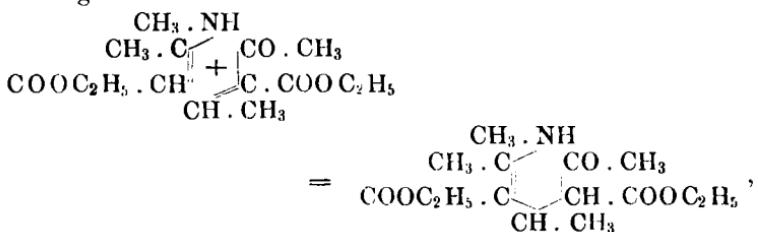


**60. E. Knoevenagel und E. Reinecke:**  
**Ueber Polymerisirung hydroaromatischer Ketone.**

(Eingegangen am 14. Februar)

Die vorliegende Arbeit ging ursprünglich darauf aus, die von C. Beyer<sup>1)</sup> aufgefundene Synthese von Dihydropyridinen, welche am Stickstoff alkylirt sind, auf ihre Verallgemeinerungsfähigkeit zu prüfen. Ueber diesen Gegenstand finden sich bereits in früheren Abhandlungen<sup>2)</sup> kurze Mittheilungen, und später wird über den Fortgang dieser Untersuchungen ausführlich berichtet werden. Hier sei aus dem Zusammenhange nur das herausgegriffen, was zu den Versuchen über Polymerisirung cyclischer Ketone hinüberleitete.

Auf Aethylidenacetessigester liessen wir  $\beta$ -Methylamidoaceton-säureester einwirken in der Absicht, dabei ein am Stickstoff methyliertes Dihydropyridinderivat zu erhalten. Es entstand statt dessen aber ein stickstoffhaltiger Körper mit offener Kette nach folgender Gleichung:



welchem wir als Zusammenlagerungsproduct, zu Folge ähnlicher von dem Einen von uns früher<sup>3)</sup> empfohlener Benennung, den Namen  $\beta$ -Methylamidoacetonester-äthylidenacetessigester geben möchten.

Die mannigfaltigsten Versuche, aus diesem Körper nachträglich Wasser abzuspalten und ihn in das zugehörige Dihydropyridinderivat überzuführen, schlugen bisher fehl.

Zu dem genannten Zwecke liessen wir unter Anderen auch sehr starkē Kalilauge auf den Körper einwirken in der Hoffnung, dadurch die Ringschliessung herbeizuführen und zgleich — ähnlich der von O. Cohnheim gemachten Beobachtung<sup>4)</sup> — die Carboxyäthyle abzuspalten. Statt dessen wurde dabei ein mit Wasserdämpfen flüchtiger, stickstoffreier, prächtig krystallisirender Körper vom Schmp. 113° erhalten.

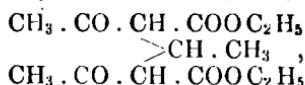
<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1662.

<sup>2)</sup> Knoevenagel, diese Berichte 31, 738; vergl. daselbst insbesondere unter I5 und unter II4: Knoevenagel und Ruschhaupt, diese Berichte 31, 1030.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 281, 30.

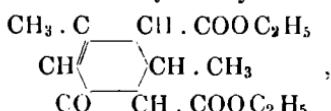
<sup>4)</sup> Diese Berichte 31, 1033.

Nach diesem Ergebniss lag es nahe, zu versuchen, ob der Körper vom Schmp. 113° auch aus einem von vornherein um Methylamin ärmeren Stoff, dem Aethylidenbisacetessigester,

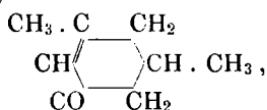


durch sehr starke Kalilauge erhalten werden könnte. Der Versuch entschied zu Gunsten dieser Annahme.

Ebenso konnte in der Folge der Körper vom Schmp. 113° auch aus dem Dimethyl-1-3-dicarboxäthyl-2-4-cyclohexenon-5,



und schliesslich auch aus dem carboxäthylfreien Product, dem Dimethyl-1-3-cyclohexenon-5,

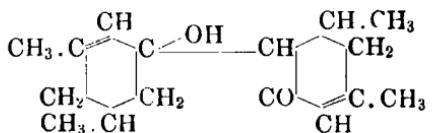


durch hochprozentige Kalilauge gewonnen werden.

Bei der Analyse des Körpers wurden Zahlen gewonnen, die auf die Formel  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$  führten, welche dem Dimethylcyclohexenon selbst zukommt.

Danach konnte in dem Product vom Schmp. 113° ein unter dem Einfluss der starken Kalilauge gebildetes isomeres Dimethylcyclohexenon vorliegen. Dagegen sprach aber schon der sehr viel höher liegende Siedepunkt, und ganz unhaltbar wurde diese Annahme durch das Ergebniss der Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siede- und Gefrierpunkts-Methode, welches für das Vorliegen einer dimeren Verbindung sprach.

Nimmt man an, dass die Polymerisation des Dimethylcyclohexenons ähnlich stattgefunden habe wie bei den Ketonen mit offenen Ketten, so kommt man zur folgenden Constitutionsformel für den fraglichen Körper:

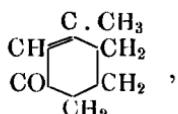


In Uebereinstimmung mit dieser Ketonalkoholformel eines bis-tetrahydrierten Tetramethyldiphenyls befindet sich das Verhalten des Körpers gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, mit welchen er ein Monoxim und Monohydrazon lieferte, während bisher zwei Oximido- oder Phenylhydrazo-Gruppen nicht in das Molekül eingeführt

werden konnten. Mit dieser Auffassung aber nicht recht zu vereinigen sind Versuche, den Körper mit Essigsäureanhydrid zu acetyliren und mit Phenylisocyanat ein Phenylurethan zu gewinnen, wobei entweder das Ausgangsmaterial zurückerhalten wurde oder Verharzung eintrat; desgleichen hat es bis jetzt nicht gelingen wollen, durch Wasserabspaltung aus dem Ketonalkohol das dem Mesityloxyd entsprechende ungesättigte Keton darzustellen<sup>1)</sup>.

Auch aus dem Methyl-1-phenyl-3-cyclohexenon-5 konnte durch starke Kalilauge ein ähnliches Polymerisationsproduct erhalten werden.

Ebenso erhielt F. Giese aus dem Methyl-1-phenylisopropylphenyl-3-cyclohexenon-5 eine Verbindung, die den vorerwähnten vergleichbar ist. Dagegen gelang es merkwürdiger Weise nicht, aus dem Methyl-1-cyclohexenon-5,



den entsprechenden Körper zu gewinnen.

#### $\beta$ -Methylamidocrotonester-äthylidenacetessigester.

Gleiche Moleküle  $\beta$ -Methylamidocrotonester<sup>2)</sup> (18.3 g) und Äthylidenacetessigester<sup>3)</sup> (20 g) reagiren beim Mischen sofort mit einander unter starker Erwärmung, sodass es erforderlich ist, die Reaction

<sup>1)</sup> Das Misslingen solcher Versuche deutet am Ende gar auf eine anders als oben angenommene Vereinigung zweier Cyclohexenon-Moleküle hin: vielleicht findet die Polymerisation unter Auflösung der Doppelbindung statt, oder vielleicht auch unter Aboxydation von Wasserstoff.

Bis zur sicheren Entscheidung über diese Constitutionsfrage möchten wir indessen die oben angegebene Auffassung bevorzugen, da sie sich am meisten den analogen Erscheinungen in der Fettreihe anschliesst.

In diesem Zusammenhange sind auch ähnliche dimolekulare Verbindungen der hydroaromatischen Reihe von Wallach und Löhr (Chem. Centralblatt 1898, I, 572) und von Harries und Kaiser (Diese Berichte 31, 1806) besonders interessant.

<sup>2)</sup>  $\beta$ -Methylamidocrotonester stellte O. Kuckert (diese Berichte 18, 618) durch Einleiten von Methylamin in Acetessigester und nachherige Destillation dar. Wir erhielten ihn durch Zusammengießen des Acetessigesters mit einer wässrigen, 33-prozentigen oder noch stärker verdünnten Lösung von Methylamin. Es trat sofort Erwärmung ein und anfangs entstand ein weisser, flockiger Niederschlag, der beim Erwärmen auf dem Wasserbade wieder verschwand. Darauf schied sich ein hellgelbes Öl ab, welches beim Fractioniren im Vacuum den bei 105—106° unter 15 mm Druck siedenden Methylamidocrotonester lieferte. Er erstarrte im Kältegemisch, schmolz jedoch bei Zimmertemperatur sofort wieder.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 735.

unter Eiskühlung einzuleiten. Das Reactionsgemisch wurde allmählich dickflüssig und gab nach längerem Stehen (rascher beim Einbringen einer geringen Menge des reinen Zusammenlagerungsproductes) einen Krystallbrei. Die Krystalle wurden durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, auf dem Thonteller getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert. Die durchsichtigen, wohl ausgebildeten, prismatischen Krystalle schmelzen bei 103—104°.

An der Luft werden sie trübe und färben sich gelb. In Aether, Alkohol und Benzol sind sie kalt leicht, in der Wärme sehr leicht löslich. In Ligroin lösen sie sich beim Erwärmen sehr leicht; beim Erkalten krystallisiren sie aus der Ligroinlösung oft strahlig angeordnet. In Wasser sind sie unlöslich, dagegen leicht löslich in verdünnter Salzsäure. Der Körper ist schwer verbrennlich.

Die Ausbente beträgt ungefähr 75 pCt. der theoretisch berechneten.

Die Analysenzahlen stimmen auf  $\beta$ -Methylamidoerotonester-äthylidenacetessigester.  $C_{15}H_{25}O_5N$ .

0.2145 g Sbst.: 0.4670 g  $CO_2$ , 0.1795 g  $H_2O$ .

0.1955 g Sbst.: 0.4288 g  $CO_2$ , 0.1514 g  $H_2O$ .

0.3030 g Sbst.: 0.6672 g  $CO_2$ , 0.2315 g  $H_2O$ .

0.2054 g Sbst.: 0.4582 g  $CO_2$ , 0.1620 g  $H_2O$ .

0.3796 g Sbst.: 0.8415 g  $CO_2$ , 0.2788 g  $H_2O$ .

0.2788 g Sbst.: 11.3 cem N (15°, 750 mm).

0.2537 g Sbst.: 11.2 cem N (15°, 742 mm).

$C_{15}H_{25}O_4N$ . Ber. C 64.05, H 8.18, N 4.98.

$C_{15}H_{25}O_5N$ . Ber. » 60.20, » 8.36, » 4.68.

Gef. C 59.37, 59.81, 60.07, 60.83, 60.45.

» H 9.29, 8.60, 8.48, 8.81, 8.10.

» N 4.70, 5.05.

### Einwirkung von 70-prozentiger Kalilauge auf $\beta$ -Methylamidoerotonester-äthylidenacetessigester.

20 g des bei 103—104° schmelzenden Körpers wurden in 100 g 70-prozentiger Kalilauge eingetragen und 2—3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der Körper schmolz zunächst, verwandelte sich in einen festen Kuchen und bei längerem Erhitzen in ein dunkles Oel.

Die aus dem Kühlrohr entweichenden Dämpfe reagirten stark alkalisch. Sie wurden von verdünnter Salzsäure absorbirt. Aus dieser Lösung wurde beim Einengen salzaures Methylamin isolirt.

Aus dem gebildeten dunklen Oel konnte mit überheiztem Wasserdampf ein hellgelbes Oel übergetrieben werden, das in der Vorlage bald zu Krystallen erstarrte. Die Ausbente beträgt 30—40 pCt. der Theorie.

Der Körper ist in kaltem Alkohol löslich und wird aus der Lösung durch Verdünnen mit Wasser als Oel gefällt. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert er in Blättchen. In Ligroin ist er kalt löslich, heiss sehr leicht löslich. Man benutzt es zweckmässig zum Umkrystallisiren und erhält den Körper daraus in büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 113°. Er siedet bei 758 mm Druck zwischen 258—262° unter theilweiser Zersetzung, bei 11 mm Druck zwischen 185—188° völlig unzersetzt; das im Vacuum destillirte Product erstarrt beim Erkalten vollständig und schmilzt nach wie vor bei 113°. In Aether, Chloroform und Benzol ist die Verbindung kalt löslich, heiss sehr leicht löslich. Aus Benzol werden beim langsamem Verdunsten grosse, wohlausgebildete Krystalle erhalten. In Wasser ist der Körper unlöslich. Concentrirt Salzsäure löst ihn mit goldgelber Farbe und lässt ihn beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfallen. Alkalische Permanganatlösung wird von ihm bei Zimmer-temperatur reducirt.

Die Analysen gaben Zahlen, welche auf ein Dimethylecyclohexenon,  $C_8H_{12}O$ , stimmten.

0.3046 g Sbst.: 0.8689 g  $CO_2$ , 0.2563 g  $H_2O$ .

0.2739 g Sbst.: 0.7766 g  $CO_2$ , 0.2444 g  $H_2O$ .

0.2252 g Sbst.: 0.6396 g  $CO_2$ , 0.1865 g  $H_2O$ .

$C_8H_{12}O$ . Ber. C 77.41, H 9.6.

Gef. 77.76, 77.35, 77.45, » 9.34, 9.54, 9.20.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Lösung spricht für Verdoppelung des Moleküls.

#### Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunkterhöhung in Benzol.

Benzol (Constante 26.7) . . . . .	41.06 g	41.06 g
Substanz . . . . .	0.5291 g	1.0375 g
Beobachtete Erhöhung . . . . .	0.156	0.339
Gefundenes Molekulargewicht . . . . .	221	199

#### Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunkterniedrigung in Eisessig.

Eisessig (Constante 39) . . . . .	23 g	23 g
Substanz . . . . .	0.1675 g	0.2708 g
Beobachtete Erniedrigung . . . . .	0.125	0.205
Gefundenes Molekulargewicht . . . . .	227	224
Berechnetes Molekulargewicht für $C_{16}H_{24}O_2$ . . . . .	248	

Die für das Molekulargewicht gefundenen Werthe zeigen in beiden Fällen ein abnormes Absfallen mit dem Steigen der Concentration der Lösung. Interpolirt man aus den erhaltenen Zahlen den Werth für unendliche Verdünnung, so kommt man nach der Siedemethode auf annähernd 232, nach der Gefriermethode auf annähernd 246.

**Einwirkung von 70-prozentiger Kalilauge  
auf Aethylidenbisacetessigester.**

10 g Aethylidenbisacetessigester werden in ungefähr 50 g 70-prozentiger, heißer Kalilauge eingetragen. Der Aethylidenbisacetessigester löst sich vorübergehend und scheidet ein dunkles Öl ab. Das Gemisch wurde etwa 2 Stunden unter Rückfluss gekocht und dann mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Gleich mit den ersten Dämpfen geht ein hellgelbes Öl in einer Ausbeute von ungefähr 25 pCt. der Theorie über, welches bald erstarrt. Nach dem Umkristallisieren schmilzt es, wie das oben beschriebene dimere Dimethylcyclohexenon, bei 113° und zeigte mit diesem auch in seiner Löslichkeit Uebereinstimmung.

**Einwirkung von 70-prozentiger Kalilauge  
auf das Dimethyl-1-3-dicarboxäthyl-2-4-cyclohexenon.**

Das aus einer ätherischen Lösung des Aethylidenbisacetessigesters durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas erhaltene Dimethyl-dicarboxäthylcyclohexenon<sup>1)</sup> vom Schmp. 86° wurde unter denselben Bedingungen wie der Aethylidenbisacetessigester mit 70-prozentiger Kalilauge behandelt und lieferte ebenfalls den Körper von 113° Schmp. in einer Ausbeute von etwa 30 pCt. der theoretischen, wenn man die Reactionsmasse wie oben verarbeitete.

**Einwirkung von 70-prozentiger Kalilauge auf  
Dimethyl-1-3-cyclohexenon.**

Auch das Dimethylecylohexenon wird durch starke Kalilauge in das dimere Product vom Schmp. 113° verwandelt.

3 g Substanz wurden in 20 g 70-prozentiger Kalilauge gegossen. Dabei nahm das wasserhelle Keton eine rothbraune Färbung an und nach einstündigem Kochen unter Rückfluss konnte durch überhitzten Wasserdampf wiederum der Körper von 113° Schmp. in einer Ausbeute von 60—70 pCt. vom angewandten Dimethylhexenon übergetrieben werden.

**Einwirkung von Hydroxylamin auf das dimere  
Dimethylecylohexenon.**

1 Mol.-Gew. des dimeren, in Alkohol gelösten Körpers wurde in der Wärme mit einer gleichfalls erwärmteten, concentrirten, wässrigen Lösung von 5 Mol.-Gew. salzaurem Hydroxylamin zusammengegeben. Eine manchmal entstehende Trübung wurde durch Zusatz von etwas Alkohol fortgenommen. Bei etwa 48-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur schieden sich gelbliche Krystalle ab, die häufig radial-strahlig angeordnet waren. Die rohen Krystalle schmolzen bei 188°. Durch mehrmaliges Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol stieg der

---

<sup>1)</sup> Vergl. Ann. d. Chem. 281, 78.

Schmelzpunkt auf 197°. Der Körper ist in Aether, Ligroin und Alkohol löslich, in Chloroform leicht löslich und unlöslich in Wasser.

Trotzdem mehr als 5 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. Keton angewandt wurden, trat bei vielfach wiederholten Versuchen doch nur 1 Stickstoffatom in's Molekül ein. Das Ergebniss der bisher ausgeführten einen Stickstoffbestimmung halten wir jedoch nicht für hinreichend zur sicheren Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten, ob gleiche Moleküle Keton und Hydroxylamin unter einmaligem Austritt von Wasser den Körper  $C_{16}H_{25}O_2N$  oder unter zweimaligem Wasseraustritt den Körper  $C_{16}H_{23}ON$  lieferten.

0.3474 g Sbst.: 15.6 ccm N (12°, 743 mm).

Ber. für $C_{16}H_{25}O_2N$ .	$C_{16}H_{23}ON$ .	Gef.
5.32	5.71	5.18.

#### Einwirkung von Phenylhydrazin auf das dimere Dimethylecylohexenon.

1 g des dimeren Productes wurde in der Wärme in 5 g Phenylhydrazin gelöst. Die Lösung wurde mit ihrem halben Volumen Alkohol versetzt und mehrere Stunden auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach einigen Tagen begannen sich feine Nadelchen abzuscheiden, deren Auftreten dadurch beschleunigt und vermehrt werden konnte, dass die Lösung im Kältegemisch zum Erstarren gebracht wurde. Das gleichzeitig mit erstarrende, überschüssige Phenylhydrazin wurde bei Zimmertemperatur wieder aufgetaut. Die zurückbleibenden, rein weissen Krystalle wurden abgesaugt und mit wenig Alkohol und dann mit Aether nachgewaschen. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform und warmem Aether, weniger löslich in Ligroin. Das Rohproduct schmolz bei 193--194° und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 202—204°.

Nach der Analyse des Körpers trat bei der Hydrazonbildung nur 1 Mol. Phenylhydrazin unter Austritt von 1 oder 2 Mol. Wasser in Reaction.

0.2436 g Sbst.: 18.6 ccm N (13°, 738 mm).

Ber. für $C_{22}H_{30}ON_2$ .	$C_{22}H_{28}N_2$ .	Gef.
N 8.28	8.76	8.76.

Trotz verschiedener Versuche gelang es nicht, einen zweiten Phenylhydrazinrest in das Molekül einzuführen.

#### Einwirkung von Semicarbazid auf das dimere Dimethylcyclohexenon.

Auch mit salzaurem Semicarbazid (5 Mol.) reagirte der Körper (1 Mol.) bei Gegenwart von essigsaurem Natrium in alkoholisch-wässriger Lösung schon bei Zimmertemperatur. Nach etwa zweitägigem Stehen hatten sich Krystalle abgeschieden, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 212° schmolzen.

**Versuche zur Wasserabspaltung aus dem dimeren  
Dimethylcyclohexenon.**

Diese Versuche wurden angestellt, um aus dem Körper die dem Mesityoxyd entsprechende Verbindung zu erhalten. Aber weder das Erhitzen des Körpers auf höhere Temperatur mit Phosphorsäureanhydrid, noch mit Chlorzink, noch mit 30-prozentiger Schwefelsäure hatte Erfolg. Meist wurde der Körper unverändert zurückerhalten, in anderen Fällen trat weitgehende Zersetzung ein.

**Versuche zum Nachweis der Alkoholnatur des dimeren  
Dimethylcyclohexenons.**

Alle Versuche, den Körper durch Behandeln mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid, bei Siedehitze oder im Bombenrohr bei höherer Temperatur, zu acetyliren, schlugen fehl. Stets wurde der unveränderte Körper zurückgewonnen. Ebenso misslangen bisher alle Versuche, mit Phenylisocyanat ein Phenylurethan zu erhalten.

**Einwirkung 70-prozentiger Kalilauge auf das Methyl-  
1-cyclohexenon-5.**

Versuche, dieses Keton auf die gleiche Weise, wie beim nächsthöheren Homologen in ein polymeres Product zu verwandeln, hatten bisher keinen Erfolg. Weder mit überhitztem Wasserdampf ging ein verändertes Product über, noch wollte es gelingen, aus dem Destillationsrückstande durch Behandlung mit Lösungsmitteln einen krystallisirbaren Körper zu isoliren.

**Einwirkung 70-prozentiger Kalilauge auf Benzyliden-  
bisacetessigester und auf Methyl-1-phenyl-3-cyclo-  
hexenon-5.**

Da es gelungen war, bei der Verseifung des Aethylidenbisacetessigesters zu einem dimeren Product zu gelangen, so wurde auch mit dem Benzylidenbisacetessigester ein ähnlicher Versuch vorgenommen.

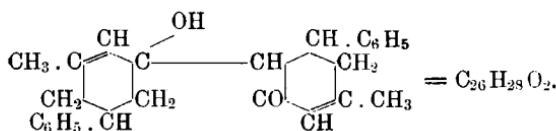
30 g Benzylidenbisacetessigester wurden mit ungefähr 200 g 70-prozentiger, wässriger Kalilauge 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Sehr bald verwandelte sich der feste Benzylidenbisacetessigester in ein dunkles Oel, das bei weiterem Erhitzen stark schäumte und nach dem Erkalten einen amorphen, röthlich-gelben Körper lieferte. Da das hochmolekulare Polymerisationsproduct mit überhitztem Wasserdampf nicht überdestillirt werden konnte, wurde die erkalte amorphe Masse durch Decantiren von der Kalilauge getrennt und nach dem Zerreiben im Mörser nochmals mit Wasser erschöpfend ausgewaschen und getrocknet. Das erhaltene, gelbe Pulver wurde in Alkohol gelöst

und durch allmähliche Verdünnung mit Wasser langsam wieder ausgefällt, wieder gelöst und wieder gefällt. Auf diese Weise wurde schliesslich ein aus Alkohol krystallisirbarer Körper vom Schmp. 159° erhalten.

Derselbe Körper wurde in besserer Ausbeute auch bei der Behandlung des Methylphenylcyclohexenons mit starker Kalilauge erhalten und das so gewonnene Product eingehender untersucht.

Das durch Verseifen mit 10-procentiger Kalilauge aus Benzylidenbisacetessigester gewonnene Methyl-1-phenyl-3-cyclohexenon-5 wurde mit seinem fünffachen Gewicht Kalihydrat in 70-procentiger Lösung 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Beim nachfolgenden Destilliren mit überhitztem Wasserdampf geht alsdann nur wenig eines hellen Oeles über, das als unverändertes Ausgangsmaterial erkannt wurde. Die im Kolben zurückgebliebene Masse wurde in eine Porzellanschale gegossen und erkalten gelassen. Dabei erstarrte das auf der Oberfläche schwimmende, röthliche Oel zu einer durchscheinenden, spröden, anscheinend harzigen Masse. Diese wurde zunächst verrieben und wiederholt mit Wasser gewaschen, dann auf Thon im Vacuumexsiccator sorgfältig getrocknet und das hellbraune Pulver in absolutem Alkohol gelöst. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich nach mehrstündigem Stehen Krystalle ab, die bei 164° schmolzen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt auf 159° erniedrigten. Die so erhaltenen Krystalle waren in Aether, Chloroform, Ligroin und Benzol wenig löslich.

0.2098 g Sbst.: 0.6432 g CO<sub>2</sub>, 0.1540 g H<sub>2</sub>O. .



Ber. C 83.87, H 7.52.

Gef. » 83.61, » 8.15.

#### Einwirkung von Hydroxylamin auf das dimere Methylphenylcyclohexenon.

1 g des polymeren Productes wurde mit 5 g salzaurem Hydroxylamin in wässrig-alkoholischer Lösung einmal aufgekocht und dann stehen gelassen. Bei längerem Stehen, oder schneller nach vorsichtigem Neutralisiren mit Soda, schieden sich weisse Krystalle ab, welche im rohen Zustande nach vorherigem Sintern bei 190—193° schmolzen. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 207°.

Die Krystalle waren in Wasser unlöslich, fast unlöslich in Ligroin, in Aether wenig löslich, in Alkohol löslich und in Benzol und Chloroform leicht löslich.

0.2742 g Sbst.: 8.4 ccm N (15°, 756 mm).

$C_{26}H_{29}O_2N$ . Ber. N 3.60.

$C_{26}H_{27}ON$ . » » 3.65.

Gef. » 3.56.

### Einwirkung von Phenylhydrazin auf das dimere Methylphenylcyclohexenon.

1 g des dimeren Körpers wurde in 6 g Phenylhydrazin gelöst, die Hälfte des Volumens an Alkohol hinzugesetzt und etwa 4 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt. Durch Stehenlassen bei Zimmertemperatur schieden sich nach einigen Tagen Krystalle ab, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol und Aether von 240—245° schmolzen. Nach dem Umkristallisiren aus Benzol lag der Schmelzpunkt bei 250—251°. Die an der Luft beständigen Krystalle waren in Wasser unlöslich, in Chloroform leicht löslich, in Ligroin und Aether fast unlöslich, in Alkohol wenig löslich, in heißem Benzol löslich.

0.1416 g Sbst.: 6.6 ccm (21.5°, 756 mm).

$C_{39}H_{34}ON_2$ . Ber. N 6.06.

$C_{39}H_{32}N_2$ . » » 6.30.

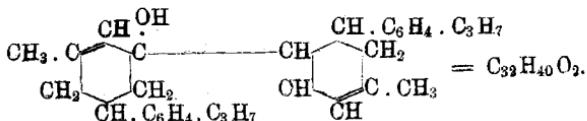
Gef. » 6.03.

### Einwirkung 70-prozentiger Kalilauge auf das Methyl-1-isopropylphenyl-3-cyclohexenon-5<sup>1)</sup>.

5 g Methylisopropylphenylcyclohexenon wurden mit 60 g 70-prozentiger Kalilauge 3 Stunden unter Rückfluss auf dem Sandbade erhitzt. Das ölige, oben schwimmende Reactionsproduct erstarrt beim Erkalten zu einer braunen Masse, welche man am besten zunächst mechanisch von der Lauge trennt und einige Zeit auf Thonscherben sich selbst überlässt, damit sie ganz erstarrt. Dann erst wäscht man sie mit Wasser und trocknet im Vacuumexsiccatore. Durch zweimaliges Umkristallisiren aus viel Ligroin wurden bei 175° schmelzende Krystalle erhalten. Die Krystalle waren in Chloroform und Benzol kalt und heiß leicht löslich, in Eisessig nur in der Wärme leicht löslich, in Alkohol, Aether und Ligroin ziemlich schwer löslich.

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von F. Giese.

Auch bei diesem, sonst nicht näher untersuchten Körper stimmen die Analysen auf das Ausgangsketon, dessen dimeres Product auch hier vorliegen dürfte.



Ber. C 84.21, H 8.77.

Gef. » 84.85, 84.73, » 8.54, 8.67, 8.53.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

#### B e r i c h t i g u n g e n .

Jahrgang 32, Heft 2, S. 262, Z. 23 v. o. lies: »59.35 C, 4.95 H« statt:  
»59.55 C, 4.65 H«.

» 32, » 2, S. 265, Z. 16 v. o. lies: »Anolid« statt »Anilid«.