

Die einzigen, zu näherer Untersuchung einladenden Derivate des Thiophenins, welche bis jetzt erhalten sind, die Azoderivate desselben, sollen im hiesigen Laboratorium einer näheren Untersuchung unterzogen werden.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

#### 465. Ludwig Diehl und Alfred Einhorn: Ueber Condensationsproducte von Zimmtaldehyd mit Aceton.

(Eingegangen am 15. August.)

Im Anschluss an die Beobachtung, dass der Orthonitrozimmtaldehyd fähig ist, sich mit Aldehyd zu condensiren, welche der Eine<sup>1)</sup> von uns früher gemacht hat, haben wir Versuche in Angriff genommen, Condensationsproducte des Zimmtaldehyds selbst herzustellen, und wollen wir in Folgendem über die Verbindungen berichten, welche bei der Einwirkung von Aceton auf Zimmtaldehyd gebildet werden<sup>2)</sup>.

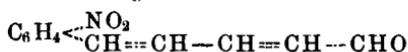
##### Condensation des Zimmtaldehyds mit Aceton.

Die Condensation des Zimmtaldehyds mit Aceton lässt sich in verschiedener Weise ausführen. Wir haben uns folgender Methoden bedient.

Zu einer Mischung von 10 Theilen Zimmtaldehyd mit 6 Theilen Aceton, welches durch die Bisulfitverbindung gereinigt sein muss, lässt man tropfenweise 10procentige Natronlauge hinzuziessen. Die alkalische Reaction verschwindet hierbei zu Anfang regelmässig, wobei man Temperatursteigerungen von 12 — 15° beobachten kann. Es ist vorthellhaft, die Reaction von Zeit zu Zeit etwas zu mindern, indem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2027.

<sup>2)</sup> In Folge eines Versehens wurde die aus Orthonitrozimmtaldehyd und Aldehyd entstehende Verbindung von der Formel



als Orthonitrocinnamylacrolein bezeichnet, während ihr richtiger Name Orthonitrocinnamenylacrolein beizulegen ist, da man, wie das auch schon in manchen Lehrbüchern durchgeführt ist, den Säurerest  $\text{C}_6\text{H}_5 \dots \text{CH} = \text{CH} \dots \text{CO} \dots$  zweckmässig Cinnamyl nennt, während man dem Rest  $\text{C}_6\text{H}_5 \dots \text{CH} = \text{CH} \dots$  den Namen Cinnamenyl giebt.

Einhorn.

man das Gefäss in kaltes Wasser eintaucht. In der Flüssigkeit entsteht hierbei zuerst ein körniger Niederschlag, der bei weiterem Zusatz von Natronlauge, womit so lange fortgefahren wird, bis die alkalische Reaction dauernd bestehen bleibt, sich wieder auflöst. Man lässt nun das Reactionsproduct 12 Stunden stehen und trägt es sodann in Wasser ein, wobei das überschüssige Aceton in Lösung geht und die Masse nun in kurzer Zeit zu einem gelbbraunen, krystallinischen Körper erstarrt, welcher einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch besitzt, der ganz verschieden von dem des Zimmtaldehyds ist. Die krystallinische Masse wird dann zwischen zwei porösen Platten ausgepresst, um sie möglichst von anhängendem Wasser zu befreien, und hierauf aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung krystallisiren aus derselben schöne, goldgelbe, durchsichtige Nadeln, welche im Laufe der Untersuchung als Dicinamenylvinylketon erkannt wurden und später näher beschrieben werden sollen. In der Mutterlauge befindet sich ein zweiter Körper, welcher das Hauptproduct ausmacht, und der dadurch entsteht, dass sich 1 Molekül Zimmtaldehyd mit 1 Molekül Aceton unter Austritt von Wasser vereint. Dieser Substanz haben wir den Namen Cinnamenylvinylmethylketon beigelegt. Die Trennung der beiden Körper gelingt durch mehrmalige Krystallisation aus absolutem Alkohol.

Cinnamenylvinylmethylketon (Cinnamenylacrylsäuremethylketon),  $C_6H_5---CH::=CH---CH::=CH---CO---CH_3$ .

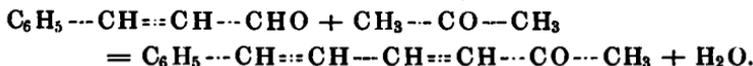
Vortheilhafter als nach der soeben beschriebenen Methode lässt sich das Cinnamenylvinylmethylketon, und zwar vollständig frei von dem Dicinamenylvinylketon, erhalten, wenn man den Zimmtaldehyd und das Aceton mit stark verdünnter Natronlauge condensirt. Zu dem Zweck werden in einer genügend grossen, mit einem gut schliessenden Glasstöpsel versehenen Flasche 80 Theile Aceton in 3600 Theilen Wasser gelöst und 40 Theile Zimmtaldehyd zugegeben. Man schüttelt nun gut durch, wobei eine weisse Emulsion gebildet wird, giebt zu dieser 40 Theile einer 10 procentigen Natronlauge und wiederholt das Schütteln der Flüssigkeit von Zeit zu Zeit. Die zuerst gebildete weisse Emulsion ändert die Farbe nach dem Zusatz des Alkalis bald, indem sie einen ausgeprägt gelben Ton annimmt, und ist nunmehr weit beständiger als vorher. Nach 48 stündigem Stehen ist die Condensation beendet, und es hat sich der grösste Theil des Productes am Boden in Form einer festen, krystallinischen Masse abgeschieden, während ein Theil in schwach gelben, dünnen, breiten Nadeln aus der wässerigen Flüssigkeit auskrystallisirt ist. Das Condensationsproduct

wird abfiltrirt und nach dem Trocknen aus Aether umkrystallisirt, woraus es nach dem Behandeln mit Thierkohle in grossen, rhombischen Platten mit gekrümmten Seitenflächen erhalten wird, die bei 68° schmelzen. Das Cinnamenvinylmethylketon ist leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, spurenweise auch in Wasser löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit tief gelber Farbe auf, welche jedoch bei Zusatz von Wasser wieder verschwindet. Selbst im luftverdünnten Raum lässt sich das Keton nicht destilliren, da es sich hierbei unter Abscheidung von Kohle vollständig zersetzt. Die wohl ausgebildeten und trockenen Krystalle des Cinnamenvinylmethylketons gehen an der Luft, zumal bei Sommertemperatur, mit der Zeit in ein dunkelgelbes, stechend riechendes Oel über, das noch nicht näher untersucht wurde.

Die Elementaranalyse ergab für das exsiccatorrockene Product folgendes Resultat:

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O	Gefunden
C	83.72	83.92 pCt.
H	6.97	6.95 »

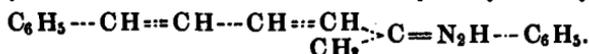
Die beschriebene Condensation ist demnach in der durch folgende Formel illustrirten Weise vor sich gegangen, nach welcher das Cinnamenvinylmethylketon als ein Homolöges des von Claisen und Claparède<sup>1)</sup> aus Benzaldehyd und Aceton erhaltenen Benzylidenacetons, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>---CH::CH---CO---CH<sub>3</sub>, aufzufassen ist.



Als man das alkalische Filtrat des Cinnamenvinylmethylketons mit Salzsäure ansäuerte, so trübte es sich, und beim Ausschütteln mit Aether ging in diesen eine Verbindung, welche beim Verdunsten des Lösungsmittels fest und krystallinisch zurückblieb und als Zimmtsäure erkannt wurde, da sie nach dem Reinigen und Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 133° schmilzt, in Schwefelkohlenstofflösung Brom addirt unter Bildung des Zimmtsäuredibromids, welches zum Ueberfluss noch mit Sodalösung in das nach Hyacinthen riechende  $\alpha$ -Bromstyrol verwandelt wurde. Die Menge der gebildeten Zimmtsäure ist nur gering und beträgt je nach den Umständen 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> bis 5 pCt. des angewandten Zimmtaldehyds, so dass es wahrscheinlich erscheint, dass sie nicht das Product einer Nebenreaction ist, sondern aus dem Zimmtaldehyd durch den Sauerstoff der Luft direct gebildet wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2461.

Phenylhydrazinderivat des Cinnamenvinylmethylketons,



Zur Herstellung der Phenylhydrazinverbindung werden äquivalente Mengen des Ketons und Phenylhydrazins in absolutem Alkohol gelöst und erwärmt, wobei die Lösung eine citronengelbe Farbe annimmt und beim Erkalten das Condensationsproduct ausfallen lässt. Es wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten, und zwar in schön ausgebildeten, lebhaft seideglänzenden, citronengelben Blättchen, die den Schmelzpunkt  $180^\circ$  zeigen.

Die Analyse des bei  $100^\circ$  getrockneten Körpers ergab:

	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	82.44	82.57	— pCt.
H	6.87	7.10	— ,
N	10.68	—	10.97 ,

Ausser in absolutem, kaltem Alkohol ist die Phenylhydrazinverbindung noch in Aether schwer löslich, während sie sich in heissem Alkohol und besonders in Eisessig und Essigäther leicht auflöst.

Dibromid des Cinnamenvinylmethylketons,

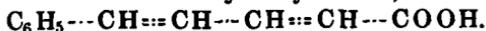


Dasselbe entsteht, indem man zur Auflösung des Ketons in Aether so viel einer ätherischen Bromlösung zugeibt, bis keine Entfärbung mehr stattfindet. Es fällt hierbei das Bromid, welches in Aether nahezu unlöslich ist, als krystallisirter, weisser Niederschlag aus, den man abfiltrirt, mit Aether wäscht und auf einer porösen Platte trocknet. Das Product wird sodann aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt und in mikroskopisch kleinen Nadelchen erhalten, welche bei  $173.5^\circ$  schmelzen, wobei das Product unter lebhafter Gasentwicklung sich zersetzt und schwarz wird.

Bei der Brombestimmung, welche mit der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz ausgeführt wurde, erhielt man folgendes Resultat:

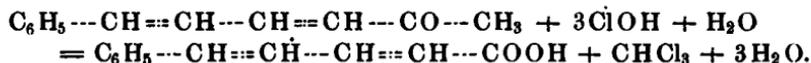
	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{OBr}_2$	Gefunden
Br	48.17	47.77 pCt.

Cinnamylacrylsäure,



Wenn man das Benzylidenaceton mit unterchlorigsauerm Natron kocht, so entsteht bekanntlich unter Entbindung von Chloroform Zimmtsäure.

Wendet man diese Reaction auf das Cinnamenylvinylmethylketon an, so wird ebenfalls Chloroform gebildet, und es entsteht die Cinnamenylacrylsäure, ein Vorgang, welcher gemäss folgender Gleichung verläuft:

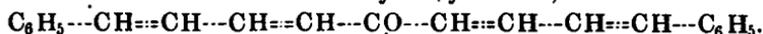


Zur Ausführung dieser Reaction verfährt man in folgender Weise: Zu einer aus Chlorkalk und Soda frisch bereiteten Lösung von unterchlorigsaurem Natron, die etwas Soda im Ueberschuss enthält, giebt man das Keton und erwärmt in einer Kochflasche auf ca. 80—90°, wobei das Keton schmilzt. Um dasselbe recht fein zu vertheilen, verschliesst man das Gefäss mit einem Stopfen und schüttelt. Öffnet man nun, so entweichen Dämpfe, die an ihrem Geruch leicht als Chloroform erkannt werden. Die weitere Verarbeitung geschieht nun in der Art, dass man abwechselnd den Kolben schliesst, rasch durchschüttelt und wieder öffnet, und damit so lange fortfährt, bis die anfangs lebhaft entwickelte Entwicklung von Chloroform beendet ist. Schon nach wenigen Minuten ist das erreicht und dann alle Substanz in Lösung gegangen; man kühlt nun rasch ab und zersetzt die Lösung, welche das Natronsalz der Cinnamenylacrylsäure enthält, mittelst schwefliger Säure, die zugleich den Zweck hat, die überschüssige unterchlorige Säure unschädlich zu machen, welche sonst weiter auf den neu gebildeten Körper einwirkt. Man erhält die Cinnamenylacrylsäure so in quantitativer Ausbeute in weissen Blättchen, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht absolut rein vom Schmelzpunkt 166° erhalten werden und bei der Elementaranalyse zu folgendem Ergebniss führten.

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$	Gefunden
C	75.86	75.85 pCt.
H	5.74	5.78 »

Die Cinnamenylacrylsäure hat vor uns schon Perkin<sup>1)</sup> dargestellt, und zwar durch Erhitzen von Zimmtaldehyd mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron.

#### Dicinnamenylvinylketon,



Wie bereits oben erwähnt, entsteht bei der Condensation von Zimmtaldehyd und Aceton mit 10procentiger Natronlauge in untergeordneter Menge ein in Alkohol schwer löslicher Körper, den wir als Dicinnamenylvinylketon angesprochen haben. Vortheilhafter gelangt man zu demselben vom Cinnamenylvinylmethylketon aus, und

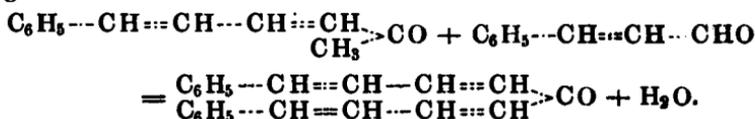
<sup>1)</sup> Jahresberichte 1877, 791.

zwar durch weitere Condensation desselben mit Zimmtaldehyd, eine Bildungsweise, welche uns zugleich über die Constitution dieser Verbindung Aufklärung verschafft. Zur Ausführung dieser Condensation werden 7 Theile des Ketons und 5.2 Theile Zimmtaldehyd in 150 Theilen absoluten Alkohols gelöst und diese Lösung mit 200 Theilen Wasser versetzt, wobei sie sich trübt; hierauf giebt man zu derselben 20 Theile 10procentiger Natronlauge und schüttelt gut durch. Die gelbe, trübe Flüssigkeit ist im Laufe weniger Stunden vollständig von Krystallen durchsetzt, welche nichts anderes als Dicinnamenylvinylketon sind. Man saugt dieselben ab und krystallisirt sie aus absolutem Alkohol um, wobei sie in schönen, goldgelben Nadeln erhalten werden, die bei 142° schmelzen. Dieselben sind schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in heissem Alkohol, sowie in Eisessig und Essigäther. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit prächtiger, violetter Farbe auf, die beim Verdünnen der Säure mit Wasser verschwindet.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

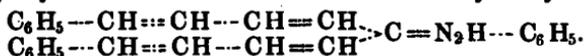
	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O	Gefunden
C	88.11	88.47 pCt.
H	6.29	6.64 »

Hieraus ergibt sich, dass das Dicinnamenylvinylketon aus dem Cinnamenylvinylmethylketon und Zimmtaldehyd gemäss folgender Gleichung entstanden ist.



Es ist das Dicinnamenylvinylketon demnach ein Homologes des Dibenzylidenacetons, welches man nach Claisen und Claparède<sup>1)</sup> bei der Condensation von Benzylidenaceton mit Benzaldehyd erhält.

Phenylhydrazinderivat des Dicinnamenylvinylketons,



Diese Verbindung entsteht mit grosser Leichtigkeit, wenn man zu 30 Theilen des in 100 Theilen Eisessig gelösten Dicinnamenylvinylketons 12 Theile Phenylhydrazin giebt und erwärmt. Die Flüssigkeit wird sodann abgekühlt und das zwei- bis dreifache Volum Alkohol zugesetzt, wodurch die prächtig goldgelbe Verbindung ausgefällt wird, welche man abfiltrirt, mit etwas Alkohol wäscht und mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt, woraus sie in feinen, verfilzten

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2471.

Nadeln vom Schmelzpunkt  $166^{\circ}$  krystallisirt. Dieser Schmelzpunkt erscheint deswegen auffällig, weil die Phenylhydrazinverbindung des Cinnamenylvinylmethylketons höher schmilzt.

Die Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{27}H_{24}N_2$	Gefunden		
		I.	II.	
C	86.17	85.21	—	pCt.
H	6.38	6.47	—	›
N	7.44	—	7.303	›

Die vorliegende Verbindung ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leichter löst sie sich in heissem Alkohol, ferner Benzol, Eisessig und Essigäther auf.

#### 466. Ludwig Diehl und Alfred Einhorn: Ueber Condensationsproducte von Orthonitrosimmtaldehyd mit Aceton.

(Eingegangen am 15. August.)

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Cinnamenylvinylmethylketon zu nitriren, in der Erwartung, dabei neben der Paranitroverbindung auch das Orthonitrocinnamenylvinylmethylketon zu erhalten, dessen Studium uns besonders interessirte. Wir haben unser Ziel jedoch auf diese Weise nicht erreicht, obgleich bei den zahlreichen Nitrirversuchen, die wir ausgeführt haben, die Bedingungen auf das mannichfachste variirt wurden. Mochten wir mit rauchender oder abgerauchter Salpetersäure, mit Schwefelsäure und Salpeter oder mit Salpetersäure und Eisessig bei niederer oder höherer Temperatur nitriren, so wurden stets nur harzige Producte erhalten, aus welchen sich krystallisirende Körper nicht isoliren liessen. Wir sahen uns deshalb veranlasst, unser Ziel auf einem anderen Wege zu erreichen, und gingen dabei direct von einer Orthonitroverbindung, nämlich dem Orthonitrosimmtaldehyd, aus, dessen Fähigkeit, sich mit Acetaldehyd zu condensiren, der Eine<sup>1)</sup> von uns schon früher beobachtet hat, und der, wie wir im Laufe der folgenden Untersuchung constatirt haben, auch mit grosser Leichtigkeit im Stande ist, sich mit Aceton zu dem Orthonitrocinnamenylvinylmethylketon unter Wasseraustritt zu vereinen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2027.