Reaction entstehen, haben wir durch besondere Versuche festgestellt; die schon gebildeten Bisnitrosoverbindungen reagieren nicht weiter mit nitrosen Gasen.

nächste Aufgabe sein. Der Versuch, an die Aether von Enolen  $C(OR):C$  nitrose Gase anzulagern, schlug fehl, da diese durch jede Spur von Säure, deren Bildung sich bei der Reaction nie ganz vermeiden lässt, zerlegt werden. Aus  $\alpha$ -Aethoxystyrol,  $C_6H_5.C(OC_2H_5):CH_3$ , erhielten wir neben Acetophenon geringe Mengen eines Körpers, der sich durch Schmelzpunkt und Eigenschaften als identisch erwies mit dem Dibenzoylglyoximperoxyd,  $C_6H_5.CO.C:N.O$ ,  $C_6H_5.CO.C:N.O$ , einem Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Acetophenon<sup>1)</sup>.

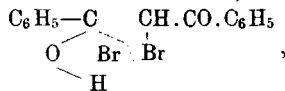
Nitrosylchlorid reagirt mit Dibenzoylmethan glatt unter Bildung des Isonitroso-Körpers<sup>2)</sup>.

Auch in quantitativer Hinsicht lässt sich die 1.3-Diketonreaction der Addition an ungesättigte Ketone anreihen. In der angeführten Arbeit (Ann. d. Chem. 328, 158) ist gezeigt worden, dass die Neigung zur Bildung eines dimolekularen Additionsproducts (Pseudonitrosits) mit dem stärkeren Hervortreten der Negativität der Nachbargruppen abnimmt. War unsere Auffassung über die 1.3-Diketonreaction richtig, so musste sich hier ebenfalls eine derartige Abstufung feststellen lassen, d. h. es musste sich vom *p*-Methoxydibenzoylmethan über das Dibenzoylmethan selbst zum *p*-Nitrokörper die Neigung, Bisnitrosokörper zu bilden, abschwächen. Diese Annahme bestätigte sich durch das Experiment: In keinem Lösungsmittel liess sich im Gegensatz zum Verhalten der beiden erstgenannten Verbindungen aus dem *p*-Nitrodibenzoylmethan ein Bisnitrosokörper erhalten; in Benzol führt der Process glatt zum Triketon, während in Aether in minimaler Menge ein Nebenproduct auftritt, das zur Klasse der Pernitrosokörper zu gehören scheint.

Eine gewisse Bestätigung für unsere Auffassung vom Verlauf der geschilderten Reactionen liegt auch in der Thatsache, dass nur tautomerisationsfähige Ketone mit nitrosen Gasen reagiren, solche also,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 3359 [1887]; 21, 2835 [1888].

<sup>2)</sup> Dem ungesättigten Charakter des Dibenzoylmethans gegen  $(NO.NO_2)$  und  $NOCl$  schliesst sich das Verhalten gegen Brom vollständig an; es tritt in der Kälte sofort Entfärbung ein unter Bromwasserstoffentwicklung. Diese Reaction, die wohl auch kaum anders als durch die Annahme primärer Addition an die Enolform erklärt werden kann,



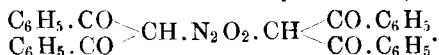
zeigt wieder deutlich die Analogie zwischen Halogen und den Radicalen des oxydirten Stickstoffs:  $Br.Br$ ,  $Cl.NO$ ,  $NO_2.NO$  (vergl. auch Ann. d. Chem. 328, 162).

die in Lösung leicht in die zur Reaction befähigte, in diesem Fall ungesättigte (Enol-)Form übergehen können. Dass die höheren Stickstoffoxyde nicht nur den Gleichgewichtszustand in der Lösung einer tautomer reagirenden Substanz alteriren, sondern auch desmotrope Formen umzulagern vermögen, liess sich an den beiden Dibenzoylmethanen zeigen. Beide Formen, sowohl das längst bekannte Oxybenzalacetophenon,  $C_6H_5 \cdot C(OH):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , als auch das von J. Wislicenus<sup>1)</sup> vor einigen Jahren entdeckte echte Diketone,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , reagirten völlig gleich.

Unter besonderen Bedingungen kann man aus dem Reaktionsgemisch des Dibenzoylmethans mit nitrosen Gasen einen sehr explosiven, prächtig krystallisirten, gelben Körper gewinnen, dem nach der Analyse die Zusammensetzung  $C_8H_5NO$  zukommt; er ist noch zu wenig untersucht, als dass über ihn berichtet werden könnte. Vom Acetessigester ist zu sagen, dass er keines der beiden Reactionsproducte der geschilderten 1.3-Diketone giebt; er liefert neben Essigsäure unter innerer Spaltung in guter Ausbeute den Glyoximperoxyddicarbonester, der schon von Pröpper<sup>2)</sup> aus Acetessigester und Salpetersäure erhalten, aber irrthümlich als Oximidoessigester aufgefasst worden ist.

#### Experimenteller Theil.

##### Bisnitroso-dibenzoylmethan,



Man löst 5 g Dibenzoylmethan in absolutem Aether und leitet unter starker Kühlung einen mässigen Strom getrockneter nitroser Gase (aus Arsenik und Salpetersäure 1.38) ein. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des neuen Körpers. Sobald der Aether eine olivengrüne Farbe angenommen hat, unterbricht man die Operation und lässt noch 3–4 Stunden in einem Kältegemisch unter Ausschluss von Feuchtigkeit stehen. Dann saugt man ab, wäscht einige Male mit absolutem Aether und erhält auf diese Weise den Körper rein zur Analyse. Schmp. 125° unter Zersetzung. Ausbeute: 50–60 pCt. des angewandten Dibenzoylmethans<sup>3)</sup>.

0.1708 g Sbst.: 0.4442 g CO<sub>2</sub>, 0.0714 g H<sub>2</sub>O. — 0.1404 g Sbst.: 6.70 ccm N (11.5°, 700 mm). — 0.1537 g Sbst.: 7.2 ccm N (11°, 718 mm).

(C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>. Ber. C 71.15, H 4.35, N 5.53.

Gef. » 70.93, » 4.64, » 5.22, 5.27.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 308, 219.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 222, 46.

<sup>3)</sup> In benzolischer Lösung wird derselbe Körper erhalten, jedoch nicht so rein.

Das Bisnitrosodibenzoylmethan ist ein weisses Pulver mit schwachem Stich ins Gelbliche. Die Verbindung ist, wie die meisten Bisnitrosylkörper, in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie in der Kälte zum grössten Theil gelöst und durch Wasser wieder unverändert gefällt. Die Liebermann'sche Nitrosoreaction giebt sie nicht.

Durch ca. einstündiges Kochen mit wenig Alkohol tritt völlige Lösung ein, in weit kürzerer Zeit mit Anilin, doch ist alkoholisches Kali oder Ammoniak vorzuziehen, da hier bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Orangefärbung Lösung erfolgt. Der bei Alkohol durch Zusatz von Wasser, bei Alkalien mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällte und aus Benzol umkrystallisirte Körper erwies sich als identisch mit dem von v. Pechmann aus Dibenzoylmethan und Amylnitrit dargestellten Oxim,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CO} \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$ <sup>1)</sup>. Der Schmelzpunkt des Körpers sowie einer Mischprobe ergab 143–144°, während v. Pechmann 146° angiebt.

Trägt man das Oxim in 20-proc. Natronlauge ein, so verwandelt es sich sofort in dunkelrothe Oeltröpfchen, die nach 1/2 Minute zum gelben Natriumsalz erstarren; auf Zusatz von Wasser geht dieses in Lösung. Lässt man über Nacht stehen oder erwärmt kurze Zeit, so ist die Lösung farblos geworden, indem Spaltung in Benzoësäure und Blausäure eingetreten ist. Die Blausäure wurde bei der Titration mit Silbernitratlösung in einer Menge von 90 pCt. der Theorie vorgefunden.

Daneben wurde schwacher Ammoniakgeruch bemerkt. Die Benzoësäure wurde beim Ansäuern erhalten und in der üblichen Weise nachgewiesen.

#### Diphenyl-triketon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Das ätherische Filtrat der Bisnitrosylverbindung befreit man im Vacuum von nitrosen Gasen und dampft dabei den grössten Theil des Aethers ab. Das Triketon krystallisirt als Hydrat aus, nach dem Absaugen kann man durch Zusatz von Gasolin eine weitere Portion ausfällen. Vertreibt man zuviel Aether, so tritt manchmal Zersetzung ein, und Benzoësäure bleibt zurück<sup>2)</sup>. Der Schmelzpunkt des Hydrates,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , lag, wie v. Pechmann angiebt, bei 89°, doch wurde der des reinen Triketons, bei 60° im Trockenschrank entwässert, trotz mehrfachen Umkrystallisirens aus Benzol-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 3380 [1890].

<sup>2)</sup> In Folge Zersetzung des explosiven Körpers, der am Schluss des theoretischen Theiles kurz erwähnt ist.



Gasolin stets bei 66—67° gefunden, während v. Pechmann 70° an-  
gibt. Die sehr charakteristische Reaction auf Triketone beim Lösen  
in Eisessig (intensive Gelbfärbung), Versetzen der Lösung mit Wasser  
(Verschwinden der Färbung), und beim Erwärmen (erneute Färbung),  
trat ein. Die Verbindung reducirt Fehling'sche und ammoniakalische  
Silberlösung augenblicklich, Kupfersulfat nach einiger Zeit und bei  
schwachem Erwärmen. Durch Alkali wird sie zersetzt, indem beim  
Ansäuern der stechende Geruch einer flüchtigen Verbindung auftritt.  
Die Reaction wurde noch nicht genauer untersucht. Um alles Diben-  
zoylmethan in das Triketon überzuführen, zerlegt man die Bisnitroso-  
verbindung mit verdünntem alkoholischem Kali in der Kälte und setzt  
das beim Ansäuern gewonnene Oxim in völlig trockenem Zustande der  
beschriebenen Behandlung mit nitrosen Gasen aus. Nach 12-stündigem  
Stehen der gesättigten Aetherlösung in der Kälte (erst Kältemischung,  
dann Eis) wird die Lösung, wie für das Triketon geschildert, verar-  
beitet.

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

Man löst 5 g *p*-Nitrodibenzoylmethan<sup>1)</sup> in der Wärme in Benzol,  
sodass beim Erkalten ein Theil fein vertheilt ausfällt, und leitet unter  
sehr starker Kühlung und unter stetem Umschütteln einen kräftigen  
Strom trockner, nitrosen Gase ein, bis die Flüssigkeit einen dunkel-  
grünen Ton angenommen hat. Ueber Nacht lässt man in Eis ver-  
packt stehen; es hat sich alsdann ein krystallisirter Körper ausge-  
schieden, der, abfiltrirt und mit Benzol nachgewaschen, schwach gelb  
gefärbt ist. Das Filtrat befreit man im Vacuum von den überschüs-  
sigen, nitrosen Gasen; dabei erfolgt gewöhnlich durch Concentration  
eine weitere Krystallisation, welche man durch Zusatz von Gasolin bis  
zur Trübung noch vermehren kann. Ueberschüssiges Gasolin lässt den  
Körper schmierig ausfallen. Ausbeute 100 pCt. des angewandten *p*-  
Nitrodibenzoylmethans. Das Product ist ein Gemisch von wenig  
wasserfreiem Triketon und hauptsächlich Hydrat, welches man durch  
Erhitzen auf 75° vollständig in das Anhydrid überführen kann. Es  
lässt sich aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff umkrystallisiren; da-  
rauf wieder bei 75—80° getrocknet, besitzt es eine schön orangegelbe  
Farbe und zeigt den Schmp. 98—99°.

0.1741 g Sbst.: 0.4071 g  $\text{CO}_2$ , 0.0523 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1943 g Sbst.: 8.8 ccm N  
(10.5°, 710 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{NO}_5$ . Ber. C 63.60, H 3.18, N 4.95.  
Gef. » 63.77, » 3.34, » 5.05.

Der Körper zeigt sich, wenn er rein ist, an der Luft sehr be-  
ständig und zieht kaum Wasser an. Mit Eisessig giebt er die schon

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1148 [1904].

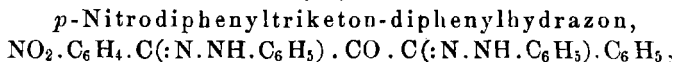
oben erwähnte Triketonreaction. Setzt man zu der Lösung in Eisessig oder Alkohol viel Wasser, so fällt das schneeweisse Hydrat,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus. Schmelzpunkt ungenau, gegen  $100^\circ$ .

0.1463 g Sbst.: 0.3193 g  $\text{CO}_2$ , 0.0541 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1087 g Sbst.: 4.4 ccm N ( $12^\circ$ , 716 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_6$ . Ber. C 59.80, H 3.65, N 4.65.  
Gef. » 59.52, » 4.11, » 4.52.

Es ist schwierig, diesen Körper vollständig frei von mechanisch gebundenem Wasser zu erhalten, da man ihn nur im Luftexsiccator trocknen kann; über Schwefelsäure wird ihm bereits ein Theil des Constitutionswassers entzogen. In Benzol gelöst, färbt das Triketon conc. Schwefelsäure tiefblau; direct mit Schwefelsäure behandelt, wird die Flüssigkeit zuerst gelb, alsdann etwas dunkler, schliesslich dunkel kirschroth. Auch dieses Triketon zeigt wieder die starke Reductions-fähigkeit. Kocht man das Triketon einige Stunden mit nicht zu viel Wasser, so tritt schliesslich bis auf eine geringe Menge rothgelbes Harz Lösung ein. Filtrirt man von diesem ab, so krystallisiert beim Erkalten ein gelblich weisser Körper aus, der durch seinen Schmelzpunkt  $238^\circ$  als *p*-Nitrobenzoesäure erkannt wurde. Also schon durch Wasser tritt Zersetzung ein. Das rothgelbe Harz scheint ein Polymerisationsproduct des Benzoylformaldehyds zu sein; doch gelang es uns nicht, dies zu beweisen oder den Aldehyd selbst zu fassen. Ist das Triketon schon gegen Wasser so unbeständig, so wird es durch Alkali noch viel leichter gespalten. Versetzt man unter Kühlung mit verdünnter Natronlauge, so findet Spaltung bei starker Gelbfärbung statt, diese Lösung verhält sich Reductionsmitteln gegenüber vollständig inactiv. Giebt man zu der alkalischen Lösung verdünnte Schwefelsäure, so fällt ein gallertartiger Niederschlag aus, der durch Aufnahme in Aether isolirt wurde; er schmolz zum Theil einige Grade unterhalb des Schmelzpunktes der *p* Nitrobenzoesäure, zum Theil liess er sich im gewöhnlichen Schmelzpunktsapparat nicht zum Schmelzen bringen (wahrscheinlich der polymerisirte Benzoylformaldehyd). Auch durch Natriumcarbonat tritt Spaltung ein.

Löst man das Triketon in Alkohol und giebt 2 Mol. Phenylhydrazin mit Alkohol verdünnt hinzu, so färbt sich die Lösung intensiv roth; nach einstündigem Kochen krystallisirt beim Erkalten ein Körper aus, aus dessen Filtrat man durch Zusatz von Wasser eine weitere Menge gewinnen kann. 0.7 g Triketon ergeben 1 g Rohausbeute. Aus Eisessig umkrystallisirt und mit absol. Alkohol nachgewaschen erhält man den Körper, wahrscheinlich das



als ziegelrothe, feine Nadelchen vom Schmp.  $219^\circ$ .

0.0941 g Sbst.: 0.2425 g CO<sub>2</sub>, 0.0424 g H<sub>2</sub>O. — 0.0645 g Sbst.: 8.7 ccm N (8°, 700.5 mm).

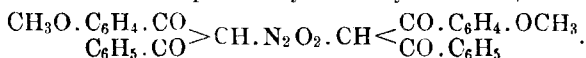
C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 69.98, H 4.55, N 15.12.

Gef. » 70.28, » 5.00, » 15.01.

Die Analyse sowie das Eintreten der Bülow'schen Reaction mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure sprechen dafür, dass keine Pyrazolbildung eingetreten ist, dass also die Hydrazongruppen sich wohl in 1.3-Stellung zueinander befinden. De Neufville und v. Pechmann erhielten bei der gleichen Reaction beim Diphenyltriketon ein Pyrazol. Zwei weitere Einwirkungsproducte von Phenylhydrazin, ein hellgelbes (wahrscheinlich Monohydraton) und ein ebenfalls rothes, in Alkohol leichter lösliches als das beschriebene, wurden nicht untersucht. Das *p* Nitrodiphenyltriketon lässt sich in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure glatt zur Amidoverbindung reduciren.

Leitet man in die ätherische Suspension des *p* Nitrodibenzoylmethans unter sehr starker Kühlung nitrose Gase ein, so erhält man nach ca. 6-stündigem Stehenlassen neben der Hauptmenge an Triketon in minimaler Ausbeute einen leicht zersetzlichen Körper, der bei 96° sich zersetzt und beim Kochen mit Alkohol in einen gelben Körper vom Zersetzungspunkt 126° übergeht, während das zu erwartende Oxim NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.C(:N.OH).CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, das zum Vergleich aus dem 1.3 Diketon mit Amylnitrit-Salzsäure hergestellt wurde, farblos ist und bei 135° ohne Zersetzung schmilzt.

Bisnitroso-*p*-anisoylbenzoylmethan,



Das Anisoylbenzoylmethan<sup>1)</sup>, in absol. Aether gelöst und unter starker Kühlung mit nitrosen Gasen gesättigt, lässt diesen Körper als hellgelbes Krystallpulver ausfallen, das mit Aether nachgewaschen direct zur Analyse rein ist. Bessere Ausbeute erzielte man in Benzollösung, und zwar 35 pCt. Schmp. 115—116° unter Zersetzung.

0.1540 g Sbst.: 0.3814 g CO<sub>2</sub>, 0.0679 g H<sub>2</sub>O. — 0.1520 g Sbst.: 7 ccm N (12°, 716 mm).

(C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>). Ber. C 67.84, H 4.60, N 4.95.

Gef. » 67.54, » 4.90, » 5.15.

Die Verbindung gleicht in ihrem Verhalten dem Bisnitrosoderivat des Dibenzoylmethans. Die Spaltung in das monomolekulare Oxim geht nicht glatt vor sich; stets tritt der Geruch nach Blausäure auf, was eine tiefergehende Zersetzung verräth. Das Oxim wurde bei rascher Spaltung durch Alkali und guter Kühlung in fester Form

<sup>1)</sup> Chem. Centralbl. 1899, II, 1118.

erhalten, aus Benzol umkrystallisirt und durch Vergleich der Eigenschaften und Mischprobe mit dem synthetisch aus dem 1.3-Diketon und Amylnitrit bereiteten identisch befunden. Das noch nicht bekannte Oxim,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  wurde in Chloroformlösung mit Amylnitrit und Salzsäure dargestellt, indem das Reactionsgemisch zur Entfernung des Lösungsmittels ins Vacuum gebracht und der zurückbleibende Krystallbrei aus wenig Benzol umkrystallisirt wurde. Farblose Blättchen vom Schmp. 127°.

Die Benzollösung von der Darstellung des Bisnitrosokörpers wird von nitrosen Gasen befreit und ein Theil der Flüssigkeit abgedampft; gewöhnlich fällt alsdann das Anisyl-phenyl-triketon,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , in seiner Hydratform aus, die Hauptmenge jedoch erst auf Zusatz von Gasolin. Schöne lange Nadeln, rosettenförmig angeordnet. Aus Benzol umkrystallisirt und bei 60° getrocknet, erhält man den Körper in citronengelben Kryställchen vom Schmp. 65°.

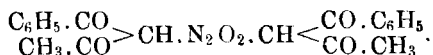
0.1570 g Sbst.: 0.4113 g  $\text{CO}_2$ , 0.0653 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Ber. C 71.65, H 4.48.

Gef. » 71.45, » 4.62.

Der Körper zeigt die Triketonreaction mit Eisessig und Wasser; im Ueberschuss fällt Letzteres das rein weisse Hydrat, zuerst meist als Oel; mit conc. Schwefelsäure tritt helle Rothfärbung ein, concentrirte Salzsäure und Salpetersäure geben keine Farbreaction. In Benzol gelöst, färbt sich der Körper mit conc. Schwefelsäure rothbraun. In Alkalilauge und Alkalicarbonat löst er sich farblos, beim Ansäuern erhält man ihn nicht mehr unzersetzt zurück. Semicarbazid liefert ein hellgelbes Semicarbazon, Phenylhydrazin ein rothes Osazon.

#### Bisnitroso-benzoylacetone,



5 g Benzoylacetone werden in absol. Aether gerade gelöst und stark gekühlt, sodass durch Einleiten nitrosen Gase fast augenblicklich das Ausfüllen der Bisnitrosylverbindung bewirkt wird. Sowie die Masse zu einem Brei geseht, unterbricht man die Operation des Einleitens und erhält, wenn man nach 2 Stunden absaugt, die Verbindung rein weiss vom Schmp. 65° unter Zersetzung.

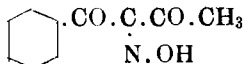
0.1909 g Sbst.: 0.4377 g  $\text{CO}_2$ , 0.0823 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1724 g Sbst.: 11.7 ccm N (10°, 711 mm).

$(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N})_2$ . Ber. C 62.83, H 4.71, N 7.33.

Gef. » 62.53, » 4.79, » 7.60.

Schon bei ca. 30° lässt sich die Verbindung durch Alkohol sofort spalten. Auch hier ist die Spaltung mit der Schwierigkeit verbunden,

dass leicht weitere Zersetzung eintritt und durch die hierdurch entstehenden Producte die Krystallisation sehr erschwert wird. Blausäuregeruch wird auch hierbei wahrgenommen. Wir konnten aus den angeführten Gründen kein reineres Präparat des Oxims



erhalten, als eines vom Schmp. 118°, während Ceresole<sup>1)</sup> für diese Verbindung den Schmp. 123—124° angiebt. Im Uebrigen zeigte unser Spaltungsproduct die zu erwartenden Eigenschaften. Der Bisnitrosylkörper giebt mit Phenol und conc. Schwefelsäure eine intensive Rothfärbung, doch trat auf Zusatz von Alkali die Liebermann'sche Nitrosoreaction nicht ein.

Das ätherische Filtrat der Verbindung wurde im Vacuum eingedampft; das hinterbleibende gelbbraune Oel besass stechenden Geruch, konnte aber nicht zum Krystallisiren gebracht werden; es erwies sich nicht als identisch mit dem erwarteten Methylphenyltriketon. Die Untersuchung über diesen Körper ist noch im Gange.

### 238. Heinrich Wieland: Bromcyan und Hydroxylamine.

(I. Abhandlung.)

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Akad. d. Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 16. März 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn.

W. Marckwald.)

Um zu dem noch unbekanntem  $\beta$ -Cyanhydroxylamin,  $\text{OH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$ , zu gelangen, das als möglicher Ausgangskörper für eine Reihe anderer einfacher Methanabkömmlinge von Wichtigkeit erschien, habe ich in Analogie mit der bekannten Reaction  $\text{CN} \cdot \text{Cl} + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_2 \cdot \text{CN} + \text{NH}_3, \text{HCl}$ , Bromcyan mit Hydroxylamin unter verschiedenen Bedingungen zur Einwirkung gebracht. Die beiden Verbindungen wirken, auch in Lösung, ausserordentlich heftig aufeinander ein, und es sind Temperaturen von mindestens  $-15^\circ$  nothwendig, um die Reaction in geordnete Bahnen zu leiten; auch so tritt noch starke Gasentwicklung (Kohlendioxyd und Stickstoff) auf. Es ist bis jetzt nicht gelungen, das gesuchte Cyanhydroxylamin zu gewinnen, jedoch lässt mich der Erfolg, den ich, wie weiter unten berichtet werden wird, beim Phenylhydroxylamin erzielte, hoffen, dass mir unter gleichen Umständen auch die Darstellung jener Substanz gelingen wird. Dagegen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 814 [1884].