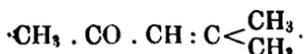


223. A. Klages und E. Fanto: Ueber das 1-1-Diphenylbuten-1-on-(3).

(Eingegangen am 10. Mai.)

Zwei Moleküle Aceton condensiren sich leicht zu Mesityloxyd,



Ein ähnliches Keton ist das Diphenylbutenon der Formel  $\cdot\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , das durch Wasserabspaltung aus 1 Mol. Aceton und 1 Mol. Benzophenon in analoger Weise entstehen sollte.

Es wurde also zunächst versucht, es durch diese Reaction zu erhalten. Gemische von Aceton und Benzophenon wurden unter verschiedenen Bedingungen mit Salzsäuregas, Phosphortrichlorid, Chlorzink u. s. w. behandelt und die Reactionsproducte genau untersucht. Es zeigte sich in allen Fällen, dass neben unverändertem Benzophenon nur die bekannten Condensationsproducte des Acetons entstanden waren.

Dagegen liess sich das Keton auf dem Wege der Acetessigester-Synthese darstellen.

Einwirkung von Benzophenonchlorid auf Acetessigester.

Das Benzophenonchlorid wurde aus Benzophenon in der bekannten Weise dargestellt und durch zweimalige Distillation im Vacuum rein und salzsäurefrei erhalten. Sdp. 172° bei 16 mm.

16 g Acetessigester, die mit einer Lösung von 2.8 g Natrium in 30 g Alkohol versetzt waren, wurden mit 10 g Benzophenonchlorid gelinde erwärmt. Es trat alsbald unter Abscheidung von Kochsalz eine lebhafte Reaction ein, die durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendet wurde.

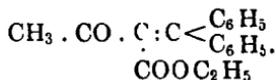
Das Reactionsproduct wurde mit Wasser verdünnt, durch Einleiten von Kohlensäure neutralisirt, mit Wasserdampf destillirt und das rückständige Oel nach dem Trocknen im Vacuum fractionirt. Bei 30 mm Druck lieferte es zwei Fractionen:

I. 180—190°.

II. 200—240° unter geringer Zersetzung.

Die erste Fraction erwies sich als Benzophenon; die zweite dagegen wurde alsbald fest und bestand aus dem erwarteten

$\beta$ - $\beta$ -Diphenyl- $\alpha$ -acetacrylsäureester:



Noch leichter lässt sich der Ester aus Benzophenonchlorid und Kupferacetessigester erhalten.

Der letztere wurde folgendermaassen gewonnen.

50 g Kupferacetat wurden in 1 L Wasser gelöst, dazu wässriges Ammoniak gesetzt, bis sich eine klare Lösung von Kupferoxydammoniak gebildet hatte. Dieselbe wurde auf 0° abgekühlt und 60 g Acetessigester, im gleichen Volumen Alkohol gelöst, hinzugegeben. Der sich abscheidende Kupferacetessigester wurde abgesogen und auf dem Wasserbade getrocknet.

1 Mol.-Gew. Kupferacetessigester (32 g) wurde mit 1 Mol.-Gew. Benzophenonchlorid (24 g) und der 5-fachen Menge wasserfreiem Benzol unter Rückfluss gekocht. Nach mehrstündigem Erwärmen trat reichlich Abscheidung von Kupferchlorür auf. Das Reactionsproduct wurde mit Aether verdünnt und vom Kupferchlorür abfiltrirt. Die ätherische Lösung wurde wiederholt mit Wasser und dann mit verdünntem Alkali geschüttelt, darauf verdampft und das rückständige Oel mit Eis abgekühlt. Es erstarrte zu einer festen Masse, die auf Thon abgepresst wurde.

Der Ester schmilzt bei 76° und ist mit dem aus Natracetessigester erhaltenen Product identisch.

Die Reaction zwischen Acetessigester und Benzophenonchlorid verläuft in der Weise, dass sich auch bei einem grossen Ueberschuss von Acetessigester stets der ungesättigte Ester bildet.

Derselbe zeigt auch keine Neigung, Anlagerungsproducte mit Acetessigester, Desoxybenzoin oder Benzylcyanid zu bilden, wie dies im Allgemeinen nach den Untersuchungen von E. Knoevenagel bei den Alkylidenacetessigestern der Fall ist.

Es sei hier nur an den Benzalacetessigester erinnert, der ähnlich constituirt ist und mit der grössten Leichtigkeit Acetessigester anlagert und in Benzaldiacetessigester übergeht.

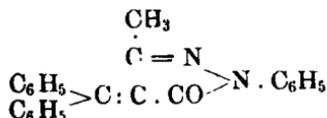
Auch gegen Brom in Schwefelkohlenstoff verhält sich der Ester in der Kälte indifferent. Gegen verdünnte Schwefelsäure ist er beim Kochen recht beständig. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit kirschrother Farbe. Durch alkoholisches Kali dagegen wird er zu der entsprechenden Carbonsäure verseift.

Beim Behandeln mit Hydroxylamin bildet er in normaler Weise ein Oxim.

Dasselbe wird erhalten beim Kochen von 1 g des Esters mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 2 g Natronbicarbonat in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Nach 2 Stunden wurde die alkoholische Lösung abfiltrirt und auf Zusatz von etwas Wasser das Oxim in Krystallen erhalten, die einen Schmelzpunkt von 136—138° zeigten. In Alkohol und Benzol ist das Oxim leicht löslich.

$C_{19}H_{19}O_3N$ . Ber. N 4.53. Gef. N 4.68.

Mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung liefert der Ester beim gelinden Erwärmen leicht ein Condensationsproduct, dessen Stickstoffgehalt auf ein Pyrazolonderivat der Formel:

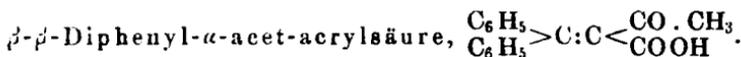


stimmt.

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ . Ber. N 8.29. Gef. N 8.24.

Der Körper krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten, glänzenden, gelben Nadeln, die in kaltem Alkohol schwer löslich sind und bei  $182 - 183^\circ$  schmelzen.

Mit Benzylcyanid vereinigt sich der Ester sowohl in der Kälte als auch bei höherer Temperatur nicht. 1 Molekulargewicht des Esters wurde mit 1 Atomgewicht Natrium in der 10-fachen Menge Alkohol versetzt und 1 Molekulargewicht frisch destillirtes Benzylcyanid hinzugefügt. In der Kälte trat keine Anlagerung ein, in der Wärme wirkte das Natriumalkoholat verseifend.



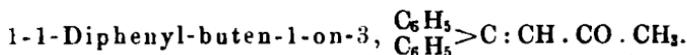
In Darstellung derselben wurde 1 Mol.-Gew. des Esters (13 g) mit 2 Mol.-Gew. Aetzkali (6 g), die in 30 g Alkohol gelöst waren, einige Stunden unter Rückfluss gekocht. Alsdann wurde der Alkohol mit Wasserdampf abdestillirt und die erkaltete alkalische Lösung filtrirt. Das klare Filtrat schied beim Ansäuern die Säure als bald erstarrendes Oel ab. Die Säure wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt. Aus Wasser krystallisirt sie in feinen, farblosen Nadeln, die bei  $143^\circ$  schmelzen. Bei  $150^\circ$  tritt lebhaftere Zersetzung ein.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Ber. C 76.69, H 5.26.

Gef. » 76.95, » 4.99.

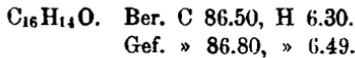
Das Silbersalz der Säure zeigte keine guten Eigenschaften. Es wird am Licht leicht reducirt. Einige gut ausgebildete Krystalle zeigten den Schmp.  $169 - 170^\circ$ .

Beim Destilliren im Vacuum liefert die Säure unter Kohlensäureabspaltung leicht und glatt das

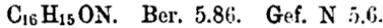


Unter 13 mm Druck siedet dasselbe constant bei  $190^\circ$  und ging als schwach gefärbtes, ziemlich dünnflüssiges Oel über. Das spec. Gewicht betrug  $1.080 \frac{16^\circ}{4^\circ}$ .

Nach längerem Stehen erstarrte das Keton zu farblosen Krystallen, die auf Thon abgepresst einen Schmp. von  $33^{\circ}$  zeigten.



Das Oxim des Ketons wurde durch Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumbicarbonat in alkoholischer Lösung erhalten. Es krystallisirt aus Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmp.  $88^{\circ}$ .

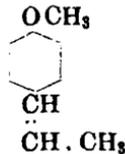


Heidelberg, Universitätslaboratorium.

## 224. August Klages: Ueber das Dihydroanethol.

(Eingegangen am 10. Mai.)

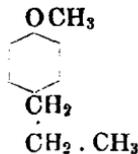
Das Anethol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ , ist nach den Untersuchungen Perkin's der Methyläther des *p*-Propenylphenols,



Beim Behandeln mit Borfluorid geht es in eine Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$  über. Sie unterscheidet sich vom Anethol durch ein Plus von 2 Wasserstoffatomen und wurde von Landolph<sup>1)</sup> als Dihydroanethol bezeichnet.

Siedendes Anethol soll nach seinen Angaben in Anisol, Dihydroanethol und Kohle (bezw. Acetylen) gespalten werden.

Auf Grund der Analyse betrachtete Landolph diese Verbindung als das normale Reductionsproduct und ertheilte ihm die Formel eines Methyläthers des *p*-Propylphenols:



Wird Anethol mit Natrium und Alkohol reducirt, so nimmt es ebenfalls 2 Atome Wasserstoff auf und liefert ganz glatt eine Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 145.