

Ein mit dem eben beschriebenen völlig identischer Körper wurde erhalten, als *p*-Nitro-benzolazo- α -naphthylamin mit Essigsäureanhydrid längere Zeit erhitzt bezw. als es, in der nötigen Menge Pyridin gelöst, mit 1 Mol. Acetylchlorid versetzt wurde. Das letztere Verfahren lieferte nach dem Herauslösen des überschüssigen Pyridins durch verd. Schwefelsäure sogleich ein viel reineres Produkt in fast quantitativer Ausbeute.

0.0929 g durch Diazokupplung erhalten. Farbstoff. 0.2195 g CO₂, 0.0358 g H₂O. — 0.1110 g Sbst.: 16.3 ccm N (18°, 760 mm).

C₁₈H₁₄O₃N₄. Ber. C 64.66, H 4.19, N 16.77.

Gef. » 64.45, » 4.31, » 16.83.

4-[4'-Nitro-benzolazo]-1-[benzoyl-amino]-naphthalin (III.).

Der Farbstoff wurde in analoger Weise wie der vorige durch Kupplung erhalten, als man 2 g *N*-Benzoyl- α -naphthylamin (Schmp. 156°) in 160 ccm Eisessig + 20 ccm Wasser löste und mit 20 ccm 0.4-n. *p*-Nitro-benzoldiazohydrat-Lösung versetzte. Die Umsetzung trat bei 0° viel langsamer ein, indem sich erst nach 5 Tagen der Farbstoff auszuschcheiden begann. Nach 8 Tagen wurden 0.2 g Rohprodukt erhalten, das durch Umkrystallisieren aus Eisessig braunrote Nadelchen vom Schmp. 214—215° lieferte. Der sich in Alkohol orange gelb — und zwar leichter als das Acetylderivat — lösende Farbstoff gibt mit Natronlauge eine rotviolette Anhalochromie.

0.0.91 g Sbst.: 8.5 ccm N (23°, 760 mm).

C₂₃H₁₆O₃N₄. Ber. N 14.14. Gef. N 14.23.

Dresden, den 18. Februar 1921

122. K. v. Auwers: Über die Einwirkung von Semicarbazid auf ungesättigte Ketone.

(Eingegangen am 12. Februar 1921.)

Es ist bekannt, daß sich Semicarbazid ähnlich wie Hydroxylamin an ungesättigte Verbindungen anlagern kann, doch schien nach früheren Beobachtungen der Geltungsbereich dieser Reaktion beim Semicarbazid weit beschränkter zu sein. Denn Rupe¹⁾, der sich am eingehendsten mit dieser Frage beschäftigt hat, kam auf Grund systematischer Untersuchungen, die durch die Erfahrungen anderer Forscher bestätigt zu werden schienen, zu der Ansicht, daß unter den ungesättigten Ketonen nur die der Fettreihe neben Semicarbazonen auch

¹⁾ Rupe und Schlochoff, B. **36**, 4377 [1903]; Rupe und Hinterlach, B. **40**, 4764 [1907]; Rupe und Keßler, B. **42**, 4503, 4715 [1909].

Semicarbazido-semicarbazone bilden können, jedoch keineswegs ausnahmslos. Insbesondere glaubte er mit Hinterlach¹⁾ den Schluß ziehen zu dürfen, daß weder hydroaromatische Ketone, noch Ketone mit einer Phenylgruppe Semicarbazid anzulagern vermögen.

Indessen zeigte später Mazurewitsch²⁾, daß dies für die cyclischen Ketone nicht zutrifft, denn er konnte das Cyclohexanon und Alkylderivate desselben in Semicarbazido-semicarbazone verwandeln; auch wies er darauf hin, daß bereits Wallach³⁾ beim Campherphoron die gleiche Reaktion zum erstenmal bei einem hydroaromatischen Keton durchgeführt habe. Der Grund dafür, daß diese Anlagerungsprodukte nicht bereits früher aufgefunden worden sind, liegt offenbar darin, daß sie sich aus cyclischen Ketonen sehr viel langsamer bilden als die einfachen Semicarbazone, die Versuche aber gewöhnlich abgebrochen wurden, sobald diese normalen Reaktionsprodukte entstanden waren.

Bei Gelegenheit von Untersuchungen über die Umwandlung aromatischer Ketone mit ungesättigter Seitenkette in bicyclische Verbindungen⁴⁾ ergab sich, daß auch der zweite Teil des Ausspruches von Rupe und Hinterlach etwas einzuschränken ist. Diese Forscher hatten Ketone vom Typus A untersucht, in denen vermutlich die



Raumerfüllung des an der Äthylengruppe haftenden Phenyls die Anlagerung von Semicarbazid an die Doppelbindung verhindert. Die isomeren Ketone vom Schema B, in denen dieses Hindernis nicht besteht, können dagegen wie rein olefinische Ketone mit 2 Mol. Semicarbazid reagieren, ein Verhalten, das nicht überrascht, immerhin aber bemerkt zu werden verdient.

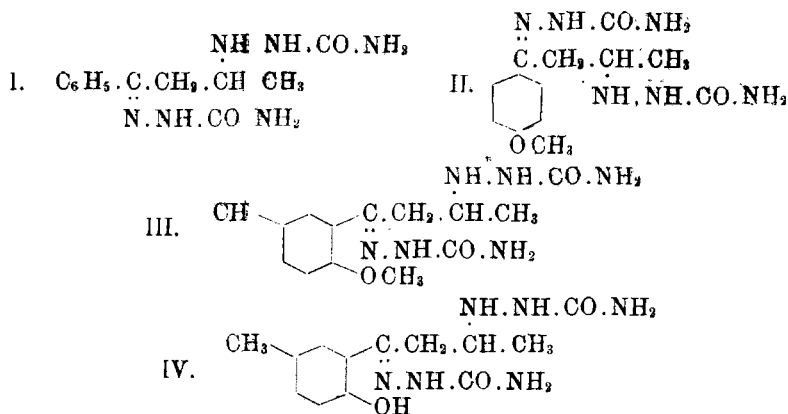
In der Mehrzahl der untersuchten Fälle verlief die Umsetzung verhältnismäßig rasch und glatt, so daß im Laufe von 1–2 Tagen, mitunter auch noch früher, die Hauptmenge des angewandten Ketons in ein Semicarbazido-semicarbazon verwandelt war. So wurden aus dem Propenyl-phenyl-keton, dem Propenyl-*p*-anisyl-keton und dem Methyläther des Propenyl-*p*-kresyl-ketons leicht und in guter Ausbeute die Verbindungen I.–III. erhalten, während das freie Propenyl-*p*-kresyl-keton das entsprechende Derivat IV. wesentlich langsamer und in geringerer Menge lieferte.

¹⁾ Inaug.-Dissertat., Basel 1907.

²⁾ *JK* 45, 1925 [1913]; *C.* 1914, I 1653. ³⁾ *A.* 331, 326 ff. [1904].

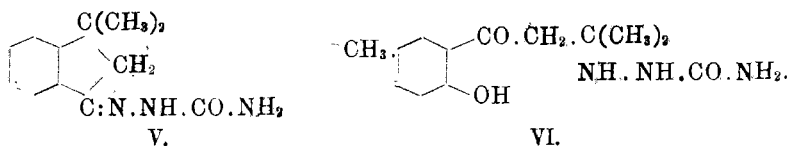
⁴⁾ *Auwers*, *A.* 421, 1 [1920].

⁵⁾ R = aliphatischer Rest.



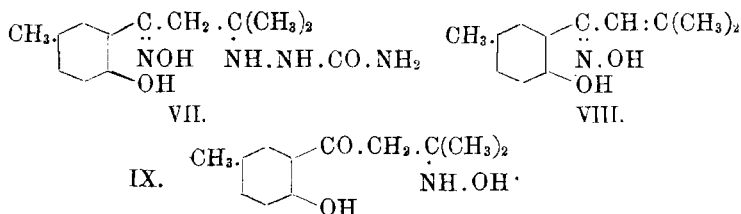
Versuche, die hier gegebenen Konstitutionsformeln zu beweisen, wurden nicht angestellt, da nach den eingehenden Untersuchungen von Rupe über Ort und Art der Anlagerung von Semicarbazid ein Zweifel nicht wohl bestehen kann. In Übereinstimmung mit der Beschreibung, die Rupe von seinen Semicarbazido-semicarbazonen gibt, haben auch die neuen Verbindungen basischen Charakter und lösen sich in Wasser, zumal in der Wärme, verhältnismäßig leicht auf. Dagegen sind sie im allgemeinen beständiger als die Rupeschen Körper; denn die meisten von ihnen werden durch nicht allzu langes Kochen mit Alkohol oder Wasser nicht merklich angegriffen und können auch aus ihren Lösungen in Säuren unverändert zurückgewonnen werden.

Ein abweichendes Verhalten glaubte man anfangs beim Isobutenyl-phenyl-keton feststellen zu müssen, denn das Reaktionsprodukt erwies sich als ein normales Semicarbazon. Die weitere Untersuchung ergab jedoch, daß das vermeintliche ungesättigte Keton in Wirklichkeit das 3.3-Dimethyl-hydrindon-1 (s. unten) war, das natürlich nur das gewöhnliche Semicarbazon (V.) liefern konnte.

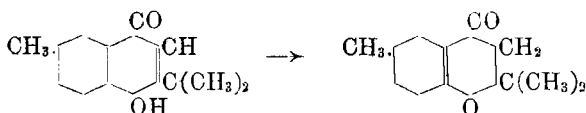


Dagegen wurde eine tatsächliche Regelwidrigkeit beim Isobutenyl-*p*-kresyl-keton beobachtet, denn aus diesem Keton entstand nicht das erwartete Biderivat, sondern nur das Anlagerungsprodukt VI, auch wenn man einen Überschuß von Semicarbazid lange Zeit unter den üblichen Bedingungen auf das Keton einwirken ließ.

Durch die Anhäufung von Substituenten am β -ständigen Kohlenstoffatom wird somit die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls behindert (vergl. die nachstehende Mitteilung). Doch gilt dies nicht in gleichem Maß für alle Keton-Reagenzien, denn mit Hydroxylamin liefert das Semicarbazidoderivat ohne jede Schwierigkeit das Oxim VII. Das ursprüngliche Keton setzt sich gleichfalls in normaler Weise mit Hydroxylamin um, denn mit salzsaurem Hydroxylamin erhält man aus ihm das normale Oxim VIII. und mit der freien Base das Anlagerungsprodukt IX.



Bemerkenswert ist, daß das Oxim VIII. durch Laugen, auch in der Wärme, nicht in das entsprechende Chromanon-Derivat übergeführt wird, während das freie Keton schon durch Spuren von Alkali in der Kälte diese Isomerisierung erleidet¹⁾:

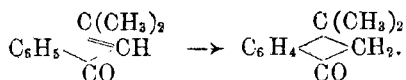


Von den sonstigen Beobachtungen, die bei Gelegenheit dieser Arbeit gemacht wurden und im praktischen Teil näher beschrieben werden, seien hier noch zwei hervorgehoben.

1. Um zum Isobutenyl-phenyl-keton, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$, zu gelangen, lagerte Kohler²⁾ an die β, β -Dimethyl-acrylsäure Brom an, stellte das Chlorid der so erhaltenen α, β -Dibrom-isovaleriansäure dar, kondensierte das Chlorid durch Aluminiumchlorid mit Benzol und entzog endlich dem entstandenen Keton durch Jodkalium das Brom. Da aus *p*-Kresolmethyläther und Dimethyl-acrylsäurechlorid nach der Friedel-Craftsschen Methode das Isobutenyl-*p*-kresyl-keton in befriedigender Ausbeute erhalten wird, hoffte man, auch das oben genannte Keton einfacher aus Benzol und Dimethyl-acrylsäurechlorid herstellen zu können. Es gelang jedoch nicht, auf diese Weise das ungesättigte Keton in reinem Zustand zu gewinnen, vielmehr lagerte es sich unter den Versuchsbedingungen zum größten Teil in das 3.3-Dimethyl-hydrindon-1 um:

¹⁾ Auwers, A. 421, 9, 16, 110 [1920].

²⁾ Am. 42, 397 [1909].



Daß das Reaktionsprodukt ein Hydrindon-Derivat war, ergab sich aus seiner gesättigten Natur und seinem spektrochemischen Verhalten, denn die spezifischen Exaltationen des Körpers waren denen des isomeren 2.2-Dimethyl-hydrindons-1 ähnlich.

	$E \Sigma_\alpha$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
2.2-Dimethyl-hydrindon-1 . .	+ 0.94	+ 0.97	+ 37 %	+ 41 % ¹⁾
3.3-Dimethyl-hydrindon-1 . .	+ 1.12	+ 1.16	+ 40 %	+ 42 %

Bewiesen wurde außerdem die Konstitution des Körpers durch eine Synthese aus β -Brom-isovalerylchlorid und Benzol, denn auf diesem Wege wurde ein gesättigtes Keton erhalten, dessen Semicarbazon für sich und gemischt mit dem des anderen Präparates bei 205—207° schmolz.

Die Tatsache, daß das Dimethyl-acrylsäurechlorid mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff der Hauptsache nach ein Hydrindon, mit einem Phenoläther aber ganz überwiegend ein ungesättigtes Keton liefert, steht im Einklang mit ähnlichen Beobachtungen von Kohler²⁾ über die Einwirkung von Chloriden ungesättigter Säuren auf Kohlenwasserstoffe und Phenoläther. Im übrigen hat auch die Struktur des Säurechlorids einigen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion, denn Crotonylchlorid kondensiert sich nicht nur mit Phenoläthern, sondern auch mit Benzol zu ungesättigten Ketonen; die *gem*-Dimethylgruppe im Dimethyl-acrylsäurechlorid scheint demnach den Ringschluß zum Hydrindon zu erleichtern.

2. Durch Einwirkung von α, β -Dibrom-buttersäurechlorid auf Benzol gewann Kohler³⁾ ein bei 112° schmelzendes Dibrom-butyrophenon, das er durch Behandlung mit Jodkalium in Propenylphenyl-keton überführte. Als man umgekehrt zur Charakterisierung eines Präparates dieses ungesättigten Ketons, das man aus Benzol und Crotonylchlorid⁴⁾ bereitet hatte, Brom an es anlagerte, erhielt man ein Dibromid, das, statt bei 112°, scharf und konstant bei 98—99° schmolz.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, daß die verschiedenen Wege zu stereoisomeren Modifikationen des zweifach gebromten Ketons führten und dadurch die Verschiedenheit der Schmelzpunktbeobachtungen bedingt sei, stellte man den Körper genau nach den Angaben von Kohler dar. Hierbei ergab sich als erste Abweichung,

¹⁾ Auwers, A. 415, 120 [1918].

²⁾ Am. 44, 60 [1910].

³⁾ Am. 42, 393 [1909].

daß das Chlorid der α,β -Dibrom-buttersäure unter 12 mm Druck bereits bei 82—83° siedete, während es nach Kohler wesentlich höher sieden soll, nämlich bei 112° unter 20 mm Druck. Zweitens schmolz das aus dem Chlorid und Benzol gewonnene Dibrom-butyrophänon wie das frühere genau bei 98—99°, nicht bei 112°. Es hat den Anschein, als ob bei der Niederschrift der Kohlerschen Arbeit ein Versehen vorgekommen ist.

Frl. Dr. E. Lämmerhirt danke ich bestens für ihre sorgfältige Beihilfe bei dieser Untersuchung.

Versuche.

Semicarbazon des β -Semicarbazido-propyl-phenyl-ketons (I).

5.5 g (1 Mol.-Gew.) Propenyl-phenyl-keton, das nach der Vorschrift von Kohler¹⁾ aus Benzol und Crotonylchlorid gewonnen worden war, wurden in wäßrig-alkoholischer Lösung mit 11 g ($2\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.) Semicarbazid-Chlorhydrat und 13 g ($2\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.) kryst. Natriumacetat versetzt. Über Nacht hatten sich in reichlicher Menge Krystalle abgeschieden, die in Eisessig sehr leicht, in den übrigen gebräuchlichen organischen Mitteln aber kaum löslich waren. Die Substanz wurde durch Auskochen mit Alkohol gereinigt und stellte ein farbloses Krystallpulver dar, das, mäßig rasch erhitzt, bei 191—192° unter Zersetzung schmolz.

0.2081 g Sbst.: 0.3953 g CO₂, 0.1272 g H₂O. — 0.1745 g Sbst.: 45.8 ccm N (14°, 750 mm).

C₁₂H₁₈O₂N₆. Ber. C 51.8, H 6.5, N 30.2.

Gef. » 51.8, » 6.8, » 30.3.

In heißem Wasser löst sich der Körper ziemlich leicht und scheidet sich beim Eindampfen in weißen, krystallinischen Krusten ab. Derartig gereinigte Präparate schmolzen je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 195° und 197°. Von verd. Salzsäure wird die trockne Verbindung schlecht aufgenommen, dagegen löst sie sich sofort, wenn man sie zuvor mit Alkohol befeuchtet. Als eine solche Lösung mit Ammoniak versetzt und eingedampft wurde, verschmierte die Substanz.

Semicarbazon des β -Semicarbazido-propyl-p-anisyl-ketons²⁾ (II).

p-Crotonyl-anisol wurde mit der $2\frac{1}{2}$ -fach molekularen Menge Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung einige Tage stehengelassen. Als man dann den Alkohol verdunsten ließ, schied sich ein feinkrystallinischer Niederschlag aus, der mit stark verdünntem Alkohol gewaschen wurde.

¹⁾ Am. 42, 395 [1909]. ²⁾ Von Hrn. Th. Meißner dargestellt.

Die Substanz, die bei 159—160° schmilzt, löst sich in warmem Wasser leicht, in kaltem mäßig; leicht löslich ist sie ferner in Methyl- und Äthylalkohol sowie Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Benzol, Ligroin und Chloroform. Von verd. Mineralsäuren wird sie aufgenommen.

0.1527 g Sbst.: 85.0 ccm N (12°, 759 mm).

$C_{13}H_{20}O_2N_6$. Ber. N 27.3. Gef. N 27.1.

Semicarbazon des Methyläthers vom β -Semicarbazido-propyl-p-kresylketon (III).

Das Ausgangsmaterial für diese Verbindung, der Methyläther des *o*-Propenyl-*p*-kresyl-ketons, $(CH_3)(OCH_3)C_6H_3.CO.CH:CH.CH_3$, wurde erhalten, als man *p*-Kresyläther und Crotonylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von nur einem Molekulargewicht Aluminiumchlorid auf einander einwirken ließ, während bei Anwendung der doppelten Menge Chlorid das freie Phenol und dessen Umwandlungsprodukte entstanden¹⁾.

Der Äther, der unter 13 mm Druck bei 156—161° siedete, lieferte mit essigsauerm Semicarbazid in alkoholisch-wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur den oben genannten Körper als weißes Krystallpulver, das in Salzsäure löslich war und durch Laugen wieder gefällt wurde. Nach dem Auskochen mit Alkohol schmolz die Substanz bei 203°; der Schmelzpunkt einer Probe, die aus heißem Eisessig durch Wasser ausgespritzt worden war, lag bei 205—206°.

In anderen organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung kaum löslich, dagegen leicht in heißem und mäßig in kaltem Wasser.

0.1625 g Sbst.: 0.3115 g CO_2 , 0.1055 g H_2O . — 0.1527 g Sbst.: 34.8 ccm N (16°, 754 mm)

$C_{14}H_{22}O_3N_6$. Ber. C 52.1, H 6.9, N 26.1.

Gef. » 52.3, » 7.3, » 26.2.

Semicarbazon des β -Semicarbazido-propyl-p-kresyl-ketons (IV).

o-Propenyl-*p*-kresyl-keton (1 Mol.-Gew.) blieb in alkoholisch-wäßriger Lösung mit Semicarbazid-Chlorhydrat (2 Mol.-Gew.) und Natriumacetat etwa 2 Wochen bei Zimmertemperatur stehen. Es hatten sich nach dieser Zeit wenige kleine, glänzende Krystalle abgeschieden. Beim Kratzen fiel in etwas reichlicherer Menge ein feinkrystallinisches weißes Pulver aus, das zusammen mit den Krystallen abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat schieden sich über Nacht kleine, drusig verwachsene Kryställchen ab, aus deren Filtrat man über

¹⁾ Vergl. Auwers und Lämmerhirt, A. 421, 31 ff. [1920].

Nacht noch eine weitere Krystallfraktion erhielt. Von den drei Auscheidungen schmolz die erste scharf bei 199—200°, die zweite bei 195—196°, die dritte bei 191°; alle unter Zersetzung. Alle zusammen wurden mit Alkohol ausgekocht, wodurch der Schmelzpunkt auf 200°—201° stieg.

Der Körper wird von wäßriger Natronlauge langsam aufgenommen und durch vorsichtigen Zusatz von Säure wieder ausgefällt. Überschüssige Säure löst ihn; Ammoniak fällt ihn wieder, jedoch nur aus konzentrierter Lösung, da die Substanz von Wasser ziemlich leicht aufgenommen wird. Bei einem Versuch, die Verbindung aus heißem 50-proz. Alkohol umzukrystallisieren, wurden kleine, glitzernde Kryställchen erhalten, die schon weit unter 200° etwas erweichten und unscharf schmolzen. Der Körper ist somit weniger beständig als die anderen oben beschriebenen Semicarbazido-Semicarbazone. Darauf ist es vielleicht auch zurückzuführen, daß bei der Verbrennung etwas zu wenig Stickstoff gefunden wurde.

0.1380 g Sbst.: 30.9 ccm N (12°, 749 mm).

$C_{13}H_{20}O_3N_6$. Ber. N 27.3. Gef. N 26.1.

3.3-Dimethyl-hydrindon-1 und sein Semicarbazon (V).

Um rascher als auf dem von Kohler¹⁾ angegebenen Weg zum Isobutenyl-phenyl-keton zu gelangen, versetzte man eine Lösung von je 13.5 g β,β -Dimethyl-acrylsäurechlorid und Benzol in 40 ccm Schwefelkohlenstoff unter starker Kühlung allmählich mit 16.7 g Aluminiumchlorid. Es war zunächst keine Einwirkung zu bemerken; als aber der Kolben ins Sonnenlicht gestellt wurde, begann eine gelinde Entwicklung von Chlorwasserstoff, die nach 20 Minuten beendet war. Das in üblicher Weise aufgearbeitete Reaktionsprodukt ging unter 14 mm Druck zwischen 126° und 140° als gelbes Öl über; dann folgten unter dauerndem Steigen des Thermometers nur noch wenige braun gefärbte Tropfen.

Da nach Kohler das erwartete Keton unter 22 mm Druck bei 148° siedet, war es zweifelhaft, ob es in dem erhaltenen Produkt vorlag. Zur Reinigung setzte man das ganze Destillat mit der 2 $\frac{1}{2}$ -fach molekularen Menge Semicarbazid in bekannter Weise an und ließ die alkoholisch-wäßrige Flüssigkeit bei Zimmertemperatur stehen. Nach 2 Tagen begann die Abscheidung von Krystallen, deren Menge allmählich zunahm. Zum Schluß krystallisierte man das Produkt aus siedendem Alkohol um.

Der Körper fällt aus Alkohol, Benzol oder Essigester in feinen, weißen, glänzenden Nadelchen aus und schmilzt unter vorhergehen-

¹⁾ a. a. O., S. 397 ff.

dem Erweichen bei 205–207°. In Eisessig löst er sich schon in der Kälte, in den übrigen organischen Mitteln erst beim Erhitzen.

Die Analyse ergab, daß die Verbindung wider Erwarten ein Monosemicarbazon war.

0.1181 g Sbst.: 0.2877 g CO₂, 0.0754 g H₂O. — 0.1579 g Sbst.: 28.0 ccm N (23°, 748 mm).

C₁₂H₁₅ON₃. Ber. C 66.3, H 7.0, N 19.3.

Gef. » 66.4, » 7.1, » 19.6.

Weitere Versuche, auf deren Einzelheiten nicht eingegangen werden soll, ergaben, daß das fragliche Keton in größerer Menge, entsteht, wenn man das Reaktionsgemisch nach der Belichtung noch längere Zeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Bei einem solchen Versuch erhielt man beispielsweise ein Produkt, dessen Hauptmenge unter 18 mm Druck bei 130–134° als gelbes Öl überging. Bei erneuter Rektifikation siedete diese Substanz unter dem gleichen Druck bei 130–131° und war nunmehr vollkommen farblos.

0.1597 g Sbst.: 0.4811 g CO₂, 0.1120 g H₂O.

C₁₁H₁₃O. Ber. C 82.4, H 7.6.

Gef. » 82.2, » 7.8.

Die spektrochemische Untersuchung ergab, daß ein gesättigtes Keton vom Hydrindon-Typus vorlag.

$d_4^{14.25} = 1.0320$. — $d_4^{20} = 1.027$. — $n_D = 1.54026$, $n_D = 1.54525$, $n_D = 1.55936$, $n_D = 1.57182$ bei 14.25°. — $n_D^{20} = 1.5427$.

	M _a	M _D	M _β —M _a	M _γ —M _a
Ber. für C ₁₁ H ₁₃ O'' (160.10) .	46.90	47.21	1.02	1.65
Gef.	48.69	49.07	1.43	2.34
EM	+ 1.79	+ 1.86	+ 0.41	+ 0.69
ES	+ 1.12	+ 1.16	+ 40 %	+ 42 %

Auch bei der chemischen Prüfung erwies sich die Substanz als gesättigt. Mit Semicarbazid lieferte sie schon nach kurzem Stehen einen dicken, weißen Krystallbrei, der aus dem oben beschriebenen Semicarbazon vom Schmp. 205–207° bestand.

Da nach allem der Körper das 3.3-Dimethyl-hydrindon-1 sein mußte, versuchte man ihn aus β-Brom-isovalerylchlorid und Benzol aufzubauen. Zu diesem Zweck löste man zunächst 10 g β,β-Dimethyl-acrylsäure in 50 g bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure. Schon nach 10 Min. war alles zu einem dicken Krystallbrei erstarrt, dessen Beschaffenheit sich bei 3-tägigem Stehen nicht änderte. Die abgesaugten Krystalle wurden mit Petroläther nachgewaschen, zwischen Fließpapier abgepreßt und im Exsiccator über Kalk getrocknet. Die Ausbeute entsprach der Theorie, denn es wurden 18 g β-Brom-isovaleriansäure erhalten. Der

Schmelzpunkt des Präparates lag bei 72° , während die reine Säure bei 73.5° schmilzt¹⁾.

Zur Umwandlung in das Chlorid gab man zu 15 g (3 Mol.-Gew.) Säure vorsichtig in der Kälte 7.6 g (2 Mol.-Gew.) Phosphortrichlorid und erwärmte zum Schluß gelinde auf dem Wasserbade. Das von der phosphorigen Säure abgegossene Öl wurde im Vakuum rektifiziert, da es sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck sofort dunkel zu färben begann. Aber auch bei der Vakuum-Destillation wurde kein konstant siedendes Produkt erhalten, vielmehr ging die Substanz unter regelmäßigem Steigen des Thermometers zwischen 60° und 90° unter 18 mm Druck über. Es hängt dies mit der großen Zersetzlichkeit der Säure zusammen, die sich auch bei früheren Veresterungsversuchen störend bemerkbar gemacht hatte.

Das gesamte Destillat, 8 g, gab man in etwas Schwefelkohlenstoff mit 3.2 g Benzol und 5.5 g Aluminiumchlorid zusammen, ließ nach der normal verlaufenen Anfangsreaktion über Nacht stehen, erwärmte auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung, gab nochmals die gleiche Menge Aluminiumchlorid zu und erwärmte abermals. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man ein Öl, das im Vakuum rektifiziert wurde. Bis 131° ging etwa 1 ccm eines farblosen Öles über, davon die größere Menge zwischen 125° und 131° , die kleinere konstant bei 131° , also bei derselben Temperatur, bei der das zuvor erhaltene vermutliche Dimethyl-hydrindon siedete. Bei höherer Temperatur gingen nur noch ein paar braune, schwerflüssige Tropfen über; das meiste blieb als harzige Masse im Siedekolben zurück. Auch dieser wenig glatte Verlauf der Friedel-Craftschen Reaktion ist eine Folge der großen Empfindlichkeit des Brom-isovaleriansäurechlorids.

Die beiden oben erwähnten Fraktionen wurden mit Semicarbazid behandelt. Beide schieden im Lauf von 2 Stdn. einen dicken Krystallbrei ab. Das aus dem höher siedenden Anteil gewonnene Semicarbazon schmolz sofort für sich und gemischt mit dem früheren Präparat bei $205-207^{\circ}$; das Produkt aus dem niedriger siedenden Anteil schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren bei $199-203^{\circ}$ und änderte diesen Schmelzpunkt beim Vermischen mit dem Vergleichspräparat nicht.

Durch diese Synthese ist das an Stelle des Isobutenylphenyl-ketons entstandene Keton mit Sicherheit als 3.3-Dimethyl-hydrindon-1 erwiesen.

Nach diesen Erfahrungen benutzte man zur Herstellung des Isobutenyl-phenyl-ketons mit geringer Abänderung den von Kohler gewiesenen Weg. Da jedoch auch dieser jenes Keton nur in geringer Menge lieferte, wurde die Einwirkung von Semicarbazid auf die Verbindung nicht untersucht, sondern die ganze Menge für Versuche mit Phenylhydrazin verwendet, über die in anderem Zusammenhang berichtet werden soll.

¹⁾ Auwers, B. 28, 1133 [1895].

β-Semicarbazido-isobutyl-p-kresyl-keton (VI).

Isobutenyl-*p*-kresyl-keton wurde das eine Mal mit der äquimolekularen Menge Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat, ein anderes Mal mit der dreifach molekularen Menge dieser Reagenzien bei Zimmertemperatur in der üblichen Weise angesetzt. In beiden Fällen schieden sich über Nacht Krystalle aus, die sich als identisch erwiesen und aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert wurden.

Der Körper bildet seidenglänzende Nadelchen vom Schmp. 148—149°. In Eisessig ist er schon in der Kälte löslich, in Methyl- und Äthylalkohol erst beim Erhitzen; Benzol, Äther und Ligroin nehmen ihn gar nicht auf. Aus siedendem Wasser kann die Substanz umkrystallisiert werden. Beim Verreiben mit verd. Salzsäure bildet sich ein Salz, das sich beim Verdünnen mit viel Wasser löst. Durch Natronlauge wird die Base wieder ausgefällt, löst sich aber in einem Überschuß der Lauge wieder auf.

0.2052 g Sbst.: 0.4431 g CO₂, 0.1337 g H₂O. — 0.1461 g Sbst.: 20.0 ccm N (13°, 754 mm).

C₁₃H₁₉O₃N₃. Ber. C 58.8, H 7.2, N 15.9.

Gef. » 58.9, » 7.3, » 16.0.

Um, wie in anderen Fällen, ein Semicarbazido-Semicarbazon zu erhalten, ließ man auf das Anlagerungsprodukt überschüssiges Semicarbazid in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 30—40° tagelang einwirken, erhielt jedoch das Ausgangsmaterial unverändert zurück.

Dagegen verwandelte Hydroxylamin die Verbindung glatt in das

Oxim des β-Semicarbazido isobutyl-p-kresyl-ketons (VII).

Zu einer Lösung von 0.8 g = 1 Molg. Semicarbazidoderivat in verd. Natronlauge gab man 0.42 g = 2 Molg. salzsaures Hydroxylamin und ließ das Gemisch über Nacht stehen. Beim Ansäuern mit Essigsäure schied sich ein feines, grauweißes Krystallpulver aus.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das Oxim konstant bei 202—203°. Es bildet feine Kryställchen, die sich in Eisessig schon in der Kälte leicht lösen, in Alkohol erst beim Erhitzen und von Äther, Benzol und Petroläther auch in der Wärme nur schwer aufgenommen werden.

0.1811 g Sbst.: 31.25 ccm N (14°, 752 mm).

C₁₃H₂₀O₃N₄. Ber. N 20.0. Gef. N 20.0.

Oxim des Isobutenyl-p-kresyl ketons (VIII).

In der Kälte reagiert das Keton mit salzsaurem Hydroxylamin nicht. Als man jedoch ein Gemisch der beiden Substanzen (1 Molg. Keton und 2 Molg. Hydroxylaminsalz) in Alkohol 8 Stdn.

kochte, färbte sich die anfangs hellgelbe Flüssigkeit allmählich dunkelgelb, und auf Wasserzusatz schied sich das entstandene Oxim als rasch erstarrende Emulsion aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin vom Sdp. 70—90° schmolz der Körper konstant bei 130.5—131.5°.

Kleine, derbe, glasglänzende Prismen. Leicht löslich in kaltem Äther und heißem Methyl- und Äthylalkohol, Benzol und Eisessig. Die mit Alkohol befeuchtete Substanz löst sich leicht in Laugen auf.

0.1386 g Sbst.: 0.3558 g CO₂, 0.0921 g H₂O. — 0.1664 g Sbst.: 10.3 ccm N (18°, 752 mm).

C₁₂H₁₅O₂N. Ber. C 70.2, H 7.4, N 6.8.
Gef. » 70.0, » 7.4, » 7.0.

β-Hydroxylamino-isobutyl-p-kresyl-ke-ton (IX).

0.95 g (1 Molg.) Isobutenyl-*p*-kresyl-ke-ton ließ man mit 0.7 g (2 Molg.) salzsaurem Hydroxylamin und 0.84 g (2 Molg.) Natriumbicarbonat in wäßrig-methylalkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur stehen. Schon nach kurzer Zeit schieden sich kleine, derbe, glasglänzende Krystalle aus, die sich sowohl in Salzsäure wie in Natronlauge, nicht aber in Ammoniak lösten. Aus verd. Alkohol erhielt man feine Kryställchen, die, wie das Rohprodukt, bei 138° schmolzen; aus reinem Methylalkohol dagegen derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 139—140°.

Der Körper ist in Äther und Ligroin sehr schwer, in heißem Methyl- und Äthylalkohol sowie Benzol leicht löslich.

0.2110 g Sbst.: 0.4986 g CO₂, 0.1458 g H₂O. — 0.1011 g Sbst.: 5.8 ccm N (19°, 752 mm).

C₁₂H₁₇O₃N. Ber. C 64.6, H 7.7, N 6.3.
Gef. » 64.5, » 7.7, » 6.5.

Propenyl-phenyl-ke-ton und sein Bromid.

Ein nach Kohler (a. a. O.) aus Benzol und Crotonylchlorid dargestelltes Präparat des Ketons siedete unter 12 mm Druck bei 122—123°; Kohler fand Sdp.₁₂ 135°.

$d_4^{18.3} = 1.0298$. — $d_4^{20} = 1.028$. — $n_D = 1.55465$, $n_D = 1.56091$, $n_B = 1.57896$, $n_\gamma = 1.59544$ bei 18.3°. — $n_D^{20} = 1.5601$.

	M _α	M _D	M _β -M _α	M _γ -M _α
Ber. für C ₁₀ H ₁₀ O'' $\overline{14}$ (146.08)	43.99	44.32	1.09	1.73
Gef.	45.51	45.93	1.63	2.72
EM	+ 1.52	+ 1.61	+ 0.54	+ 0.99
EΣ	+ 1.04	+ 1.10	+ 50 %	+ 57 %

Schon früher¹⁾ hatte man versucht, die spektrochemischen Konstanten dieser Verbindung festzustellen, doch war es damals nicht gelungen, ein einwandfreies Präparat zu gewinnen. Das jetzt untersuchte darf als rein angesehen werden; dafür sprechen auch die Werte der spezif. Exaltationen, die denen des vom spektrochemischen Standpunkt aus vergleichbaren Benzophenons ähneln²⁾. Die Moleküle beider Verbindungen enthalten nämlich eine gekreuzte Konjugation; da jedoch die des Benzophenons eine Störung mehr enthält, sind dessen $E\Sigma$ -Werte etwas niedriger.

Viel größer sind dagegen, der Regel gemäß, die spezif. Exaltationen des isomeren Benzal-acetons³⁾, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3$, mit gehäufte Konjugation:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Benzophenon (Mittel)	+ 0.91	+ 1.00	+ 42 0/100	+ 43 0/100
Benzal-aceton	+ 2.62	+ 2.81	+ 118 0/100	—

Das Propenyl-phenyl-keton und Benzal-aceton bilden ein besonders schönes Beispiel für den tiefgreifenden Unterschied zwischen gekreuzter und gehäufte Konjugation.

Als das Keton in trockenem Schwefelkohlenstoff mit Brom versetzt wurde, nahm es mit großer Geschwindigkeit ohne eine Spur von Bromwasserstoff-Entwicklung genau die äquimolekulare Menge des Halogens auf. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieben schöne, weiße, glasglänzende Nadelchen, die sich gleich gut aus Petroläther oder aus Alkohol umkrystallisieren ließen.

Da der Schmelzpunkt des Körpers trotz häufigen Umkrystallisierens aus verschiedenen Mitteln konstant bei 98—99° blieb, während Kohler für den Schmelzpunkt des α,β -Dibrom-butyrophenons 112° angibt, wurde die Substanz analysiert.

0.1943 g Sbst.: 12.7 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

$C_{10}H_{10}OBr_2$. Ber. Br 52.2. Gef. Br 52.2.

Zur Darstellung des Bromids nach Kohler verwandelte man zunächst aus Crotonsäure und Brom gewonnene α,β -Dibrom-buttersäure in ihr Chlorid, indem man die Säure in wenig frisch destilliertem Phosphoroxychlorid aufschwemmte und dazu unter Kühlung mit Eiswasser allmählich die äquimolekulare Menge Phosphorpentachlorid gab. Aus dem Reaktionsgemisch destillierte man zunächst das Phosphoroxychlorid ab, rektifizierte das Übergegangene nochmals unter gewöhnlichem Druck und gab das, was bis 120° nicht überge-

¹⁾ Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 79 [1911].

²⁾ Auwers und Eisenlohr, a. a. O., S. 75.

³⁾ Auwers, B. 45, 2766 [1912].

gangen war und größtenteils aus mitgerissenem Säurechlorid bestand, zu der Hauptmenge des Chlorids und führte nun die Vakuum-Destillation zu Ende. Das α,β -Dibrom-buttersäurechlorid siedete unter 12 mm Druck bei 78—85°, davon die Hauptmenge bei 82.5° Kohler gibt Sdp.₂₀ 112° an.

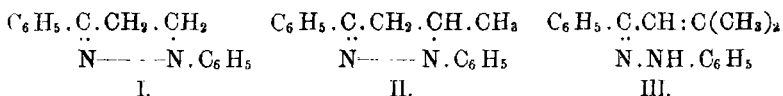
16 g dieses Chlorids und 6.3 g Benzol in 32 ccm Schwefelkohlenstoff versetzte man unter Kühlung allmählich mit 9.5 g Aluminiumchlorid und gab dann sofort Eis und Salzsäure zu. Nach dem Verdunsten der Schwefelkohlenstoff-Schicht hinterblieb das Keton als schöne, weiße Krystallmasse, die mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Auch dieses Präparat schmolz konstant bei 98—99°.

Marburg, Chemisches Institut.

123. Karl v. Auwers und Elisabeth Lämmerhirt:
Über Phenylhydrazin-Derivate ungesättigter fett-aromatischer Ketone und ihre Umwandlungsprodukte.

(Eingegangen am 12. Februar 1921.)

Bei Untersuchungen über das Vinyl-phenyl-keton und dessen Homologe fand Kohler¹⁾, daß die Stammsubstanz in alkoholischer Lösung bei Anwesenheit von wenig Essigsäure mit Phenylhydrazin unter lebhafter Wärme-Entwicklung ein Kondensationsprodukt liefert, in dem wahrscheinlich das 1.3-Diphenyl-pyrazolin (I) vorliegt. Unter gleichen Bedingungen schien das Propenyl-phenyl-keton mit Phenylhydrazin nicht zu reagieren, lieferte aber in der Hitze das 5-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazolin (II). Beim Isobutenyl-phenyl-



nyl-keton endlich blieb die Reaktion bei der Bildung des amorphen Phenylhydrazons (III) stehen, das sich rasch zersetzte, anscheinend ohne dabei in ein Pyrazolin überzugehen.

Diese Beobachtungen entsprechen der von Auwers und Voß²⁾ festgestellten Gesetzmäßigkeit, wonach im allgemeinen Phenylhydrazone von der Form $\text{R}' \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{R}$ mit aliphatischem R, sich leichter in Pyrazoline verwandeln als solche mit aromatischem R, die Raumerfüllung der mit dem Kohlenstoff 5 verbundenen Substituenten demnach bei dieser Reaktion eine Rolle zu spielen scheint.

¹⁾ Am. 42, 375 [1909].

²⁾ B. 42, 4411 [1909].