

Aus 20 g Zimmtaldehyd wurden bei einer neuen Operation auf diese Weise neben etwas bis 240<sup>o</sup> siedendem, nach Zimmt riechendem Oel und harzartigen Producten 3.5 g bei 170—180<sup>o</sup> siedendes, nach Benzaldehyd riechendes Oel und hieraus ein schön in Nadeln krystallisirtes Phenylhydrazon vom Schmp. 157—158<sup>o</sup> erhalten.

Der Acetaldehyd liess sich als solcher hier nicht nachweisen, er ist jedenfalls als Aldehydharz in dem Kalkrückstand vorhanden gewesen.

c) Prüfung der Ausgangs-Materialien.

Schliesslich wurden die Ausgangs-Materialien auf etwaige Gegenwart von Acetaldehyd resp. Benzaldehyd geprüft.

Der Formaldehyd lieferte, als er mit Wasser und Kalk digerirt wurde, nur den als »Rohformose« bekannten Syrup und keine Spur von Pentaerythrit-Krystallen, während aus Gemengen von Formaldehyd mit selbst nur wenig Acetaldehyd der schön krystallisirende Pentaerythrit entsteht, ja ein solches Gemenge zuerst zu dem Pentaerythrit geführt hat<sup>1)</sup>.

Von dem Zimmtaldehyd, welchen wir zu den betreffenden Versuchen verwandt haben, wurde ein Theil destillirt, wobei die Temperatur sofort auf 240<sup>o</sup> stieg und zwischen 240<sup>o</sup> und 243<sup>o</sup> der grösste Theil überging. Das daraus hergestellte Phenylhydrazon war zuerst weichlich, es bildete aber nach dem Umkrystallisiren sehr kleine Nadeln vom Schmp. 168—169<sup>o</sup>. (Zimmtaldehyd-Hydrazon, Schmelzpunkt nach E. Fischer<sup>2)</sup> bei 168<sup>o</sup>, nach Michaelis und Jacobi<sup>3)</sup> bei 169—170<sup>o</sup>).

Von einer neuen Sendung Zimmtaldehyd destillirte ebenfalls der grösste Theil von 238—246<sup>o</sup>, zurück blieb ein brauner Rest.

253. C. M. van Marle und B. Tollens: Ueber Formaldehyd-Derivate des Acetophenons<sup>4)</sup> 5).

(Eingegangen am 4. April 1903.)

1. Operationsweise.

Es gelang uns nicht, zu krystallisirten oder fassbaren Körpern zu gelangen, als wir auf Gemenge von Formaldehyd und Acetophenon verschiedene Stoffe, wie Kalk, Baryt, Salzsäure, Natronlauge, wirken liessen, und zwar auch nicht bei Zusatz von Alkohol, um das Acetophenon wenigstens theilweise zu lösen.

1) Ann. d. Chem. 265, 317.

2) Diese Berichte 17, 575 [1884].      3) Diese Berichte 26, 2160 [1893].

4) Auszug aus der Dissertation von C. M. van Marle, Göttingen 1903.

5) S. die Einleitung zur vorhergehenden Abhandlung.



## Molekulargewichtsbestimmungen mit Beckmann's Apparat.

Absol. Alkohol . . . . .	21.7 g	19.3 g	19.4 g
Substanz . . . . .	1 g	0.8 g	0.785 g
Sdp.-Erhöhung . . . . .	0.175°	0.155°	0.150°
Mol.-Gew. . . . .	317	308	310

Ber. für  $C_{19}H_{27}O_5$  : 330.

## b) Oxydation der Substanz.

Um Aufschluss darüber zu bekommen, ob die beiden Acetophenongruppen der obigen Formel einzeln und nur (wie angedeutet) etwa durch Sauerstoff mit einander verknüpft in der  $C_{19}$  enthaltenden Substanz vorhanden sind, oder ob sie etwa durch Methylene zu einer den Complex  $CH_2(C_6H_4)_2$  enthaltenden, vom Di-Phenyl-Methan sich ableitenden Gruppe vereinigt sind, haben wir die Substanz oxydirt, indem wir 3 g derselben mit 18 g Kaliumbichromat, 24 g concentrirter Schwefelsäure und 30 g Wasser am Rückflusskühler im Glycerinbade 4 Stdn. lang gelinde kochten.

Auf der grünen Flüssigkeit schwamm eine nach dem Erkalten harte und spröde, schwarzgrüne Masse. Aus der abfiltrirten und mit etwas Wasser gewaschenen Masse wurde durch Kochen mit Wasser und Natronlauge, Filtriren und Fällen mit Salzsäure ein weisser Niederschlag gewonnen, welcher sich ganz wie Benzoesäure verhielt und nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei  $121^\circ$  schmelzende Krystalle lieferte, welche analysirt wurden.

$C_7H_6O_2$ . Ber. C 68.82, H 4.97.  
Gef. » 68.95, 68.91, » 5.14, 4.97.

Durch die Entstehung von Benzoesäure bei der Oxydation ist für die untersuchte Substanz, wenigstens mit grosser Wahrscheinlichkeit, die Abwesenheit einer Verkettung der Phenylgruppen durch Methylene, und also eines Di-Phenyl-Methan-Derivats nachgewiesen, und es ist somit die Gegenwart zweier getrennter Phenyl- oder Acetophenon-Gruppen anzunehmen.

Folglich ist der obige Name gerechtfertigt, und wir betrachten nach den unten folgenden weiteren Untersuchungen die Substanz als Combination von Di-Methylol- mit Mono-Methylol-Acetophenon.

Ob der Sauerstoff die Verbindung bewirkt, wie es die obige Formel ausdrückt, oder ob eine andere Art des Zusammenhanges der beiden Gruppen anzunehmen ist, wollen wir nicht entscheiden.

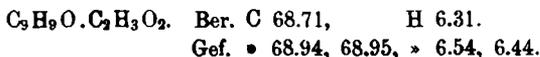
c) Zerfallen der Substanz unter Bildung von  
Phenyl-Vinyl-Keton.

Die *Bis*-Verbindung zerfällt leicht in ihre Bestandtheile.

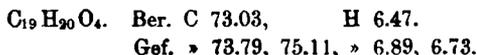
Dies zeigte sich zuerst bei Versuchen, ein Acetyl-Derivat herzustellen. 1 Th. der *Bis*-Verbindung, 1 Th. wasserfreies Natriumacetat, 10 Th. Essigsäure-Anhydrid wurden, wie es beim Di-Methyl-Pentaerythrit beschrieben worden ist, erhitzt; nach der Zersetzung der erkalteten Masse mit Wasser wurde das ölig abgeschiedene Product mit Aether aufgenommen und der Aether in einem lose bedeckten Gefässe bis zum folgenden Tage bei Seite gesetzt, worauf sich eine kleine Menge einer filzartigen, aus kleinen Nadeln bestehenden Masse an der Glaswand abgesetzt hatte (s. u.)

Der hiervon getrennte Aether liess beim Verdunsten einen Syrup zurück, aus welchem bei niedriger Temperatur sich Krystalle abschieden, die bei geringer Temperaturerhöhung wieder schmolzen. Nach dem Stehen im Eisschrank, dem Sammeln der Krystalle auf Thon und dem Umkrystallisiren derselben aus nicht sehr starkem Alkohol schmolzen die Krystalle bei 54°.

Die Analysen zeigten, dass sie das Acetat, nicht der ursprünglichen *Bis*-Substanz, sondern des Mono-Methylol-Acetophenons waren:



Die oben beschriebenen, aus dem Aether zuerst abgeschiedenen Krystalle schmolzen nach dem Umkrystallisiren bei 108°. Ihre Zusammensetzung war nicht diejenige irgend eines Acetates, die erhaltenen Zahlen deuten vielmehr auf ein Entwässerungsproduct der ursprünglichen *Bis*-Substanz, etwa  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_4$  oder Aehnliches.



Zu weiteren Versuchen reichte die erhaltene Substanz nicht aus.

Zersetzt wird das Tri-Methylol-*Bis*-Acetophenon beim Destilliren mit Wasserdampf. Schon bei den ersten Versuchen, das *Bis*-Derivat aus Wasser umzukrystallisiren, war uns ein hierbei auftretender, stechender und die Augen reizender Dampf aufgefallen, und wir destillirten demzufolge einige Gramm der Substanz mit Wasserdampf. Hierbei schied das übergehende, scharf riechende Wasser helle Oeltropfen ab.

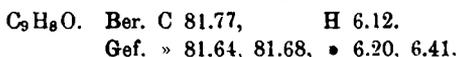
Als das übergehende Wasser klar war und nicht mehr roch, sammelten wir das Oel mit Hülfe von Aether. Es hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers ein hellgelbes Oel, welches nach einigen Stunden anfang, dick zu werden, und im Laufe einiger Tage (am

Tageslicht) zu einer hornartigen Masse erstarrte, welche so hart wurde, dass wir sie mit dem Hammer zerkleinern mussten.

Das ursprüngliche Oel liess sich im Vacuum destilliren, doch zeigte sich keine Constanz des Siedepunktes; die harte Masse zu destilliren, gelang uns nicht.

Die harte Masse war, im Gegensatze zu dem ursprünglichen Oele, keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel zugänglich.

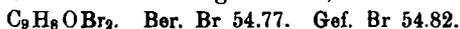
Die Analyse derselben gab Zahlen, welche der Formel  $C_9H_8O$  (oder einem Vielfachen derselben) entsprechen:



Die Formel  $C_9H_8O$  unterscheidet sich durch Mindergehalt von Wasser von derjenigen des Mono-Methylol-Acetophenons,  $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2OH$ , und sie bietet, wenn sie  $C_6H_5.CO.CH:CH_2$  geschrieben wird, grosse Aehnlichkeit mit derjenigen des Styrols,  $C_6H_5.CH:CH_2$ , und des durch Polymerisation aus diesem entstehenden Metastyrols; auch die Eigenschaft des von uns erhaltenen Oeles, in den analysirten, harten Körper überzugehen, ist ganz analog der bekannten auffallenden Eigenschaft des Styrols, sich in das harte, amorphe Metastyrol von gleicher Zusammensetzung beim Stehen (besonders am Licht<sup>1)</sup>) umzuwandeln.

Wie das Styrol, und, wie es die obige Formel verlangt, ist das aus dem Acetophenonderivat entstandene Oel (vor dem Umwandeln in die harte Substanz) ein ungesättigter Körper, welcher 2 Atome Brom aufnimmt, denn eine ätherische Lösung des frisch dargestellten Oeles entfärbte allmählich zugesetzte ätherische Bromlösung. Als schliesslich Gelbfärbung eingetreten war, liessen wir den Aether verdunsten, wobei ein hellgelber Syrup blieb; als ein auf ein Uhrglas gebrachter Tropfen nach einigen Tagen Krystalle zeigte, und diese in die Hauptmenge eingeeimpft wurden, krystallisirte das Ganze, und nach dem Reinigen und Umkrystallisiren schmolzen die Krystalle bei 53—54°.

Sie wurden, so weit die Menge reichte, näher untersucht:



#### Molekulargewichtsbestimmung.

Absol. Alkohol 14.32 g, Substanz 0.679 g, Siedep.-Erhöhung 0.18°, Molekulargew. 303, berechnet 292.

Nach allen diesen Resultaten müssen wir die Formel  $C_6H_5.CO.CH:CH_2$  als richtig annehmen und hiernach das ursprüngliche Oel als Phenyl-Vinyl-Keton und die harte Substanz als polymerisirte Modification desselben ansprechen.

<sup>1)</sup> s. a. Kronstein, diese Berichte 35, 4153 [1902].

## d) Mono-Methylol-Acetophenon.

Da, wie wir annehmen, das Phenyl-Vinyl-Keton aus dem Mono-Methylol-Acetophenon hervorgegangen ist, muss das Letztere eine Componente des ursprünglichen Tri-Methylol-Bis-Acetophenons sein.

Auf die beschriebene Weise, d. h. durch Kochen der Bis-Verbindung mit Wasser, ist es nicht zu isoliren; dagegen haben wir es mit Wahrscheinlichkeit auf andere Weise erhalten, denn es besitzt der aus dem Rohproduct der Einwirkung von Acetophenon, Formaldehyd, Wasser und Salmiak durch Chloroform extrahirte Körper, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 190° schmolz (s. o.), die Zusammensetzung der Verbindung  $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.OH$ .

$C_9H_{10}O_2$ . Ber. C 71.95, H 6.73.  
Gef. » 72.10, 71.81, » 6.63, 6.59.

Auch bei dieser Substanz haben wir die auffallende Eigenschaft, mit Wasserdampf ein scharf riechendes Destillat und Oeltropfen, welche, nach dem Isoliren mittels Aether, in ätherischer Lösung Brom entfärbten, zu liefern, beobachtet und ferner gesehen, dass auch dieses Oel beim Stehen in einer Schale am Licht sich innerhalb einiger Tage in die harte, hornartige Substanz umwandelt.

## e) Di-Methylol-Acetophenon [2-Benzoylpropandiol-(1.3)].

Wenn beim Kochen der Bis-Verbindung mit Wasser die Mono-Methylol-Componente zersetzt und entfernt wird, muss im Rückstande der Destillation die andere Componente, das Di-Methylol-Acetophenon, als solches oder in zersetztem Zustande, noch vorhanden sein; wir haben deshalb den Destillationsrückstand im Wasserbade eingedampft.

Es schied sich eine in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Essigester etwas schwerer lösliche Krystallmasse aus, welche sich durch Umkrystallisiren aus Essigester oder durch Extraction mit kaltem Chloroform reinigen liess.

Das Chloroform extrahirte etwas einer bei 155—159° schmelzenden Substanz (vielleicht ein Rest des ursprünglichen Bis-Derivates), und der extrahirte Rückstand gab beim Umkrystallisiren aus Alkohol Krystalle, welche bei ca. 106° weich wurden und bei 116° geschmolzen waren, also wohl noch nicht völlige Reinheit besaßen.

Die Analysen der lufttrocknen Substanz stimmten zu der Formel  $C_{10}H_{14}O_4$ , also der Formel des Di-Methylol-Acetophenons + 1 Mol. Wasser,  $C_6H_5.CO.CH(CH_2.OH)_2 + H_2O$ .

$C_{10}H_{14}O_4$ . Ber. C 60.57, H 7.12.  
Gef. » 60.66, 60.94, » 7.10, 7.24.

Die Anwesenheit eines Wassergehaltes in der Substanz schien uns auffallend; wir erhitzten deshalb den obigen Körper 2—3 Stunden lang auf 100° und beobachteten hierbei einen Gewichtsverlust von 9.08 pCt., was in der That zu der obigen Formel stimmt, denn 1 Mol. Wasser in derselben berechnet sich als 9.09 pCt.

f) Schlussfolgerungen.

Nach den Resultaten der beschriebenen Versuche glauben wir, dass beim Einwirken von Formaldehyd und Salmiak auf Acetophenon ein Mol. Acetophenon 2 Mol.  $\text{CH}_2\text{OH}$  aufnimmt, ein anderes Molekül Acetophenon dagegen nimmt nur 1 Mol.  $\text{CH}_2\text{OH}$  auf, und die beiden Complexe addiren sich zu der Substanz, welche wir Tri-Methylol-Bis-Acetophenon genannt haben. Das Carbonyl des Acetophenons nimmt bei der Reaction keinen Wasserstoff auf, und diese Differenz von den früher beschriebenen Resultaten der Formaldehydsynthesen mag darauf beruhen, dass nicht Kalk oder Baryt, sondern Salmiak, also ein als Säure wirkender Stoff, als Condensationsmittel angewandt worden ist.

Beim Kochen mit Wasser zerlegt sich das Mono-Methylol-Acetophenon unter Bildung von Phenyl-Vinyl-Keton, und das Di-Methylol-Acetophenon bleibt zurück, es krystallisirt mit 1 Mol. Wasser aus.

Zu weiteren Versuchen reichte unser Material einstweilen nicht; wir denken jedoch, die Versuche fortzusetzen, die bisher erhaltenen Resultate zu controlliren, und zu prüfen, ob es nicht möglich ist, alle 3 Wasserstoffatome des im Acetophenon vorhandenen Methyls durch Methylol zu ersetzen.

254. M. Busch und Aug. Walter: Ueber Benzaldehydphenylhydrazon-N-carbonsäurechlorid.

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

(Eingegangen am 22. April 1903.)

Die nachfolgenden Versuche wurden in der Absicht unternommen, aus Benzaldehydphenylhydrazon durch Addition von Phenylcyanat das Semicarbazon,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N(CO.NH.C}_6\text{H}_5\text{).N:CH.C}_6\text{H}_5$ , zu gewinnen und von diesem durch Abspaltung von Benzaldehyd zu dem noch unbekanntem  $\alpha$ -Diphenylsemicarbazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N(CO.NH.C}_6\text{H}_5\text{).NH}_2$ , zu gelangen. Da nach einigen orientirenden Vorversuchen die erst erwähnte Reaction nicht durchführbar schien, suchten wir unser Ziel auf einem kleinen Umwege zu erreichen und liessen zu dem Zweck