

kung der durch Hydrolyse in Freiheit gesetzten Säure gegenüber dem Säureüberschuss sehr zurück. Immerhin liess sich aus unseren Verseifungsversuchen ersehen, dass die hydrolytische Constante des salzsauren Dimethyl-*m*-chloranilins bei 25° der Grössenordnung  $10^{-4}$  angehört ( $\kappa_{25}$  für Dimethylanilin  $10^{-6}$ ). Dimethyl-*m*-chloranilin ist also eine viel schwächere Base als Dimethylanilin, wie ja auch *m*-Chloranilin eine viel kleinere Affinitätsgrösse besitzt als Anilin (nach Messungen von Dr. M. Mündler  $4.8 \times 10^{-11}$  gegen  $5.3 \times 10^{-10}$  für Anilin). Die wahre Geschwindigkeitsconstante der Farbstoffbildung aus Dimethyl-*m*-chloranilin und *p*-Diazobenzosulfosäure bei 25° liegt demnach wahrscheinlich zwischen 100 und 10. Sie ist also ganz bedeutend niedriger, als die für Dimethylanilin unter denselben Umständen (1280), während doch die Constante K für die gechlorte Base grösser ist als für Dimethylanilin (0.0099 gegen 0.0086). Die Substitution von Wasserstoff durch Chlor erniedrigt also die Reaktionsgeschwindigkeit, dadurch aber, dass die Hydrolyse stärker ist und eine grössere Menge freier Base in dem Reaktionsgemisch vorkommt, wird die Geschwindigkeit wieder so weit erhöht, dass der verlangsamende Einfluss der Substitution überwunden wird.

Diese Arbeit wurde im Wintersemester 1900/01 im Heidelberger Universitätslaboratorium begonnen und im darauffolgenden Sommersemester im Universitätslaboratorium zu Christiania zu Ende geführt.

### 587. R. Stoermer und R. Wehln: Ueber die Condensation von Phenoxyaceton mit Benzaldehyd.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. October 1902.)

Die Condensation von Benzaldehyd mit unsymmetrisch gebauten Methylenketonen,  $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R_1$ , kann naturgemäss nach zwei Richtungen verlaufen. Wir wählten zu diesen Versuchen das nach dem Einen<sup>1)</sup> von uns leicht zugängliche Phenoxyaceton oder Phenacetol, um wenigstens nach einer gewissen Richtung hin zu entscheiden, ob das substituirte Methyl dem nicht substituirten vorgezogen würde oder umgekehrt. Wir durften erwarten:

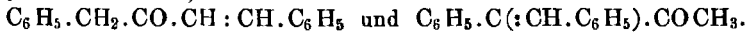
- I.  $C_6H_5O \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$   
 oder II.  $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ .

Versuche in ähnlicher Richtung waren bereits von Goldschmiedt und Knöpfer<sup>2)</sup> am Phenylaceton angestellt worden und wurden,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 312, 273.

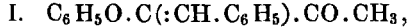
<sup>2)</sup> Monatshefte für Chemie 18, 437 [1897], desgl. 19, 406 [1898].

während wir schon mit unserer Arbeit beschäftigt waren, von Goldschmidt und Krczmar zur Entscheidung gebracht<sup>1)</sup> in dem Sinne, dass Alkali die Condensation am Methyl, Salzsäuregas diese am Methylen bewirkt:

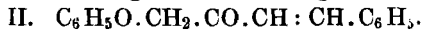


Harries und Müller<sup>2)</sup> haben vor Kurzem bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Methyläthylketon entgegen den Angaben von Levinstein<sup>3)</sup> festgestellt, dass hier die Condensation genau im selben Sinne verläuft, und Harries und Bromberger haben auch ganz neuerdings<sup>4)</sup> dasselbe für die Einwirkungsproducte von Benzaldehyd auf Methylpropylketon gefolgert<sup>5)</sup>.

Wir haben nun beim Phenoxyaceton festgestellt, dass hier die Condensation mit aromatischen Aldehyden sich durch Alkali ausschliesslich in umgekehrter Weise vollzieht, nämlich dass hierbei entsteht:



und nicht, wie nach Analogie zu erwarten gewesen wäre:



Als wir Salzsäuregas auf das Gemisch der Componenten einwirken liessen, erhielten wir aber nicht, wie man annehmen könnte, die Verbindung II, sondern auch I, sodass also hier die Condensation normal verläuft. Hieraus ergibt sich, dass man noch nicht berechtigt ist, aus der blossen Thatsache der Substitution in einem Methyl auf die Constitution der zugehörigen Benzalverbindung zu schliessen, sondern dass es auf die Art des substituierenden Radicals wesentlich ankommt. Der hier zu Tage tretende abweichende Verlauf könnte zurückgeführt werden auf den stärker labilisirenden Einfluss der Phenoxygruppe, gegenüber Methyl und Phenyl. Vergleicht man die zu diesen Ketonen gehörigen Säuren, Propionsäure, Phenylessigsäure und Phenoxyessigsäure, hinsichtlich ihrer Dissociationsconstanten, so ergibt sich, dass die Phenylessigsäure etwa viermal so stark ist als Propionsäure, Phenoxyessigsäure aber fast vierzehnmal so stark als Phenylessigsäure. Man könnte annehmen, dass, wenn der Stärkegrad einer Säure einen gewissen Betrag überschreitet, die in dem aus der Säure entstehenden Methylketon befindliche Methylengruppe unter allen Umständen so reaktionsfähig wird, dass nur sie mit aromatischen Aldehyden reagirt. Ordnet man das Phenoxy in die zuerst von Hantzsch<sup>6)</sup>

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

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 966 [1902]. <sup>3)</sup> Inaug.-Diss., Berlin, Jan. 1902.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 35, 3088 [1902].

<sup>5)</sup> Falls sich die Nitrobenzaldehyde nicht anders verhalten, so käme vielleicht dem *m*-Nitrobenzalmethyläthylketon von v. Miller und Rhode (diese Berichte 23, 1885 [1890]) doch eine andere Constitution zu.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 25, 2164 [1892].

und dann von A begg <sup>1)</sup> aufgestellte Spannungsreihe der Radicale ein, so erhält es seinen Platz zwischen  $C_6H_5$  und  $COOH$ . Das hiernach in der Reihe folgende Keton  $COOH.CH_2.CO.CH_3$ , die Acetessigsäure, giebt in Form ihres Esters auch mit alkalischen Condensationsmitteln unter allen Umständen nur  $COOR.C:(CH.C_6H_5).CO.CH_3$ ; die zur Acetessigsäure hinzugehörige Säure, deren Methylketon sie darstellt, die Malonsäure, ist gerade doppelt so stark als die Phenoxyessigsäure, sodass die Thatsachen mit obiger Annahme gut in Einklang stehen. Es dürfte von Interesse sein, weitere substituirte Methylketone in dieser Richtung zu prüfen; Versuche mit solchen sollen demnächst in Angriff genommen werden.

Was die Methoden zur Constitutionsbestimmung derartiger ungesättigter Ketone anlangt, so haben Goldschmiedt und Krczmar <sup>2)</sup>, sowie Harries und Müller <sup>3)</sup> sich des synthetischen Weges bedient, indem sie die zugehörigen gesättigten Ketone durch Destillation der Calciumsalze der betreffenden Säuren darstellten und diese bzw. ihre Oxime verglichen. Wir haben versucht, durch directen Abbau schneller und einfacher zum Ziele zu gelangen. Mit Permanganat haben wir eindeutige Ergebnisse nicht erhalten, wenigstens konnte nur Benzoëssäure, nicht aber die für die Erkennung der Constitution der Verbindung  $C_6H_5O.CH_2.CO.CH:CH.C_6H_5$  nothwendige Phenoxyessigsäure isolirt werden. Deutete dies schon auf die Formel I hin, so ergab das Verhalten des Ketons gegen unterchlorigsaures Natrium <sup>4)</sup> die Richtigkeit dieser mit Sicherheit: es wurde unter Abspaltung von Chloroform in quantitativer Ausbeute die zuerst von Ogliodoro <sup>5)</sup> gewonnene Phenoxyzimmtsäure vom Schmp.  $181^0$  erhalten. Die Entstehung dieser Säure ist nur mit der Formel I vereinbar, Formel II würde die Bildung von Zimmtsäure voraussetzen, wenn die unterchlorige Säure überhaupt auf Ketone dieser Art einwirkt. Methylketone werden zwar, wie Harries <sup>6)</sup> feststellte, nicht immer in der gewünschten Weise zu ungesättigten Säuren oxydirt, indessen scheint dies nur bei gewissen, complicirt gebauten, ringförmigen, ungesättigten Methylketonen der Fall zu sein. Wir haben in allen von uns untersuchten Fällen dieses Oxydationsmittel als ausgezeichnetes diagnostisches Reagens für Ketone der Form  $.C:C.CO.CH_3$  erprobt. Auch das von Harries und Müller <sup>7)</sup> aus Methyläthylketon und Benzaldehyd mittels Salzsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 291 [1899].      <sup>2)</sup> loc. cit.      <sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> Meister, Lucius und Brüning, diese Berichte 16, Ref. 449 [1885].  
D. Pat. 21162 vom 2. Juli 1882. — Einhorn, Ann. d. Chem. 243, 363 [1888].

<sup>5)</sup> Jahresbericht für Chemie 1880, 876.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 29, 386 [1896] und Ann. d. Chem. 296, 295 [1897].

<sup>7)</sup> loc. cit.

dargestellte  $\gamma$ -Benzalmethyläthylketon  $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$  haben wir, lediglich um den Werth des genannten Oxydationsmittels auch hieran festzustellen, damit oxydirt und glatt  $\alpha$ -Methylzimmtsäure vom Schmp.  $78^0$  erhalten, was somit weiter die von Harries auf anderem Wege bewiesene Constitution des Körpers bestätigt. Die isomere  $\alpha$ -Verbindung  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , die in alkalischer Lösung entsteht, wird durch das Reagens nicht angegriffen.

Die doppelte Bindung der dargestellten ungesättigten Ketone nimmt zwar leicht Brom auf, doch findet daneben noch Substitution statt, sodass reine Additionsproducte bei den Monobenzalverbindungen nicht zu erhalten sind. Dagegen gelingt es leicht, Wasserstoff an die Doppelbindung anzulagern, wie das z. B. von v. Miller und Rhode<sup>1)</sup> am Amidobenzalacetone und später von Harries und Eschenbach<sup>2)</sup> am Benzalacetone ausgeführt worden ist. Auch diese gesättigten Ketone, z. B.  $C_6H_5O \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ , gehen durch unterchlorige Säure leicht in entsprechende Säuren über; so wurde in diesem Falle glatt Phenoxyhydrozimmtsäure<sup>3)</sup>,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_6H_5) \cdot COOH$ , erhalten. Bei der Reduction verhalten sich die Benzalphenoxyacetone insofern anders, als keine bimolekularen Producte entstehen, wie sie Harries<sup>4)</sup> des Oeffteren beobachtet hat und die zur Klasse der 1.6-Diketone gehören.

Bei der weiteren Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzalphenacetone oder von zwei Mol. eines Aldehydes auf Phenoxyacetone bilden sich stets Dibenzalverbindungen, nie ist die Entstehung eines Tetrahydropyrone beobachtet worden, wie das von Petrenko-Kritschenko<sup>5)</sup> und von Vorländer<sup>6)</sup> geschehen ist. Diese Forscher haben Benzaldehyd auf symmetrische Derivate des Acetons, wie Acetondicarbonsäure, Diäthylketone etc., einwirken lassen und dabei nie Dibenzalverbindungen erhalten, sondern stets Tetrahydropyrone, während nach Vorländer<sup>6)</sup> und Wallach<sup>7)</sup> aus ringförmigen Dimethylenketonen, wie Ketopentamethylen, Methylcyclohexanon etc., stets glatte Dibenzalkörper entstehen. Nun haben aber neuerdings Harries und Müller<sup>8)</sup> angegeben, dass auch die  $\alpha$ -Benzalverbindung eines unsymmetrischen Ketons, des Methyläthylketons, das also noch eine  $CH_3 \cdot CO$ -Gruppe enthält, mit Benzaldehyd einen Pyronkörper liefert, den auch Levinstein<sup>9)</sup> erhalten hat. Wenn aus dem Phenoxyacetone

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1886 [1890].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 380 [1896].

<sup>3)</sup> Bakunin, Chem. Centralblatt 1900, II, 1278.

<sup>4)</sup> Harries und Hübner, Ann. d. Chem. 296, 295 [1897].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 29, 994 [1896]; 31, 1508 [1898] etc.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 29, 1352 und 1836 [1896]; 30, 2261 [1897].

<sup>7)</sup> Diese Berichte 29, 1595 [1896].

<sup>8)</sup> Diese Berichte 35, 966 [1902].

<sup>9)</sup> loc. cit.

sich mit aromatischen Aldehyden lediglich Dibenzalverbindungen bilden, so wird man daher diese Eigenschaft auf den (vielleicht sterischen) Einfluss der Phenoxygruppe zurückführen müssen.

Was die Oxime der Monobenzalverbindungen anlangt, so bilden sie sich in alkalischer Lösung glatt und in normaler Weise, wie beim Benzalaceton. Anlagerung von Hydroxylamin an die Doppelbindung konnte nicht beobachtet werden, könnte aber vielleicht unter anderen Bedingungen erfolgen.

Von den Dibenzalverbindungen konnten anscheinend Oxime überhaupt nicht erhalten werden, was wohl auch auf sterische Gründe hindeutet, während Vorländer<sup>1)</sup> und Wilcke aus dem aus Hydro-pyron gewonnenen Dibenzaldiäthylketon ein normales Oxim erhalten haben und Minunni<sup>2)</sup> schon früher abnorme Hydroxylamin-Einwirkungs-producte am Dibenzalaceton beobachtete.

Erwähnt sei noch, dass die Erscheinung der Halochromie, wie die schon von Claisen beobachtete Vereinigung der Dibenzalacetone mit Salzsäure von Baeyer und Villiger<sup>3)</sup> genannt worden ist, bei allen von uns dargestellten Disubstitutionsproducten des Phenoxy-acetons, wie zu erwarten, in sehr intensiver Weise auftritt. Die Halochromie ist stärker z. B. beim Dianisalphenoxyaceton als bei der Dibenzalverbindung.

#### Benzal-phenacetol, $C_6H_5O.C:(CH.C_6H_5).CO.CH_3$ .

8 g Phenacetol<sup>4)</sup> und 6 g frisch destillirter Benzaldehyd werden mit 2 L Wasser gut durchgeschüttelt und der Mischung 40 g 10-procentige Natronlauge zugefügt. Die Flüssigkeit trübt sich nach kurzer Zeit, und das ausfallende Oel ist nach öfterem Umschütteln nach drei bis 4 Tagen völlig erstarrt. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser entfernt man die letzten Spuren von Benzaldehyd und Phenacetol mit Petroläther und krystallisirt die rückständige weisse Masse aus heissem, verdünntem Alkohol wiederholt um, bis die sich abscheidenden, schönen, farblosen Krystalle bei 102° schmelzen. Leicht löslich in Aether, Chloroform, Eisessig, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Mit Wasserdämpfen schwer

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1886 [1898]. <sup>2)</sup> Chem. Centralblatt 1897 II, 900.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 1189 [1902].

<sup>4)</sup> Was die Darstellung des Phenacetols anlangt, so haben wir den früheren Angaben (Ann. d. Chem. 312, 273 [1900] hinzuzufügen, dass die beste Ausbeute daran erhalten wird, wenn man nach der Einwirkung von 60 g Chloraceton auf 50 g trocknes Phenolnatrium, das mit 100 g Phenol verdünnt war, das Reaktionsgemisch bei der Wasserdampfdestillation nicht alkalisch macht, sondern das kalte, alkalisch gemachte Destillat ausäthert. Man erhält so ca. 23 g aus der Bisulfitverbindung abgeschiedenes reines Keton.

flüchtig. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit rothbrauner Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet. Bromwasser wird sofort entfärbt, doch gelang es in Aether- und Chloroform-Lösung nicht, ein reines Dibromid zu erhalten, da ziemlich starke Bromwasserstoffentwicklung eintrat.

$C_{16}H_{14}O_2$ . Ber. C 80.65, H 5.9.

Gef. » 80.97, » 6.0.

Wurden 4 g Phenacetol mit 3 g Benzaldehyd in 20 ccm Aether gelöst und in der Kältemischung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, so entstand eine blutrothe, später dunkelbraune Lösung, die nach zweitägigem Stehen mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und mit Wasser gewaschen wurde. Aus dem nach Verdunsten des Aethers zurückbleibenden dicken, dunklen Oel konnte nur durch Destilliren mit Wasserdämpfen ein krystallisirter Körper gewonnen werden, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol sich durch seinen Schmp.  $102^{\circ}$  und seine Derivate als völlig identisch mit dem alkalischen Condensationsproduct erwies. Die Ausbeute hierbei war mangelhaft.

Eine Bisulfitverbindung liefert das Benzalphenacetol nicht, wohl aber Oxim, Semicarbazon und Phenylhydrazon.

Das Oxim wurde in alkoholischer, stark alkalischer Lösung durch längeres Kochen auf dem Wasserbade gewonnen und aus der klaren, in Wasser gegossenen Lösung durch Essigsäure ausgefällt. Aus heissem, verdünntem Alkohol krystallisirt es in schwach gelbgefärbten Nadeln vom Schmp.  $169^{\circ}$  und ist leicht löslich in Aether und abs. Alkohol.

$C_{16}H_{15}O_2N$ . Ber. N 5.5. Gef. N 5.8.

Versuche, durch Wasserabspaltung aus dem Oxim zu einem Chinolin zu gelangen, hatten keinen Erfolg.

Das Phenylhydrazon, mit freiem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung gewonnen, bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, gelblich-weiße Blättchen vom Schmp.  $118^{\circ}$  und ist sehr beständig.

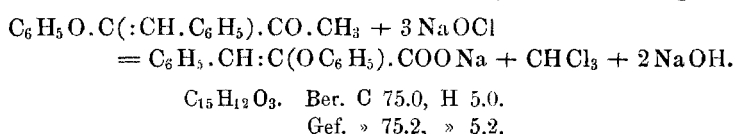
Das Semicarbazon, wie gewöhnlich hergestellt, bildet weiße, glänzende Nadeln vom Schmp.  $216^{\circ}$ ; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

$C_{17}H_{17}O_2N_3$ . Ber. N 14.2. Gef. N 14.3.

Bei der Oxydation des Benzalphenacetols mit Permanganat wurde von Oxydationsproducten in der alkalischen Lösung mit Sicherheit Benzoësäure nachgewiesen, die durch ihren Schmelzpunkt und die Ueberführung in Benzoësäureester identificirt wurde. Essigsäure und Phenoxyessigsäure gelang es nicht aufzufinden. Die Oxydation mit unterchloriger Säure, die glatt zum Ziele führte, wurde folgendermaassen ausgeführt.

100 ccm einer mit etwas überschüssiger Soda versetzten, gesättigten Chlorkalklösung wurden mit 3 g Benzalphenacetol zusammen

unter öfterem Umschütteln bis zum Verschwinden des Chloroformgeruches zum Sieden erhitzt. Die danach klare, abgekühlte Lösung wurde mit Wasser und schwefliger Säure versetzt, wobei in reichlicher Menge eine weisse, flockige Säure ausfiel, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol lange, weisse Nadeln vom Schmp. 181° bildete und identisch war mit der aus phenoxyessigsäurem Natrium, Benzaldehyd und Acetanhydrid von Oglialoro<sup>1)</sup> und Bakunin<sup>2)</sup> dargestellten Phenoxyzimmtsäure. Die Ausbeute betrug 87 pCt. der theoretischen. Die Bildung erfolgt nach folgender Gleichung:



Das in saurer Lösung erhaltene Benzalphenacetol ergab bei der Oxydation dieselbe Säure.

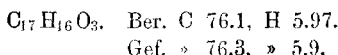
Da beim Erhitzen mit Schwefelsäure im Rohr ungesättigte Verbindungen sich häufig unter Ringschliessung umlagern, so wurde, um im Sinne der Gleichung



zu einem 1-Acetyl-2-Phenylhydrocoumaron zu gelangen, das Benzalphenacetol mit der zehnfachen Menge verd. Schwefelsäure auf verschieden hohe Temperatur erhitzt. Die ungesättigte Verbindung verzehrte aber grossentheils, theils wurde unverändertes Material zurück-erhalten.

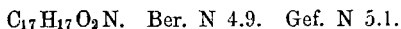
Anisalphenacetol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}(\text{:CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

Die Darstellung dieses Ketons wurde genau so vorgenommen wie für das Benzalphenacetol beschrieben, nur wurde die alkalische Lösung ca. drei Tage auf der Maschine geschüttelt, wobei die Umsetzung vollständiger war. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol wurden hellgelbe Blättchen vom Schmp. 106° erhalten, die leicht löslich waren in Aether, Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Petroläther. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig; in conc. Schwefelsäure ebenfalls mit rothbrauner Farbe löslich, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.



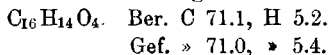
<sup>1)</sup> loc. cit.    <sup>2)</sup> loc. cit.

Das Oxim liess sich in alkalisch-alkoholischer Lösung darstellen und krystallisirt aus Alkohol in weissen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 179°.



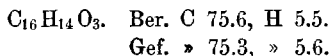
Das Phenylhydrazon bildet goldgelbe, sehr beständige Blättchen vom Schmp. 101°, das Semicarbazon glänzende, federförmige Nadeln vom Schmp. 193°.

Oxydirt man das Anisalphenacetol, wie für die Benzalverbindung angegeben, mit einer frisch bereiteten Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, so erhält man fast quantitative Ausbeute an *p*-Methoxy- $\alpha$ -phenoxyzimmtsäure vom Schmp. 200°, die zuerst von Valentini<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Acetanhydrid auf Anisaldehyd und phenoxyessigsäures Natrium dargestellt worden ist.



*o*-Oxybenzalphenacetol,  $C_6H_5O \cdot C(\overset{1}{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot \overset{2}{OH}) \cdot CO \cdot CH_3$ .

5 g Salicylaldehyd wurden in 15 g einer 10-procentigen Natronlauge gelöst und abwechselnd<sup>2)</sup> mit kleinen Mengen von im Ganzen 7 g Phenacetol und 25 g derselben Natronlauge versetzt. Darauf wurde das Ganze mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt und schliesslich noch mit 100 g Alkohol bis zur klaren Lösung versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich alsbald dunkelroth und wurde nach acht-tägigem Stehen mit Salzsäure angesäuert, wobei ein gelber, krystallinischer Niederschlag entstand. Dieser wurde, um ihn von Salicylaldehyd zu befreien, mit einem schwachen Dampfstrom behandelt und dann zuerst aus Benzol, später aus verd. Alkohol mehrfach umkrystallisirt. Das *o*-Oxybenzalphenacetol bildet schwach gelb gefärbte Tafeln mit diagonalen Streifung und schmilzt bei 153°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, in Natronlauge mit orangefarbener Farbe, in Wasser unlöslich. Ausbeute 40 pCt. Es sei gleich erwähnt, dass es nicht gelang, eine Di-*o*-Oxybenzalverbindung darzustellen.



Das Semicarbazon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, federförmigen Krystallen vom Schmp. 220°.

Die Oxydation des Ketons mit unterchloriger Säure erfolgte hier schon bei gelinder Erwärmung, ihr Ende war an dem Farbumschlag von gelb nach farblos zu erkennen. Beim Versetzen mit schwefliger

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 14, 147.

<sup>2)</sup> Wir haben hier dieselbe Methode angewendet wie Harries, diese Berichte 24, 3180 [1891].



Säure schied sich die  $\alpha$ -Phenoxy-*o*-Cumarsäure als weisser, flockiger Niederschlag aus, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp.  $191^{\circ}$  zeigte. Die Säure ist löslich in heissem Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln; die ammoniakalische Lösung ist gelb, im reflectirten Licht grasgrün.

$C_{15}H_{12}O_4$ . Ber. C 70.3, H 4.7.

Gef. » 70.6. » 4.9.

Bei den Versuchen, aus der Acetylverbindung der Phenoxy-cumarsäure durch Destillation im Vacuum zum Phenoxy-cumarin zu gelangen, wurde in geringer Menge eine in langen, haarfeinen Nadeln sublimirende Substanz erhalten, die vielleicht die gesuchte Verbindung darstellt, aber wegen der minimalen Ausbeute nicht näher charakterisirt werden konnte.

Einwirkung von zwei Molekülen Aldehyd auf Phenacetol.

Dibenzal-phenacetol.

(1.5-Diphenyl-2-Phenoxy-pentadien-1.4-on-3.)

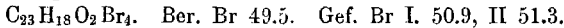
Diese Verbindung entsteht leicht aus Phenacetol und 2 Molekülen Benzaldehyd in wässrig-alkoholischer Lösung mit Natronlauge. 4 g Phenacetol und 6 g Benzaldehyd werden mit 100 g Alkohol und 150 g Wasser durchgeschüttelt und der Mischung 20 g einer 10-procentigen Natronlauge zugefügt. Nach drei- bis vier-tägiger Einwirkung wurde die gelbe Krystallmasse abfiltrirt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Noch besser ist die Ausbeute, wenn man 3 g Benzalphenacetol mit 2 g Benzaldehyd, 100 g Alkohol und 50 g Wasser mischt und 10 g einer 10-procentigen Natronlauge hinzufügt. Die gewonnene Menge der ausfallenden Dibenzalverbindung beträgt fast 95 pCt. der theoretischen. Sie krystallisirt gut aus siedendem absol. Alkohol in hellgelben Blättchen, besonders schön aber aus langsam verdunstendem Chloroform. Schmp.  $154^{\circ}$ . Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer in Aether und Alkohol. Von der Monobenzalverbindung kann der Körper durch seine Nichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen getrennt werden. Die Lösung in viel Eisessig färbt sich auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure blutroth, unter Bildung eines unbeständigen, krystallinischen Sulfates, das schon durch Wasser zersetzt und entfärbt wird. Auf der Bildung eines unbeständigen Salzsäure-Anlagerungsproductes beruht wohl auch die Rothfärbung, die das Gemisch von Benzaldehyd und Phenacetol beim Sättigen mit Salzsäuregas annimmt.

$C_{23}H_{18}O_2$ . Ber. C 81.7, H 5.5.

Gef. » 84.6, » 5.8.

In Chloroform gelöst, addirt das Dibenzalphenacetol leicht Brom, doch findet daneben noch in geringem Maasse Substitution statt, so-

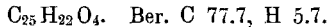
dass die Brombestimmungen etwas zu hoch ausfielen. Der Tetra-  
bromid verlangt für



#### Dianisal-phenacetol

(1.5-Dianisyl-2-Phenoxy-pentadien-1.4-on-3).

Dieser Körper wurde aus Anisalphenacetol und Anisaldehyd dargestellt und bildet, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, intensiv gelbgefärbte Krystalle vom Schmp. 136°. Er ist löslich in Chloroform, Eisessig und heissem Alkohol, unlöslich in Petroläther.

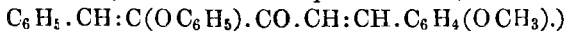


Gef. » 77.6, » 5.9.

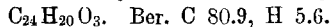
Die Eisessiglösung des Körpers färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure noch intensiver als die Dibenzalverbindung.

1-Phenyl-2-Phenoxy-5-Anisylpentadien-1.4-on-3.

(Benzal-anisal-phenacetol,



Die Verbindung entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn man, analog wie vorher, Benzalphenacetol mit Anisaldehyd condensirt. Sie bildet intensiv gelbgefärbte Krystalle vom Schmp. 119—120°.



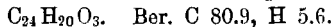
Gef. » 80.6, » 5.5.

1-Anisyl-2-Phenoxy-5-Phenylpentadien-1.4-on-3.

(Anisal-benzal-phenacetol,



Analog dargestellt; ist von der vorigen Verbindung natürlich verschieden. Schöne gelbe Nadeln vom Schmp. 155°.



Gef. » 80.5, » 5.3.

#### Reduction des Benzal-phenacetols.

Benzyl-phenacetol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3.$

10 g der Benzalverbindung wurden mit 100 g Alkohol und 120 g 2 $\frac{1}{2}$ -procentigem Natriumamalgam versetzt und die Lösung stets schwach essigsauer gehalten, wobei die Temperatur nicht über 5—10° steigen durfte. Danach wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Aetherrückstand, ein dickes Oel, im Vacuum bei 12—15 mm Druck destillirt. Nach einem sehr geringen Vorlauf ging die Hauptmenge bei 180—185° über, danach trat fortgesetzt Zersetzung ein. Die in reichlicher Menge erhaltene Hauptfraction gab bei wiederholter Destillation ein unter 14 mm Druck constant bei 180—183° siedendes, farbloses Oel, das auch in der Kältemischung nicht erstarrte.

$C_{16}H_{16}O_2$ . Ber. C 80.0, H 6.7.  
Gef. » 79.8, » 6.7.

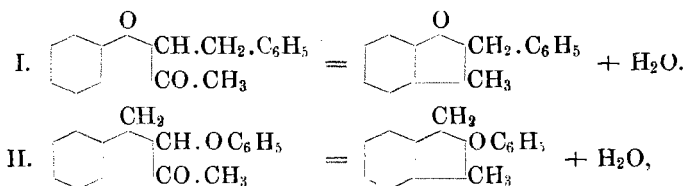
Die Ketonnatur der Verbindung ging daraus hervor, dass trotz mehrstündigen Erhitzens mit Phenylcyanat im Rohr auf  $100^{\circ}$  kein Urethan sich bildete, mit Phenylhydrazin ein allerdings öliges Hydrazon entstand und bei weiterer Condensation mit Benzaldehyd ein krystallinisches Benzalproduct erhalten werden konnte. Dieses Letztere, ein Benzalbenzylphenacetol, schmilzt bei  $95^{\circ}$ .

$C_{23}H_{20}O_2$ . Ber. C 84.1, H 6.1.  
Gef. » 83.9, » 6.3.

Beim Behandeln mit unterchlorigsaurem Natrium löste sich das Benzylphenacetol beim Erwärmen leicht auf unter Entwicklung von Chloroform. Beim Ansäuern mit schwefliger Säure fiel eine weisse Säure aus, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt der Phenoxyhydrozimmitsäure<sup>1)</sup> ( $70^{\circ}$ ) zeigte. Die Ausbeute war quantitativ. Auch aus dieser Oxydation folgt die Constitution des Reductionsproductes.

#### Intramolekulare Wasserabspaltung aus dem Benzylphenacetol.

Bekanntlich spaltet sich aus allen Phenoxyacetonen beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure Wasser ab, sodass substituirte Cumarone entstehen<sup>2)</sup>. Das Benzylphenoxyaceton kann aber nach zwei Richtungen hin reagiren:



sodass man einerseits Benzylmethylcumaron, andererseits, wie beim Benzylaceton<sup>3)</sup>, ein Inden, Phenoxyethylinden, erwarten durfte. Welche Constitution dem erhaltenen Körper zu ertheilen ist, kann noch nicht mit Sicherheit angegeben werden. Doch sind wir der Ansicht, dass aller Wahrscheinlichkeit nach ein substituirtes Cumaron vorliegt, da nach den Erfahrungen des Einen von uns die Phenoxyacetone sich ausserordentlich leicht in Cumarone überführen lassen, die Benzylacetone nach v. Miller und Rhode hingegen Methylindene nur in sehr schlechter Ausbeute liefern und das vorliegende Keton

<sup>1)</sup> Bakunin, Centr.-Blatt 1900, II, 1278.

<sup>2)</sup> R. Stoermer, Ann. d. Chem. 312, 237 [1900].

<sup>3)</sup> v. Miller und Rhode, diese Berichte 23, 1883 [1890].

fast quantitativ das neue Condensationsproduct gab. Die Untersuchung muss natürlich in dieser Hinsicht noch weiter fortgeführt werden.

Die Bedingungen zur Darstellung des Benzyl-methyl-cumarons, als welches wir die Verbindung vorläufig bezeichnen, müssen sehr genau eingehalten werden, soll der Körper rein und krystallinisch erhalten werden. 5 g Benzylphenacetol werden in 60 ccm in Eiswasser gekühlte, concentrirte Schwefelsäure eingetragen, und die gut umgeschüttelte, dicke, rothe Flüssigkeit wird nach 1½ Minuten, sobald der Geruch nach schwefeliger Säure auftritt, auf Eisstücke gegossen. Dabei verschwindet die rothe Farbe, und die Flüssigkeit trübt sich milchig durch reichliche Abscheidung eines Oeles, das meist nach einiger Zeit theilweise oder ganz zu einer festen gelblichweissen Krystallmasse erstarrt. Man zieht mit Aether aus und destillirt den Aetherrückstand im Vacuum, wobei unter 15 mm Druck bei 195–200° ein farbloses Oel übergeht, das in einer Kältemischung sofort oder von selbst nach einigen Tagen zu weissen, harten Krystallen erstarrt, die bei 29° schmelzen. Lässt man die Schwefelsäure länger auf das Keton einwirken, so bilden sich viel unlösliche Zersetzungsproducte, Polymere oder schwefelhaltige Verbindungen. Aus 5 g Keton erhält man 3.5 g des Condensationsproductes der Formel  $C_{16}H_{14}O$ , also 76 pCt.

Ber. C 86.5, H 6.3.

Gef. » 86.5, » 6.3.

Die Verbindung reagirt weder mit Phenylhydrazin noch den anderen Ketonreagentien. Erwähnt sei noch, dass der Siedepunkt auffallender Weise höher liegt als der des Ketons, eine Eigenthümlichkeit, die bisher bei Cumaroncondensationen aus Phenoxyketonen nicht beobachtet worden ist.

Rostock, October 1902.

### 588. R. Stoermer und P. Atenstädt: Einwirkung von Phenoxyacetylchlorid auf Benzol und Benzolderivate.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. October 1902.)

Das Phenoxyessigsäurechlorid, das zuerst von Michael<sup>1)</sup> und dann bequemer von Vandevelde<sup>2)</sup> dargestellt worden ist, ist auch von Letzterem zur Einwirkung auf Benzol<sup>3)</sup> gebracht worden, doch hat er das dabei entstehende Phenoxyacetophenon oder den Benzoylcarbinolphenyläther offenbar nur in sehr geringer Menge und nicht

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, R. 100 [1887].    <sup>2)</sup> Chem. Centralblatt 1898, I, 9–8.

<sup>3)</sup> Chem. Centralblatt 1899, II, 91.