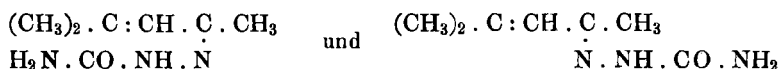


die niedrig schmelzende Verbindung sofort in reinem, krystallisirten Zustande und in befriedigender Ausbeute erhält.

Der leichte Uebergang des Mesityloxyd-Semicarbazons in ein Isomeres durch blosses Schmelzen legt die Vermuthung nahe, dass zwei Stereoisomere vorliegen, da wohl mit Sicherheit anzunehmen ist, dass sich die stereochemischen Verhältnisse der Oxime und Hydrazone bei den Semicarbazonen wiederholen werden, doch steht der Annahme, dass die beiden beschriebenen Formen Stereoisomere etwa im Sinne folgender Formeln darstellen:



die Thatsache entgegen, dass die direct aus Mesityloxyd gewonnene Verbindung, ihrer Semicarbazonnatur entsprechend, durch Säuren unter Wasseraufnahme in ihre Componenten zerlegt wird, während diese Spaltung bei der niedriger schmelzenden Modification nicht gelingt. Es scheint demnach Structurisomerie vorzuliegen, mit deren Aufklärung ich noch beschäftigt bin.

104. M. Scholtz: Ueber einige Derivate des Zimmtaldehyds.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Vor kurzer Zeit habe ich gezeigt, dass es gelingt, Oxime, welche eine aus 5 Kohlenstoffatomen und 1 Stickstoffatom bestehende Kette besitzen, die durch abwechselnd einfache und doppelte Bindungen mit einander verknüpft sind, durch Wasserabspaltung, und zwar auf dem Wege der trocknen Destillation, in Pyridinderivate überzuführen¹⁾. Auf diese Weise wurde das α -Phenyl- α' -Methylpyridin gewonnen, sowie das $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin, dessen Beziehungen zu dem früher von Paal und Strassner²⁾ dargestellten $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin noch der Aufklärung bedürfen. Der glatte Uebergang der Oxime des Cinnamylacetons und des Cinnamylacetophenons in diese Pyridinderivate musste zu weiteren Versuchen in derselben Richtung anregen. Bei dem Versuch, Homologe der genannten Ketone darzustellen, stellte es sich indessen heraus, dass der Zimmtaldehyd mit den Homologen des Acetons und des Acetophenons bei weitem schwieriger in Reaction zu bringen ist, als mit diesen, und dass auch die Abscheidung des Reactionsproductes in reinem Zustande viel grössere Schwierigkeiten bereitet. In einigen Fällen gelang es schliesslich, gut krystallisirende

¹⁾ Diese Berichte 28, 1726.

²⁾ Diese Berichte 20, 2764.

Condensationsproducte zu erhalten und dieselben in Oxime überzuführen, aber der Versuch der Umwandlung dieser Oxime in Pyridinderivate gab keine befriedigenden Resultate. Die unten beschriebenen Oxime gaben wohl bei der Destillation geringe Mengen basischer, pyridinartig riechender Flüssigkeiten, aber in so geringer Ausbeute, dass von eingehender Untersuchung derselben Abstand genommen werden musste.

Während sich Zimmtaldehyd und Aceton in einer sehr verdünnten Natronlauge zu Cinnamylacetone condensiren, erfolgt unter gleichen Bedingungen zwischen Zimmtaldehyd und Methyläthylketon keine Reaction. Die Condensation gelingt aber, wenn man 10 Theile Zimmtaldehyd und 10 Theile Methyläthylketon mischt und unter Abkühlung 4 Theile gesättigter Natriumäthylatlösung hinzugiebt. Schüttelt man das syrupförmige Gemisch nach 48stündigem Stehen mit Wasser, so erstarrt das Condensationsproduct zu einer harzartigen Masse, die aus Alkohol umkrystallisirt werden kann und dann in körnig-krySTALLINISCHEN Aggregaten erhalten wird. Die Verbindung schmilzt nicht sehr scharf zwischen 108 und 110°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}O$.

Procente: C 83.87, H 7.52.

Gef. » » 83.98, » 7.40.

Um das Keton in das Oxim überzuführen, wurden 8 Theile desselben in 30 Theilen Alkohol gelöst und mit der Lösung von 4 Theilen salzsauren Hydroxylamins und 8 Theilen krystallisirten kohlen-sauren Natrons in 20 Theilen Wasser versetzt. Die Mischung trübt sich und nach 24 Stunden hat sich das Oxim als krystallinische Kruste an der Gefässwand abgeschieden. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet dasselbe gelbe Nadeln, welche bei 142—143° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}NO$.

Procente: C 77.61, H 7.46, N 6.96.

Gef. » » 77.32, » 7.72, » 7.23.

Das durch Condensation von Zimmtaldehyd und Aceton erhaltene Cinnamylacetone, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, condensirt sich leicht mit Benzaldehyd, wenn man 10 Theile Cinnamylacetone und 10 Theile Benzaldehyd in 30 Theilen Alkohol löst und mit 5 Theilen zehnprocentiger Natronlauge versetzt. Nach wenigen Minuten scheidet sich ein Oel ab, das nach kurzer Zeit erstarrt. Das Product ist in kaltem Alkohol schwer löslich und bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, hellgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 106°. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt die Verbindung eine intensive, kirschrothe Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{17}O$.

Procente: C 87.69, H 6.15.

Gef. » » 87.48, » 6.28.

Es ist demnach Cinnamylbenzylidenacetone entstanden:



Zur Darstellung des Oxims werden 10 g dieser Verbindung in soviel heissem Alkohol gelöst, als zur Lösung erforderlich ist, mit 5 g salzsaurem Hydroxylamin versetzt und eine halbe Stunde gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich braun und nach dem Erkalten erfolgt keine Ausscheidung mehr. Versetzt man nun mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, so scheidet sich das Oxim nach kurzer Zeit krystallinisch ab. Dasselbe ist in Alkohol sehr leicht löslich, lässt sich aber aus verdünntem Alkohol gut umkrystallisiren und bildet dann gelbe Blättchen, die bei 127—128° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NO}$.

Procente: C 82.90, H 6.18, N 5.09.

Gef. » » 82.85, » 6.31, » 5.32.

105. W. Staedel: Synthese des Diphenylenketons und seiner Derivate.

Zu der Mittheilung von Robert Pschorr¹⁾ über eine neue Synthese des Phenanthrens und seiner Derivate habe ich zu bemerken, dass die von dem Verfasser in Aussicht gestellten Versuche zur Synthese von Fluoren, Diphenylenketon u. s. w. bereits von anderer Seite mit Erfolg durchgeführt worden sind. So habe ich schon vor mehr als einem Jahre²⁾ berichtet, dass *o*-Amidobenzophenon durch Diazotiren u. s. w. leicht und fast vollständig in Diphenylenketon verwandelt wird, dass weiter solche Diamidobenzophenone, welche eine NH_2 -Gruppe in Orthostellung zum CO enthalten, in Oxydiphenylenketone überführt werden können. Auch Graebe hat Diphenylenketon aus *o*-Amidobenzophenon und O. Fischer Fluoren aus *o*-Amidodiphenylmethan erhalten.

Weiter möchte ich mittheilen, dass im hiesigen Laboratorium Versuche im Gange sind zur Synthese von Abkömmlingen des Phenanthridins aus *o*-Amidobenzyl-anilin, -toluidin u. A. Der Abschluss dieser Versuche hat sich infolge der Vorbereitungen für die nächsten Tage beginnende Ueberführung des Laboratoriums in den Neubau der hiesigen technischen Hochschule verzögert. Ich möchte mir die Weiterführung dieser Versuche, insbesondere aber die Untersuchung der von mir bereits kurz beschriebenen Abkömmlinge des Diphenylenketons, vorbehalten.

Darmstadt, 11. März 1896.

¹⁾ Diese Berichte 29, 496.

²⁾ Diese Berichte 27, 3362; 28, 11.