

Darstellung des Diacenaphthylenazotids durch Reduktion
des Acenaphthenchinon-dioxims.

8 g Acenaphthenchinon-dioxim werden in 500 ccm Alkohol aufgeschlämmt und mit einer salzsauren Zinnchlorürlösung (50 g SnCl_2 in 150 ccm konz. HCl) allmählich im Laufe einer Stunde versetzt. Es ging dabei alles in Lösung. Darauf wird ammoniakalisch gemacht und das Reaktionsprodukt mehrere Tage sich selbst überlassen. Es bilden sich zwei Schichten, in der oberen schwimmen voluminöse rote Massen, welche isoliert, gut ausgewaschen, getrocknet und aus Nitro-benzol umkrystallisiert werden. Die ausfallenden roten Prismen erwiesen sich als Diacenaphthylenazotid. Ausbeute schwankend.

29. A. Schönberg: Einwirkung von wäßrigem Ammoniak
auf Benzile unter Luftabschluß.

II. Mitteilung über *o*-Chinone und 1,2-Diketone.)

Aus dem Organischen Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.

(Eingegangen am 5. November 1920.)

Die Aufklärung der Konstitution des vermeintlichen Acenaphthenchinon-imid-anhydrids¹⁾ führte dazu, die Einwirkung von wäßrigem Ammoniak bei 120° auch auf andere Diketone zu untersuchen, deren Konstitution die Umwandlung der Keto-Gruppe in eine Enol-Gruppe unmöglich macht. Untersucht wurde die Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf Benzil und ähnlich gebaute Verbindungen.

Die Einwirkung von Ammoniak in freier oder gebundener Form auf Benzil ist bereits verschiedentlich untersucht worden. Die Umsetzung wurde in der Weise durchgeführt, daß man Benzil mit einer absolut- oder verdünnt-alkoholischen Lösung von Ammoniak stundenlang am Rückflußkühler kochte oder bei sehr hoher Temperatur (z. B. bei 220°) Benzil mit Ammoniumformiat reagieren ließ. An diesen Untersuchungen haben sich besonders Laurent²⁾, Henrius³⁾, Japp⁴⁾ und Pinner⁵⁾ beteiligt.

Obwohl die Versuchsbedingungen mithin nicht einheitlich waren, stimmten die erhaltenen Resultate doch in einem Punkte überein: man erhielt ein Gewirr farbloser, krystallisierter Produkte, aus dem

¹⁾ Vergl. die voranstehende Abhandlung

²⁾ J. pr. [1] 27, 312 [1843]; 35, 463 [1845].

³⁾ B. 16, 890 [1883]; A. 228, 339 [1885].

⁴⁾ B. 16, 2636 [1883]; Soc. 49, 473 [1886].

⁵⁾ B. 35, 4131 [1902.]

meterlange Krystalle. Es wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 113—114°, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus leichtsiedendem Ligroin konstant bei 114—115°. Aus Ligroin harte, farblose Prismen, als Alkohol farblose Nadeln. Die Identität wurde durch eine Mischprobe mit einem nach Zinin¹⁾ dargestelltem Präparat festgestellt. Ausbeute über 90%. In der im Schießrohr vorhandenen Mutterlauge wurde nach dem Ansäuern Benzoesäure nachgewiesen.

0.1840 g Sbst.: 0.5755 g CO₂, 0.0820 g H₂O. 0.2055 g Sbst.: 8.5 ccm N (23.5°, 764 mm).

C₂₁H₁₅NO. Ber. C 84.80, H 5.00, N 4.70.

Gef. » 85.27, » 4.94, » 4.70.

Tri-*p*-anisyl-oxazol.

Käufliches *p*-Anisil (Schuchardt) wird mit der 8-fachen Menge konz. wäßrigem Ammoniak im Schießrohr 7 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wird von der festen Phase abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Stäbchen. Schmp. 141°. Schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Chloroform. Ausbeute über 90%.

0.1761 g Sbst.: 0.4782 g CO₂, 0.0925 g H₂O. — 0.1957 g Sbst.: 6.5 ccm N (22°, 767 mm).

C₂₄H₂₁O₄N. Ber. C 74.38, H 5.56, N 3.62.

Gef. » 74.05, » 5.79, » 3.81.

Tri-*p*-tolyl-oxazol.

1.6 g *p*-Tolil²⁾ wurden mit 7 g konz. Ammoniakwasser im Schießrohr 8 Stdn. auf 120° erwärmt. Hierbei bildeten sich eine gelbe erstarrte Masse und einzelne große Krystalle. Die feste Phase wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Sternförmig zusammengewachsene Prismen, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schon sehr rein sind. Die schwer zu entfernende gelbliche Färbung der Krystalle läßt sich durch Umkrystallisieren aus hochsiedendem Ligroin beseitigen.

Das Tri-*p*-tolylloxazol ist schwer löslich in kaltem, mäßig löslich in siedendem Alkohol. Schmp. 145°. Ausbeute über 90%.

Das Filtrat von der oben erwähnten festen Phase wurde angesäuert. Die sich ausscheidenden farblosen Krystalle erwiesen sich durch ihre Eigenschaften, wie erwartet, als *p*-Methyl-benzoesäure.

0.1794 g Sbst.: 0.5563 g CO₂, 0.1050 g H₂O. — 0.2041 g Sbst.: 7.5 ccm N (16°, 767 mm).

C₂₄H₂₁ON. Ber. C 84.92, H 6.24, N 4.14.

Gef. » 84.58, » 6.50, » 4.33.

¹⁾ A. 34, 190.

²⁾ Darstellung: B. 22, 376 [1889].