

164. R. Sorge: Ueber die Condensation aromatischer Ketone.

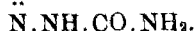
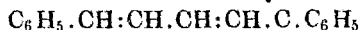
(Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.)

(Eingegangen am 5. März 1902.)

Claisen¹⁾ und J. Gustav Schmidt²⁾ haben in den Jahren 1880 und 1881 zuerst Aldehyde mit Ketonen bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge condensirt. Analog diesem Verfahren hat M. Scholtz³⁾ im Jahre 1895 das Cinnamylacetophenon, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, 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 Oxim⁴⁾ bekannt war, stellte ich zuerst noch einige andere, für Ketone charakteristische Verbindungen desselben dar und führte auch die Reduction des Ketons aus.

Semicarbazon des Cinnamylacetophenons,



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° fest werdender, öliges 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 aus⁵⁾. Auch aus Aether lässt sich das Semicarbazon umkrystallisiren.

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).

 $C_{15}H_{17}N_3O$. Ber. C 74.23, H 5.85, N 14.43.

Gef. » 74.18, » 5.96, » 14.42.

¹⁾ Diese Berichte 14, 2468 [1881].

²⁾ Diese Berichte 13, 2342 [1880]; 14, 1460 [1881].

³⁾ Diese Berichte 28, 1730 [1895].

⁴⁾ Diese Berichte 28, 1730 [1895].

⁵⁾ s. a. H. Bach, Inaug.-Dissertation, Breslau 1901, S. 38.

Phenylhydrazon des Cinnamylenacetophenons,



Versetzt man das Keton mit Phenylhydrazin (molekulare Mengen) in essigsaurer Lösung, so scheidet sich das Phenylhydrazon in Krystallen aus, die in Aether und Ligroin unlöslich, in Eisessig und Alkohol löslich, in Benzol leicht löslich sind. Sie wurden aus Alkohol umkrystallisirt 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 CO₂, 0.0658 g H₂O. — 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).

C₂₃H₂₀N₂. Ber. C 85.18, H 6.18, N 8.64.

Gef. » 85.11, » 6.04, » 8.61, 8.57.

Reduction des Cinnamylenacetophenons.

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 umkrystallisirt wurde¹⁾. Derselbe ist gelbbraun, krystallinisch und schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 80—81°.

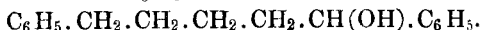
0.0705 g Sbst.: 0.2196 g CO₂, 0.0527 g H₂O. — 0.0912 g Sbst.: 0.2841 g CO₂, 0.0683 g H₂O.

I. C 84.94, H 8.30.

II. » 84.96, » 8.32.

Diese Werthe stimmen nun mit den für die Formel C₁₇H₂₀O 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 Nomenclatur 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 C₆H₅.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.CO.C₆H₅ verlangt C 85.71 und H 7.56.

Um ein Analogon zu der Reduction des Cinnamylenacetophenons zu haben, versuchte ich, auch das Cinnamylenaceton²⁾, C₆H₅.CH:CH.CH:CH.CO.CH₃, auf gleiche Weise zu reduciren.

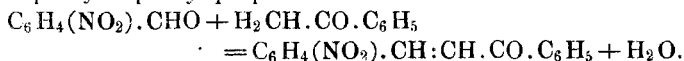
¹⁾ Krystallisationsverfahren wie beim Cinnamylenacetophenon-Semicarbazon.

²⁾ Diese Berichte 18, 2321 [1885].

Die Reduction des nach Diehl und Einhorn¹⁾ 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-procentiger 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 umkrystallisirt, bildet das Product hellbraune, verfilzte, feine Nadelchen, die bei 124° 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 CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.1249 g Sbst.: 6.1 ccm N (17.5°, 741.2 mm).

C₁₅H₁₁O₃N. 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 Benzaldehyd²⁾.

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 umkrystallisirt wurde. Goldgelbe, mikroskopisch kleine, verfilzte, haarförmige Nadelchen vom Schmp. 177.5°.

0.1897 g Sbst.: 0.4306 g CO₂, 0.0779 g H₂O. — 0.2151 g Sbst.: 33.5 ccm N (15°, 753.2 mm).

C₁₆H₁₄N₄O₃. 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-propenon-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-

¹⁾ Diese Berichte 18, 2321 [1885].

²⁾ 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 umkrystallisiert wurden. Kurze, dicke, bündel- oder sternförmig zusammengewachsene, gelblichweisse, vierseitige Prismen, die sich allmählich an der Luft unter Bräunung zersetzen. Schmp. 167—168°.

0.1130 g Sbst.: 0.1803 g CO₂, 0.0274 g H₂O. — 0.1770 g Sbst.: 0.1610 g AgBr.

C₁₅H₁₁O₃Br₂N. Ber. C 43.58, H 2.66, Br 38.74.

Gef. » 43.51, » 2.69, » 38.70.

1-*m*-Nitrophenyl-3-phenyl-propenon-3, C₆H₄(NO₂).CH:^{1.3}CH.CO.C₆H₅. Versetzt man eine Lösung molekularer Mengen Acetophenon und *m*-Nitrobenzaldehyd in Alkohol mit 10-procentiger Natronlauge, so erstarrt die Flüssigkeit sofort zu einem voluminösen, fleischfarbenen Krystallbrei, der abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert 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 suspendirter Niederschlag aus, der sich langsam krystallinisch absetzt.

0.1097 g Sbst.: 0.2860 g CO₂, 0.0433 g H₂O. — 0.1140 g Sbst.: 5.5 ccm N (13.6°, 743.6 mm).

C₁₅H₁₁O₃N. 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-propenon-3,^{1.3} C₆H₄(NO₂).CHBr.CHBr.CO.C₆H₅, 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 Rhomboëder aus, die, in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel löslich, bereits analysenrein waren. Schmp. 187°.

0.2154 g Sbst.: 0.1964 g AgBr.

C₁₅H₁₁O₃Br₂N. Ber. Br 38.74. Gef. Br 38.79.

1-*p*-Nitrophenyl-3-phenyl-propenon-3, C₆H₄(NO₂).CH:^{1.4}CH.CO.C₆H₅. Acetophenon und *p*-Nitrobenzaldehyd (molekulare Mengen) wurden in Alkohol gelöst und mit 10-procentiger Natronlauge versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich ein voluminöser Krystallbrei aus, der aus Benzol umkrystallisiert 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 CO₂, 0.0668 g H₂O. — 0.1629 g Sbst.: 7.8 ccm N (15.5°, 756 mm).

C₁₅H₁₁O₃N. 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 umkrystallisirt. Schmp. 178—179°.

0.1720 g Sbst.: 0.3904 g CO₂, 0.0704 g H₂O. — 0.2192 g Sbst.: 34.3 ccm N (17°, 754.9 mm).

C₁₆H₁₄N₄O₃. 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,
^{1.4}
 C₆H₄(NO₂).CHBr.CHBr.CO.C₆H₅, 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 umkrystallisirt. Krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in weissen, kleinen, nadel- und haarförmigen Prismen, die sich ebenfalls zu sternförmigen Aggregaten vereinigen. An der Luft (auch im nichtevacuirtten Exsiccator) zersetzen sie sich unter Bräunung. Schmp. 148°.

0.1987 g Sbst.: 0.1809 g AgBr.

C₁₅H₁₁O₃Br₂N. 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'schen Methode, wie sie z. B. von Claus und Wollner¹⁾ für das Methyl-*p*-xylylketon angegeben worden ist, ergab eine sehr schlechte Ausbeute. Ich stellte daher das Keton nach einer neueren Modificirung der alten Methode, wie sie G. Perrier²⁾ 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.

¹⁾ Diese Berichte 18, 1856 [1885].

²⁾ Centralblatt 1900, I, 950; diese Berichte 33, 815 [1900].

Das Hydrazid, $\text{CH}_3\text{C}(:\text{N.NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ ^{1.4}, 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 umkrystallisirt wurden. Prächtig ausgebildete, gelbe, rhombische Krystalle; in Alkohol und Aether löslich. Schmp. 131—132°.

0.1278 g Sbst.: 0.3412 g CO_2 , 0.0944 g H_2O . — 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 umkrystallisirt. Unter dem Mikroskop kleine, zu kleinen Büscheln oder Warzen zusammengewachsene Prismen. Schmp. 204—205°.

0.1940 g Sbst.: 0.4457 g CO_2 , 0.1210 g H_2O . — 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, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{H}_2\text{CH.CO}$.
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ ^{1.4} = $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CH.CO.C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ ^{1.4}. Macht man die alkoholische Lösung molekularer Mengen Methyl-*p*-tolylketon und Benzaldehyd mit einigen Tropfen 10-procentiger 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 umkrystallisirt wurde. Schmp. 59—60°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, Aceton, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Gelbe, dünntafelige Kryställchen. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure keine charakteristische Färbung.

0.1270 g Sbst.: 0.4031 g CO_2 , 0.0716 g H_2O .

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

Gef. » 86.57, » 6.24.

1-Methylen-*m, p*-dioxyphenyl-3-*p*-tolyl-propenon-3,
 $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{CH.CO.C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ ^{1.4} = $\text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH:CO.C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3))$ ^{1.4}. Eine Mischung molekularer Mengen Piperonal

und Methyl-*p*-tolylketon wird in alkoholischer Lösung mit 10-procentiger 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 blutrothe Färbung. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet das Keton gelbe, goldglänzende, schuppige Kryställchen vom Schmp. 130°.

0.1526 g Subst.: 0.4295 g CO₂, 0.0724 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₃. Ber. C 76.69, H 5.26.

Gef. » 76.61, » 5.14.

Das Phenylhydrazon, (CH₂O)₂C₆H₃.CH:CH.C(:N.NH.C₆H₅).

C₆H₄(CH₃), 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 umkrystallisirt wurden. Schmp. 135°. Löslich in Alkohol und Chloroform, so gut wie unlöslich in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1286 g Subst.: 0.3654 g CO₂, 0.0645 g H₂O. — 0.1082 g Subst.: 7.5 ccm N (21°, 753.8 mm).

C₂₃H₂₀N₂O₂. 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-1.3-on-5, (CH₂O)₂C₆H₃.CH:CH.CH:CH.CO.C₆H₄(CH₃). Man giebt die alkoholischen Lösungen molekularer Mengen Piperonylacrolein¹⁾ und Methyl-*p*-tolylketon zusammen und macht mit einigen Tropfen 10-procentiger Natronlauge alkalisch. Auf Zusatz von Wasser²⁾ 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. Krystallisirt aus Alkohol in gelbbraunen Krystallwarzen. Schmp. 118—119°. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine charakteristische purpurrothe Färbung.

0.1117 g Subst.: 0.3194 g CO₂, 0.0550 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₃. Ber. C 78.08, H 5.48.

Gef. » 77.99, » 5.47.

1-*o*-Nitrophenyl-3-*p*-tolyl-propenon-3, C₆H₄(NO₂).CH:CH.CO.C₆H₄(CH₃). Versetzt man molekulare Mengen *o*-Nitrobenzaldehyd und Methyl-*p*-tolylketon in alkoholischer Lösung mit einigen

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

²⁾ S. das Krystallisationsverfahren beim Cinnamylacetophenonsemicarbazon (diese Mittheilung, S. 1065).

Tropfen 10-procentiger 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 gruppirte Nadeln ausgeschieden, die unter dem Mikroskop als vierseitige, spiessige Prismen erscheinen. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet die Substanz glänzende, mikroskopisch kleine, rechteckige, flache Täfelchen vom Schmp. 106—107°.

0.1108 g Sbst.: 0.2920 g CO₂, 0.0481 g H₂O. — 0.1047 g Sbst.: 4.8 ccm N (18.5°, 749.7 mm).

C₁₆H₁₃O₃N. Ber. C 71.91, H 4.87, N 5.24.

Gef. » 71.88, » 4.82, » 5.24.

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 umkrystallisirt. Schmp, 111°.

0.1755 g Sbst.: 0.4053 g CO₂, 0.0769 g H₂O. — 0.1980 g Sbst.: 30 ccm N (17°, 750 mm).

C₁₇H₁₆N₄O₃. Ber. C 62.96, H 4.94, N 17.28.

Gef. » 62.99, » 4.87, » 17.31.

1-*m*-Nitrophenyl-3-*p*-tolyl-propenon-3, C₆H₄(NO₂).CH:^{1.3}
CH.CO.C₆H₄(CH₃).^{1.4} Molekulare Mengen *m*-Nitrobenzaldehyd und Methyl-*p*-tolylketon werden in alkoholischer Lösung mit 10-procentiger Natronlauge alkalisch gemacht. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich roth und erstarrt bald zu einer blass-himbeerrothen Krystallmasse. Löslich in Alkoholen (Methyl- und Aethyl-Alkohol), Aether, Aceton, Benzol, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin. Krystallisirt 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 CO₂, 0.0464 g H₂O. — 0.1594 g Sbst.: 7.3 ccm N (18°, 748 mm).

C₁₆H₁₃O₃N. Ber. C 71.91, H 4.86, N 5.24.

Gef. » 71.90, » 4.89, » 5.22.

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 umkrystallisirt, 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 CO₂, 0.0715 g H₂O. — 0.2104 g Sbst.: 31.8 ccm N (16.3°, 743.1 mm).

C₁₇H₁₆N₄O₃. Ber. C 62.96, H 4.94, N 17.28.

Gef. » 62.91, » 4.97, » 17.22.

1-*p*-Nitrophenyl-3-*p*-tolyl-propenon-3, C₆H₄(NO₂).CH:¹⁴
CH.CO.C₆H₄(CH₃).¹⁴ Methyl-*p*-tolylketon und *p*-Nitrobenzaldehyd (molekulare Mengen) werden in alkoholischer Lösung zusammengegeben und mit 10-procentiger Natronlauge versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich roth und erstarrt bald zu einem graugelben Krystallbrei. Löslich in Chloroform, Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroïn. Krystallisirt aus Alkohol in gelben, mikroskopisch feinen, haarförmigen Nadelchen, die sich wie Sammet anfühlen. Schmp. 161°.

0.1766 g Sbst.: 0.4660 g CO₂, 0.0769 g H₂O. — 0.1978 g Sbst.: 9.2 ccm N (17.9°, 751.2 mm).

C₁₆H₁₃O₃N. Ber. C 71.91, H 4.87, N 5.24.

Gef. » 71.96, » 4.84, » 5.28.

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

0.2427 g Sbst.: 0.5597 g CO₂, 0.1073 g H₂O. — 0.1786 g Sbst.: 26.8 ccm N (16.1°, 751 mm).

C₁₇H₁₆N₄O₃. 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, CH₃.CH₂.CH₂.CO.C₆H₅, ebenfalls nach der neuen Perrier'schen Modification darzustellen. Dasselbe ist von Burcker¹⁾ 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-ketoxim, C₃H₇.C(:N.OH).C₆H₅. 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,

¹⁾ Ann. chim. phys. [5] 26, 467.

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

0.1244 g Sbst.: 0.3339 g CO_2 , 0.0868 g H_2O . — 0.1912 g Sbst.: 14.7 ccm N (21.9° , 745.5 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$. Ber. C 73.62, H 7.97, N 8.59.

Gef. » 73.21, » 7.75, » 8.53.

Phenylhydrazon des Normalpropyl-phenyl-ketons, $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{C}(:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. 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° anfängt, fest zu werden. Bei längerem Aufbewahren wird es dunkel und verharzt.

Zur Charakterisirung der Verbindung konnte das salzsaure Salz dargestellt werden. Dasselbe lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren, 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_2 , 0.0686 g H_2O . — 0.0985 g Sbst.: 9.1 ccm N (25° , 756 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 69.95, H 6.92, N 10.20.

Gef. » 69.88, » 6.74, » 10.20.

Semicarbazon des Normalpropyl-phenyl-ketons, $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{C}(:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. 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 umkrystallisirt, bildet es sternförmige, zusammenge wachsene Prismen vom Schmp. 188° .

0.2179 g Sbst.: 0.5135 g CO_2 , 0.1453 g H_2O . — 0.1277 g Sbst.: 23.2 ccm N (20.7° , 752.5 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 64.39, H 7.32, N 20.49.

Gef. » 64.27, » 7.41, » 20.51.