

### Zusammenfassung.

Das durch Kondensation von Önanthaldehyd mit Aceton gewonnene Decen-(3)-on-(2) besitzt trans-Form. Das cis-Keton wird ausgehend von Octin-(1) über Decin-(3)-on-(2) hergestellt.

Trans-Hepten-(3)-on-(2) wird aus Hexen-(2)-säure mit  $\text{LiCH}_3$ , cis-Hepten-(3)-on-(2) aus Heptin-(3)-on-(2) erhalten.

Die beiden cis-Ketone siedeten  $15^\circ$  tiefer als die entsprechenden trans-Ketone. Sie sind sehr empfindlich gegen Säuren, durch die sie rasch zur trans-Form isomerisiert werden. Gegen Alkalien sind sie dagegen weitgehend resistent. Die Semicarbazone der cis-Ketone, mit freiem Semicarbazid hergestellt, sind leichter löslich und schmelzen tiefer als diejenigen der trans-Ketone. Die cis-Ketone bilden Phenylsemicarbazid-Phenylsemicarbazone, die trans-Ketone normale Phenylsemicarbazone. Die IR.-Spektren der beiden stereoisomeren Decenone und Heptenone sowie diejenigen des Decinons und des Heptinons werden angegeben.

Es wird angenommen, dass die bei den beiden Modellsubstanzen gefundenen Unterschiede auch bei andern, ähnlich gebauten ungesättigten Methylketonen auftreten, d. h. bei solchen der aliphatischen Klasse ohne Verzweigung in der Nähe der Doppelbindung.

Es wurden auch trans- und cis-Decen-(3)-ol-(2) hergestellt. Hier beträgt der Siedepunktsunterschied der beiden Isomeren nur  $5^\circ$  und die cis-Verbindung ist gegen Säuren beständig.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 29. Über die cis,trans-isomeren 4-Phenyl-buten-(3)-one-(2) und 3-Phenyl-propen-(2)-ale-(1)

von G. Gamboni<sup>1)</sup>, V. Theus<sup>1)</sup> und H. Schinz.

(14. XII. 54.)

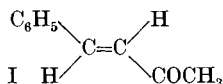
In der vorhergehenden Mitteilung<sup>2)</sup> haben wir die cis- und trans-Form von je zwei aliphatischen, geradkettigen,  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Methylketonen beschrieben. Wir haben nun ein Beispiel eines Methylketons untersucht, bei dem die Doppelbindung ausser zur CO-Gruppe noch zu einem Benzolring konjugiert ist: das 4-Phenyl-buten-(3)-on-(2). Das Studium wurde auch auf den entsprechenden, um 1 C-Atom ärmern Aldehyd, das 3-Phenyl-propen-(2)-al-(1) (Zimtaldehyd) ausgedehnt, dessen cis-Form wir zum ersten Mal rein darstellten.

<sup>1)</sup> Diss. ETH., Zürich, erscheinen demnächst.

<sup>2)</sup> V. Theus, W. Surber, L. Colombi & H. Schinz, *Helv.* **38**, 239 (1955).

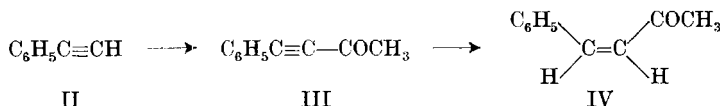
## 4-Phenyl-buten-(3)-on-(2).

**Trans-Form.** Trans-Phenyl-buten-(3)-on-(2) (Benzyliden-aceton, Methyl-styrylketon) (I) wurde auf die übliche Art durch Kondensation von Benzaldehyd mit Aceton in Gegenwart von verd. wässriger Natronlauge hergestellt<sup>1)</sup>. Das über das Semicarbazon gereinigte Produkt zeigte Smp. 41–42°; Sdp. 83°/0,2 mm; UV.-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  288 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,34$  und 222 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,02$ ; IR.-Spektrum, in Tetrachlor-äthylen aufgenommen, siehe Fig. 1.



Das Semicarbazon schmolz bei 184°<sup>2)</sup>;  $\lambda_{\max}$  308 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,55$  und 230 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,15$ . Das Phenylsemicarbazon zeigte Smp. 193°<sup>3)</sup>, das 2,4-Dinitrophenylhydrazon Smp. 224°<sup>4)</sup>.

**Cis-Form.** Das noch unbekannte cis-3-Phenyl-buten-(3)-on-(2) (IV) gewann man ausgehend von Phenylacetylen (II) über 4-Phenylbutin-(3)-on-(2) (III). Die erste Stufe dieser Synthese wurde auf zwei Arten ausgeführt: 1. durch Zugabe der *Grignard*-Verbindung von II in Äther zu Acetanhydrid bei –60°<sup>5)</sup> und 2. durch Zugabe der Natriumverbindung von II in Äther zu Acetanhydrid bei –15°<sup>6)</sup>. Im zweiten Fall war die Ausbeute bedeutend besser (45–52% gegenüber 15–32%). Da die Verbindung III nicht ganz rein erhalten wurde<sup>7)</sup>, verwandelte man sie ins Semicarbazon (Smp. 116–117,5°) und hydrolysierte dieses mit konz. Oxalsäurelösung. Das so gereinigte Präparat zeigte Smp. 4,0–4,5°; Sdp. 78–79°/0,2 mm. Es wurde ferner durch das 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 190° und das Phenylsemicarbazon vom Smp. 198–199° charakterisiert. IR.-Spektrum des Ketons III, in Tetrachloräthylen aufgenommen, siehe Fig. 3.



Das Acetylenketon III wurde durch partielle Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat ins Äthylenketon über-

<sup>1)</sup> N. L. Drake & P. Allen jr., Org. Syntheses, Coll. Volume I, 77 (1946).

<sup>2)</sup> Nach H. Rupe & P. Schlochoff, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 4381 (1903), Smp. 185°.

<sup>3)</sup> W. Borsche & C. Merkwitz, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3183 (1904), geben Smp. 195° an (Präparat durch Erhitzen des Semicarbazons mit Anilin hergestellt).

<sup>4)</sup> Nach Ch. F. H. Allen, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2955 (1930), Smp. 223°.

<sup>5)</sup> Nach dem von Campbell u. Mitarb. für analoge rein aliphatische Verbindungen angegebenen Verfahren, vgl. V. Theus, W. Surber, L. Colombi & H. Schinz, l. c.

<sup>6)</sup> D. Nightingale & F. Wadworth, J. Amer. chem. Soc. **67**, 416 (1945). Herstellung der Lösung von Phenylacetylen-natrium nach H. Gilman & R. V. Young, J. org. Chemistry **I**, 315 (1936).

<sup>7)</sup> Nightingale & Wadworth geben für ihr Präparat keine Analyse an.

geführt. Durch Verwendung einer noch grössern Menge Katalysator als bei der Herstellung des cis-Decen-(3)-on-(2) und cis-Hepten-(3)-on-(2)<sup>1)</sup> erreichte man eine hinreichend schnelle Reaktion.

Das cis-4-Phenyl-buten-(3)-on-(2) (IV), das auf diese Weise erhalten wurde, zeigte: Smp. –21,5 – –20,5°; Sdp. 67–68°/0,2 mm;  $d_4^{20} = 1,0152$ ;  $n_D^{20} = 1,5649$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{10}H_{10}O$   $\bar{4}$  44,32; gef. 46,90;  $EM_D = +2,58$ .

UV.-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  280 m $\mu$ ,  $\log \varepsilon = 4,00$ ; Endabsorption bei 220 m $\mu$ ,  $\log \varepsilon = 4,01$ . Das IR.-Spektrum, ebenfalls in Tetrachloräthylen bestimmt (vgl. Fig. 2), zeigt gegenüber Fig. 1 einige deutliche Unterschiede. Das Präparat ist frei von Acetylenketon (Fehlen der Bande bei 2170 cm<sup>-1</sup> von Fig. 3).

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 224° und war identisch mit demjenigen des trans-Ketons; die verwendete salzsaure Reagenslösung hatte also Isomerisierung bewirkt. Beim Erhitzen mit Semicarbazid (freie Base) in methanolischer Lösung wurde ein Derivat vom Smp. 177,5° erhalten;  $\lambda_{\max}$  282 m $\mu$ ,  $\log \varepsilon = 4,30$  und 224 m $\mu$ ,  $\log \varepsilon = 4,05^2)$ . Die Mischprobe mit dem Semicarbazon des trans-Ketons (Smp. 184°) schmolz bei 155–156°. Mit Phenylsemicarbazid (freie Base) in siedendem Methanol entstand ein Phenylsemicarbazid-Phenylsemicarbazon<sup>3)</sup> vom Smp. 193°.

Beim Schütteln des cis-Ketons in ätherischer Lösung mit 2-n. Natronlauge trat keine Isomerisierung ein<sup>4)</sup>.

### 3-Phenyl-propen-(2)-al-(1) (Zimtaldehyd).

Trans-Form. Der käufliche Zimtaldehyd (V) zeigte nach sorgfältiger Destillation: Sdp. 80°/0,4 mm;  $d_4^{20} = 1,0500$ ;  $n_D^{20} = 1,6195$ ;  $M_D$  ber. für  $C_9H_8O$   $\bar{4}$  39,70; gef. 44,18;  $EM_D = +4,48$ ; UV.-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  287 m $\mu$ ,  $\log \varepsilon = 4,35$ ; Endabsorption 220 m $\mu$ ,  $\log \varepsilon = 4,06$ ; IR.-Spektrum, an der unverdünnten Substanz aufgenommen, siehe Fig. 4.

Das Semicarbazon zeigte Smp. 210° (u. Zers.)<sup>5)</sup>;  $\lambda_{\max}$  306 m $\mu$ ,  $\log \varepsilon = 4,63$  und 232 m $\mu$ ,  $\log \varepsilon = 4,04$ . Das Phenylsemicarbazon schmolz bei 177°, das 2,4-Dinitrophenylhydrazon bei 250° (u. Zers.)<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Theus, Surber, Colombi & Schinz, I. c.

<sup>2)</sup> Da das erste Absorptionsmaximum gegenüber dem des freien Ketons nur wenig nach der Seite der höhern Wellenlängen verschoben ist, könnte hier eventuell ein Pyrazolin vorliegen. Es sind jedoch auch einige Fälle gewöhnlicher Semicarbazone  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Ketone (z.B. Pulegon) bekannt, bei denen eine solche Verschiebung nicht stattfindet, K. Dimroth, Ber. dtsh. chem. Ges. **81**, 242 (1948).

<sup>3)</sup> Wie beim cis-Decen-(3)-on-(2) und cis-Hepten-(3)-on-(2), siehe Theus, Surber, Colombi & Schinz, I. c.

<sup>4)</sup> Ausführung wie beim Decen-(3)-on(2), vgl. Theus, Surber, Colombi & Schinz, I. c.

<sup>5)</sup> G. Young & E. Witham, J. chem. Soc. **77**, 230 (1900), geben 215–216° an. Der höhere Smp. ist wohl auf schnelleres Erhitzen zurückzuführen.

<sup>6)</sup> Campbell, Analyst **61**, 392 (1936), gibt 255° an.

Cis-Form. Phenyl-propionaldehyd (VI) wurde aus trans-Zimtaldehyd (V) durch Anlagerung von Brom an die Doppelbindung, Abspaltung von 1 Mol Bromwasserstoff aus dem erhaltenen Dibromid, Acetalisierung des  $\alpha$ -Brom-zimtaldehyds, Abspaltung eines weiteren Mols Bromwasserstoff aus letzterem Produkt und Hydrolyse des Acetalrestes hergestellt<sup>1)</sup>. Das Phenylsemicarbazon von VI schmolz bei 186°. IR.-Spektrum des Acetylenaldehyds siehe Fig. 6.

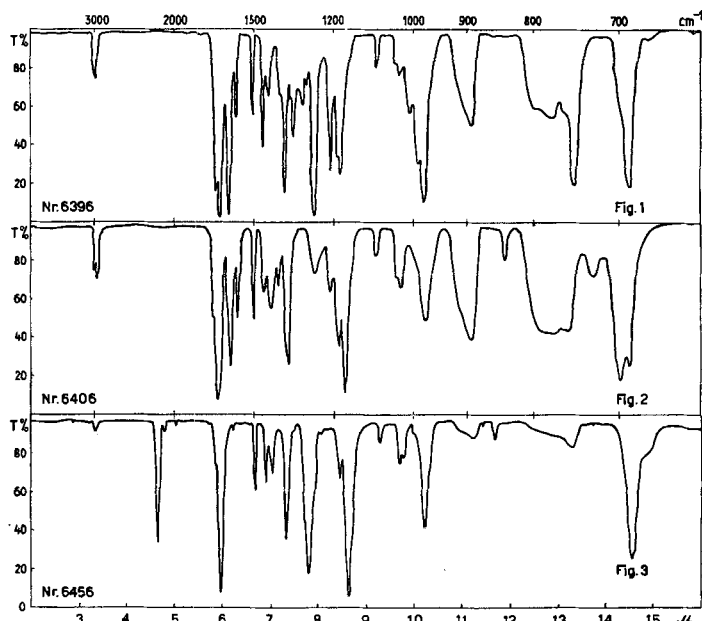
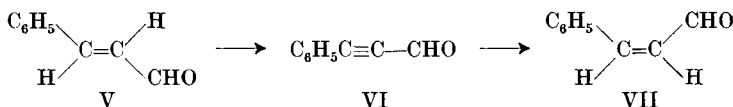


Fig. 1: trans-4-Phenyl-buten-(3)-on-(2) (Benzyliden-aceton) (I).

Fig. 2: cis-4-Phenyl-buten-(3)-on-(2) (IV).

Fig. 3: 4-Phenyl-buten-(3)-on-(2) (III).

Die Spektren von Fig. 1 und 2 wurden in 10-proz., dasjenige von Fig. 3 in 5-proz. Tetrachlor-äthylen-Lösung aufgenommen; die Absorption des Lösungsmittels ist kompensiert<sup>2)</sup>.

Die partielle Hydrierung des Phenyl-propionaldehyds mit Palladium-Calciumcarbonat zum Zimtaldehyd ist schwierig. Geringe Mengen Aldehydharz, dessen Bildung nicht ganz verhindert werden kann — auch dann nicht, wenn man den Ansatz von Anfang an zur Stabilisierung mit Hydrochinon versetzt — vergiften den Katalysator sehr rasch. Zum Gelingen der Reaktion musste deshalb eine Menge von

<sup>1)</sup> C. F. H. Allen & C. O. Edens, Org. Synth. **25**, 92 (1945).

<sup>2)</sup> Die Kompensation ist von 950  $\text{cm}^{-1}$  an aufwärts praktisch vollständig. Die Banden bei ca. 750—770  $\text{cm}^{-1}$  und bei ca. 890  $\text{cm}^{-1}$  stammen dagegen noch vom Lösungsmittel.

7,8-proz. Palladium-Calciumcarbonat verwendet werden, welche das ca. Dreifache des Substanzgewichtes betrug. Ferner wurde der Phenylpropionaldehyd unmittelbar vor Gebrauch im Hochvakuum im Stickstoffstrom destilliert und die Hydrierung unter Lichtausschluss ausgeführt. Bei Verwendung von weniger Katalysator erhielt man keinen cis-Zimtaldehyd. Die Hydrierung kam dann lange vor Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff zum Stillstand oder, wenn die Katalysatormenge knapp hinreichend war, die Operation aber zu lange dauerte, bildete sich fast nur trans-Zimtaldehyd und Harz. Man begreift aus diesem Grund auch den Misserfolg *M. Bourguels*<sup>1)</sup>, der schon vor 25 Jahren cis-Zimtaldehyd nach derselben Methode, jedoch mit kolloidalem Palladium-Katalysator, herzustellen versucht hatte.

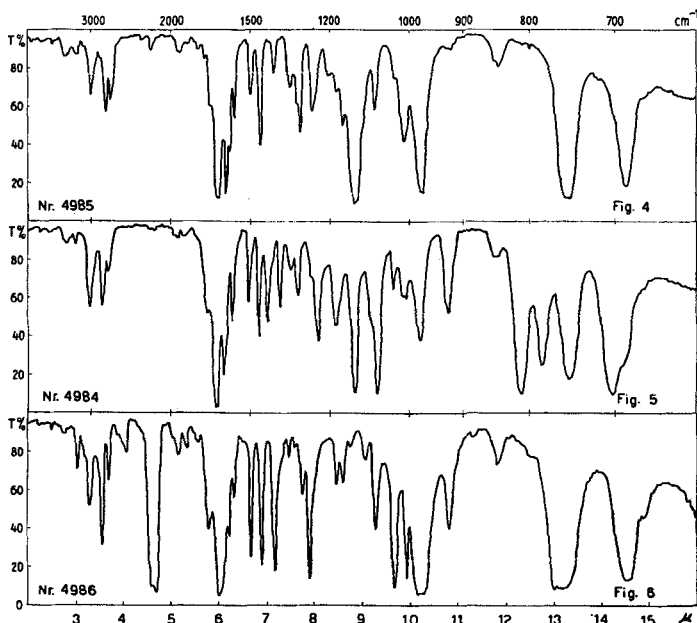


Fig. 4: trans-3-Phenyl-propen-(2)-al(1) (gewöhnlicher Zimtaldehyd) (V).

Fig. 5: cis-3-Phenyl-propen-(2)-al(1) (cis-Zimtaldehyd) (VII).

Fig. 6: Phenyl-propionaldehyd (VI).

Die Spektren von Fig. 4—6 wurden an den flüssigen, unverdünnten Aldehyden bestimmt.

Auch bei unsern besten Versuchen bildete sich immer eine gewisse Menge trans-Aldehyd, die aber durch sorgfältige Destillation im Hochvakuum abgetrennt werden konnte. Der reine cis-Aldehyd VII zeigte: Sdp. 67—69°/0,4 mm;  $d_4^{20} = 1,0436$ ;  $n_D^{20} = 1,5937$ ;  $M_D$  ber. für  $C_9H_8O$   $\sqrt{4}$  39,70; gef. 42,95;  $EM_D = +3,25$ ; UV.-Spektrum:  $\lambda_{max}$  284 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,10$ ; Endabsorption bei 220 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,93$ ; IR.-Spektrum siehe Fig. 5.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. France **45**, 1086 (1929).

Das Semicarbazon (mit freiem Semicarbazid hergestellt) schmolz bei  $196^{\circ}$ ;  $\lambda_{\max}$   $294\text{ m}\mu$ ,  $\log \varepsilon = 4,41$  und  $228\text{ m}\mu$ ,  $\log \varepsilon = 4,03$ . Die Mischprobe mit dem Semicarbazon des trans-Aldehyds (Smp.  $210^{\circ}$ ) zeigte Smp.  $185^{\circ}$ . Mit freiem Phenylsemicarbazid wurde ein normales Phenylsemicarbazon vom Smp.  $187^{\circ}$  erhalten<sup>1)</sup>. Die Mischprobe mit dem Phenylsemicarbazon des trans-Aldehyds (Smp.  $177^{\circ}$ ) schmolz bei  $164^{\circ}$ . Mit schwach salzsaurer methanolischer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin bildete sich unter Umlagerung das Derivat des trans-Aldehyds vom Smp.  $250^{\circ}$ .

Wir danken der Firma *Chuit, Naef & Cie., Firmenich & Cie., Secrs., Genf* für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil<sup>2)</sup>.

Trans-4-Phenyl-buten-(3)-on-(2) (Benzyliden-aceton) (I)<sup>3)</sup>. Die frisch hergestellte und über das Semicarbazon gereinigte Verbindung<sup>4)</sup> zeigte: Sdp.  $129^{\circ}/11\text{ mm}$ ; Sdp.  $83^{\circ}/0,2\text{ mm}$ ; Smp.  $41-42^{\circ}$ . Das Produkt war nach 6 Monaten noch völlig farblos.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$  Ber. C 82,16 H 6,90% Gef. C 82,09 H 6,95%

UV.- und IR.-Spektrum siehe theor. Teil.

Semicarbazon: Smp.  $184^{\circ}$  (aus  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ ); nach 6 Monaten schwach gelb gefärbt; UV.-Spektrum siehe theor. Teil.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_3$  Ber. C 65,00 H 6,45% Gef. C 65,11 H 6,58%

Phenylsemicarbazon: Smp.  $193^{\circ}$  (aus  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ ); schon nach eintägigem Stehen citronengelb verfärbt.

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ON}_3$  Ber. C 73,09 H 6,13% Gef. C 73,26 H 6,15%

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp.  $224^{\circ}$  (aus  $\text{CHCl}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$  Ber. C 58,89 H 4,32% Gef. C 58,69 H 4,17%

4-Phenyl-butin-(3)-on-(2) (III). 1. *Mittels der Grignard-Verbindung von II.* Eine Lösung von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  aus 7,8 g Mg und 38,5 g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  in  $50\text{ cm}^3$  abs. Äther versetzte man tropfenweise mit 30,6 g Phenylacetylen (II)<sup>5)</sup> und erhitze darauf das Ganze noch 1 Std. am Rückfluss. Die erhaltene Lösung trug man bei  $-60^{\circ}$  unter Rühren in eine Lösung von 45 g Acetanhydrid in  $100\text{ cm}^3$  Äther ein und rührte das Ganze noch  $2\frac{1}{2}$  Std. bei der gleichen Temperatur weiter. Nach Stehenlassen über Nacht, wobei das Gemisch langsam Zimmertemperatur annahm, wurde das Reaktionsprodukt mit konz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung zerlegt und wie üblich aufgearbeitet. Die Destillation lieferte 2,6 g Vorlauf von unverändertem Phenylacetylen (II) und 13,95 g (32%) 4-Phenyl-butin-(3)-on-(2) (III) vom Sdp.  $109-112^{\circ}/11\text{ mm}$ .

2. *Mittels der Na-Verbindung von II.* Es wurde genau nach den Angaben von D. Nightingale & F. Wadworth<sup>6)</sup> gearbeitet. Ansatz: 5 g Na, 22,5 g Phenylacetylen (II) und 23 g Acetanhydrid. Ausbeute an Phenylbutinon (III) 16,5 g (52%). Daneben wurden 4,8 g Phenylacetylen (II) regeneriert.

<sup>1)</sup> Gegensatz zu cis-4-Phenyl-buten-(3)-on-(2), welches unter Reaktion eines zweiten Mol Reagens (Anlagerung an die Doppelbindung) ein Phenylsemicarbazid-Phenylsemicarbazon liefert.

<sup>2)</sup> Die Smp. wurden in einem Kupferblock bestimmt; die Fadenkorrektur ist nicht berücksichtigt.

<sup>3)</sup> Mitbearbeitet von Erl. A. Kissling (Diplomarbeit 1953).

<sup>4)</sup> Org. Synth. Coll. Vol. I, 77 (1946).

<sup>5)</sup> Bei der Chem. Fabrik „Fluka“ käuflich.

<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. **67**, 416 (1945).

Sowohl das nach 1 als auch das nach 2 hergestellte Keton war unrein (C-Werte in beiden Fällen 1,5–1,9% zu tief.) Nach mehrtägigem Schütteln mit verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung<sup>1)</sup> oder nach Reinigung über die Verbindung mit *Girard*-Reagens P waren die C-Werte immer noch 0,6% zu tief. Ein reines Produkt erhielt man erst durch Verwandlung in das kristallisierte Semicarbazon und Hydrolyse desselben mit konz. Oxalsäurelösung.

Reinigung von III über das Semicarbazon. 7,6 g rohes 4-Phenyl-buten-(3)-on-(2) (III) wurden mit einer methanolischen Lösung von Semicarbazid-acetat (7,6 g Semicarbazid-hydrochlorid und 11,7 g krist. Na-Acetat zerrieben, mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  kalt ausgezogen und die filtrierte Lösung mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  auf 30 cm<sup>3</sup> aufgefüllt, 2 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Darauf wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgesogen, der dickflüssige Rückstand mit Wasser und Äther digeriert, die Schichten im Scheidetrichter getrennt und die Ätherlösung mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ausgewaschen. Darauf engte man die Ätherlösung auf ein geringes Volumen ein. Auf Zusatz von Petroläther (tiefsiedend) erhielt man farblose Kristalle; nach Trocknen im Exsikkator 9,6 g (90%), Smp. 116–117,5°. Zur Analyse wurde eine Probe noch je einmal aus Essigester-Cyclohexan und  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  umkristallisiert, wobei der Smp. nicht mehr stieg.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_3$  Ber. 65,67 H 5,51% Gef. C 65,69 H 5,60%

9,5 g Semicarbazon wurden mit 12 g krist. Oxalsäure, gelöst in etwa 15 cm<sup>3</sup> Wasser, 15 Min. am Dampfbad erwärmt und hernach der Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus dem Destillat gewann man 4,2 g (62%) Keton III vom Sdp. 60–62°/0,05 mm. Eine Mittelfraktion zeigte: Sdp. 78–79°/0,2 mm; Smp. 4,0–4,0°;  $d_4^{20} = 1,0215$ ;  $n_D^{20} = 1,5764$ ;  $M_D$  ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$   $\left[ \frac{\alpha}{\beta} \right] \frac{1}{1}$  42,79; gef. 46,73;  $EM_D = +3,94$ . IR.-Spektrum siehe theor. Teil.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  Ber. C 83,31 H 5,59% Gef. C 83,32 H 5,72%

Das Keton III war auch nach 6 Monaten noch ganz farblos.

Phenylsemicarbazon: 1,50 g Keton III wurden mit 1,80 g Phenylsemicarbazid (15% Überschuss) in 10 cm<sup>3</sup>  $\text{CH}_3\text{OH}$  2 Std. am Rückfluss erhitzt. Das nach dem Abkühlen ausgefallene rohe Derivat nahm man in Äther auf und entfernte Reste von überschüssigem Reagens durch Ausschütteln mit verd. HCl. Die Ätherlösung wurde hierauf mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Der Ätherrückstand zeigte nach dreimaligem Umkristallisieren aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  den konst. Smp. 198–199°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ON}_3$  Ber. C 73,63 H 5,45% Gef. C 73,54 H 5,53%

2, 4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 190° (dreimal aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$  Ber. C 59,26 H 3,73% Gef. C 59,19 H 3,65%

Cis-4-Phenyl-buten-(3)-on-(2) (IV). 2,76 g frisch destilliertes 4-Phenyl-buten-(3)-on-(2) (III) wurden in 20 cm<sup>3</sup> Hexan in Gegenwart von 1,10 g 5-proz. Pd– $\text{CaCO}_3$  bis zur Aufnahme von 1 Mol.  $\text{H}_2$  (478 cm<sup>3</sup>)<sup>2)</sup> hydriert. Dauer 40 Min. Man erhielt 2,20 g cis-4-Phenyl-buten-(3)-on-(2) (IV) vom Sdp. 52–54°/0,05 mm. Mittelfraktion: Sdp. 67–68°/0,2 mm; Smp. –21,5 bis –20,5°;  $d_4^{20} = 1,0152$ ;  $n_D^{20} = 1,5649$ ;  $M_D$  ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$   $\left[ \frac{\alpha}{\beta} \right] \frac{4}{4}$  44,32; gef. 46,90;  $EM_D = +2,58$ . Das Produkt war schwach gelb gefärbt.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$  Ber. C 82,16 H 6,90% Gef. C 81,82 H 6,77%

UV.- und IR.-Spektrum siehe theor. Teil.

Semicarbazon: 0,6 g Keton IV wurden mit einer Lösung von 0,3 g Semicarbazid (freie Base, Smp. 96°) in 3 cm<sup>3</sup>  $\text{CH}_3\text{OH}$  2 ½ Std. am Rückfluss erhitzt. Das nach dem Abkühlen ausgefallene Derivat wurde abfiltriert, mit wenig  $\text{CH}_3\text{OH}$  nachgewaschen, mit Wasser gut digeriert und hierauf mehrmals aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  umkristallisiert. Smp. konst. 177,5°; UV.-Spektrum siehe theor. Teil. Misch-Smp. mit dem Semicarbazon des trans-Ketons (Smp. 184°) im Verhältnis 1:1: 155–156°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_3$  Ber. C 65,00 H 6,45% Gef. C 64,82 H 6,56%

<sup>1)</sup> Diese Behandlung hatte beim Heptin-(3)-on-(2) zu einem reinen Produkt geführt, *Theus, Surber, Colombi & Schinz*, l. c.

<sup>2)</sup> Bei 20° und 720 mm 1 Mol zu 25 l berechnet.

Phenylsemicarbazone: Da beim Erhitzen am Rückfluss mit methanolischer Phenylsemicarbazid-Lösung kein reines Produkt erhalten wurde, schüttelte man 0,6 g Keton IV mit einer Lösung von 0,75 g Phenylsemicarbazid in 20 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH 3 Tage bei Zimmertemperatur. Das ausgefallene Derivat wurde fünfmal aus CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O umkristallisiert; Smp. konst. 193°. Nach der Analyse liegt ein Phenylsemicarbazid-Phenylsemicarbazone vor.

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub> Ber. C 66,95 H 6,09% Gef. C 67,02 H 6,24%

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Mit schwach salzsaurer methanolischer Lösung von Dinitrophenylhydrazin wurde das Derivat des trans-Ketons vom Smp. 224° erhalten.

Trans-3-Phenyl-propen-(2)-al-(1) (gewöhnlicher Zimtaldehyd) (V). Der käufliche Zimtaldehyd zeigte nach sorgfältiger Destillation: Sdp. 80°/0,4 mm;  $d_4^{20} = 1,0500$ ;  $n_D^{20} = 1,6195$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O  $\overline{4}$  39,70; gef. 44,18;  $EM_D = +4,48$ .

UV.- und IR.-Spektrum siehe theor. Teil.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O Ber. C 81,79 H 6,10% Gef. C 81,76 H 6,03%

Semicarbazone: Smp. 210° und Zers. (aus CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH). UV.-Spektrum siehe theor. Teil. Das Präparat war auch nach 6 Monaten noch farblos.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 63,47 H 5,86% Gef. C 63,30 H 5,96%

Phenylsemicarbazone: Smp. 177° (aus CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH); das anfangs farblose Produkt war schon nach 1 Std. citronengelb verfärbt.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 72,43 H 5,70% Gef. C 72,22 H 5,65%

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 250 u. Zers. (aus Eisessig).

Phenyl-propionaldehyd (VI). Darstellung nach C. F. H. Allen & C. O. Edens<sup>1)</sup>. Sdp. 65°/0,1 mm;  $d_4^{20} = 1,0622$ ;  $n_D^{20} = 1,6057$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O  $\overline{3}$  38,17; gef. 42,24.  $EM_D = +4,07$ . IR.-Spektrum siehe theor. Teil.

Phenylsemicarbazone: Smp. 186° (aus CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 72,98 H 4,98% Gef. C 72,88 H 5,15%

Cis-3-Phenyl-propen-(2)-al-(1) (cis-Zimtaldehyd) (VII). 2,51 g Phenylpropionaldehyd (VI) (frisch in N<sub>2</sub>-Strom unter Lichtabschluss im Hochvakuum destilliert und mit einer Spur Hydrochinon stabilisiert) wurden in 30 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH in Gegenwart von 9,0 g 7,8-proz. Pd—CaCO<sub>3</sub> bis zur Aufnahme von 1 Mol H<sub>2</sub> (483 cm<sup>3</sup>) hydriert. Dauer 2½ Std. Das Hydrierungsprodukt wurde im Hochvakuum in N<sub>2</sub>-Atmosphäre destilliert, das erste Mal in einem Claisen-, das zweite Mal in einem Vigreux-Kolben. Man erhielt 1,0 g einer Fraktion vom Sdp. 67—69°/0,4 mm (cis-Aldehyd VII) und 0,4 g vom Sdp. 68—80° (Gemisch von cis- und trans-Aldehyd). Die Analysenfraktion des cis-Aldehyds zeigte: Sdp. 67—69°/0,4 mm;  $d_4^{20} = 1,0436$ ;  $n_D^{20} = 1,5937$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O  $\overline{4}$  39,70; gef. 42,95;  $EM_D = +3,25$ . Das Produkt war schwach gelb gefärbt wie der trans-Aldehyd.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O Ber. C 81,79 H 6,10% Gef. C 81,64 H 6,15%

UV.- und IR.-Spektrum siehe theor. Teil.

Semicarbazone: 200 mg cis-Zimtaldehyd (VII) wurden mit einer Lösung von 300 mg Semicarbazid (freie Base) in 10 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH 5 Min. auf 60° erwärmt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde das ausgefallene Derivat abfiltriert, mit wenig CH<sub>3</sub>OH gewaschen und mit Wasser digeriert. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH schmolz das Semicarbazone bei 196°. Es war 6 Monate später noch farblos. UV.-Spektrum siehe theor. Teil. Die Mischprobe mit dem Semicarbazone des trans-Aldehyds (Smp. 210°) schmolz bei 185°.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 63,47 H 5,86% Gef. C 63,36 H 5,73%

Phenylsemicarbazone: Dieses Derivat wurde durch Erhitzen des Aldehyds VII mit einer methanolischen Lösung von Phenylsemicarbazid hergestellt; Smp. 187° (aus CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH). Misch-Smp. mit dem Phenylsemicarbazone des trans-Aldehyds (Smp. 177°): 164°. Das cis-Derivat hatte nach 2 Monaten schwache Gelbfärbung angenommen.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 72,43 H 5,70% Gef. C 72,46 H 5,69%

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 250° u. Zers.; nach Smp. und Mischprobe identisch mit dem Dinitrophenylhydrazon des trans-Zimtaldehyds.

<sup>1)</sup> Org. Synth. **25**, 92 (1945).



Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr *W. Manser*) ausgeführt. Die UV.-Spektren wurden von Herrn *K. Theiler* in alkoholischer Lösung im *Beckman*-Apparat aufgenommen. Die IR.-Spektren wurden von Herrn *A. Hübscher* und Herrn *E. Billeter* mit einem *Baird* Double-beam Spektrophotometer bestimmt.

### Zusammenfassung.

Cis-4-Phenyl-buten-(3)-on-(2) und cis-3-Phenyl-propen-(2)-al-(1) wurden mit den schon bekannten entsprechenden trans-Verbindungen verglichen. Die beiden cis-Verbindungen siedeten 12 bzw. 15° tiefer als die trans-Verbindungen. Sie sind ferner sehr säureempfindlich. Das cis-4-Phenyl-buten-(3)-on-(2) ist gegen Alkali beständig. Die beiden cis- und trans-Produkte wurden durch die Semicarbazone, Phenylsemicarbazone und IR.-Spektren charakterisiert. Das cis-4-Phenyl-buten-(3)-on-(2) gab ein Phenylsemicarbazid-Phenylsemicarbazon, das 3-Phenyl-propen-(2)-al-(1) dagegen ein einfaches Phenylsemicarbazon.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

---

## 30. Über das Komplexbildungsvermögen einiger Carbonsäureamide.

Metallionen und biologische Wirkung, 30. Mitteilung<sup>1)</sup>

von **A. Weiss**, **S. Fallab** und **H. Erlenmeyer**.

(14. XII. 54.)

In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> untersuchten wir das komplexchemische Verhalten einer Reihe von Verbindungen, die mit Oxin (I) isoster sind. Im Folgenden soll über einige weitere Verbindungen berichtet werden, die auf Grund ihrer Struktur die Möglichkeit zur Bildung der für das Oxin charakteristischen Chelatgruppe besitzen.

Wir bestimmten von den Verbindungen I–XII unter Verwendung von  $\text{Mn}^{2+}$  bzw.  $\text{Cu}^{2+}$  die von uns mit  $k_1^*$  bezeichnete „Komplexbildungskapazität“<sup>3)</sup>.

Zur Diskussion der in den Tab. 1 und 2 angegebenen Resultate dieser Messungen ist zu bemerken, dass über den Reaktionsmechanismus, mit dem die Komplexbildung bei diesen Verbindungen erfolgt, sich nichts mit Bestimmtheit sagen lässt. Die Möglichkeit, aus Metalloxinaten durch Anlagerung von Säuren Verbindungen zu gewinnen,

---

<sup>1)</sup> 29. Mitt.: *W. Roth*, *B. Prijs* & *H. Erlenmeyer*, *Helv.* **38**, 96 (1955).

<sup>2)</sup> *S. Fallab*, *Helv.* **37**, 645 (1954).

<sup>3)</sup> *S. Fallab*, *Experientia* **10**, 190 (1954);  $k_1^* = k_s \cdot k_1$ , wobei  $k_s$  die Säuredissoziationskonstante eines Komplexbildners RH und  $k_1$  die Komplexbildungskonstante gemäss der Gleichung  $k_1 = [\text{MeR}^+]/[\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{R}^-]$  bedeuten.