

alkalisch-alkoholische Reaktionsflüssigkeit langsam in überschüssige, verdünnte Schwefelsäure einfließen liessen und den entstandenen voluminösen Niederschlag, nachdem er getrocknet, mit kaltem, absolutem Alkohol auszogen, wobei die Carbaziddiessigsäure zurückblieb. Aus der alkoholischen Lösung wurde der neue Körper durch Zugabe von Gasolin in Nadeln abgeschieden, die sehr empfindlicher Natur waren und bereits beim Erwärmen in alkoholischer Lösung partielle Zersetzung erlitten. Die Ausbeute war sehr gering.

I. 0.1534 g Sbst.: 0.3331 g CO<sub>2</sub>, 0.0735 g H<sub>2</sub>O. — 0.1536 g Sbst.: 21.9 ccm N (16°, 731 mm).

II. 0.1453 g Sbst.: 0.3166 g CO<sub>2</sub>, 0.070 g H<sub>2</sub>O. — 0.1383 g Sbst.: 20.2 ccm N (23°, 734 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 59.93, H 4.74, N 16.50.  
Gef. » 59.22, 59.39, » 5.32, 5.35, » 15.96, 15.88.

Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt in der neuen Verbindung ein  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N.CH<sub>2</sub>.COOH

Triazin der Form 
$$\begin{array}{ccc} & \text{N} & \text{CO} \\ & \diagdown & \diagup \\ \text{CO} & & \text{CH}_2 \\ & \diagup & \diagdown \\ \text{HN} & & \text{N.C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 vor. Wenn auch die Daten

der Analyse kleine Differenzen gegenüber den geforderten Zahlen aufweisen, so dürfte unsere Auffassung doch im Hinblick auf die Analogie der fraglichen Verbindung mit den oben beschriebenen Triazinen — sowohl bezüglich Bildung wie Verhalten — begründet sein.

#### 655. K. Auwers: Notiz über einige aromatische Oxyketone.

(Eingegangen am 9. November 1903.)

Vor mehreren Jahren habe ich durch Hrn. F. H. Betteridge<sup>1)</sup> für die Zwecke kryoskopischer Untersuchungen<sup>2)</sup> eine Anzahl, meist noch nicht bekannter, aromatischer Oxyketone darstellen lassen. Wiederholte Anfragen veranlassen mich, nachträglich kurze Angaben über Darstellung und Eigenschaften dieser an sich kein Interesse bietenden Körper auch an dieser, leichter zugänglichen Stelle zu veröffentlichen. Die meisten Daten sind der Dissertation des Hrn. Betteridge entnommen.

Als Ausgangsmaterialien dienten Phenetol und der Aethyläther des *p*-Kresols, die durch verschiedene Säurechloride nach der Friedel-Crafts'schen Methode zunächst in die Aether der gewünschten Oxyketone verwandelt wurden. In allen Fällen wurde dabei genau nach

<sup>1)</sup> Inaug.-Dissert., Heidelberg 1898.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 32, 39 [1900].

den ausführlichen, von Gattermann<sup>1)</sup> gegebenen Vorschriften gearbeitet; ebenso entsprach der Verlauf der Reaction stets seinen Beobachtungen. Dies gilt namentlich für die intensive, in unseren Fällen meist dunkelrothe Färbung, die regelmässig im Laufe der Umsetzung eintritt. Um die erhaltenen Ketophenoläther von kleinen Mengen der durch Verseifung entstandenen Oxyketone zu befreien, schüttelte man die ätherische Lösung der Rohproducte mit verdünnter Natronlauge durch. Die schliessliche Reinigung der Aether geschah durch mehrfaches Umkrystallisiren, oder, bei flüssigen Substanzen, durch Destillation im Vacuum.

Zur Gewinnung der freien Oxyketone aus ihren Aethern diente die von Gattermann und Hartmann<sup>2)</sup> aufgefundene Methode der Verseifung von Phenoläthern durch Aluminiumchlorid. Die Aether wurden in etwa der dreifachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, mit der Hälfte ihres Gewichtes an pulverisirtem Aluminiumchlorid versetzt, und die Gemische ungefähr 8 Stunden auf 60—70° erhitzt. Dann destillirte man den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzte die entstandene Aluminiumdoppelverbindung mit Wasser und wenig Salzsäure, befreite das rohe Keton durch Behandlung mit Aether und Lauge von unverseiftem Ausgangsmaterial und reinigte es schliesslich durch Krystallisation oder Destillation unter vermindertem Druck.

Auf diese Weise sind, abgesehen von bereits bekannten Verbindungen, folgende Ketone dargestellt worden:

I. *p*-Oxy-*i*-valerophenon,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ . Weisse, rhombische Prismen aus Aether. Schmp. 97—98°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln, mit Ausnahme von Ligroïn und Petroläther.

II. *p*-Oxypalmitophenon,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{31}$ . Feine Nadeln aus Ligroïn. Schmp. 78°. Löslichkeit wie bei dem vorigen Körper.

III. 3'-Nitro-4-oxy-benzophenon,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ . Gelbliche Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmp. 173°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform, weniger in Ligroïn.

Der Aethyläther (IIIa) dieses Ketons krystallisirt aus einer Mischung von absolutem Alkohol und Ligroïn in feinen, weissen Prismen. Schmp. 79—81°. Leicht löslich in den meisten Mitteln.

IV. 1'-Nitro-4-oxy-benzophenon wurde nicht in reinem Zustand erhalten. Sein Aethyläther (IVa), bei dessen Darstellung man das Aluminiumchlorid in sehr kleinen Portionen unter guter Kühlung zu dem Reactionsgemisch geben muss, krystallisirt aus Alkohol in dunkelgelben Prismen vom Schmp. 115°. Mässig löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn; im übrigen meist leicht löslich.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1200 [1890].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3531 [1892].

V. 3-Methyl-6-oxy-propioiphenon,  $(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; siedet unter 22 mm Druck bei 135—140°; erstarrt bei starker Abkühlung und schmilzt dann bei —2°.

VI. 3-Methyl-6-oxy-*n*-butyrophenon,  $(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ . Feine, rhombische Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmp. 34°. Leicht löslich in allen üblichen Mitteln.

Sein Aethyläther (VIIa) bildet ein Oel, das bei 205° unter 100 mm Druck siedet.

VII. 3-Methyl-6-oxy-benzophenon,  $(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Gelbliche Blättchen aus Ligroin oder Alkohol. Schmp. 84°. Im allgemeinen leicht löslich, doch schwer in kaltem Alkohol und Ligroin.

Der Aethyläther (VIIa) krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmp. 68°.

VIII. 3-Methyl-6-oxy-4'-nitro-benzophenon,  $(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ . Feine, gelbe Tafeln aus Alkohol. Schmp. 142—143°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und heissem Ligroin, schwer in kaltem Ligroin und Alkohol.

Im Folgenden sind die bei der Analyse der erwähnten Verbindungen erhaltenen Werthe tabellarisch zusammengestellt.

Nr.	Formel	Angewandt	Gefunden	Berechnet	Gefunden
I.	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$	0.1564 g	0.4250 g $\text{CO}_2$ 0.1172 g $\text{H}_2\text{O}$	C 74.15 H 7.86	74.11 8.32
II.	$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2$	0.1720 g	0.5010 g $\text{CO}_2$ 0.1710 g $\text{H}_2\text{O}$	C 79.51 H 10.84	79.44 11.04
III.	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$	0.1328 g	0.3124 g $\text{CO}_2$ 0.0480 g $\text{H}_2\text{O}$	C 64.19 H 3.70	64.15 4.01
IIIa.	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$	0.1910 g	0.4670 g $\text{CO}_2$ 0.0902 g $\text{H}_2\text{O}$	C 66.42 H 4.80	66.68 5.24
IVa.	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$	0.2078 g	0.5040 g $\text{CO}_2$ 0.0968 g $\text{H}_2\text{O}$	C 66.42 H 4.80	66.16 5.18
V.	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	0.1450 g	0.3880 g $\text{CO}_2$ 0.1002 g $\text{H}_2\text{O}$	C 73.17 H 7.32	72.98 7.68
VI.	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$	0.1620 g	0.4408 g $\text{CO}_2$ 0.1196 g $\text{H}_2\text{O}$	C 74.15 H 7.86	74.20 8.20
VIa.	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$	0.1520 g	0.4230 g $\text{CO}_2$ 0.1273 g $\text{H}_2\text{O}$	C 75.72 H 8.73	75.89 9.28
VII.	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$	0.1562 g	0.4530 g $\text{CO}_2$ 0.0805 g $\text{H}_2\text{O}$	C 79.24 H 5.66	79.10 5.73
VIIa.	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$	0.2004 g	0.5870 g $\text{CO}_2$ 0.1148 g $\text{H}_2\text{O}$	C 80.00 H 6.66	79.88 6.36
VIII.	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$	0.1870 g	9.5 ccm N (17°, 752 mm)	N 5.45	5.83

Heidelberg, Universitätslaboratorium.