

Nadeln vom Schmp. 169°; sie ist ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 250° wird sie nicht verändert.

$C_8H_8SO_2$ . Ber. C 57.15, H 4.77.  
Gef. » 57.44, » 4.77.

**Acetyl-thiosalicylsäure,  $C_6H_4(S.CO.CH_3).COOH$ .**

Man erwärmt Thiosalicylsäure mit Eisessig und überschüssigem Acetylchlorid während einer Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbad und gießt die entstandene Lösung hierauf in das mehrfache Volumen eiskalten Wassers. Man sättigt sodann mit Kochsalz, lässt mehrere Stunden stehen und filtriert das abgeschiedene rohe Acetylprodukt ab. Es wird nach dem Auswaschen mit wenig Kochsalzlösung und Trocknen bei gelinder Temperatur durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol gereinigt. Die hierbei erhaltenen farblosen Nadeln schmelzen bei 125°; sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, mäßig löslich in Benzol. Beim Kochen mit Salzsäure werden sie unter Bildung von farbloser Thiosalicylsäure verseift. Erhitzt man die Verbindung über ihren Schmelzpunkt, so färbt sie sich rötlich und scheidet freie Essigsäure ab.

$C_8H_8SO_3$ . Ber. S 16.33. Gef. S 16.2.

Hr. Dr. G. Schöler hat mich bei diesen Versuchen in dankenswerter Weise unterstützt.

Freiburg i. B.

**102. Th. St. Warunis und P. Lekos:  
Über die Kondensation des Cuminols mit Methyl-propyl-keton<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 22. Februar 1910.)

Der eine von uns<sup>2)</sup> hatte früher bewiesen, daß bei der Kondensation von Cumarinaldehyd mit Äthyl-methyl-keton zwei isomere Produkte entstehen und zwar das  $\alpha$ -Kondensationsprodukt bei der Kondensation mit Hilfe von Natronlauge, das  $\gamma$ -Produkt dagegen unter dem Einfluß von Salzsäuregas. Bei der Kondensation des Cuminols mit Methyl-propyl-keton entstehen ebenfalls zwei isomere Produkte,

<sup>1)</sup> Diese Arbeit wurde im I. chemischen Universitätslaboratorium in Berlin angefangen und in dem Warunisschen Privatlaboratorium in Athen zu Ende geführt.

<sup>2)</sup> Th. St. Warunis, Über die Kondensation von Cumarinaldehyd mit Äthylmethylketon, 1903, Inaugural-Dissertation.

das  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Cuminal-methylpropylketon, die schön krystallisierende Semicarbazone und Oxime geben.

Um die in den dargestellten Ketonen vorhandene doppelte Bindung nachzuweisen, führten wir in jedes der beiden Ketone zwei Atome Brom ein und gelangten so zum Dibrom- $\alpha$ -cuminyl-methylpropylketon und Dibrom- $\gamma$ -cuminyl-methylpropylketon. Ersteres besteht aus farblosen Blättchen, letzteres ist ein Öl.

Wie im experimentellen Teil gezeigt werden wird, entstehen bei der Reduktion der beiden Cuminal-methylpropylketone mit Natriumamalgam in saurer Lösung normalerweise zwei isomere Cuminyl-methylpropylketone, welche ölig sind und Keton-Eigenschaften besitzen. Die Bildung von bimolekularen Ketonen bei der Reduktion der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Cuminal-2-pantan ist zwar beobachtet worden, jedoch haben die Produkte nicht isoliert werden können.

So ist die von Th. Warunis ausgesprochene Behauptung bezüglich der Ausbeute an derartigen mono- und bimolekularen Hydrokörpern, die bei der Reduktion der ungesättigten Ketone entstehen, nochmals bewiesen.

Was die Methoden zur Konstitutionsbestimmung derartiger ungesättigter Ketone anlangt, so haben Goldschmidt und Krezmar<sup>1)</sup>, sowie Harries und Müller<sup>2)</sup> sich des synthetischen Weges bedient, indem sie die zugehörigen gesättigten Ketone durch Destillation der Calciumsalze der betreffenden Säure darstellten und diese bzw. ihre Derivate (Oxime oder Semicarbazone) verglichen. Stoermer und Wehler<sup>3)</sup> versuchten dagegen durch direkten Abbau schneller zum Ziele zu gelangen. Sie untersuchten nämlich das Verhalten der betreffenden Ketone gegen unterchlorigsaures Natrium und fanden dieses Oxydationsmittel als ausgezeichnetes diagnostisches Reagens für Ketone der Formel  $\text{C}:\overset{\text{C}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}.\text{CO}.\text{CH}_3$ . Die isomeren Verbindungen, die in alkalischer Lösung entstehen, werden durch das Reagens nicht angegriffen.

Diese beiden, oben erwähnten Konstitutionsbestimmungsmethoden sind auch von uns benutzt worden, haben aber gar kein richtiges und unzweideutiges Resultat geliefert. Die zweite führte zur Bildung von Cuminol. Dies bedeutet, daß eine Spaltung in der doppelten Bindung des Ketons stattgefunden hat, was bis jetzt bei ähnlichen ungesättigten Ketonen nicht beobachtet wurde.

<sup>1)</sup> Monatshefte f. Chemie 22, 659 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 966 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 3549 [1902].

Eine Schmelzpunktsdepression von ca. 15° haben wir beobachtet, als wir den Schmelzpunkt gleicher Teile  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Cuminal-methylpropylketon-semicarbazone, nachdem sie gut zusammengerieben wurden, nahmen.

### Kondensation von Methyl-propyl-keton mit Cuminaldehyd bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge.

$\alpha$ -Cuminal-methylpropylketon,  
 $(CH_3)_2 CH[4].C_6H_4.CH:CH.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ .

20 g Cuminol und 15 g Methylpropylketon werden in 310 ccm Wasser, dem man 7 g 10-prozentiger Natronlauge zusetzt, suspendiert und 15 Tage lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Die Flüssigkeit wird mit sehr verdünnter Salzsäure neutralisiert, das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen und nach dem Abdampfen des letzteren im Vakuum fraktioniert. Die Ausbeute an fraktioniertem Rohprodukt beträgt 28 g.

Das  $\alpha$ -Cuminal-methylpropylketon geht bei der Destillation unter 14 mm Druck zwischen 176—180° über.

Beim Erkalten des Rückstandes scheiden sich kleine glänzende Nadeln ab, die sich der Analyse und den Eigenschaften nach, als *p*-Isopropylbenzoësäure, Cuminsäure (Schmp. 117°), erwiesen haben.

Unter 12 mm Druck siedet das Keton bei 173—178°; schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die mit allen organischen Lösungsmitteln mischbar ist.

0.2010 g Sbst.: 0.6138 g CO<sub>2</sub>, 0.1683 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 83.33, H 9.25.

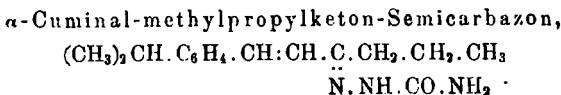
Gef. » 83.28, » 9.30.

Dibromid des  $\alpha$ -Cuminal-methylpropylketon,  
 $(CH_3)_2 CH[4].C_6H_4.CHBr.CHBr.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ .

2 g des Ketons werden in Eisessig gelöst und dazu tropfenweise eine ebensolche Lösung von ungefähr 1 g Brom hinzugefügt. Das Brom entfärbt sich beim Zufügen und die Lösung des Reaktionsgemisches erscheint anfangs grün. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Dibromderivat des  $\alpha$ -Cuminal-methylpropylketons quantitativ aus und erfüllt die ganze Flüssigkeit. Zur Reinigung kann es entweder aus gewöhnlichem Alkohol oder aus Eisessig umkristallisiert werden. Aus Alkohol erhält man Blättchen, die einen Schmp. von 124—125° zeigen. Das Bromderivat löst sich auch in Methylalkohol und Eisessig.

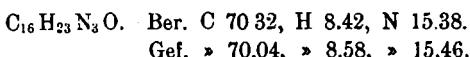
0.1110 g Sbst.: 0.1108 g AgBr.

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>OBr<sub>2</sub>. Ber. Br 42.55. Gef. Br 42.43.



1.44 g Semicarbazidechlorhydrat werden in möglichst wenig Wasser gelöst und darauf eine Lösung von 2 g Kaliumacetat in Methylalkohol geschichtet. Dabei findet eine Abscheidung von Chlorkalium statt, die man nach einigen Minuten abfiltriert. Die so erhaltene klare Lösung wird mit einer Lösung von 2 g des Ketons in Methylalkohol versetzt und nach längerem Durchschütteln 2 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler im gelinden Sieden gehalten. Dann läßt man die Flüssigkeit 2 Tage stehen, wobei sich kleine Krystalle abzuscheiden beginnen. Das Produkt wird aus Alkohol umkrystallisiert und zeigt den Schmp. 163°.

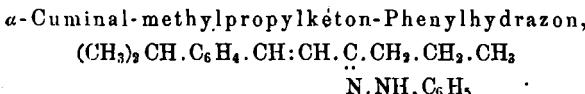
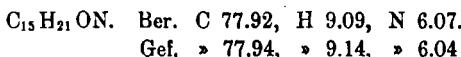
0.1343 g Sbst.: 0.3449 g CO<sub>2</sub>, 0.1038 g H<sub>2</sub>O. — 0.1413 g Sbst.: 19.4 ccm N (22°, 756 mm).



Man löst 1 g Hydroxylaminchlorhydrat in Methylalkohol auf und 0.3 g Natrium ebenfalls in Methylalkohol, gibt die erste Lösung heiß zur zweiten; läßt erkalten und filtriert vor dem ausgeschiedenen Chlornatrium ab. Zum Filtrat gibt man sodann 3 g des Ketons in methylalkoholischer Lösung. Nach 2 Tagen verdampft man den Methylalkohol im Vakuum ab und bringt die erstarrte Masse auf den Tonteller.

Dieser Körper konnte aus Alkohol umkrystallisiert werden und zeigte den Schmp. 122—123°.

0.2190 g Sbst.: 0.6258 g CO<sub>2</sub>, 0.1810 g H<sub>2</sub>O. — 0.2854 g Sbst.: 15.20 ccm N (20°, 758 mm).



Man löst 1 g des Ketons in wenig Alkohol auf, fügt die entsprechende Menge Phenylhydrazin, in 50-prozentiger Essigsäure gelöst, hinzu und läßt das Reaktionsgemisch 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit scheiden sich Krystalle des Phenylhydrazons aus. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Der Körper, der aus kleinen weißen Nadeln bestand, konnte aus Alkohol ziemlich leicht umkrystallisiert werden und zeigte den Schmp. 111°. In Äther war er leicht löslich. Er zersetze sich sehr leicht an der Luft unter Gelbfärbung, und deshalb war es nicht möglich, ihn ordentlich zu analysieren.

### Reduktion des $\alpha$ -Cuminal-methylpropylketons.

$\alpha$ -Cuminal-methylpropylketon,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}[4].\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_3$ .

5 g des  $\alpha$ -Cuminal-propylmethylketons werden in ca. 50 ccm wenig verdünntem Alkohol gelöst und 60 g frisch bereitetes 2.5-prozentiges Natriumamalgam in kleinen Portionen der Lösung unter kräftigem Umschütteln binzugefügt, wobei die Lösung stets schwach essigsauer gehalten werden muß und die Temperatur nicht über 5—10° steigen darf. Danach verdünnt man mit Wasser, zieht des öfteren mit Äther aus und dampft den letzteren ab. Das so zurückbleibende Öl wird unter verminderterem Druck destilliert. Nach einem sehr geringen Vorlauf geht die Hauptmenge unter 12 mm Druck bei 155—160° als ein farbloses Öl über. Das Keton vermag nicht mehr, Brom zu entfärben.

0.1017 g Sbst.: 0.3075 g  $\text{CO}_2$ , 0.0944 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ . Ber. C 82.58, H 10.09.  
 Gef. » 82.45, » 10.30.

$\alpha$ -Cuminal-methylpropylketon-Semicarbazone,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}[4].\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{NH})\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_3$   
 $\text{N.NH.CO.NH}_2$ .

Man löst 1 g Kaliumacetat in Methylalkohol, schichtet darauf eine Lösung von 0.72 g Semicarbazidchlorhydrat in möglichst wenig Wasser und darauf, nachdem man die Lösung von dem abgeschiedenen Kaliumchlorid durch Filtration befreit hat, wieder eine methylalkoholische Lösung von 1 g des Ketons. Nach 2-tägigem Stehen scheiden sich Krystalle aus, die aus Alkohol umkristallisiert bei 126° schmolzen.

0.1604 g Sbst.: 21.8 ccm N (18°, 758 mm).  
 $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$ . Ber. N 15.27. Gef. N 15.65.

### Kondensation von Methyl-propyl-keton mit Cuminaldehyd bei Gegenwart von Salzsäuregas.

$\gamma$ -Cuminal-propylmethylketon,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}[4].\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{C}(\text{CO}.\text{CH}_3)\text{CH}_2.\text{CH}_3$ .

23 g Cuminaldehyd werden mit 19 g Methylpropylketon vermischt und unter starker Kühlung mit trocknem Salzsäuregas gesättigt. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch stark rot, und nach 2-tägigem Stehen ist die Einwirkung beendet. Das ölige Produkt wird mit verdünnter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion durchgeschüttelt und nach gutem Auswaschen mit Wasser und Äther aufgenommen. Den Ätherrückstand fraktioniert man im Vakuum. Der größte Teil derselben geht bei 168—172° über (13 mm Druck) und bildet ein

schwach gelb gefärbtes Öl, welches mit allen organischen Lösungsmitteln mischbar ist.

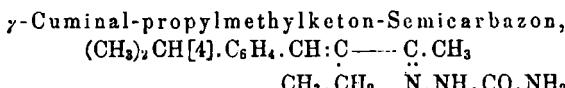
Die Ausbeute an fraktioniertem Rohprodukt beträgt 22 g.

Das Keton siedet bei 174—175° unter 15 mm Druck und bei 167° unter 12 mm Druck. Es entfärbt sofort Brom, gelöst in Eisessig, jedoch bildet das Bromderivat ein gelblich gefärbtes Öl, welches nicht rein erhalten werden konnte.

0.1691 g Sbst.: 0.5200 g CO<sub>2</sub>, 0.1370 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 83.33, H 9.25.

Gef. » 83.26, » 9.00.

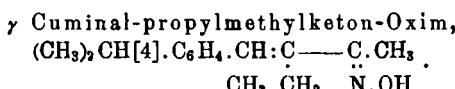


Das Semicarbazone krystallisierte in schönen weißen Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisiert werden konnten. Das reine Semicarbazone, über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, schmilzt bei 198°. Es ist löslich in Methylalkohol, Chloroform, Äther und Aceton, aber schwerer löslich in gewöhnlichem Alkohol und Benzol. Wasser fällt es aus seinen Lösungen.

0.1551 g Sbst.: 0.3990 g CO<sub>2</sub>, 0.1161 g H<sub>2</sub>O. — 0.1502 g Sbst.: 20.2 ccm N (18°, 757 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 70.32, H 8.42, N 15.38.

Gef. » 70.15, » 8.42, » 15.46.



Die Verbindung wird nach der schon bei ihrem Isomeren beschriebenen Methode dargestellt. Hier empfiehlt es sich, das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade 1 Stunde lang am Rückflußkühler zu kochen. Nach dreitägigem Stehen krystallisiert das Oxim in großen, glänzenden Krystallen, welche, aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert, bei 107° schmelzen.

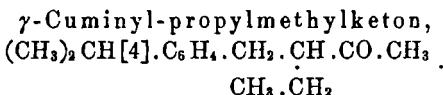
Es löst sich in Methylalkohol, Äthylalkohol und allen organischen Lösungsmitteln. In Wasser ist es unlöslich.

0.1467 g Sbst.: 0.4172 g CO<sub>2</sub>, 0.1207 g H<sub>2</sub>O. — 0.1427 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 758 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. C 77.92, H 9.09, N 6.07.

Gef. » 77.57, » 9.12, » 6.06.

### Reduktion des $\gamma$ -Cuminal-propylmethylketons.



Die Vorschriften für die Darstellung des Reduktionsproduktes aus dem  $\gamma$ -Cuminal-methylpropylketon sind dieselben, wie sie bei der Re-

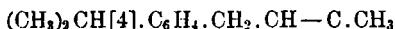
duktion des  $\alpha$ -Cuminal-methylpropylketons angegeben sind. Das  $\gamma$ -Cumaryl-methylpropylketon ist eine farblose Flüssigkeit, die unter 14 mm Druck bei 159—161° siedet. Aus dem in dem Destillierkolben befindlichen Rückstande schieden sich einige kleine Krystalle aus, die nicht isoliert werden konnten. Es handelt sich hier wahrscheinlich um das bimolekulare Reduktionsprodukt.

0.1990 g Sbst.: 0.5988 g CO<sub>2</sub>, 0.1770 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 82.58, H 10.09.

Gef. » 82.55, » 9.87.

*$\gamma$ -Cumaryl-propylmethylketon-Semicarbazone,*



Aus Methylalkohol umkristallisiert: weiße Blättchen, die bei 135° schmelzen.

0.1000 g Sbst.: 13.50 ccm N (17°, 750 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. N 15.27. Gef. N 15.37.

A n h a n g.

*Cuminol-Semicarbazone, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH[4].C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:N.NH.CO.NH<sub>2</sub>.*

Im Laufe der obigen Arbeit haben wir das bisher unbekannte Semicarbazone des Cuminols dargestellt.

0.72 g Semicarbazidchlorhydrat werden in möglichst wenig Wasser gelöst und darauf eine Lösung von 1 g Kaliumacetat in Methylalkohol geschichtet. Dabei findet eine Abscheidung von Chlorkalium statt, die man nach einigen Minuten abfiltriert. Die so erhaltene klare Lösung wird mit einer Lösung von 1 g Cuminol in Methylalkohol versetzt und nach längerem Durchschütteln eine Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflußküller im gelinden Sieden gehalten. Beim Erkalten erstarrt die ganze Flüssigkeitsmenge zu schönen weißen Krystallen, die sich in allen organischen Solventien lösen und einen Schmelzpunkt von 211° zeigen. 15 Teile des Semicarbazons lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in 100 Teilen Eisessig.

0.1436 g Sbst.: 25.2 ccm N (18°, 764 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. N 20.48. Gef. N 20.37.

Athen, Februar 1910.