

164. R. Sorge: Ueber die Condensation aromatischer Ketone.  
 [Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 5. März 1902.)

Claisen<sup>1)</sup> und J. Gustav Schmidt<sup>2)</sup> haben in den Jahren 1880 und 1881 zuerst Aldehyde mit Ketonen bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge condensirt. Analog diesem Verfahren hat M. Scholtz<sup>3)</sup> im Jahre 1895 das Cinnamylacetophenon,  $C_6H_5 \cdot CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_5$ , durch Condensation von Zimmtaldehyd und Acetophenon gewonnen. Ich versuchte nun auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Ladenburg, das Acetophenon und fernerhin auch das Methyl-*p*-tolylketon auf analoge Weise mit anderen aromatischen Aldehyden zu condensiren, wozu die drei Mononitrobenzaldehyde, sowie Benzaldehyd, Piperonal und Piperonylacrolein gewählt wurden.

Da von dem Cinnamylacetophenon bis jetzt nur das Oxim<sup>4)</sup> bekannt war, stellte ich zuerst noch einige andere, für Ketone charakteristische Verbindungen desselben dar und führte auch die Reduction des Ketons aus.

Semicarbazone des Cinnamylacetophenons,  
 $C_6H_5 \cdot CH:CH.CH:CH.C \cdot C_6H_5$

$N.NH.CO.NH_2$ .

Molekulare Mengen Cinnamylacetophenon und Semicarbazid (aus dem Chlorhydrat und Kaliumacetat) wurden in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das ausgeschiedene Chlorkalium wurde abfiltrirt und der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand ist ein bei  $-15^\circ$  fest werdender, öliger Körper, der auf einem Thonteller getrocknet wurde und sich in Alkohol (leicht) und Aether löst. Aus alkoholischer Lösung ist er nicht in fester Form zu erhalten, wohl aber, wenn man die alkoholische Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt und sodann wieder einige Tropfen Alkohol zusetzt bis eben zur Klärung. Lässt man diese Lösung stehen, so verdunstet der Alkohol schneller als das Wasser, und die gelöste Substanz scheidet sich aus<sup>5)</sup>. Auch aus Aether lässt sich das Semicarbazone umkristallisiren.

0.1150 g Sbst.: 0.3128 g  $CO_2$ , 0.0617 g  $H_2O$ . — 0.1096 g Sbst.: 14 ccm N (21.5°, 754.2 mm).

$C_{18}H_{17}N_3O$ . Ber. C 74.23, H 5.85, N 14.43.  
 Gef. » 74.18, » 5.96, » 14.42.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2468 [1881].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 13, 2342 [1880]; 14, 1460 [1881].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1730 [1895].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 1730 [1895].

<sup>5)</sup> s. a. H. Bach, Inaug.-Dissertation, Breslau 1901, S. 38.

Phenylhydrazon des Cinnamylacetophenons,  
 $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ .

Versetzt man das Keton mit Phenylhydrazin (molekulare Mengen) in essigsaurer Lösung, so scheidet sich das Phenylhydrazon in Kristallen aus, die in Aether und Ligroin unlöslich, in Eisessig und Alkohol löslich, in Benzol leicht löslich sind. Sie wurden aus Alkohol umkristallisiert und bilden bräunlichgelbe, unter dem Mikroskop sternförmig zusammengewachsene Prismen vom Schmp. 125—126°. Dieselben vertragen das Trocknen über Schwefelsäure nicht.

0.1210 g Sbst.: 0.3776 g CO<sub>2</sub>, 0.0658 g H<sub>2</sub>O. — 0.1986 g Sbst.: 15.5 ccm N (24.5°, 761.8 mm). — 0.1124 g Sbst.: 8.7 ccm N (24.8°, 760.2 mm).

$C_{23}H_{20}N_2$ . Ber. C 85.18, H 6.18, N 8.64.

Gef. » 85.11, » 6.04, » 8.61, 8.57.

Reduction des Cinnamylacetophenons.

Die alkoholische Lösung des Ketons wurde mit Zinn und alkoholischer Salzsäure am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Es schied sich ein Körper aus, der abfiltrirt, abgepresst und aus Alkohol umkristallisiert wurde<sup>1)</sup>. Derselbe ist gelbbraun, krystallinisch und schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 80—81°.

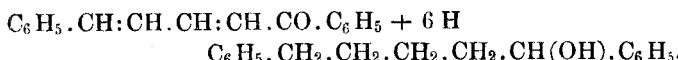
0.0705 g Sbst.: 0.2196 g CO<sub>2</sub>, 0.0527 g H<sub>2</sub>O. — 0.0912 g Sbst.: 0.2841 g CO<sub>2</sub>, 0.0683 g H<sub>2</sub>O.

I. C 84.94, H 8.30.

II. » 84.96, » 8.32.

Diese Werthe stimmen nun mit den für die Formel C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O berechneten überein: C 85.00, H 8.33.

Es sind also sechs Wasserstoffatome eingetreten, und zwar unter Lösung der beiden Doppelbindungen und Reduction der Ketongruppe. Die Reaction muss nach der Gleichung verlaufen sein:



Der Name dieser Verbindung ist nach der neuen Nomenklatur 1,5-Diphenyl-pentanol-5.

Dass keine Doppelbindung mehr vorhanden ist, beweist die Unfähigkeit der Verbindung, Brom zu addiren, und dass auch die Ketongruppe reducirt sein muss, geht aus der Analyse hervor, denn die Formel C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> verlangt C 85.71 und H 7.56.

Um ein Analogon zu der Reduction des Cinnamylacetophenons zu haben, versuchte ich, auch das Cinnamylaceton<sup>2)</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH:CH·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub>, auf gleiche Weise zu reduciren.

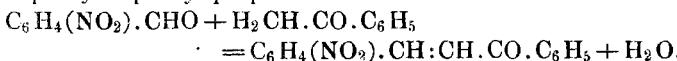
<sup>1)</sup> Krystallisierungsverfahren wie beim Cinnamylacetophenon - Semi-carbazon.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 2321 [1885].

Die Reduction des nach Diehl und Einhorn<sup>1)</sup> dargestellten Ketons verlief aber nicht analog der des Cinnamylacetophenons, sondern es resultirten lediglich Verschmierungsproducte.

Condensation des Acetophenons mit *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd.

1-*o*-Nitrophenyl-3-phenyl-propenon-3,  $C_6H_4(NO_2).CH:CH.CO.C_6H_5$ . Molekulare Mengen *o*-Nitrobenzaldehyd und Acetophenon wurden in alkoholischer Lösung mit 10-prozentiger Natronlauge versetzt. Nach kurzer Zeit fiel eine braune, voluminöse Masse aus, die beim Filtriren dem Filter wie ein filzartiger Ueberzug anhaftete. Die Substanz löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Eisessig. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet das Product hellbraune, verfilzte, feine Nadelchen, die bei  $124^0$  schmelzen. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt das Keton eine charakteristische grün-rothe Fluorescenz. Allgemeine Bildungsgleichung der drei 1-Nitrophenyl-3-phenyl-propenone-3:



0.1636 g Sbst.: 0.4272 g  $CO_2$ , 0.0632 g  $H_2O$ . — 0.1249 g Sbst.: 6.1 ccm N ( $17.5^0$ , 741.2 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N$ . Ber. C 71.15, H 4.35, N 5.53.  
Gef. » 71.21, » 4.29, » 5.47.

Ein Isomeres hiervon, das Benzyliden-*o*-Nitroacetophenon von der Formel  $C_6H_4(NO_2).CO.CH:CH.C_6H_5$ , war bereits bekannt; es entsteht durch Condensation von *o*-Nitroacetophenon und Benzaldehyd<sup>2)</sup>.

Das Semicarbazon des 1-*o*-Nitrophenyl-3-phenylpropenons-3 entsteht, wenn man molekulare Mengen des Ketons und Semicarbazids (aus dem Chlorhydrat und Kaliumacetat) in alkoholischer Lösung zusammengiebt. Nach ca. 2 Tagen ist das Semicarbazon als goldgelber Niederschlag ausgefallen, der abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wurde. Goldgelbe, mikroskopisch kleine, verfilzte, haarförmige Nadelchen vom Schmp.  $177.5^0$ .

0.1897 g Sbst.: 0.4306 g  $CO_2$ , 0.0779 g  $H_2O$ . — 0.2151 g Sbst.: 33.5 ccm N ( $150^0$ , 753.2 mm).

$C_{16}H_{14}N_4O_3$ . Ber. C 61.94, H 4.52, N 18.06.  
Gef. » 61.91, » 4.56, » 18.06.

Das 1-*o*-Nitrophenyl-3-phenyl-1.2-dibrom-propanon-3,  $C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$ , erhält man, wenn man 1 Theil 1-*o*-Nitrophenyl-3-phenyl-propenon-3 und 2 Theile Brom in Chloro-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2321 [1885].

<sup>2)</sup> Beilstein, 3. A. III, 246; diese Berichte 28, 2498 [1895].

form löst und zusammen stehen lässt. Nach 36 Stunden hatten sich kleine, orangefarbene Prismen ausgeschieden, die aus Chloroform umkristallisiert wurden. Kurze, dicke, bündel- oder stern-förmig zusammengewachsene, gelblichweisse, vierseitige Prismen, die sich allmählich an der Luft unter Bräunung zersetzen. Schmp. 167—168°.

0.1130 g Sbst.: 0.1803 g CO<sub>2</sub>, 0.0274 g H<sub>2</sub>O. — 0.1770 g Sbst.: 0.1610 g AgBr.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>N. Ber. C 43.58, H 2.66, Br 38.74.  
Gef. » 43.51, » 2.69, » 38.70.

<sup>1.3</sup>  
*1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-propenon-3*, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>).CH:CH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Versetzt man eine Lösung molekularer Mengen Acetophenon und *m*-Nitrobenzaldehyd in Alkohol mit 10-prozentiger Natronlauge, so erstarrt die Flüssigkeit sofort zu einem voluminösen, fleischfarbenen Krystallbrei, der abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert wurde. Gelbe, mikroskopisch feine Nadelchen, die sich zu sammetglänzenden Rosetten und moos- oder pilz-artigen Aggregaten vereinigen. Schmp. 145—146°. Löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig, so gut wie unlöslich in Aether und Ligroin. Aus alkoholischer Lösung scheidet sich das Keton als fein suspenderter Niederschlag aus, der sich langsam krystallinisch absetzt.

0.1097 g Sbst.: 0.2860 g CO<sub>2</sub>, 0.0433 g H<sub>2</sub>O. — 0.1140 g Sbst.: 5.5 ccm N (13.6°, 743.6 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 71.15, H 4.35, N 5.53.  
Gef. » 71.11, » 4.39, » 5.54.

Das *1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-1.2-dibrom-propanon-3*, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>).CH Br.CH Br.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, erhält man, wenn man *1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-propenon-3* und Brom (1:2) in Chloroformlösung 3 Tage zusammen stehen lässt. Es scheiden sich schöne, durchsichtige, prächtig ausgebildete, farblose Rhomboeder aus, die, in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel löslich, bereits analysenrein waren. Schmp. 187°.

0.2154 g Sbst.: 0.1964 g AgBr.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>N. Ber. Br 38.74. Gef. Br 38.79.

<sup>1.4</sup>  
*1-p-Nitrophenyl-3-phenyl-propenon-3*, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>).CH:CH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Acetophenon und *p*-Nitrobenzaldehyd (molekulare Mengen) wurden in Alkohol gelöst und mit 10-prozentiger Natronlauge versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich ein voluminöser Krystallbrei aus, der aus Benzol umkristallisiert wurde. Mikroskopisch kleine Täfelchen, die spießförmige, nadlige und haarförmige Aggregate bilden. Löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroin. Schmp. 164°.

0.1722 g Sbst.: 0.4489 g CO<sub>2</sub>, 0.0668 g H<sub>2</sub>O. — 0.1629 g Sbst.: 7.8 ccm N (15.5°, 756 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 71.15, H 4.35, N 5.53.  
Gef. » 71.09, » 4.31, » 5.56.

Das Semicarbazon des 1-*p*-Nitrophenyl-3-phenyl-propenons-3 bildet sich, wenn man die alkoholischen Lösungen molekularer Mengen Keton und Semicarbazid (aus dem Chlorhydrat und Kaliumacetat) zusammengiebt. Es fällt alsbald ein gelber Niederschlag aus, der aus winzig kleinen, glänzenden Schüppchen besteht. Aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 178—179°.

0.1720 g Sbst.: 0.3904 g CO<sub>2</sub>, 0.0704 g H<sub>2</sub>O. — 0.2192 g Sbst.: 34.3 ccm N (17°, 754.9 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 61.94, H 4.52, N 18.06.  
Gef. » 61.90, » 4.55, » 18.01.

Das 1-*p*-Nitrophenyl-3-phenyl-1.2-dibrom-propanon-3,  
<sup>1,4</sup> C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>).CHBr.CHBr.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, entsteht, wenn man 1 Theil Keton und 2 Theile Brom in Chloroform löst und 36 Stunden zusammen stehen lässt. Es scheiden sich gelbliche, nadlig und spießförmig ausgebildete, rhombische Prismen aus, die zu sternförmigen Aggregaten zusammengewachsen sind. In Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich. Aus Chloroform umkrystallisiert. Krystallisiert aus diesem Lösungsmittel in weissen, kleinen, nadel- und haar-förmigen Prismen, die sich ebenfalls zu sternförmigen Aggregaten vereinigen. An der Luft (auch im nichtevacuirten Exsiccator) zersetzen sie sich unter Bräunung. Schmp. 148°.

0.1987 g Sbst.: 0.1809 g AgBr.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>N. Ber. Br 38.74. Gef. Br 38.73.

#### Condensation des Methyl-*p*-tolylketons mit aromatischen Aldehyden.

Die Darstellung des Methyl-*p*-tolylketons nach der alten Friedel-Crafts'scheu Methode, wie sie z. B. von Claus und Wollner<sup>1)</sup> für das Methyl-*p*-xylylketon angegeben worden ist, ergab eine sehr schlechte Ausbeute. Ich stellte daher das Keton nach einer neueren Modifizierung der alten Methode, wie sie G. Perrier<sup>2)</sup> für das Acetophenon und Benzophenon beschrieben hat, dar und erzielte, bei angenehmerer und kürzerer Arbeitsweise, eine bedeutend bessere Ausbeute (ca. 70 pCt. der Theorie).

Es wurden zuerst noch einige bisher unbekannte Derivate des Ketons dargestellt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1856 [1885].

<sup>2)</sup> Centralblatt 1900, I, 950; diese Berichte 33, 815 [1900].

Das Hydrazid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NH}_2) \cdot \overset{1,4}{\text{C}_6\text{H}_4}(\text{CH}_3)$ , entsteht, wenn man molekulare Mengen Keton und Hydrazin (aus dem Sulfat und Natriumcarbonat) in alkoholischer Lösung zusammenbringt und stehen lässt. Es scheiden sich prachtvolle, gelbe Nadeln ab, die abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wurden. Prächtig ausgebildete, gelbe, rhombische Krystalle; in Alkohol und Aether löslich. Schmp. 131—132°.

0.1278 g Sbst.: 0.3412 g  $\text{CO}_2$ , 0.0944 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0982 g Sbst.: 16.6 ccm N (21.5°, 744.5 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2$ . Ber. C 72.97, H 8.11, N 18.92.

Gef. » 72.81, » 8.20, » 18.80.

Das Semicarbazon bildet sich analog wie das Hydrazid, wenn man statt Hydrazin Semicarbazid (aus dem Chlorhydrat und Kaliumacetat) anwendet. Es scheiden sich in kurzer Zeit glänzende, kleine, weisse Krystalle ab, die abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wurden. Dieselben sind in Alkohol ziemlich schwer löslich und wurden hieraus umkristallisiert. Unter dem Mikroskop kleine, zu kleinen Büscheln oder Warzen zusammengewachsene Prismen. Schmp. 204—205°.

0.1940 g Sbst.: 0.4457 g  $\text{CO}_2$ , 0.1210 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1196 g Sbst.: 23.5 ccm N (20.5°, 747 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ . Ber. C 62.83, H 6.81, N 21.99.

Gef. » 62.65, » 6.93, » 22.03.

#### Condensationen:

1-Phenyl-3-p-tolyl-propenon-3,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{H}_2\text{CH.CO.}$   
 $\overset{1,4}{\text{C}_6\text{H}_4}(\text{CH}_3) = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CH.CO.C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ . Macht man die alkoholische Lösung molekularer Mengen Methyl-p-tolylketon und Benzaldehyd mit einigen Tropfen 10-prozentiger Natronlauge alkalisch, so scheidet sich zuerst ein öliges Product aus, das sich nach zweiwöchentlichem Stehen in ein festes und ein öliges Product geschieden hat. Der ölige Körper besteht aus unverändertem Benzaldehyd und etwas unverändertem Keton, der feste ist das Condensationsproduct, das aus Alkohol umkristallisiert wurde. Schmp. 59—60°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, Aceton, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Gelbe, düuntafelige Kräställchen. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure keine charakteristische Färbung.

0.1270 g Sbst.: 0.4031 g  $\text{CO}_2$ , 0.0716 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$ . Ber. C 84.49, H 6.31.

Gef. » 86.57, » 6.24.

1-Methylen-m, p-dioxyphenyl-3-p-tolyl-propenon-3,  
 $\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{CH.CO.C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) = \text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{CH:CO.C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ . Eine Mischung molekularer Mengen Piperonal

und Methyl-*p*-tolylketon wird in alkoholischer Lösung mit 10-prozentiger Natronlauge versetzt. Nach einigen Stunden ist das Condensationsproduct in Form gelber, feiner Nadeln ausgefallen, die zu prachtvollen, sammetglänzenden Rosetten gruppiert sind. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol, Aceton, Eisessig, unlöslich in Aether. Mit concentrirter Schwefelsäure charakteristische blutrote Färbung. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet das Keton gelbe, goldglänzende, schuppige Kräställchen vom Schmp. 130°.

0.1526 g Sbst.: 0.4295 g CO<sub>2</sub>, 0.0724 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.69, H 5.26.

Gef. » 76.61, » 5.14.

Das Phenylhydrazon, (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH:CH.C(:N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

<sup>1,4</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>), erhält man, wenn man molekulare Mengen 1-Methylen-*m*, *p*-dioxyphenyl-3-*p*-tolyl-propenon-3 und Phenylhydrazin, in Alkohol gelöst, 6 Stunden zusammen stehen lässt. Honiggelbe, prismatische Tafeln, die aus Alkohol umkristallisiert wurden. Schmp. 135°. Löslich in Alkohol und Chloroform, so gut wie unlöslich in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1286 g Sbst.: 0.3654 g CO<sub>2</sub>, 0.0645 g H<sub>2</sub>O. — 0.1082 g Sbst.: 7.5 ccm N (21°, 758.8 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 77.53, H 5.62, N 7.86.

Gef. » 77.49, » 5.57, » 7.80.

1-Methylen-*m*, *p*-dioxyphenyl-5-*p*-tolyl-pentadien-1.<sup>3</sup>.<sup>1,4</sup>on-5, (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH:CH.CH:CH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>). Man giebt die alkoholischen Lösungen molekularer Mengen Piperonylacrolein<sup>1)</sup> und Methyl-*p*-tolylketon zusammen und macht mit einigen Tropfen 10-prozentiger Natronlauge alkalisch. Auf Zusatz von Wasser<sup>2)</sup> fällt das neue Keton als gelber Niederschlag aus, der leicht in Chloroform und Aceton, schwerer in Alkohol und Aether, nicht in Benzol und Ligroin löslich ist. Krystallisiert aus Alkohol in gelbbraunen Krystallwarzen. Schmp. 118—119°. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine charakteristische purpurrote Färbung.

0.1117 g Sbst.: 0.3194 g CO<sub>2</sub>, 0.0550 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 78.08, H 5.48.

Gef. » 77.99, » 5.47.

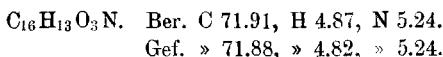
1-*o*-Nitrophenyl-3-*p*-tolyl-propenon-3, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>).CH:<sup>1,2</sup>CH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>). Versetzt man molekulare Mengen *o*-Nitrobenzaldehyd und Methyl-*p*-tolylketon in alkoholischer Lösung mit einigen

<sup>1)</sup> A. Ladenburg und M. Scholtz, diese Berichte 27, 2958 [1894].

<sup>2)</sup> S. das Krystallisationsverfahren beim Cinnamylacetophenonsemicarbazon (diese Mittheilung, S. 1065).

Tropfen 10-prozentiger Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit erst gelb, sodann durch alle Nuancen des Braun hindurch bis tief dunkelbraun. Nach dreitägigem Stehen haben sich kleine, bräunlich-gelbe, sternförmig gruppierte Nadeln ausgeschieden, die unter dem Mikroskop als vierseitige, spießige Prismen erscheinen. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet die Substanz glänzende, mikroskopisch kleine, rechteckige, flache Täfelchen vom Schmp. 106—107°.

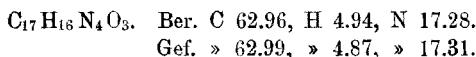
0.1108 g Sbst.: 0.2920 g CO<sub>2</sub>, 0.0481 g H<sub>2</sub>O. — 0.1047 g Sbst.: 4.8 ccm N (18.5°, 749.7 mm).



Giebt mit concentrirter Schwefelsäure keine charakteristische Färbung.

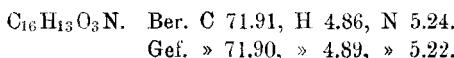
Das Semicarbazon erhält man, wenn man das Keton mit der berechneten Menge Semicarbazid (aus dem Chlorhydrat und Kaliumacetat) in alkoholischer Lösung zusammen stehen lässt. Gelbe, glänzende, mikroskopisch kleine, prismatische Nadelchen. Aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 111°.

0.1755 g Sbst.: 0.4053 g CO<sub>2</sub>, 0.0769 g H<sub>2</sub>O. — 0.1980 g Sbst.: 30 ccm N (17°, 750 mm).



<sup>1.3</sup>  
1-m-Nitrophenyl-3-p-tolyl-propenon-3, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>).CH:  
<sup>1.4</sup>  
CH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>). Molekulare Mengen m-Nitrobenzaldehyd und Methyl-p-tolylketon werden in alkoholischer Lösung mit 10-prozentiger Natronlauge alkalisch gemacht. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich roth und erstarrt bald zu einer bloss-himbeerrothen Krystallmasse. Löslich in Alkoholen (Methyl- und Aethyl-Alkohol), Aether, Aceton, Benzol, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin. Krystallisiert aus Alkohol und Schwefelkohlenstoff in feinen, haarförmigen, verfilzten, gelben Nadelchen, die unter dem Mikroskop als langgestreckte, vierseitige Prismen erscheinen. (Aus Methylalkohol erhält man ein wenig grössere Krystalle.) Schmp. 137°.

0.1672 g Sbst.: 0.4408 g CO<sub>2</sub>, 0.0464 g H<sub>2</sub>O. — 0.1594 g Sbst.: 7.3 ccm N (18°, 748 mm).



Das Semicarbazon erhält man auf gleiche Weise wie das des vorigen Ketons. Nach ca. 15-stündigem Stehen sind lange, weisse, fadenförmige Nadeln ausgefallen, die dem Filter wie ein filzartiger Ueberzug anhaften. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet der Körper farblose, haar- und spieß-förmige Nadelchen, bei denen, unter dem

Mikroskop betrachtet, steile, rhombische Pyramiden vorherrschen. Schmp. 140°.

0.1598 g Sbst.: 0.3686 g CO<sub>2</sub>, 0.0715 g H<sub>2</sub>O. — 0.2104 g Sbst.: 31.8 ccm N (16.3°, 743.1 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 62.96, H 4.94, N 17.28.  
Gef. » 62.91, » 4.97, » 17.22.

<sup>1,4</sup> 1-p-Nitrophenyl-3-p-tolyl-propenon-3, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>).CH:  
<sup>1,4</sup> CH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>). Methyl-p-tolylketon und p-Nitrobenzaldehyd (molekulare Mengen) werden in alkoholischer Lösung zusammengegeben und mit 10-prozentiger Natronlauge versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich rot und erstarrt bald zu einem graugelben Krystallbrei. Löslich in Chloroform, Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin. Krystallisiert aus Alkohol in gelben, mikroskopisch feinen, haarförmigen Nadelchen, die sich wie Sammet anfühlen. Schmp. 161°.

0.1766 g Sbst.: 0.4660 g CO<sub>2</sub>, 0.0769 g H<sub>2</sub>O. — 0.1978 g Sbst.: 9.2 ccm N (17.9°, 751.2 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 71.91, H 4.87, N 5.24.  
Gef. » 71.96, » 4.84, » 5.28.

Das Semicarbazone erhält man auf gleiche Weise wie die beiden Vorigen. Gelber krystallinischer Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Schmp. 200°.

0.2427 g Sbst.: 0.5597 g CO<sub>2</sub>, 0.1073 g H<sub>2</sub>O. — 0.1786 g Sbst.: 26.8 ccm N (16.1°, 751 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 62.96, H 4.94, N 17.28.  
Gef. » 62.90, » 4.91, » 17.27.

Da auch bei den anderen, bis jetzt nach der alten Friedel-Crafts'schen Methode dargestellten Ketonen die Ausbeute stets zu wünschen übrig liess, so unternahm ich es zum Schluss noch, ein anderes Keton, und zwar das Normalpropylphenylketon, CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ebenfalls nach der neuen Perrier'schen Modification darzustellen. Dasselbe ist von Burcker<sup>1)</sup> im Jahre 1882 zuerst gewonnen worden. Ich verfuhr analog wie bei der Darstellung des Methyl-p-tolylketons und erzielte eine Ausbeute von 89 pCt. der Theorie.

Von diesem Keton wurden ebenfalls einige, noch nicht bekannte Derivate dargestellt.

Normalpropyl-phenyl-keto xim, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.C(:N.OH).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Eine Lösung des Ketons in Alkohol wurde mit der berechneten Menge Hydroxylamin (aus dem Chlorhydrat und Natriumcarbonat) versetzt und 24 Stdn. stehen gelassen. Hierauf wurde der Alkohol abdestillirt der Rückstand mit Aether aufgenommen, über Pottasche getrocknet,

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [5] 26, 467.

und der Aether abdestillirt. Es resultirte ein dickflüssiges Oel, das bei  $-16^{\circ}$  fest, beim Wärmerwerden aber wieder butterweich wurde. Es wurde auf einem Thonteller abgepresst und einige Male aus Aether umkristallisiert. Schöne, farblose Nadeln. Schmp.  $49-50^{\circ}$ . Hygroscopisch, zerfliesslich.

0.1244 g Sbst.: 0.3339 g CO<sub>2</sub>, 0.0868 g H<sub>2</sub>O. — 0.1912 g Sbst.: 14.7 ccm N (21.9°, 745.5 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO. Ber. C 73.62, H 7.97, N 8.59.  
Gef. » 73.21, » 7.75, » 8.58.

**Phenylhydrazon des Normalpropyl-phenyl-ketons.**  
C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>.C(:N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Eine Lösung molekularer Mengen Keton und Phenylhydrazin in Alkohol wird über Nacht zusammen stehen gelassen. Es scheidet sich ein in mehr Alkohol lösliches Oel ab, das erst bei  $-18^{\circ}$  anfängt, fest zu werden. Bei längerem Aufbewahren wird es dunkel und verharzt.

Zur Charakterisirung der Verbindung konnte das salzaure Salz dargestellt werden. Dasselbe lässt sich aus Alkohol umkristallisiren, schmilzt bei  $199-201^{\circ}$  und ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, nicht in Aether.

0.1130 g Sbst.: 0.2895 g CO<sub>2</sub>, 0.0686 g H<sub>2</sub>O. — 0.0985 g Sbst.: 9.1 ccm N (25°, 756 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 69.95, H 6.92, N 10.20.  
Gef. » 69.88, » 6.74, » 10.20.

**Semicarbazon des Normalpropyl-phenyl-ketons, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>.C(:N.NH.CO.NH<sub>2</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.** Molekulare Mengen Keton und Semicarbazid (aus dem Chlorhydrat und Kaliumacetat) wurden in alkoholischer Lösung zusammengegeben. Zuerst fiel Chlorkalium, sodann das Semicarbazon in feinen, weissen Nadelchen aus. Letzteres wurde durch Waschen mit Wasser vom Chlorkalium befreit. Das im Filtrat noch gelöste Semicarbazon wurde durch Zusatz von Wasser ausgefällt. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es sternförmige, zusammengehauhsene Prismen vom Schmp.  $188^{\circ}$ .

0.2179 g Sbst.: 0.5135 g CO<sub>2</sub>, 0.1453 g H<sub>2</sub>O. — 0.1277 g Sbst.: 23.2 ccm N (20.7°, 752.5 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 64.39, H 7.32, N 20.49.  
Gef. » 64.27, » 7.41, » 20.51.