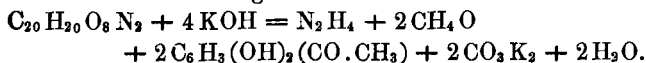


schwindet dessen Gelbfärbung, und nach einigen Stunden gibt die bräunlich gewordene Lösung beim Ansäuern nur noch einen geringen oder keinen Niederschlag. Man äthert die saure Lösung aus, verjagt aus ihr den Äther und kann, nachdem wieder alkalisch gemacht ist, mittels Fehlingscher Lösung das abgespaltene Hydrazin nachweisen. Die abgehobene ätherische Lösung hinterläßt beim Abdampfen gelbliche Krusten einer in heißem Wasser leicht löslichen Substanz, die sich durch ihren Schmelzpunkt (139—140°) und ihre Reaktionen als noch nicht ganz reines Resacetophenon erwies. Ganz rein erhält man letzteres durch Sublimation (Schmp. 142°). Das Ketazin zerfällt demnach nach der Gleichung:



Es fiel auf, daß dabei nicht zuerst Resacetophenoncarbonsäure erhalten wurde, zumal ein Gegenversuch mit Resacetophenoncarbonsäureester und Alkali unter denselben Reaktionsbedingungen hauptsächlich diese Säure neben wenig Resacetophenon ergab. Es zeigt sich also, daß im Azin die Carboxylgruppe etwas loser gebunden ist als in der Säure selbst.

Organ. Labor. der Techn. Hochschule Berlin.

## 272. Willy Dahse:

### Über einige Derivate des Resacetophenons.

(Eingegangen am 28. April 1908.)

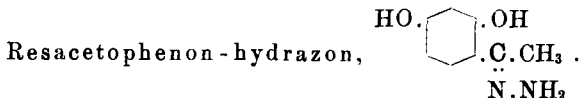
Bei ihren Versuchen, die Konstitution von Claisens<sup>1)</sup> Xanthophan- und Glaukophansäure aufzuklären, fanden C. Liebermann<sup>2)</sup> und später Liebermann und Lindenbaum<sup>3)</sup> als wichtigste Spaltprodukte dieser Farbstoffe das Resacetophenon und einen Carbonsäureester des letzteren.

Da bei gewissen Reaktionen der Xanthophansäuren und ihrer »Umwandlungsprodukte« diese Spaltstücke in Form ihrer Hydrazone und Phenylhydrazone erhalten worden waren, veranlaßte mich Hr. Prof. C. Liebermann, das noch nicht besonders weitgehend untersuchte Resacetophenon zum Vergleich nach der Richtung dieser Derivate und namentlich auch auf hierbei etwa auftretende Ringbildungen näher zu untersuchen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **297**, 49 [1897]. <sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 2071 ff. [1906].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **40**, 3570 und 3586 [1907]; vgl. auch die voranstehende Abhandlung.

Resacetophenon,  $C_6H_3(OH)_2.CO.CH_3$ . Nach der Methode von Nencki und Sieber<sup>1)</sup> läßt sich diese Verbindung leicht auch in größerem Maßstab aus Resorcin, Eisessig und Chlorzink darstellen. Schöne Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 147°.



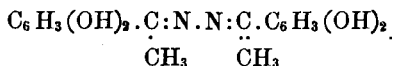
Aus Resacetophenon und Hydrazinlösung in absolutem Alkohol dargestellt. Krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln.

0.1784 g Sbst.: 0.3762 g  $CO_2$ , 0.1026 g  $H_2O$ . — 0.1967 g Sbst.: 27.7 ccm N (18.5°, 772 mm).

$C_8H_{10}N_2O_2$ . Ber. C 57.83, H 6.02, N 16.86.  
Gef. » 57.51, » 6.39, » 16.42.

Beim Erhitzen auf 125° wird die Substanz schön citronengelb, unter Bildung eines in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslichen Kondensationsproduktes, des

Resacetophenon-azins (Dimethyl-bis-dioxyphenyl-azimethylen),



Am besten erhält man diese Verbindung durch Kochen des Resacetophenonhydrazons in Eisessiglösung; hierbei fällt das Kondensationsprodukt alsbald in hübschen gelben Nadelchen aus. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert, schmelzen sie bei 307°.

0.2257 g Sbst.: 0.5313 g  $CO_2$ , 0.1071 g  $H_2O$ . — 0.2020 g Sbst.: 0.4745 g  $CO_2$ , 0.0928 g  $H_2O$ . — 0.1755 g Sbst.: 0.4122 g  $CO_2$ , 0.0916 g  $H_2O$ . — 0.1552 g Sbst.: 11.9 g N (19°, 765 mm).

$C_{16}H_{16}N_2O_4$ . Ber. C 64.00, H 5.33, N 9.39.  
Gef. » 64.20, 64.06, 64.05, » 5.27, 5.10, 5.79, » 8.86.

Acetyl-resacetophenon,  $C_6H_3(OH)(O.CO.CH_3).CO.CH_3$ . Aus Resacetophenon durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dargestellt, erwies sich als identisch mit dem von Nencki und Sieber<sup>2)</sup> beschriebenen Monoacetylprodukt. Nadeln vom Schmp. 72—73°. Anscheinend wird das der  $CO.CH_3$ -Gruppe benachbarte Hydroxyl infolge sterischer Behinderung nicht acetyliert.

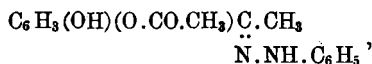
<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 23, 147 [1882].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 23, 147 [1882].

0.1618 g Sbst.: 0.3662 g CO<sub>2</sub>, 0.0748 g H<sub>2</sub>O. — 0.1978 g Sbst.: 0.4491 g CO<sub>2</sub>, 0.0945 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> .	Ber. C 61.85,	H 5.15.
(Monoacetylverbindung)	Gef. » 61.72, 61.92,	» 5.12, 5.30.
C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> .	Ber. » 61.01,	» 5.08.
(Diacetylverbindung)		

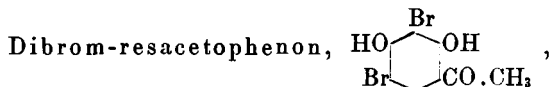
Phenylhydrazon des Acetyl-resacetophenons,



durch Erwärmen der Komponenten in alkoholischer Lösung dargestellt. Die Lösung erstarrt bald zu goldgelben Krystallnadelchen, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 130° schmelzen.

0.1829 g Sbst.: 0.4557 g CO<sub>2</sub>, 0.1017 g H<sub>2</sub>O. — 0.2064 g Sbst.: 18.8 ccm N (19.5°, 750 mm).

C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	Ber. C 67.60, H 5.63, N 9.85.
	Gef. » 67.95, » 6.17, » 10.20.

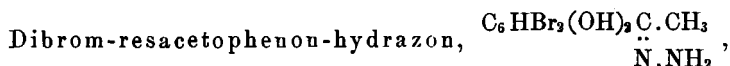


scheidet sich beim Versetzen einer essigsäuren Lösung des Resacetophenons mit Brom als brauner Krystallkuchen ab, der, aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 173—174° bildet (vergl. Monatsh. für Chem. 15, 242):

0.1260 g Sbst.: 0.1509 g AgBr.

C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	Ber. Br 51.61. Gef. Br 51.03.
--	-------------------------------

Wie die weiter unten folgenden Versuche zeigen, treten die beiden Bromatome nicht wie beim Acetophenon in die Seitenkette, sondern in den Kern ein.



in alkoholischer Lösung in der Wärme dargestellt. Aus Alkohol glänzende, farblose Nadeln.

0.2233 g Sbst.: 0.2569 g AgBr. — 0.1746 g Sbst.: 13.8 ccm N (19°, 766 mm).

C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	Ber. Br 49.38, N 8.61.
	Gef. » 49.08, » 9.15.

Auf 145° erhitzt, geht das farblose Hydrazon — analog dem Resacetophenonhydrazon — in eine tiefgelbe Substanz, das

Dimethyl-*bis*-dioxydibromphenyl-azimethylen,  
 $C_6HBr_2(OH)_2C:N.N:C_6HBr_2(OH)_2$ ,  
 $CH_3 \quad CH_3$

über. Am glattesten entsteht es beim kurzen Sieden des Dibromresacetophenonhydrazons in wenig Eisessig, wobei es in gelben, schwer löslichen Nadeln ausfällt, die, aus Nitrobenzol umkrystallisiert, über 340° schmelzen.

0.1745 g Sbst.: 0.2016 g CO<sub>2</sub>, 0.0306 g H<sub>2</sub>O. — 0.1178 g Sbst.: 4.4 ccm N (19°, 761 mm). — 0.1764 g Sbst.: 0.2139 g AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 31.16, H 1.94, N 4.54, Br 51.94.  
 Gef. » 31.50, » 1.94, » 4.29, » 51.73.

Dibrom-resacetophenon-phenylhydrazon,  
 $C_6HBr_2(OH)_2C.CH_3$   
 $N.NH.C_6H_5$

Aus Alkohol weiße Nadeln. Schmp. 162°.

0.2001 g Sbst.: 0.3103 g CO<sub>2</sub>, 0.0632 g H<sub>2</sub>O. — 0.1617 g Sbst.: 0.1495 g AgBr.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 42.00, H 3.00, Br 40.00.  
 Gef. » 42.29, » 3.59, » 39.45.

Benzal-dibromresacetophenon, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CO.C<sub>6</sub>HBr<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, entsteht beim Erhitzen molekularer Mengen von Benzaldehyd und Dibromresacetophenon, suspendiert in konzentrierter Schwefelsäure auf siedendem Wasserbad. Aus Alkohol krystallisiert es in grünlichgelben Nadeln vom Schmp. 165°.

0.1946 g Sbst.: 0.3236 g CO<sub>2</sub>, 0.0509 g H<sub>2</sub>O. — 0.1802 g Sbst.: 0.1722 g AgBr.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 45.22, H 2.51, Br 40.20.  
 Gef. » 45.35, » 2.90, » 40.67.

*m*-Nitrobenzal-dibromresacetophenon, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>).CH:CH.CO.C<sub>6</sub>HBr<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>. Ebenso mit *m*-Nitrobenzaldehyd dargestellt. Gelbgrüne Krystalle, die bei 236° unter Zersetzung schmelzen.

0.2015 g Sbst.: 0.3020 g CO<sub>2</sub>, 0.0428 g H<sub>2</sub>O. — 0.2208 g Sbst.: 6.7 ccm N (19.5°, 750 mm). — 0.1717 g Sbst.: 0.1453 g AgBr.

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>NBr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 40.63, H 2.03, N 3.11, Br 36.11.  
 Gef. » 40.87, » 2.36, » 3.43, » 36.42.

*p*-Nitrobenzal-dibromresacetophenon, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>).CH:CH.CO.C<sub>6</sub>HBr<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>. Schmp. 228°.

0.1374 g Sbst.: 0.2046 g CO<sub>2</sub>, 0.0324 g H<sub>2</sub>O. — 0.2460 g Sbst.: 7.3 ccm N (21°, 764 mm). — 0.2247 g Sbst.: 0.1883 g AgBr.

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>NBr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 40.63, H 2.03, N 3.13, Br 36.11.  
 Gef. » 40.61, » 2.62, » 3.39, » 35.73.

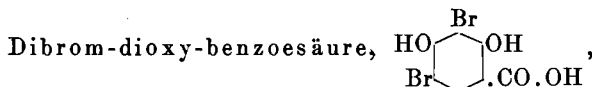
Diacetyl-dibromresacetophenon,  $C_6HBr_2(O.CO.CH_3)_2.CO.CH_3$ ,  
 gewonnen aus Dibromresacetophenon durch Kochen mit Natriumacetat und  
 Essigsäureanhydrid. Aus Alkohol oder Eisessig weiße Nadeln vom Schmp.  
 104—105°. Hierbei bildet sich also die Diacetylverbindung.

0.2146 g Sbst.: 0.2892 g  $CO_2$ , 0.0543 g  $H_2O$ . — 0.1864 g Sbst.: 0.1801 g  
 AgBr.

$C_{12}H_{10}Br_2O_5$ . Ber. C 36.54, H 2.53, Br 40.60.

Gef. » 36.75, » 2.81, » 41.20.

Bei der Oxydation dieser Verbindung mit Chromsäure in Eisessig  
 erhält man die



die aus heißem Wasser in weißen Nadeln vom Schmp. 214° krystalli-  
 siert. Ihre nähere Untersuchung hat sie als identisch erwiesen mit  
 der von Zehenter<sup>1)</sup>, sowie Richard Meyer und Conzetti<sup>2)</sup> durch  
 Bromieren von  $\beta$ -Resorcylsäure erhaltenen Verbindung, deren Brom-  
 atome in 3.5-Stellung sich befinden. Damit ist auch die Konstitution  
 des Dibromresacetophenons endgültig aufgeklärt.

0.2745 g Sbst.: 0.2685 g  $CO_2$ , 0.0393 g  $H_2O$ . — 0.2156 g Sbst.: 0.2582 g  
 AgBr.

$C_7H_4Br_2O_4$ . Ber. C 26.92, H 1.28, Br 51.28.

Gef. » 26.67, » 1.58, » 51.09.

Dinitro-brom-dioxy-benzoesäure,  $C_6Br(NO_2)_2(OH)_2.COOH$ ,  
 entsteht durch Erwärmen des Dibromresacetophenons mit der drei-  
 fachen Menge Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.4 auf dem Wasser-  
 bad. Aus heißem Wasser krystallisiert die Säure in gelben Nadeln  
 vom Schmp. 187°.

0.2028 g Sbst.: 0.1965 g  $CO_2$ , 0.0270 g  $H_2O$ . — 0.2017 g Sbst.: 0.1940 g  
 $CO_2$ , 0.0240 g  $H_2O$ . — 0.1888 g Sbst.: 15.4 ccm N (18°, 755.5 mm). — 0.2088 g  
 Sbst.: 16.2 ccm N (19°, 755 mm). — 0.1677 g Sbst.: 0.0990 g AgBr. —  
 0.1597 g Sbst.: 0.0937 g AgBr.

$C_7H_3N_2BrO_6$ .

Ber. C 26.00, H 0.92, N 8.66, Br 24.76.

Gef. » 26.42, 26.23, » 1.47, 1.32, » 9.37, 8.85, » 25.16, 24.98.

Das Silbersalz fällt als orangegelber, leicht zersetzlicher und nicht kry-  
 stallisierbarer Niederschlag aus.

0.1478 g Sbst.: 0.0625 g AgBr.

$C_7H_2N_2BrAgO_6$ . Ber. Ag 25.02. Gef. Ag 24.24.

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 2, 475 [1881]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 2106 [1899].

Der Dinitro-brom-dioxy-benzoessäuremethylester,  $C_6Br(NO_2)_2(OH)_2.COOCH_3$ , aus dem Silbersalz mit Methyljodid dargestellt, krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln. Schmp.  $100^\circ$ .

0.2409 g Sbst.: 0.1326 g AgBr.

$C_8H_5N_2BrO_8$ . Ber. Br 23.73. Gef. Br 23.48.

Dinitro-brom-resacetophenon,  $C_6Br(NO_2)_2(OH)_2.CO.CH_3$ , entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.4 auf das Dibromresacetophenon unter geeigneter Kühlung. In diesem Fall bleibt die Seitenkette unverändert. Aus Alkohol oder Eisessig fällt das Keton in gelblichweißen Nadeln vom Schmp.  $148^\circ$  aus.

0.1965 g Sbst.: 0.2149 g  $CO_2$ , 0.0335 g  $H_2O$ . — 0.1933 g Sbst.: 14.8 ccm N ( $19.5^\circ$ , 751 mm).

$C_8H_5N_2BrO_7$ . Ber. C 29.90, H 1.55, N 8.72, Br 24.92.

Gef. » 29.82, » 1.89, » 8.68, » 24.54.

Das Kaliumsalz,  $C_6Br(NO_2)_2(OH)(OK).CO.CH_3$ , krystallisiert in goldgelben Nadeln ohne Krystallwasser.

0.1511 g Sbst.: 0.0383 g  $K_2SO_4$ .

$C_8H_4N_2BrO_7K$ . Ber. K 10.83. Gef. K 11.25.

Das Natriumsalz fällt aus alkoholischer Lösung in goldgelben Nadeln wasserfrei aus.

0.1919 g Sbst.: 0.0408 g  $Na_2SO_4$ .

$C_8H_4N_2BrO_7Na$ . Ber. Na 6.68. Gef. Na 6.87.

Dinitro-brom-diacetylresacetophenon,  $C_6Br(NO_2)_2(O.CO.CH_3)_2.CO.CH_3$ , durch kurzes Aufkochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhalten. Aus Alkohol weiße, glänzende Nadeln vom Schmp.  $177^\circ$ .

0.1912 g Sbst.: 0.2497 g  $CO_2$ , 0.0475 g  $H_2O$ . — 0.1912 g Sbst.: 11.7 ccm N ( $18^\circ$ , 754.3 mm). — 0.1554 g Sbst.: 0.0743 g AgBr.

$C_{12}H_9N_2BrO_9$ . Ber. C 35.55, H 2.22, N 6.91, Br 19.75.

Gef. » 35.63, » 2.76, » 6.62, » 20.39.

Dinitro-brom-resacetophenon-phenylhydrazon,

$C_6Br(NO_2)_2(OH)_2C(CH_3):N.NH.C_6H_5$ ,

in alkoholischer Lösung dargestellt. Rote, glänzende Nadeln vom Schmp.  $236^\circ$ .

0.1440 g Sbst.: 15.6 ccm N ( $18^\circ$ , 761 mm). — 0.1573 g Sbst.: 0.6588 g AgBr.

$C_{16}H_{11}N_4BrO_7$ . Ber. N 12.38, Br 17.69.

Gef. » 12.60, » 17.86.

Dinitro-brom-resacetophenon-hydrazon,  $C_6Br(NO_2)_2(OH)_2C(CH_3):N.NH_2$ , krystallisiert aus Alkohol in bräunlichen, glänzenden Nadeln, die sich bei  $161^\circ$  zersetzen.

0.1624 g Sbst.: 23.8 ccm N ( $18^\circ$ , 760 mm).

$C_8H_7N_4BrO_6$ . Ber. N 16.71. Gef. N 16.95.

Beim Erhitzen des Hydrazons in Eisessig fällt das

Dinitro-brom-resacetophenon-azin (Dimethyl-bis-bromdinitrodioxyphenyl-azimethylen),  $C_6Br(NO_2)_2(OH)_2C(CH_3):N:N:C(CH_3).C_6Br(NO_2)_2(OH)_2$ , als gelbe Krystallmasse aus, die, aus Nitrobenzol umkrystallisiert, bei etwa  $320^\circ$  schmilzt.

0.1786 g Sbst.: 0.2005 g  $CO_2$ , 0.0364 g  $H_2O$ . — 0.1065 g Sbst.: 11.85 ccm N ( $19^\circ$ , 746 mm). — 0.1459 g Sbst.: 0.0876 g AgBr.

$C_{16}H_{10}N_6Br_2O_{12}$ . Ber. C 30.09, H 1.56, N 13.16, Br 25.07.

Gef. » 30.61, » 2.26, » 12.55, » 25.61.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

### 273. K. A. Hofmann und J. v. Narbutt: Verbindungen von Platinchlorür mit Di-cyclopentadien.

[Mitteilung aus d. Chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. April 1908.)

Wie K. A. Hofmann und Julius Sand<sup>1)</sup> feststellten, verbindet sich Quecksilberchlorid in wäßriger Lösung mit Äthylen nicht zu Chlorquecksilberchloräthan, sondern unter Austritt von Salzsäure und Eintritt von Hydroxyl oder Sauerstoff zu Chlorquecksilber-äthanol oder -äthyläther. Auch aus alkoholischen Lösungen von Quecksilberchlorid und Dicyclopentadien erhielten Hofmann und E. Seiler<sup>2)</sup> nicht die erwartete Anlagerungsverbindung  $ClHg.C_{10}H_{12}.Cl$ , sondern deren Äther  $ClHg.C_{10}H_{12}.OR$ , wo für R die Methyl-, Äthyl- oder Amylgruppe zu setzen ist.

Neuerdings haben wir gefunden, daß auch Platinchlorür mit Dicyclopentadien in Gegenwart von wäßrigen Alkoholen ähnlich reagiert, nämlich unter Austritt von Salzsäure die Äther  $ClPt.C_{10}H_{12}.OCH_3$ , sowie  $ClPt.C_{10}H_{12}.OC_2H_5$  liefert, deren große Beständigkeit gegen Ammoniak und namentlich gegen Salzsäure zur Annahme der festen Bindungen  $ClPt.C\dot{H}.H\dot{C}.OR$  führt. Das gleichfalls isolierte einfache Platinchlorür-dicyclopentadien  $ClPt.C_{10}H_{12}.Cl$  wird von kochendem Alkohol wohl gelöst, aber nicht in den Äther übergeführt, woraus zu schließen ist, daß die genannten Äther nicht aus dieser Verbindung sekundär entstehen, sondern daß Platinchlorür-chlorkalium vor der Anlagerung durch die Alkohole eine der Hydrolyse entsprechende teilweise Spaltung erfährt und so die Teile  $ClPt.$  und  $RO.$  an die Doppelbindung des Kohlenwasserstoffs treten. Damit steht im Einklang der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1340 [1900].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 39, 3187 [1906].