

Mitteilung aus dem Biochem. Institut d. Universität Cambridge, England

Fettaromatische ungesättigte Ketone

I. α -Methyl- α' -anisalaceton und α -Äthyl- α' -anisalaceton

Von E. Friedmann

Mit 1 Figur

(Eingegangen am 18. Mai 1936)

Im Verlaufe von chemotherapeutischen Arbeiten habe ich einige bisher nicht bekannte fettaromatische ungesättigte Ketone dargestellt. Ich berichte in dieser und den folgenden Mitteilungen über die Bereitung und die chemischen Eigenschaften dieser Körper. Ihre physiologischen Eigenschaften werden an anderer Stelle beschrieben.

α -Methyl- und α -Äthyl- α' -anisalaceton sind der Gewinnung des Anisalacetons¹⁾ entsprechend aus Anisaldehyd und Methylaceton bzw. Äthylaceton durch Kondensation mittels verdünnter Natronlauge leicht zu bereiten. Abweichend von der Darstellung des Anisalacetons und in Übereinstimmung mit der Bereitung des α -Methyl- α' -benzalacetons ist zur Erzielung guter Ausbeuten 8—10-tägiges Schütteln der Komponenten auf der Maschine erforderlich.

Nach den Feststellungen von Harries und Müller²⁾ erfolgt die Kondensation des Benzaldehyds mit Methyläthylketon durch Alkali an der Methylgruppe und nicht an der Methylengruppe des Ketons. Die Beweisführung gründet sich auf dem Nachweis, daß das Reduktionsprodukt des Methylbenzalacetons identisch ist mit α -Methyl- α' -benzylaceton, das in guter Ausbeute durch Destillation der Calciumsalze der Hydrozimtsäure

¹⁾ A. Einhorn u. J. P. Grabfield, Ann. Chem. **243**, 363 (1888).

²⁾ C. Harries u. G. H. Müller, Ber. **35**, 966 (1902).

und der Propionsäure gewonnen werden kann. Die analoge Beweisführung wurde für α -Methyl- α' -anisalaceton durchgeführt.

Die Reduktion des α -Methyl- α' -anisalacetons zu α -Methyl- α' -anisylaceton wurde katalytisch in alkoholischer Lösung mit Palladium - Bariumsulfat als Katalysator ausgeführt. Hierbei ergab sich, daß der Wasserstoffverbrauch nach Aufnahme eines Molekels H_2 nicht zum Stillstand kommt, sondern langsam bis zum Verbrauch von 2 H_2 -Äquivalenten fortschreitet. Die gleiche Beobachtung wurde bei der Reduktion des Anisalacetons und des α -Äthyl- α' -anisalacetons gemacht. Die manometrische Messung des Reduktionsverlaufes in der Warburgschen Apparatur zeigte für die drei Ketone einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf. Während das erste Äquivalent H_2 rasch aufgenommen wird und die Kurven einen fast geradlinigen Anstieg zeigen, findet bei der Aufnahme des zweiten H_2 -Äquivalentes nach anfänglicher Fortsetzung des geradlinigen Kurvenverlaufes eine plötzlich auftretende Verlangsamung des Wasserstoffverbrauches statt. Dieser Wendepunkt liegt bei gleichen Versuchsbedingungen

für Anisalaceton . . .	bei 21,5 %
„ Methylanisalaceton „	14,7 %
„ Äthylanisalaceton „	8,7 %

der für ein zweites Mol H_2 notwendigen H_2 -Menge.

Diese Beobachtung wurde für die präparative Bereitung der Hydrierungsprodukte der ungesättigten Ketone verwertet und die Reduktion bis zum Wendepunkt der Hydrierungskurven durchgeführt. Ein Abbrechen der Reduktion nach Aufnahme eines Äquivalentes H_2 führte zu unreinem, mit unverändertem, ungesättigtem Keton verunreinigtem Produkt. Es konnte in Substanz isoliert werden. Bei dieser Arbeitsweise zeigten ferner die aus den Hydrierungsprodukten des Methyl- und Äthylanisalaceton bereiteten 2,4-Dinitrophenylhydrazinderivate dieselbe blauviolette Fluoreszenz im zerstreuten Tageslicht wie die Derivate der ungesättigten Ketone, während die reinen 2,4-Dinitrophenylhydrazone der gesättigten Ketone keine Fluoreszenz aufweisen.

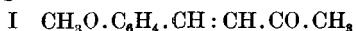
Zum Vergleich mit dem durch katalytische Hydrierung des α -Methyl- α' -anisalacetons gewonnenen Produkte diente das

durch trockne Destillation der Calciumsalze der Methoxy-p-cumarsäure und der Propionsäure erhaltene Keton.

Methoxy-p-cumarsäure ist von Barger und Walpole¹⁾ in einer Ausbeute von 35% erhalten worden. Ich habe gehofft, höhere Ausbeuten durch Darstellung von 4-Methoxyimtsäure nach S. Dutt²⁾ und Reduktion dieser nach W. H. Perkin³⁾ zu erhalten. Die von Dutt angegebene Ausbeute von 80% habe ich jedoch nicht erreicht. Ich erhielt p-Methoxyimtsäure in einer Ausbeute von 52% und aus dieser durch Reduktion nach Perkin 74% Methoxy-p-cumarsäure, entsprechend 39% des verarbeiteten Anisaldehyds.

Die Calciumsalze der Methoxy-p-cumarsäure und der Propionsäure geben bei der trockenen Destillation geringe Mengen eines Ketons, dessen 2,4-Dinitrophenylhydrazone identisch mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazinderivat des Hydrierungsproduktes des α -Methyl- α' -anisalacetons ist. Dieses ist demnach α -Methyl- α' -[4-methoxybenzyl]-aceton, und die Kondensation des Anisaldehyds mit Methyläthylketon durch Alkali erfolgt entsprechend der Harriesschen Regel an der Methylgruppe des Methyläthylketons.

Von den Eigenschaften der drei Ketone



seien die folgenden hervorgehoben.

Die katalytische Hydrierung der ungesättigten Ketone wird für die Aufnahme des ersten Äquivalentes H_2 durch den Eintritt von Methylengruppen in den gesättigten aliphatischen Teil des Ketons verlangsamt⁴⁾, so daß das Methylketon (I) schneller hydrierbar ist als das Äthylketon (II) und dieses schneller als das Propylketon (III).

In demselben Sinne ändert sich die Fettlöslichkeit der drei Ketone. Während α -Äthyl- α' -anisalaceton (III) in Olivenöl

¹⁾ G. Barger u. G. St. Walpole, Journ. chem. Soc., London 95, 1723 (1909).

²⁾ S. Dutt, Chem. Zentralbl. 1925, II, 1835.

³⁾ W. H. Perkin, Journ. chem. Soc., London 31, 411 (1877).

⁴⁾ Zur Kritik vgl. H. Meerwein, Katalyse; in Houben, Methoden Bd. II, S. 492 (1925).

gut löslich ist, löst sich α -Methyl- α' -anisalaceton (II) erst bei Gegenwart von Äthylenglykol-monoäthyläther in Olivenöl. Anisalaceton (I) ist unter den Bedingungen, unter denen Keton II löslich ist, nur in der Wärme löslich und krystallisiert beim Erkalten wieder aus.

Die drei Ketone, in Alkohol-Petroläther gelöst, spreiten auf Wasser vom $p_H = 7,5$ ausgezeichnet. Sie bilden gasförmige Filme von hohem Oberflächenpotential (ΔV etwa 400 MV). Dies weist darauf hin, daß die Vertikalkomponente des elektrischen Moments an der Lösungsoberfläche außerordentlich groß ist. Die genaue Messung des Oberflächenpotentials scheiterte an ihrer für die Versuchsbedingungen zu großen Wasserlöslichkeit (Mitteilung von Dr. J. Schulman).

Experimenteller Teil

I.

Anisalaceton

Anisalaceton ist von A. Einhorn und J. P. Grabfield¹⁾ in Ansätzen, die von 5 g Anisaldehyd ausgingen, bereitet worden. Ihre Arbeitsweise kann auf größere Ansätze übertragen werden.

100 g Anisaldehyd werden mit 300 ccm Aceton in 10 Liter Wasser durch 1 Liter 10-prozent. Natronlauge unter häufigem Umschütteln in einem gut verschlossenen Gefäß 3 Tage bei Zimmertemperatur kondensiert. Das feste Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach Zusatz von verdünnter Salzsäure mit $2\frac{1}{2}$ —3 Liter Äther aufgenommen. Die im Scheidetrichter mit Wasser gewaschene ätherische Lösung liefert nach Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat beim Einengen 120 g krystallinisches Rohprodukt.

Zur Reinigung wird die Substanz unter verminderterem Druck destilliert. Nach Abtrennung eines geringfügigen Vorlaufes geht Anisalaceton bei 176—177°/11 mm als farbloses, in der Vorlage rasch erstarrendes Öl über. Etwa 10% des verarbeiteten Rohproduktes werden als Vorlauf, $\frac{2}{3}$ als reines Anisalaceton vom Schmp. 73—74° (korrig.) erhalten.

¹⁾ A. a. O.

2,4-Dinitrophenylhydrazinderivat des Anisalacetons

1,8 g Anisalaceton werden in der 10-fachen Menge Eisessig gelöst. Die heiße Lösung wird mit 2 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 50 ccm Eisessig vermischt. Es findet intensive Farbenvertiefung statt. Nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung des Reaktionsproduktes. Die Umsetzung wird durch 2-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Nach Stehen über Nacht wird die Substanz abgesaugt und mit Alkohol frei von Eisessig gewaschen. Ihre Menge beträgt 2,7 g. Sie ist rein. Ihr Schmelzpunkt wird durch Umkristallisieren nicht erhöht, ihre Farbe jedoch vertieft.

Zur Analyse wird die Substanz aus 27 ccm heißen Äthylenglykolmonoäthyläther umgelöst. Beim Erkalten werden 0,5 g wiedergewonnen, die mit Alkohol ausgewaschen werden.

3,197 mg Subst.: 0,430 ccm N (18,5°, 750 mm).

$C_{17}H_{18}N_4O_5$ (356,2) Ber. N 15,7 Gef. N 15,5.

Die Substanz krystallisiert in roten, verfilzten Nadeln, die im ultravioletten Licht braun erscheinen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 229° (korrig.). Sie ist in den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel in der Kälte und in der Wärme unlöslich. Zum Umkristallisieren eignen sich Äthylenglykolmonoäthyläther, Eisessig, Toluol und Xylol, in denen sie in der Wärme löslich ist.

α -Methyl- α' -anisalaceton

200 g Anisaldehyd, 120 g Methyläthylketon, 1500 ccm Wasser und 50 ccm 10-prozent. Natronlauge werden 8 Tage auf der Maschine geschüttelt und darauf weitere 8 Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Das krystallinische Kondensationsprodukt wird in Äther aufgenommen und die Reaktionsflüssigkeit mit Äther extrahiert. Die ätherischen Flüssigkeiten werden vereinigt, mit Wasser gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein hellgelbes Öl, das unter verminderter Druck rektifiziert wird.

Der bei 125—165°/11 mm erhaltene Vorlauf (50,9 g) wird vernachlässigt.

Die zweite bei 167—180°/11 mm gewonnene Fraktion (54,8 g) gibt nach Impfen mit Krystallen aus Fraktion III eine reichliche Krystallisation und liefert nach nochmaliger Rektifikation bei 180—184°/11—14 mm 22,2 g eines ölichen Destillats, das sofort in der Vorlage erstarrt.

Die dritte Fraktion geht bei 180—181°/11 mm als rasch erstarrendes Öl über. Ihre Menge beträgt 113,2 g.

Im ganzen werden 134,4 g einmal destilliertes, kristallinisches Reaktionsprodukt erhalten. Ausbeute 48% d. Th.

Zur Reinigung wird die Substanz in 2 Teilen Äther unter Erwärmung gelöst und mit 2 Teilen Petroläther versetzt. Das auskristallisierende Produkt wird mit 200 ccm Äther/Petroläther (1:1) ausgewaschen. Aus 134,4 g Rohprodukt werden 118 g umkristallisierte Substanz erhalten.

Zur Analyse wurde die Substanz im Hochvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

4,291, 4,572 mg Subst.: 11,880, 12,690 mg CO₂, 2,820, 3,065 mg H₂O.
— 2,285 mg Subst.: 2,790 mg AgJ.

$C_{12}H_{14}O_2$ (190,2)	Ber. C 75,7	H 7,4	CH ₃ O 15,8
	Gef. „ 75,9, 75,7	„ 7,4, 7,5	“ 16,1.

α -Methyl- α' -anisalaceton krystallisiert in großen Drusen farbloser Blättchen, die in dicker Schicht schwach gelblich erscheinen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 61° (korrig.). Sie sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. In Petroläther sind sie in der Kälte schwer, etwas besser in der Wärme löslich.

Die Substanz zeigt mit konz. Säuren Halochromieerscheinungen. In konz. Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte mit roter Farbe. Die Intensität der Farbe ist schwächer als die der entsprechenden Farbe aus Anisalaceton und konz. Schwefelsäure.

Hydroxylaminlderivat des α -Methyl- α' -anisalacetons

Eine Mischung von 4 g α -Methyl- α' -anisalaceton in 25 ccm Äthylalkohol, 3 g Hydroxylaminchlorhydrat in 6 ccm Wasser und 5 g Kaliumhydroxyd in 5 ccm Wasser wird 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit 50 ccm Wasser verdünnt. Über Nacht scheiden sich Krystalle

(0,7 g) vom Schmelzpunkt 127—128° (unkorr.) aus, die abgesaugt und vernachlässigt werden.

Die Mutterlauge dieser Krystallisation wird tropfenweise mit verd. Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Der krystallinische Niederschlag wird zweimal aus der 25—30-fachen Menge 50-prozent. Methanols umgelöst.

Das erhaltene Oxim enthält Krystallwasser. Dieses entweicht nicht bei Zimmertemperatur im Vakuum über Schwefelsäure, wohl aber bei 60° im Hochvakuum über P_2O_5 .

3,140 mg Subst.: 0,267 mg H_2O .

$C_{12}H_{15}NO_4 \cdot H_2O$ Ber. H_2O 8,1 Gef. H_2O 8,5.

2,873 mg Subst.: 0,178 ccm N (24°, 742 mm).

$C_{12}H_{15}NO_2$ Ber. N 6,8 Gef. N 6,9.

Das Oxim krystallisiert in seideglänzenden, länglichen farblosen Blättchen, die nach vorherigem Erweichen bei 105° (korrig.) zu einer gelblichen Flüssigkeit schmelzen. Sie sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte und in der Wärme schwer löslich.

2,4-Dinitrophenylhydrazinderivat des α -Methyl- α' -anisalacetons

1,5 g α -Methyl- α' -anisalaceton in 15 ccm Eisessig werden in der Wärme mit einer heißen Lösung von 2 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 50 ccm Eisessig versetzt. Nach anfänglicher intensiver Farbvertiefung beginnt in wenigen Minuten die Krystallisation des Kondensationsproduktes. Die Reaktion wird durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Nach Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur werden die Krystalle abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Ihre Menge beträgt 2,6 g.

Zur Reinigung wird die Substanz aus der 10-fachen Menge heißen Xylols umgelöst. Die erhaltenen Krystalle werden mit Alkohol frei von Xylool gewaschen.

3,176 mg Subst.: 0,428 ccm N (25°, 746 mm).

$C_{18}H_{18}N_4O_5$ (370,2) Ber. N 15,15 Gef. N 15,2.

Die Substanz krystallisiert in Drusen derber, prismatischer Krystalle. Sie sind purpurrot und fluorescieren im zerstreuten

Tageslicht blau. Im ultravioletten Licht erscheinen sie dunkel-violett. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 200—201° (korrig.). Sie sind in der Kälte und in der Wärme schwer löslich in Methanol, Äthanol, Äther und Petroläther, ziemlich löslich in kaltem und warmem Aceton und Essigäther. In kaltem Chloroform sind sie leicht löslich. In Äthylenglykolmonoäthyläther, Eisessig, Benzol, Toluol und Xylol sind sie in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich und krystallisieren aus diesen Lösungsmitteln beim Erkalten.

α-Äthyl-*α*'-anisalaceton

140 g Anisaldehyd, 100 g Äthylaceton, 1500 ccm Wasser und 50 ccm 10-prozent. Natronlauge werden miteinander gemischt. Das Gemisch wird 11 × 24 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Hierbei scheidet sich das Reaktionsprodukt ölig ab. Nach Zusatz von 50 ccm 5-n. Schwefelsäure wird ausgeäthert. Der über entwässertem Natriumsulfat getrocknete Ätherauszug hinterläßt nach Abdestillieren des Äthers ein hellgelbes Öl, das keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Es wird unter verminderter Druck fraktioniert.

Nach Abtrennung des Vorlaufes (65,1 g bei 125°/11 mm) wird eine 2. Fraktion von 107 g bei 170—189°/11 mm als Öl erhalten. Dieses, in eine Porzellanschale ausgegossen, erstarrt fast vollständig über Nacht. Die Krystalle werden auf Ton abgepreßt. Hierbei werden 101 g krystallinisches, farbloses Reaktionsprodukt erhalten. Ausbeute 48 % d. Th.

Zur Analyse wurde die Substanz 2-mal aus der 1 1/2-fachen Menge Essigäther, in dem sie sich unter Abkühlung löst, umkristallisiert.

3,673 mg Subst.: 10,280 mg CO₂, 2,500 mg H₂O.

C₁₃H₁₆O₂ (204,2) Ber. C 76,4 H 7,9 Gef. C 76,2 H 7,6

α-Äthyl-*α*'-anisalaceton krystallisiert in großen, durchsichtigen, häufig 4-seitigen Platten, die bei 40—41° (korrig.) schmelzen. Sie sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln bereits in der Kälte leicht löslich. In Petroläther sind sie in der Kälte und in der Wärme schwer löslich.

Mit konz. Schwefelsäure übergossen, färben sie sich orangegelb und gehen langsam mit gelber Farbe in Lösung.

2,4-Dinitrophenylhydrazinderivat
des α -Äthyl- α' -anisalacetons

0,5 g α -Äthyl- α' -anisaleton in 2,5 ccm Eisessig werden in der Wärme mit 0,5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 15 ccm Eisessig vermischt. Nach anfänglicher Farbvertiefung beginnt nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade die Ausscheidung des Reaktionsproduktes. Nach $2\frac{1}{2}$ -ständigem Erhitzen und Stehen über Nacht wird die erhaltene Substanz abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Ihre Menge beträgt 0,8 g.

Zur Analyse wird sie aus der 20-fachen Menge heißen Äthylenglykolmonoäthyläthers umgelöst, aus dem sie sich beim Erkalten annähernd quantitativ abscheidet.

Das Pyrazolinderivat krystallisiert in roten, violett schimmernden Nadeln, die im ultravioletten Licht violett erscheinen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 190° (korrig.). Es ist leicht löslich in kaltem Aceton, spielend löslich in kaltem Chloroform, wenig löslich in kaltem und warmem Methanol, etwas mehr in Äthanol. In Essigäther, Benzol und Toluol ist sie bereits in der Kälte ziemlich löslich, reichlich in der Wärme. In Eisessig, Äthylenglykolmonoäthyläther und Xylol ist sie in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln beim Erkalten krystallinisch ab.

II.

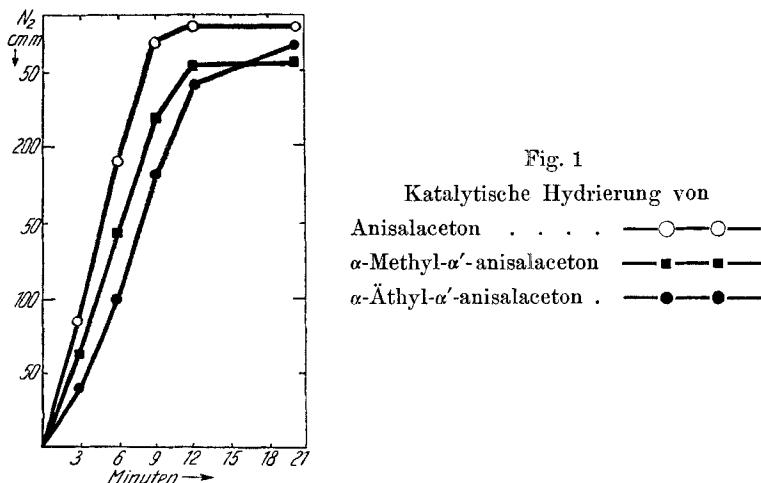
Vergleichende katalytische Hydrierung
von Anisaleton,
 α -Methyl- und α -Äthyl- α' -anisaleton mit Pd-BaSO_4

Die Versuche wurden in der Warburgschen Apparatur in konischen Gefäßen ausgeführt. In den drei gleichzeitig ausgeführten Hydrierungen waren im Hauptaum 50 mg Pd-BaSO_4 in 2 ccm Alkohol, im Anhang 0,2 ccm alkoholische Lösung der in der folgenden Tabelle angegebenen Substanzmengen.

In der graphischen Wiedergabe sind, um einen Vergleich zu ermöglichen, die Werte für $10^{-5} \times M_{\text{H}}$ in Kubikmillimeter in der Ordinate, die Zeiten in Minuten in der Abszisse eingetragen (vgl. Fig. 1).

$$M_{H_2} = \frac{cmm \times \text{Mol.-Gew.}}{\text{Substanz (mg)}} \times 10^3. \quad t = 19^\circ.$$

Zeit nach dem Mischen	I			II			III			
	1,804 mg Anisalaceton $K_{H_2} = 1,697$			1,920 mg α -Methyl- α' -anisal- aceton $K_{H_2} = 1,697$			2,036 mg α -Äthyl- α' -anisal- aceton $K_{H_2} = 1,544$			
	Minuten	mm	cmm	$10^{-5} \times M_{H_2}$	mm	cmm	$10^{-5} \times M_{H_2}$	mm	cmm	$10^{-5} \times M_{H_2}$
3	51,5	87	85	39	64	63	26	40	41	
6	108,5	184	179	87	147	145	67	100	101	
9	165,5	273	270	131	221	219	118	182	183	
12	170,5	289	282	154	260	257	157	242	244	
20	169,5	283	280	155,4	263	260	174	269	271	



Anisylaceton

Anisylaceton (Sdp.₂₂ 160°) ist bereits von C. Harries und F. Gollwitz¹⁾ durch Reduktion von Anisalaceton nach der Methode von Harries und Eschenbach²⁾ erhalten worden.

Bei der katalytischen Reduktion mit Pd-BaSO₄ in äthyl-alkoholischer Lösung bis zur Aufnahme von 1 Mol H₂ wurden nach Abdestillieren des Reaktionsproduktes bei 150—160°/11 mm im Destillationsrückstand Krystalle erhalten, die den Schmelzpunkt 73—74° (korrig.) und die Eigenschaften des Anisalacetons

¹⁾ Ann. Chem. 330, 236 (1904).

²⁾ Ber. 29, 380 (1896).

hatten. Sie wurden mit diesem durch die Mischschmelzprobe identifiziert. Dianisyl-4,5-octadien-(2,7), die Harries und Gollwitz bei der Reduktion von Anisalaceton mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung erhielten, wurde nicht beobachtet.

Aus 6 g Anisalaceton in 60 ccm absolutem Alkohol und 1,2 g Pd-BaSO₄ in 50 ccm absolutem Alkohol wurden bei einem Wasserstoffverbrauch, der 10—20 % die für 1 Mol H₂ berechnete Wasserstoffsauflnahme überschritt, 4,1 g Anisylaceton oder 68 % d. Th. erhalten. Der Siedepunkt lag bei 150—151 °/9 mm.

2,4-Dinitrophenylhydrazon des Anisylacetons

0,9 g Anisylaceton 9 ccm Eisessig werden mit 1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 25 ccm Eisessig 2^{1/4} Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten krystallisiert das Reaktionsprodukt innerhalb 24 Stunden. Es werden 1,2 g Hydrazon erhalten, das zur Analyse aus der 10-fachen Menge Äthylenglykolmonoäthyläther umgelöst wird.

3,968 mg Subst.: 0,529 ccm N (18 °, 751 mm).

C₁₇H₁₈N₄O₅ (358,3) Ber. N 15,6 Gef. N 15,4

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon krystallisiert in Drusen von hellroten Nadeln, die im ultravioletten Licht braun erscheinen. Sie haben liquokristalline Eigenschaften, erweichen bei 145 ° (korrig.) und klären sich bei 149—150 ° auf. Sie sind in der Kälte und in der Wärme in Methanol, Äthanol, Äther und Petroläther schwer löslich. In kaltem Chloroform sind sie leicht löslich. In Aceton sind sie in der Kälte schwer löslich, in der Wärme sind sie löslich. Sie sind ziemlich löslich in warmem Eissigäther. In Äthylenglykolmonoäthyläther, Eisessig, Benzol, Toluol und Xylol sind sie in der Kälte schwer löslich, in der Wärme löslich. Zum Umkrystallisieren eignet sich Eissigäther, Äthylenglykolmonoäthyläther und Xylol.

α-Methyl-α'-anisylaceton

1,2 g Pd-BaSO₄ in 50 ccm absolutem Äthylalkohol werden mit 6 g α-Methyl-α'-anisalaceton in 60 ccm absolutem Alkohol gemischt. Die Hydrierung wurde bei 745 mm und 21 ° ausgeführt. Nach 25 Minuten sind 827 ccm H₂ aufgenommen (H₂ ber. für 1 Mol H₂: 781 ccm). Die Reaktion wird abgebrochen.

Nach Filtration des $\text{Pd}-\text{BaSO}_4$ und Abdestillieren des Alkohols wird das hinterbleibende Öl (6 g) in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und das nach Abdestillieren des Äthers erhaltene Öl unter verminderterem Druck destilliert. Bei $162-170^\circ/11$ mm werden 5 g erhalten. Nach 4-maliger Rektifikation unter sorgfältiger Beseitigung des Vorlaufes geht die Substanz bei $160-162^\circ/9$ mm als farbloses, leicht bewegliches, stark lichtbrechendes Öl über. Wird die Beseitigung des Vorlaufes vernachlässigt, so werden bei der Analyse zu niedrige Kohlenstoffwerte (73,9 statt 74,9) erhalten.

3,974 mg Subst.: 10,890 mg CO_2 , 3,010 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (192,2) Ber. C 74,85 H 8,4 Gef. C 74,7 H 8,5

**2,4-Dinitrophenylhydrazon
des α -Methyl- α' -anisylacetons**

0,96 g 2-mal fraktioniertes α -Methyl- α' -anisylaceton in 9 ccm Eisessig werden mit 1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 25 ccm Eisessig $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die erkalte Lösung wird mit Krystallen, die aus einer Probe durch Kühlen und Reiben gewonnen worden sind, geimpft und liefert beim Stehen über Nacht 0,65 g (I). Die Mutterlauge wird erwärmt, mit 25 ccm Wasser versetzt und die auftretende Trübung durch Erwärmen gelöst. Beim Erkalten scheiden sich 0,45 g in breiten, glitzernden Krystallen ab, die nach Auswaschen mit 50-prozent. Essigsäure rein sind (II).

Die erste Fraktion (0,65 g) ist nicht einheitlich, ihr Schmelzpunkt ist unscharf. Sie wird aus der 20-fachen Menge heißen Äthylenglykolmonoäthyläthers umgelöst. Beim Erkalten scheiden sich 0,45 g nicht einheitliche Krystalle ab. Aus der erwärmten Mutterlauge werden durch vorsichtigen Zusatz von Wasser 0,15 g reine Substanz erhalten.

0,40 g uneinheitliches Material liefern, in der 30-fachen Menge heißen Äthylenglykolmonoäthers gelöst, bei fraktionierter Krystallisation nach 6 Stunden 0,15 g dunkelrote Nadeln, die bei 151° erweichen und bei $156-162^\circ$ schmelzen. Sie werden vernachlässigt. Bei weiterem Stehen werden 0,07 g und aus der Mutterlauge durch Wasserzusatz wie beschrieben 0,105 g

orangegegelber Blättchen gewonnen. Diese beiden Fraktionen sind reines 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

3,766 mg Subst.: 0,485 ccm N (20°, 767 mm).

$C_{18}H_{20}N_4O_5$ (372,2) Ber. N 15,1 Gef. N 15,1

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des α -Methyl- α' -anisylacetons krystallisiert in prächtigen, glitzernden, orangefarbigen Blättchen, die starken Oberflächenglanz zeigen. Sie erscheinen im ultravioletten Licht grünorange. Sie schmelzen bei 103° (korrig.) zu einer trüben Flüssigkeit, die sich bei 104° (korrig.) aufhellt. Sie sind in der Kälte und in der Wärme in Methanol, Äthanol, Äther und Petroläther schwer löslich. Aceton, Chloroform, Essigäther, Benzol, Toluol und Xylol lösen sie leicht in der Kälte. In Eisessig und Äthylenglykolmonoäthyläther sind sie in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich.

α -Äthyl- α' -anisylaceton

0,6 g $Pd-BaSO_4$ in 50 ccm absolutem Alkohol werden mit 6 g Äthylanisalaceton vermischt und die Hydrierung in Gang gesetzt. In 52 Minuten sind 805 ccm H_2 aufgenommen (ber. für 1 Mol H_2 : 732 ccm H_2). Die Reaktion wird abgebrochen.

Nach Filtration des $Pd-BaSO_4$ und Abdestillieren des Alkohols werden 6 g Rückstand als Öl erhalten, das im Vakuum fraktioniert wird.

Der bis 170°/9 mm gesammelte Vorlauf betrug 0,6 g. Die Hauptmenge (4,2 g) ging bei 170—173°/9 mm über. Aus dieser wurden nach Abtrennung von 0,3 g Vorlauf 3,3 g eines dünnflüssigen, farblosen bei 170—172°/9 mm destillierenden Öles gewonnen, dessen Analyse die für α -Äthyl- α' -anisylaceton verlangten Werte ergab.

3,695 mg Subst.: 10,250 mg CO_2 , 2,920 mg H_2O .

$C_{13}H_{18}O_2$ (206,2) Ber. C 75,7 H 8,8 Gef. C 75,7 H 8,8

2,4-Dinitrophenylhydrazon des α -Äthyl- α' -anisylacetons

1 g α -Äthyl- α' -anisylaceton und 1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 25 ccm Eisessig werden 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die klare Lösung setzt beim Erkalten und Stehen über Nacht keine Krystalle ab. Sie wird in der Kälte tropfen-

weise mit Wasser versetzt. Es wird jedesmal abgewartet, bis die anfängliche Trübung einer krystallinischen Ausscheidung Platz macht. Es werden so 3 Fraktionen von 0,82 g, 0,18 g und 0,2 g erhalten, von denen die 3. Fraktion verunglückte.

Die 1. und 2. Fraktion (1 g) werden vereinigt und aus 10 ccm Äthylenglykolmonoäthyläther umgelöst. Beim Erkalten scheiden sich 0,77 g prächtiger Krystalle ab, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus der 10-fachen Menge Äthylenglykolmonoäthyläthers 0,61 g analysenreine Substanz liefern.

4,135, 3,403 mg Subst.: 0,528, 0,416 ccm N (19°, 15°, 752, 757 mm).
 $C_{10}H_{22}N_4O_5$ (386,3) Ber. N 14,5 Gef. N 14,8, 14,4

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des α -Äthyl- α' -anisylacetons krystallisiert in derben, glitzernden, hellroten Stäbchen, die liquokristalline Eigenschaften haben. Sie werden bei 104° (korrig.) durchsichtig, um bei 112—114° (korrig.) zusammenzufließen und zu schmelzen. Sie sind in der Kälte und in der Wärme schwer löslich in Methanol, Äthanol, Äther und Petroläther, leicht löslich in kaltem Aceton und Chloroform. In Eisessig, Essigäther, Benzol, Toluol und Xylol sind sie in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich.

Im ultravioletten Licht erscheinen sie grünorange.

III.

4-Methoxy-zimtsäure

34 g Anisaldehyd, 26 g Malonsäure, 25 ccm Pyridin und 1,5 ccm Piperidin werden unter Rückfluß gekocht. Die erhaltete Reaktionsmasse wird mit 120 g Eis und 80 ccm 5-n. Schwefelsäure versetzt. Das erhaltene Rohprodukt wird in verdünnter Natronlauge gelöst. Die zur Entfernung unangegriffenen Anisaldehyds ausgeätherte alkalische Lösung gibt beim Ansäuern 4-Methoxyzimtsäure. Sie hält reichlich Wasser zurück, das erst nach 2-tägigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure entweicht. Die Ausbeuten nach 3-, 6-, 12- und 18-stündiger Reaktionsdauer waren 37, 44, 52, 52% d. Th.

Die Rohsäure liefert beim Umlösen aus der 10-fachen Menge Alkohols nach Zusatz des gleichen Volumens Wasser 90% reine 4-Methoxy-zimtsäure.

Die Säure schmilzt bei 175° (korr.) zu einer trüben Flüssigkeit. Der Klärungspunkt wurde bei 192° (korr.) gefunden. Th. Rotowski¹⁾ gibt als Schmp. 170°, als Klärungspunkt 185° an.

β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure

36 g 4-Methoxyzimtsäure in 1800 ccm Wasser wurden mit 1 kg 2-prozent. Natriumamalgam nach Perkin²⁾ reduziert. Die Ausbeute an 1-mal aus 1500 ccm Wasser umkristallisierter gesättigter Säure betrug 27 g oder 74,1% d. Th.

Calciumsalz der β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure

27 g Säure werden in 150 ccm n. Natronlauge und 250 ccm Wasser mit 10 g wasserfreiem Calciumchlorid in 100 ccm Wasser versetzt. Die erhaltene voluminöse Fällung wird nach kurzem Stehen abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Die Menge des bei 37° getrockneten Kalksalzes beträgt 24,4 g. Durch Einengen der Mutterlauge werden weitere 4,3 g erhalten.

Zur Analyse wurde das Kalksalz aus der 50-fachen Menge heißen Wassers umkristallisiert.

0,2252 g Subst.: 0,0170 g H₂O (125°).

C₂₀H₂₂O₆Ca.2H₂O Ber. H₂O 8,3 Gef. H₂O 7,6

0,2087 g Subst.: 0,0706 g CaSO₄.

C₂₀H₂₂O₆Ca Ber. Ca 10,1 Gef. Ca 10,0

Das Krystallwasser entweicht nicht nach 24-stündigem Aufbewahren des Salzes im Vakuum über Ätzkali.

α-Methyl-α'-aniysylaceton
durch trockne Destillation der Kalksalze
der β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure
und der Propionsäure

Ein inniges Gemisch von je 10 g β-[4-methoxy-phenyl]-propionsaurem Calcium und propionsaurem Calcium wird im Metallbade von 305° der trocknen Destillation unterworfen. Das dunkle Destillat wird in Äther gelöst. Nach Trocknen der ätherischen Lösung über entwässertem Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers werden 6 g eines braunen, grün fluores-

¹⁾ Ber. 41, 1994 (1908).

²⁾ A. a. O.

cierenden Öls als Rückstand erhalten, das unter verminderter Druck fraktioniert wird. Bei 95—100°/9 mm gehen 3,2 g als wasserhelles Öl über, bei 152—155°/9 mm 0,4 g als leicht gelb gefärbtes Öl. Die zweite Fraktion wurde untersucht.

0,4 g Destillat in 4 ccm Eisessig werden mit 0,4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 10 ccm Eisessig 2½ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die beim Erkalten klar bleibende Lösung wird mit 10 ccm Wasser versetzt und die erhaltene Trübung durch vorsichtigen Zusatz von Eisessig gelöst. Über Nacht krystallisieren 0,18 g Hydrazon in breiten Nadeln aus. Dieses liefert, aus 3,6 ccm heißem Äthylenglykolmonoäthyläther umgelöst, 0,07 g orangegelbes Hydrazon, das nach nochmaligem Umkrystallisieren aus der 20-fachen Menge Äthylenglykolmonoäthyläthers rein erhalten wird (0,04 g). Die Substanz hat die Krystallform, Farbe und den prächtigen Oberflächenglanz des oben beschriebenen 2,4-Dinitrophenylhydrazons des α -Methyl- α' -anisylacetons. Wie dieses hat es liquokrystalline Eigenschaften und schmilzt bei 103° (korrig.) zu einer trüben Flüssigkeit, die sich bei 104° (korrig.) aufhellt. Die Mischschmelzprobe ergab die Identität der beiden Substanzen.

2,752 mg Subst.: 0,479 ccm N (21°, 767 mm).

$C_{18}H_{20}N_4O_5$ (372,3)

Ber. N 15,1

Gef. N 15,0