

5 g Ozonid müssen bei der Zerlegung mit Wasser theoretisch 4.3 g Aldehyd und 0.7 g Wasserstoffsperoxyd geben oder 5 g Lävulinensäure. Da der Lävulinialdehyd mit Hilfe des Phenylhydrazins nachgewiesen wurde und diese Methode auf ca. 80—90 pCt. genau ist, so sieht man, dass diese Zahlen recht befriedigend stimmen.

Nach dieser Methode wird es leicht sein, alle Kautschukarten hinsichtlich ihrer Constitution und Zusammengehörigkeit durchzuprüfen. Zunächst ist die Guttapercha herangezogen worden. Andererseits aber kann man jetzt auch daran denken, zu synthetischen Versuchen überzugehen, und ich bin zur Zeit mit solchen beschäftigt.

Hrn. Dr. Richard Weil, der mich bei diesen Arbeiten mit grosser Ausdauer und feinem Verständniss unterstützte, danke ich herzlich.

## 212. E. P. Kohler: Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Cinnamyliden-acetophenon.

(Eingegangen am 13. März 1905.)

In einer vorläufigen Notiz, die er in einem der letzten Hefte dieser Berichte veröffentlichte, theilte H. Bauer<sup>1)</sup> mit, dass die Reaction zwischen Cinnamyliden-acetophenon,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , und Alkylmagnesiumsalzen zur Bildung von tertiären Alkoholen,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot R$ , führt. Bauer hat hierbei zweifellos eine Abhandlung über die Einwirkung der Grignard'schen Verbindungen auf ungesättigte Verbindungen übersehen, die ich bereits vor einiger Zeit publicirt habe<sup>2)</sup>. Ich habe dort nachgewiesen, dass bei den  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen der Reactionsverlauf von der Natur des betreffenden Ketons abhängig ist. Enthält dasselbe in Verbindung mit dem Carbonyl eine Methylgruppe, so reagirt es wie ein gesättigtes Keton, und das Endproduct ist ein tertiärer Alkohol; steht aber in dem Keton nahe dem Carbonyl eine Phenylgruppe, so erfolgt eine Addition des Alkylmagnesiumsalzes in der 1.4-Stellung, und das Endproduct ist in diesem Falle ein Keton.

Bei der Zusammenstellung der Resultate<sup>3)</sup> gab ich an, dass Cinnamyliden-acetophenon sich wie die anderen ungesättigten Ketone verhält, theilte aber die experimentellen Grundlagen für diese Be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 688 [1905].

<sup>2)</sup> Amer. chem. Journ. 31, 642 [1904]; Chem. Centralblatt 1904, II, 444.

<sup>3)</sup> l. c., S. 648.

hauptung noch nicht mit, da ich die Veröffentlichung einer besonderen Abhandlung über die Reactionen mit Cinnamyliden-Derivaten beabsichtigte. Mit Rücksicht auf die Mittheilung von Bauer sehe ich mich jedoch veranlasst, schon im Nachstehenden kurz über meine mit dem Cinnamyliden-acetophenon gewonnenen Resultate zu berichten.

Bei allen meinen Versuchen gab ich das feste Keton allmählich zu wenigstens 1.5 Aequivalenten der Magnesiumverbindung hinzu, da hierdurch am einfachsten die Bildung complicirter Nebenproducte vermieden wird.

*p*-Phenyl-*β*-styryl-propiofenon (*γ*-Benzyliden-*β*-phenylbutyrophenon),  $C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH:CH.C_6H_5$ ,

scheidet sich als feste Masse ab, wenn man das Product der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Cinnamyliden-acetophenon in mit Eis versetzte Salzsäure einträgt. Es wurde durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform gereinigt. 40 g ungesättigtes Keton geben 39 g der reinen Substanz vom Schmp. 93°.

0.1930 g Sbst.: 0.6252 g CO<sub>2</sub>, 0.1138 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 88.5, H 6.4.

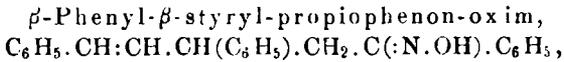
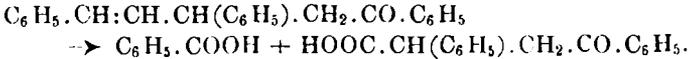
Gef. » 88.3, » 6.5.

Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, mässig löslich in Alkohol, Aceton und Aether. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit glänzend rother Farbe.

Die Constitution des Propiofenon-Derivates wurde durch Oxydation festgestellt. Zu diesem Zweck wurden 10 g Keton in Aceton gelöst; dann wurde eine Kaliumpermanganatlösung im gleichen Solvens solange hinzuge tropft, bis deren Farbe bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr momentan verschwand. Die abgeschiedenen Manganoxyde wurden abfiltrirt und mit siedendem Aceton gründlich ausgewaschen. Das Filtrat hinterliess nur geringe Mengen unveränderter Substanz. Aus dem Niederschlag extrahirte siedendes Wasser ein Gemisch von Kaliumsalzen organischer Säuren, die durch Ansäuern der gekühlten Lösung in fester Form erhalten werden konnten. Die ausgefällten Säuren wurden mit siedendem Wasser behandelt. Hierbei ging Benzoësäure in Lösung, die durch ihren Schmelzpunkt identificirt wurde. Das ungelöst Gebliebene wurde wiederholt aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt und bildete dann farblose Nadeln vom Schmp. 160°. Diese Zahl stimmt ungefähr mit dem Schmelzpunkt der *α*-Phenyl-*β*-benzoyl-propionsäure,  $C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_6H_5).COOH$ , überein, den verschiedene Beobachter zwischen

152° und 162° gefunden haben. Die Identificirung der Säure wurde durch Umwandlung in den Methyl ester vervollständigt, der in grossen Prismen krystallisirte, sich in Schwefelsäure mit schön rother Farbe löste und scharf bei 104° schmolz.

Die erwähnten Oxydationsproducte beweisen, dass die in Rede stehende Verbindung kein tertiärer Alkohol, sondern ein gesättigtes, durch Addition in 1.4-Stellung entstandenes Keton ist:

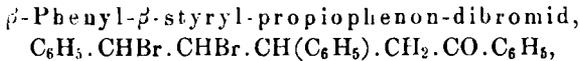


wurde durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Ketons mit Kaliumhydroxyd und Hydroxylaminchlorhydrat gewonnen. Es liess sich durch Umlösen aus Alkohol reinigen, aus dem es sich in farblosen, bei 129° schmelzenden Nadeln abschied. Es ist mässig löslich in Aether und Alkohol, dagegen leicht löslich in Salzsäure.

0.1656 g Sbst.: 0.5130 g CO<sub>2</sub>, 0.0988 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. C 84.4, H 6.4.

Gef. » 84.5, » 6.6.



entstand beim Behandeln des Ketons mit Brom in Chloroform. Beim Verdampfen des Lösungsmittels schied sich das Dibromid als gummiartige Masse ab, die jedoch beim Digeriren mit Ligroïn körnig-fest wurde. Das erstarrte Product wurde dann aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroïn umkrystallisirt; bei langsamem Verdampfen desselben schied es sich in grossen, glänzenden Prismen ab, die bei 171° schmolzen.

0.1272 g Sbst.: 0.2737 g CO<sub>2</sub>, 0.0527 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>OBr<sub>2</sub>. Ber. C 58.5, H 4.3.

Gef. » 58.7, » 4.6.

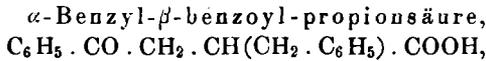
Das Bromid ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, mässig löslich in Aceton, wenig löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

$\beta$ -Benzyl- $\beta$ -styryl-propio-phenon ( $\gamma$ -Benzal- $\beta$ -benzyl-butyrophenon), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CH : CH · CH(CH<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) · CH<sub>2</sub> · CO · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Das aus Cinnamylidenacetophenon und Benzylmagnesiumchlorid gewonnene Product schmolz bei 125° und erwies sich als identisch mit dem von Bauer unter dem Namen »Triphenyl-hexadiënol« beschriebenen Körper. Dass die Substanz ein Keton und

kein tertiärer Alkohol ist, wurde durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung festgestellt. Hierbei traten nur zwei Producte auf, nämlich Benzoësäure und  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure, die leicht durch Behandeln mit siedendem Wasser getrennt werden konnten.

Die

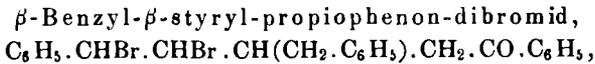


wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie liess sich so in grossen, farblosen Nadeln erhalten, die bei  $176^\circ$  schmolzen. Die Krystalle sind in Chloroform und siedendem Alkohol leicht löslich, in Aceton und Aether mässig, in Ligroin wenig und in Wasser garnicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe. Die Substanz ist nicht etwa eine isomere Säure, wie sie bei der Oxydation des Triphenylhexadienols entstehen könnte, denn sie entfärbt alkalische Permanganatlösung nicht.

0.1173 g Subst.: 0.3280 g  $\text{CO}_2$ , 0.0610 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Ber. C 76.1, H 5.9.

Gef. » 76.3, » 5.9.

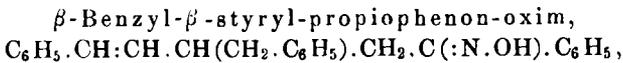


wurde durch Zufügen von Brom zu einer Chloroformlösung des ungesättigten Keton erhalten. Nach Zusatz von Alkohol zu der Chloroformlösung schied es sich in grossen, glänzenden Prismen ab, die sich durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform reinigen liessen. Die bei  $152^\circ$  schmelzende Substanz ist leicht löslich in Chloroform, mässig löslich in Aceton, Alkohol und Aether, wenig löslich in Ligroin.

0.1573 g Subst.: 0.3427 g  $\text{CO}_2$ , 0.0680 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O} \text{ Br}_2$ . Ber. C 59.3, H 4.5.

Gef. » 59.4, » 4.8.



entstand, als Hydroxylaminchlorhydrat und krystallisirte Soda zu einer alkoholischen Lösung des Ketons hinzugegeben wurden, nach 3-stündigem Kochen des Gemisches. Beim Eingiessen des Productes in Wasser schied sich das Oxim als Paste ab, die nur schwer zu reinigen war. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Aether und Ligroin konnten jedoch schliesslich scharf bei  $144^\circ$  schmelzende

Nadeln erzielt werden, die sich als in Alkohol und Chloroform reichlich löslich erwiesen.

0.1421 g Sbst.: 0.4387 g CO<sub>2</sub>, 0.0857 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>O N. Ber. C 84.5, H 6.7.

Gef. » 84.2, » 6.7.

$\beta$ -Aethyl- $\beta$ -styryl-propiofenon ( $\beta$ -Aethyl- $\gamma$ -benzyliden-butyrophenon), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

wurde als Product der Einwirkung von Aethyl-magnesiumbromid auf Cinnamyliden-acetophenon gewonnen und ist identisch mit der von Bauer als »Diphenyl-methyl-hexadienol« beschriebenen Substanz. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton ergab es Benzoësäure und  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).COOH. Letztere konnte durch Umkrystallisiren aus kochendem Ligroïn, in welchem sie nur wenig löslich ist, gereinigt werden. Sie bildete dann Nadeln vom Schmp. 93—94°, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser dagegen nicht löslich waren.

0.1287 g Sbst.: 0.3200 g CO<sub>2</sub>, 0.0810 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 69.9, H 6.8.

Gef. » 70.0, » 7.0.

$\beta$ -Aethyl- $\beta$ -styryl-propiofenon-dibromid,

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CHBr.CHBr.CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

wurde durch Zufügen von Brom zu einer Chloroformlösung des Ketons bereitet und durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform gereinigt. Farblose, in Chloroform leicht, in Alkohol und Aether mässig lösliche Prismen vom Schmp. 142°.

0.1585 g Sbst.: 0.3145 g CO<sub>2</sub>, 0.0660 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>OBr<sub>2</sub>. Ber. C 53.8, H 4.7.

Gef. » 53.5, » 4.6.

$\beta$ -Aethyl- $\beta$ -styryl-propiofenon-oxim,

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.C(:N.OH).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

wurde wie die weiter oben beschriebenen Oxime dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Ligroïn gereinigt. Dünne Nadeln; Schmp. 91°; leicht löslich in organischen Solventien.

0.1611 g Sbst.: 0.4813 g CO<sub>2</sub>, 0.1026 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O N. Ber. C 81.7, H 7.5.

Gef. » 81.5, » 7.7.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate zeigen, dass zweifach ungesättigte Ketone sich gegen Alkylmagnesiumverbindungen genau so

wie die entsprechenden  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketone verhalten<sup>1)</sup>; sie erklären auch die Thatsache, dass es Bauer nicht gelang, seine vermeintlichen tertiären Alkohole zu Kohlenwasserstoffen zu reduciren.

Ich habe des weiteren gefunden, dass die Ester zweifach ungesättigter Säuren sich gegen Organo-magnesiumverbindungen ganz analog verhalten. Das Studium der Cinnamyliden Acrylsäure, -Phenylacrylsäure und -Malonsäure ist inzwischen zu Ende geführt worden; über die Ergebnisse wird binnen kurzem an anderer Stelle berichtet werden. Die Versuche mit Dibenzalacetone werden noch fortgesetzt.

Chem. Laboratorium des Bryn Mawr College, 2. März 1905.

### 213. M. Jaffé: Ueber die *p*-Methylamino-benzoësäure.

[Aus dem Institut für medicin. Chemie und experimentelle Pharmacologie zu Königsberg i. P.]

(Eingegangen am 16. März 1905.)

Aus dem Harn von Kaninchen, welche längere Zeit mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd gefüttert worden waren<sup>2)</sup>, habe ich vor kurzem eine Säure isolirt, die nach Eigenschaften und Zusammensetzung, sowie nach ihrer Abstammung nichts anderes sein konnte, als *p*-Methylamino-benzoësäure<sup>3)</sup>. Auffallend und Bedenken erregend gegen die Annahme einer Paraverbindung erschien nur der verhältnissmässig niedrige Schmelzpunkt (154—156°), der weit unter dem der Orthoverbindung (179°) lag, während die *p*-Aminobenzoësäure selbst und ihr Dimethylderivat erheblich höher schmelzen als die entsprechenden Isomeren. Um die Identität der im Harn gefundenen Säure mit *p*-Methylaminobenzoësäure sicherzustellen, habe ich die Letztere auf synthetischem Wege dargestellt<sup>4)</sup> und in der That ein Product erhalten, welches mit Ersterer in jeder Beziehung übereinstimmt. Das ursprünglich von mir angewandte Verfahren<sup>5)</sup> ergab indess nur eine sehr geringe Ausbeute; auch war die erhaltene Säure noch nicht ganz rein; der etwas zu niedrige Kohlenstoffgehalt (ber. 63.6, gef. 62.8) wies auf eine geringe Beimengung von *p*-Aminobenzoësäure hin. — Ich habe deshalb die Darstellung wiederholt und unter Einhaltung der folgenden Versuchsbedingungen ganz reine *p* Methylaminobenzoësäure in befriedigender Ausbeute erhalten:

<sup>1)</sup> Vergl. hierüber Amer. chem. Journ. 31, 642 [1904]; 33, 21, 35, 153 [1905].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für physiolog. Chem. 43, 374 ff.    <sup>3)</sup> *ibid.* 390.

<sup>4)</sup> *ibid.* 394.    <sup>5)</sup> *l. c.* 394.