

0.1029 g Sbst.: 0.2495 g CO₂, 0.0508 g H₂O. — 0.1001 g Sbst.: 0.2441 g CO₂, 0.0522 g H₂O. — 0.1029 g Sbst.: 0.2525 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.1018 g Sbst.: 0.0286 g SiO₂. — 0.1420 g Sbst.: 0.0395 g SiO₂. — 0.1135 g Sbst. verloren 0.0103 g H₂O. — 0.1141 g Sbst. verloren 0.0177 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₂Si. Ber. C 66.54, H 5.55.
 Gef. » 66.13, 66.51, 66.92, » 5.49, 5.79, 5.79.
 Ber. Si 13.12, H₂O 8.32.
 Gef. » 13.21, 13.08, » 9.07, 8.27.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Zürich, Chem. Inst. d. Universität.

177. Heinrich Wieland:

Beiträge zur Kenntniss aromatischer Ketone¹⁾.

[Mittheilung aus dem
 chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]
 (Eingegangen am 12. März 1904.)

Für Versuche, zu Allen-Verbindungen der aromatischen Reihe zu gelangen, die ich auf Anregung von Hrn. Prof. J. Thiele hin unternahm, wurden verschiedene Ketone der aromatischen und zwar der Diphenylpropanreihe zu Ausgangskörpern gewählt: Es sollten mittels Chlorphosphor die entsprechenden Ketochloride dargestellt und daraus in geeigneter Weise 1 oder 2 Mol. Salzsäure abgespalten werden²⁾. Geeignet dazu erschienen 3 Typen:

1. Das Dibenzylketon, C₆H₅.CH₂.CO.CH₂.C₆H₅
 > C₆H₅.CH₂.CCl₂.CH₂.C₆H₅ > C₆H₅.CH₂.CCl:CH.C₆H₅
 > C₆H₅.CH:C:CH.C₆H₅.
2. Das Benzalacetphenon, C₆H₅.CH:CH.CO.C₆H₅
 > C₆H₅.CH:CH.CCl₂.C₆H₅ ^{-HCl} > C₆H₅.CH:C:CCl.C₆H₅.
3. Das Dibenzoylmethan, C₆H₅.CO.CH₂.CO.C₆H₅
 > C₆H₅.CCl₂.CH₂.CCl₂.C₆H₅ > C₆H₅.CCl₂.CH:CCl.C₆H₅
 > C₆H₅.CCl:C:CCl.C₆H₅.

Es sei gleich zu Anfang bemerkt, dass die Versuche zu keinem positiven Resultat führten; es gelang zwar, vom Dibenzylketon aus auf dem skizzirten Wege zu einem Kohlenwasserstoff von der erwarteten Zusammensetzung C₁₅H₁₂ zu kommen, allein in so geringer

¹⁾ Vergl. die Dissertation des Verfassers, München 1901.

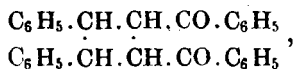
²⁾ Nach Ausführung dieser Arbeit hat unabhängig von mir O. Dimroth in ähnlicher Weise versucht, von Ketocarbonsäureestern aus zu Allencarbonsäuren zu gelangen (diese Berichte 36, 2238 [1903]).

Menge, dass sich eine Entscheidung, ob wirklich Diphenylallen, $C_6H_5 \cdot CH:C:CH \cdot C_6H_5$, oder aber Phenyl-benzyl-acetylen, $C_6H_5 \cdot C:C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, vorlag, nicht treffen liess.

Die Ketone der Form 2 und 3 reagierten mit Chlorphosphor nicht in der gewünschten Weise; der Typus des Benzalacetophenons gab keine isolirbaren Producte, und in dem des Dibenzoylmethans liess sich nur ein Sauerstoffatom durch Chlor ersetzen¹⁾. Auch die Einführung von Nitrogruppen in einen Benzolkern, die in der Erwartung, besser krystallisirende Derivate zu erhalten, vorgenommen wurde, änderte an diesem Ergebniss nichts.

Im Anschluss an diese Versuche wurden mit den zur Untersuchung herangezogenen Ketonen noch verschiedene Reactionen nach anderen Richtungen hin ausgeführt. Unter anderem konnte bei der Darstellung des *p*-Nitrodibenzoylmethans, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ aus dem Dibromid des *p*-Nitrobenzalacetophenons, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$ mittelst alkoholischem Kali der Mechanismus dieser mannichfach angewandten Reaction aufgeklärt werden, indem es gelang, ein wichtiges Zwischenproduct, das entsprechende Acetal, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, zu isoliren.

Darüber wird in der folgenden Abhandlung kurz berichtet, während die vorliegende das experimentelle Material der angedeuteten Versuche mit Dibenzylketon enthält. Des weiteren wird die Darstellung des bisher unbekanntes Di-isonitrosodibenzylketons, $C_6H_5 \cdot C(N:OH) \cdot CO \cdot C(N:OH) \cdot C_6H_5$, und das Condensationsproduct von Dibenzylketon mit Zimmtaldehyd beschrieben. Schliesslich folgt als Anhang die Beschreibung des dimolekularen Benzalacetophenons, das höchst wahrscheinlich das Phenylketon der Truxillreihe,



darstellt.

Dibenzylketon und Phosphorpentachlorid.

1,3-Diphenyl-2-chlor-propylen, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CCl:CH \cdot C_6H_5$.

24 g Dibenzylketon²⁾ werden, mit 26 g Phosphorpentachlorid gemischt, einige Stunden unter Wasserkühlung sich selbst überlassen

¹⁾ Auch das Dibromdibenzylketon $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ (Bourcart, diese Ber. 22, 1368 [1889]), dessen Ketochlorid mit Zinkstaub und Alkohol alles Halogen hätte abspalten sollen, war selbst im Einschlussrohr bei 150° mit Phosphorpentachlorid nicht in Reaction zu bringen.

²⁾ Zur Darstellung dieses Ketons empfiehlt es sich auf's Beste, die Destillation des phenylessigsäuren Calciums im Vacuum vorzunehmen; die Ausbeute steigt so auf 60–70 pCt. der Theorie.

und das verflüssigte, röthlich gefärbte Gemenge hierauf bis zur Beendigung der Reaction auf's schwach siedende Wasserbad gesetzt. Nachdem die Salzsäureentwicklung vorüber war, destillirte man im Vacuum das gebildete Phosphoroxychlorid ab und fractionirte den öligen Rückstand einige Male. Schliesslich ging die neue Verbindung, ein hellgelbes Oel, bei 181° ($D = 12$ mm) constant über.

0.1557 g Sbst.: 0.4493 g CO_2 , 0.0817 g H_2O . — 0.2457 g Sbst.: 0.7054 g CO_2 , 0.1282 g H_2O . — 0.2052 g Sbst.: 0.1178 g AgCl. — 0.2247 g Sbst.: 0.130 AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Cl}$. Ber. C 78.94, H 5.70, Cl 15.35.
Gef. » 78.70, 78.31, » 5.83, 5.79, » 14.05, 14.16¹⁾.

Unter gewöhnlichem Druck destillirt das Oel bei ca. 240° unter theilweiser Zersetzung²⁾.

Kohlenwasserstoff, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}$.

5 g des beschriebenen Oels werden in 5 ccm Methylalkohol gelöst und mit 10 ccm methylalkoholischen Kalis 10 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Dann wird der Alkohol abdestillirt, der braune Rückstand mit Eiswasser versetzt und in Aether aufgenommen. Nach der üblichen Behandlung erhält man ein dunkelrothes Oel, das sich nach mehrwöchentlichem Stehen mit weissen Krystallen durchsetzt. Man streicht sie auf Thon und krystallisirt aus Alkohol um, bis der Schmelzpunkt constant bleibt (121.5°).

0.0867 g Sbst.: 0.2951 g CO_2 , 0.0487 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}$. Ber. C 93.75, H 6.25.
Gef. » 92.83, » 6.24.

Der Kohlenwasserstoff bildet ein weisses, sehr voluminöses Pulver, das sich beim Aufbewahren rasch gelb färbt. Die alkoholische Lösung giebt mit Quecksilberchlorid keinen Niederschlag. Weitere Reactionen verboten sich bei der äusserst geringen Ausbeute an dieser Verbindung.

¹⁾ Die ausserordentlich schwierige Zersetzbarkeit solcher ungesättigter Halogenverbindungen bringt stets ein Deficit in der Chlorbestimmung mit sich. Vergl. auch die folgende Abhandlung S. 1152.

²⁾ Bei einigen Versuchen wurde das Phosphoroxychlorid mit Wasser zersetzt und das Oel in Aether aufgenommen. Beim Trocknen des Aethers mit Chlorcalcium schied sich ein rein weisser Körper an den Wänden des Gefässes ab, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 197° schmolz; die Analysenwerthe stimmten noch am ehesten mit der Bruttoformel $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{OCl}$: C 80.79, H 5.95, Cl 7.89 pCt.

Ebenfalls in geringer Menge wurden bei der Vacuumdestillation des Oels perlmutterglänzende Blättchen einer halogenfreien Verbindung vom Schmp. $145-148^{\circ}$ erhalten.

Di-isonitroso-dibenzylketon, $C_6H_5.C(:N.OH).CO.C(:N.OH).C_6H_5$.

Bei Studien über die Reactionsfähigkeit von Methylengruppen hat Schneidewind¹⁾ vor 15 Jahren versucht, nach der Claisen'schen Amylnitritmethode diesen Körper darzustellen, jedoch ohne Erfolg. Die Erfahrungen dieses Chemikers bezüglich der grossen Zersetzlichkeit des gesuchten Körpers kann ich nur bestätigen; es gelang mir erst nach einer Reihe vergeblicher Versuche, geringe Mengen davon in reinem Zustand zu erhalten. Man verfährt, wie folgt:

Zu 0.75 g Natrium, in ca. 10 ccm absolutem Alkohol gelöst, giebt man unter Kühlung die Lösung von 3 g Dibenzylketon in 2.2 g Aethylnitrit. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelroth, und nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen ist die Reaction beendet. Man versetzt nun die Lösung mit Wasser, schüttelt so lange mit Aether aus, bis er nicht mehr gefärbt wird, kühlt mit Eisstücken und säuert mit der berechneten Menge Schwefelsäure unter Prüfung mit Tropäolinpapier vorsichtig an. Die nur schwach gefärbte Aetherlösung wird schon beim Trocknen mit Natriumsulfat roth, man muss daher den Aether möglichst bald im Vacuum abdampfen. Es hinterbleibt ein rothes Oel, das man sofort in wenig Chloroform löst. Man lässt an einem kühlen Ort verdunsten und erhält so einen krystalldurchsetzten Rückstand, der sachte auf Thon gestrichen und im Exsiccator getrocknet wird. Die letzten Schmierer werden mit ganz wenig Schwefelkohlenstoff oder Chloroform weggenommen und der keine verbleibende Rest aus Chloroform umkrystallisirt. Hellgrünliche Blättchen vom Schmp. 133.5° .

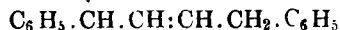
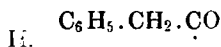
0.1722 g Sbst.: 15.9 ccm N (17° , 722 mm).

$C_{15}H_{12}N_2O_3$. Ber. N 10.44. Gef. N 10.17.

Die Verbindung ist in Aetzalkalien löslich, nicht in Soda.

Condensation von Dibenzylketon mit Zimmtaldehyd.

Der Körper, der bei der Reaction zwischen Dibenzylketon und Zimmtaldehyd unter Austritt von Wasser entstehen sollte (I), gehört



der Klasse der α,γ -doppelt ungesättigten Ketone an. Auf Grund der Thiele'schen Arbeiten über 1.4-Additionen²⁾ erschien es wohl möglich, dass die Verbindung bei der Reduction unter Addition

¹⁾ Diese Berichte 22, 852 [1889].

²⁾ Ann. d. Chem. 306, 94 u. f.: vergl. auch S. 148.

von Wasserstoff an den Enden des »conjugirten Systems« in ein β -ungesättigtes Keton der Constitution II übergehen könnte; eine solche Verbindung zu erhalten, schien aus verschiedenen Gründen von Interesse¹⁾. Allein das primäre Condensationsproduct entsprach nicht meinen Voraussetzungen; während der Körper I allen Analogien nach gefärbt sein musste, entstand eine farblose Verbindung von der gleichen Zusammensetzung. Ohne Zweifel haben wir es dabei mit einem

Triphenylcyclohexanon,
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} - \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 zu thun.

Beim Versuch, den Körper mit Zinn und Salzsäure zu reduciren, wurde ein um ca. 50° niedriger schmelzendes Isomeres erhalten; ob dabei die Doppelbindung verschoben worden ist, oder ob, was wahrscheinlicher erscheint, die desmotrope Enolform entstanden ist, liess sich nicht ermitteln.

4 g feingepulvertes Dibenzylketon und 4.8 g Zimmtaldehyd werden in der Kälte mit 5 Tropfen Diäthylamin versetzt. Nach kurzer Zeit trübt sich die Mischung unter Erwärmen, und nach einigen Stunden ist das Ganze zu einem zähen, gelben Harz geworden. Man kocht nun mit wenig Alkohol auf und lässt unter Reiben mit einem Glasstab auskrystallisiren. Um eine befriedigende Ausbeute zu erzielen, dampft man jeweils den Alkohol aus den Laugen wieder ab und wiederholt die geschilderte Procedur. Zur Analyse wurde die Verbindung zweimal aus Alkohol umkrystallisirt; sie schmilzt dann, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens mit einer Differenz von 10 Graden bei 181—191° unter Zersetzung.

0.148 g Sbst.: 0.4813 g CO₂, 0.0852 g H₂O.

C₂₄H₂₀O. Ber. C 88.88, H 6.17.

Gef. » 88.69, » 6.39.

In Aether, Petroläther, Alkohol ziemlich schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslich.

Die Molekular-Gewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefrierpunktmethode ergab den Werth 316, während sich 324 berechnet (0.2282 g Sbst., 20.1 g Benzol, Erniedrigung 0.19°).

Brom wird ziemlich schwierig addirt; das Additionsproduct ist ein wachsartiger Körper. Permanganat wird von dem Cyclohexanon entfärbt.

Zur Isomerisirung werden 3 g in wenig Alkohol suspendirt und mit 10 g granulirtem Zinn und 10 cem concentrirter Salzsäure auf dem schwach siedenden Wasserbade eine Stunde erwärmt; dabei tritt

¹⁾ loc. cit. S. 150 und S. 240.

klare Lösung der Substanz ein. Nach dem Erkalten giesst man auf Eis. filtrirt ab und krystallisirt aus wenig Alkohol um. Man erhält so farblose, glänzende Drusen nadelförmiger Krystalle vom Schmp. 136°.

0.1385 g Sbst.: 0.4502 g CO₂, 0.0785 g H₂O.

C₂₄H₂₀O. Ber. C 88.88, H 6.17.

Gef. » 88.65, » 6.30.

Die Löslichkeit der neuen Verbindung ist erheblich grösser als die der isomeren. Kocht man zu lange mit Zinn und Salzsäure, so erhält man leicht amorphe Producte von collophoniumähnlichem Habitus, die nicht mehr zur Krystallisation zu bringen sind. Die Isomerisirung geht, wenn auch anscheinend langsamer, auch beim Kochen mit Salzsäure allein vor sich; eine Mutterlauge vom ersten Condensationsproduct enthält sogar nach mehrmonatlichem Stehen den umgewandelten Körper.

Das dimolekulare Benzylidenacetophenon.

5 g Keton werden in möglichst wenig Essigsäureanhydrid gelöst, langsam 2 Tropfen mit Essigsäureanhydrid verdünnter Schwefelsäure zugegeben und gut verstopft 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf wird in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Oel auf der Schüttelmaschine zum Erstarren gebracht. Zur Trennung des neuen Körpers von dem der Hauptmenge nach unveränderten Ausgangsmaterial löst man in wenig Alkohol, lässt abkühlen, bis sich weisse, glänzende Nadeln ausscheiden und saugt ab. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist der Körper rein. Schmp. 134°.

0.1093 g Sbst.: 0.3459 g CO₂, 0.058 g H₂O.

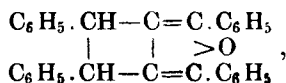
(C₁₅H₁₂O)₂. Ber. C 86.54, H 5.77.

Gef. » 86.31, » 5.89.

Die Molekular-Gewichtsbestimmung in Benzol ergab 410, während sich 416 berechnet (0.1507 g Sbst., 18.9 g Benzol, Erniedrigung 0.103°).

Der Körper addirt Brom nicht; seine Farblosigkeit — Benzalacetophenon ist deutlich gelbstichig — und die Art seiner Entstehung, im Zusammenhang mit diesem Verhalten, machen die Annahme wahrscheinlich, dass hier in der That die beiden Doppelbindungen sich unter Bildung eines Tetramethylderivats, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,⁷ zusammengelagert haben.

Eigentlich wäre als Folgerung der Thiele'schen Untersuchungen¹⁾ über die Wirkungsweise von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure aus diesem Körper die Bildung eines Furanabkömmlings,



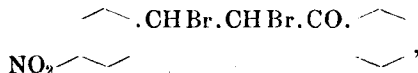
zu erwarten gewesen; jedoch scheinen sich der Entstehung eines derartigen bicyclischen Ringsystems Schwierigkeiten sterischer Natur entgegenzustellen (vergl. J. Thiele und Schleussner, Ann. d. Chem. 295, 131).

178. Heinrich Wieland: Zur Kenntniss des *p*-Nitrodibenzoylmethans.

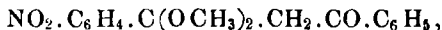
(Eingegangen am 12. März 1904.)

Gleichzeitig mit einer Untersuchung, die Hr. Prof. J. Thiele in Gemeinschaft mit S. Haeckel zur Ueberführung von Phenylnitroäthylen, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CHNO}_2$, in ω -Nitroacetophenon²⁾, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$, über das Dibromid anstellte, habe ich das Studium des Ueberganges vom *p*-Nitrobenzalacetophenondibromid in *p*-Nitrodibenzoylmethan in Angriff genommen. Die Reaction der Umwandlung von Dibromiden $\cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot$ in Ketone $\cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot$ mittelst alkoholischen Kalis ist schon an mehreren Beispielen³⁾ ausgeführt worden, ohne dass ihr inneres Wesen in allen Phasen klargelegt worden wäre. Erst die Arbeit von Thiele und Haeckel hat volles Licht darüber verbreitet, indem unter Isolirung fast aller Zwischenproducte der Gang des Processes als der einer alternierenden Abspaltung von Bromwasserstoff und Anlagerung von Alkohol scharf nachgewiesen werden konnte.

Beim *p*-Nitrobenzalacetophenondibromid,



das viel energischer mit alkoholischem Kali reagirt, gelang es nun, das vorletzte Stadium, das der Acetalbildung,



¹⁾ Diese Berichte 31, 1248 [1898]. ²⁾ Ann. d. Chem. 325, 1.

³⁾ C. Hell und seine Schüler, diese Berichte 28, 2088, 2835 [1895]; 29, 344, 682 [1896]; Wallach und Pond, diese Berichte 28, 2714 [1895]; A. Hesse, diese Berichte 29, Ref. 815 [1896]; D. Vorländer, diese Berichte 30, 2272 [1897]; J. Wislicenus, Ann. d. Chem. 308, 219.