

0.1032 g Sbst.: 0.0628 g CoSO₄. — 0.1091 g Sbst.: 0.1205 g AgCl. —
 0.1031 g Sbst.: 20.9 ccm N (23°, 731 mm). — 0.1260 g Sbst.: 0.0582 g BaSO₄.
 Co₂N₆H₂₄Cl₄SO₄ + 1/2 H₂O. Ber. Co 23.14, Cl 27.82, N 22.03, SO₄ 18.83.
 Gef. » 23.10, » 27.31, » 22.49, » 19.01.

Es ist somit anzunehmen, daß das Sulfat 1/2 Mol. Wasser enthält.

Meinem Assistenten, Hrn. J. Dubsky, spreche ich für seine eifrige Unterstützung bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, November 1907.

696. Heinrich Wieland und Hans Stenzl, Über Phenyl-isocrotophenon.

[Mitteilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 25. November 1907.)

Unsere Kenntnisse über β , γ -ungesättigte Ketone sind noch recht spärliche. Die Aufstellung, die J. Thiele in seiner bekannten Annalen-Arbeit über ungesättigte Verbindungen¹⁾ gibt, umfaßt lediglich ein von Tiemann und Krüger beschriebenes Iso-methylheptenon, dessen Konstitution $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ indeß keineswegs bewiesen ist. Dazu sind in der letzten Zeit die beiden von Thiele und Ecker²⁾ durch Reduktion von Cinnamylidenacetone und -acetophenon erhaltenen Ketone $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (C_6H_5) und das von Rupe und Speiser³⁾ bei der Reduktion der Cinnamallävulinsäure gewonnene, aber kaum untersuchte Phenylheptenon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, gekommen. Es war uns daher erwünscht, daß wir beim Abbau des Additionsproduktes von Stickstofftetroxyd an Diphenylbutadien zu der in der Überschrift genannten einfachen Verbindung aus dieser Gruppe, dem Phenyl-isocrotophenon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, gelangen konnten, dessen Darstellung aus seiner Carbonsäure, der Phenacylzimsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, von Thiele⁴⁾ vergeblich

COOH

versucht worden ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. **306**, 121.

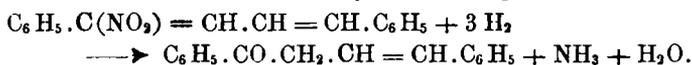
²⁾ Dissertation, Straßburg 1906.

³⁾ Diese Berichte **38**, 1115 [1905].

⁴⁾ a. a. O., S. 122.

1. Die Bildung des neuen Ketons.

Diphenylbutadien, $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$, addiert zwei Moleküle Stickstoffdioxid zu einem Diphenyl-dinitrobuten, in dem sich, wie in einer bald erscheinenden Annalen-Arbeit gezeigt werden wird, die beiden Nitro-Gruppen in 1.4-Stellung befinden. Da die Reduktion zu einer Diaminbase geleitet werden kann, so hat die Verbindung die folgende Konstitution: $C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH = CH \cdot CH(NO_2) \cdot C_6H_5$. Bei der Einwirkung von Alkalien verliert sie mit größter Leichtigkeit ein Molekül salpetriger Säure, und man erhält in glatter Reaktion unter Wiederherstellung des ursprünglichen Doppelbindungssystems (Abspaltung aus 1.4-Stellung) Diphenyl- α -nitro-butadien, $C_6H_5 \cdot C(NO_2) = CH \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$. Die Versuche, die entsprechende doppelt ungesättigte Aminbase durch Reduktion daraus zu gewinnen, schlugen alle fehl; entweder wurde der Nitrokörper gar nicht angegriffen, oder es entstanden unerquickliche Harze. Nur in einem Falle, mit Zinnchlorür und Salzsäure, wurde ein stickstoffreies Reduktionsprodukt erhalten, eben das erwähnte Phenyl-isocrotophenon.



Der Weg der Bildung führt ohne Zweifel über das Oxim, das dann durch die Salzsäure hydrolytisch gespalten wird. Diese interessante Reduktion ist von Bouveault und Wahl¹⁾ am Phenylnitroäthylen,

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot NO_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(:N \cdot OH),$$

entdeckt und kurze Zeit später von dem einen von uns²⁾ und von Wallach³⁾ auch bei anderen ungesättigten Nitrokörpern angetroffen worden.

2. Konstitution und Eigenschaften.

Für die Konstitution des neuen Ketons konnte nicht allein seine Bildung aus dem Nitrobutadien in Betracht kommen, die lediglich die Stellung der Ketogruppe festlegt; die Doppelbindung konnte während der Reaktion eine Verschiebung erfahren haben. Von den drei möglichen strukturisomeren α, δ -Diphenylbutenonen ist eines bekannt und zwar das mit dem Carbonyl in β -Stellung, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$, von H. Goldschmiedt⁴⁾ durch Kondensation von Phenylaceton mit Benzaldehyd erhalten. Mit ihm hat das neue Isomere gar keine Ähnlichkeit. Das noch unbekanntes α, β -ungesättigte Keton

¹⁾ Compt. rend. **134**, 1147 [1902].

²⁾ Diese Berichte **36**, 3015 [1903].

³⁾ Ann. d. Chem. **332**, 319.

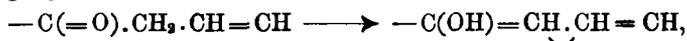
⁴⁾ Monatsh. für Chem. **22**, 668.

$C_6H_5.CO.CH=CH.CH_2.C_6H_5$ ist deshalb von vornherein auszuschließen, weil unsere Verbindung mit Alkalien Salze bildet, also in ihrer Formel die Enolisationsmöglichkeit besitzen muß. Es bleibt also nur die an und für sich schon höchst wahrscheinliche Formel des Phenylisocrotophenons, $C_6H_5.CO.CH_2.CH=CH.C_6H_5$, übrig, die auch durch die Reaktionen voll und ganz bekräftigt wird.

Am interessantesten ist natürlich das schon berührte Verhalten gegen Alkalien. Thiele kommt bei der Erörterung des Sättigungszustandes von Verbindungen mit dislozierter Doppelbindung zu der Schlußfolgerung, daß von doppelt ungesättigten Isomeren dasjenige mit konjugiertem System das begünstigste sei, weil sich hier ein Teil der freien Partialvalenz kompensieren könne:



Auf das Bestreben, in diese relativ gesättigte Form überzugehen, führt er die bekannte Wanderung der Doppelbindung in den β,γ -ungesättigten Säuren nach $\alpha-\beta$ zurück. Für die so gut wie unbekannteren β,γ -ungesättigten Ketone prognostiziert Thiele eine andere Ausdrucksform dieser Sättigungstendenz, nämlich den erleichterten Übergang in die Enolform:



der diese Klasse den 1.3-Diketonen nähere. Anhaltspunkte für diese Auffassung fanden sich an der Phenacyl-zimtsäure und ihrem Ester vor.

Das Verhalten des Phenylisocrotophenons steht ganz in der von Thiele vorgezeichneten Linie. Das Keton bildet mit Alkalien intensiv gelbe Salze, die noch leichter als die der 1.3-Diketone durch Wasser hydrolytisch gespalten werden und die sich von dem »aliphatischen Phenol«, dem Diphenyloxybutadien, $C_6H_5.C(OH)=CH.CH=CH.C_6H_5$, ableiten. Diese Salze besitzen vollkommen den Charakter der vielfach untersuchten Enolsalze, sie zeigen die Eisenchloridreaktion, setzen sich mit Kupferacetat zum Kupfersalz um, geben aber bei der Wegnahme des Metalls sofort die Ketoform zurück. Durch Jodmethyl können sie direkt methyliert, durch Benzoylchlorid benzyliert werden. Das Benzoylderivat ist ebenfalls, wenn auch weit schwächer als die Salze, gelb gefärbt und zeigt, im Gegensatz zu den *O*-Acylderivaten der 1.3-Diketone keine Neigung zum Übergang in das *C*-Isomere.

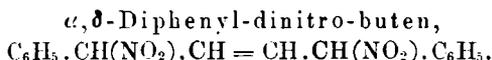
Bemerkenswert und die Parallele mit den Enolsalzen der 1.3-Diketone verlassend, scheint mir der stark auxochrome Einfluß der Hydroxylgruppe am System des Diphenylbutadiens, der die Distanz zwischen Phenol—Benzol weit überschreitet. Dabei steht die Farbe

des Benzoylderivats beträchtlich hinter der des Salzes zurück, so daß es scheinen will, als ob das Enol-Ion als solches für diese Vertiefung in Betracht komme. Jedenfalls bildet der auffallend starke Farbunterschied zwischen Salz und Ester, ebenso wie die kürzlich behandelten Fälle von Chinonoximen¹⁾, einen Widerspruch gegen den von Hantzsch verfochtenen Satz von der Gleichfarbigkeit der Salze und ihrer Acylderivate.

Von den übrigen Reaktionen des Phenylisocrotophenons sind namentlich zu erwähnen die Kondensationen, die es mit seiner Methylengruppe einzugehen vermag; wir haben vorläufig festgestellt, daß es mit Amylnitrit, Äthylnitrat, Aldehyden, Diazobenzol, Nitroso-dimethylanilin leicht sich umsetzt — eine Reaktionsfähigkeit, die bei der Strukturgleichheit mit dem Glutaconsäureester, $\text{ROOC}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ nicht überraschen kann. Analysiert wurde das Produkt mit Benzaldehyd, das Dibenzalpropiophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.



Brom wird von unserem Keton, ebenso wie von den 1,3-Diketonen unter Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen, das einfache Dibromid war nicht isolierbar.



Die Suspension von 5 g reinem Diphenylbutadien in 15 ccm absoluten Äthers wird unter Kühlung im Kältegemisch mit der Lösung von 2.5 g Stickstofftetroxyd in 7 ccm Äther + 8 ccm Gasolin portionenweise versetzt, wobei die Luftfeuchtigkeit auszuschließen ist. Es erfolgt sofortige Absorption und nach halbstündigem Stehen ist der Kohlenwasserstoff vollständig in die feinen Nadelchen des Additionsprodukts übergegangen. Man saugt dann ab und erhält nach mehrmaligem Waschen mit Äther-Gasolin 2.5 g der Dinitroverbindung; dieses farblose Rohprodukt ist zur Weiterverarbeitung genügend rein; beim Aufbewahren färbt es sich gelb — ein Zeichen, daß es noch Beimengungen enthält. Zur vollkommenen Reinigung löst man in heißem Benzol, setzt Äther oder Gasolin zu und gewinnt so beim Erkalten die Substanz in blendend weißen Nadelchen, die zu sechszackigen Sternchen vereinigt sind. Schmelzpunkt bei 158° unter Zersetzung.

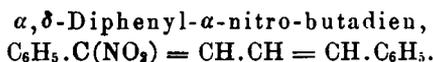
0.1752 g Sbst.: 0.4150 g CO_2 , 0.0694 g H_2O . — 0.2297 g Sbst.: 19.2 ccm N (13°, 720 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 64.43, H 4.69, N 9.39.

Gef. » 64.60, » 4.40, » 9.35.

¹⁾ J. Schmidt und J. Söll, diese Berichte **40**, 2454. — A. Hantzsch und W. H. Glover, ebenda **40**, 4344.

Beträchtlich löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, schwieriger in Eisessig und Alkohol, wenig in Äther, gar nicht in Gasolin. Die Mutterlauge von der beschriebenen Umsetzung wird mit Wasser durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum eingedampft; es bleiben 5 g eines orangegelben Sirups, der noch reichliche Mengen eines öligen, wahrscheinlich stereoisomeren Diphenyl-dinitrobutens enthält: nach der im Folgenden angegebenen Methode werden daraus 1—1.5 g an Diphenyl-nitrobutadien gewonnen. Außerdem ist noch eine Säure entstanden, die sich mit blutroter Farbe in Alkalien löst, aus diesen Salzen amorph gefällt wird und darum nicht weiter untersucht wurde.



Diese Verbindung entsteht mit größter Leichtigkeit bei der Einwirkung von Alkalien auf das Dinitrobuten unter Abspaltung von salpetriger Säure. Am bequemsten wird sie dargestellt, indem man die Suspension jener Substanz in Äther auf verdünntes, wäßriges Ammoniak schichtet; bei öfterem Umschütteln ist die Umsetzung nach einigen Stunden vollendet, man trocknet die gelbe Ätherlösung mit Chlorcalcium und dampft den Äther erst auf dem Wasserbad, dann im Vakuum ab. Das Diphenylnitrobutadien bleibt in der theoretischen Menge nahezu rein zurück. Zur Krystallisation eignet sich am besten heißer Alkohol oder Eisessig; dort ist die Verbindung auch in der Hitze schwer, hier ziemlich leicht löslich. Mäßig groß ist die Löslichkeit in Äther, bedeutend in Aceton, groß in Benzol und Chloroform. Aus Eisessig oder Alkohol, namentlich aus nicht allzu konzentrierten Lösungen, wächst die höchst krystallisationsfreudige Verbindung in langen, goldgelben, glänzenden, vierseitigen Säulen. Der Schmelzpunkt liegt bei 111—112°.

0.2787 g Sbst.: 0.7813 g CO₂, 0.1315 g H₂O. — 0.1464 g Sbst.: 7.5 ccm N (14°, 719 mm).

C₁₆H₁₃O₂N. Ber. C 76.49, H 5.18, N 5.56.
Gef. » 76.46, » 5.24, » 5.69.

Die Ausbeute an Nitro-Kohlenwasserstoff läßt sich auf 70 % von angewandten Diphenylbutadien bringen, wenn man auch die Mutterlauge von der Einwirkung des Stickstofftetroxyds in der angegebenen Weise verarbeitet. Hierbei erhält man ihn anfangs als Öl, beim Aufnehmen in wenig Alkohol und Animpfen der Lösung ebenfalls leicht in reinen Krystallen. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt die Verbindung eine tiefrote Färbung, die nach kurzer Zeit schmutziggelblich wird.

Phenyl-isocrotophenon, $C_6H_5.CO.CH_2.CH = CH.C_6H_5$.

Die Reduktion des Nitrokörpers mit Zinnchlorür und Salzsäure führt leicht zu harzigen Produkten; um das Keton in guter Ausbeute zu erhalten, muß man sich genau auf dem vorgeschriebenen Wege bewegen.

10 g des Nitrokörpers werden in Portionen zu je 1 g verarbeitet. Dieses wird jeweils fein gepulvert, am besten im Reagensglas, mit 2.5 ccm konzentrierter, wäßriger Salzsäure und 3 g frischen Zinnchlorürs vermengt, dann gibt man 1 ccm gesättigte alkoholische Salzsäure zu und läßt unter teilweiser Kühlung in Eiswasser und tüchtigem Rühren mit dem Glasstab die Hauptreaktion vor sich gehen. Wenn keine weitere spontane Wärmeentwicklung mehr stattfindet und der Nitrokörper, ohne daß eine starke Färbung aufgetreten ist, sich in ein Öl verwandelt hat, setzt man noch 3 ccm Alkohol zu und bringt, ohne weiter zu kühlen, durch ständiges Rühren mit dem Glasstab zur klaren Lösung. Nachdem man jetzt noch durch kurzes Aufkochen im Wasserbad die Umsetzung zu Ende geführt hat, krystallisiert beim Erkalten das Keton in dichten Massen aus der orangefarbenen Flüssigkeit. Nach einigen Stunden wird abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol einige Male gewaschen. Dem Rohprodukt wird das Keton durch Äther entzogen — zurück bleibt beigemengtes Chlorzinn-Ammoniak —, und dann die nach dem Wegdampfen des Äthers, zum Schluß im Vakuum, erhaltene Substanz aus heißem Alkohol durch Krystallisation gereinigt; für die Analyse wurde dieser Prozeß wiederholt. Das Phenylisocrotophenon erscheint aus konzentrierter Lösung in feinen, zu Kugeln gehaltenen Nadelchen, aus verdünnter in langen, glänzenden, farblosen Spießen. Schmp. 93°.

0.1443 g Subst.: 0.4561 g CO_2 , 0.0827 g H_2O .

$C_{16}H_{14}O$. Ber. C 86.49, H 6.31.

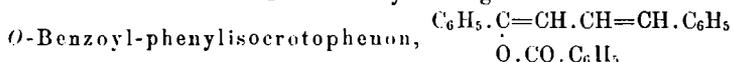
Gef. » 86.21, » 6.21.

Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und in den heißen Alkoholen, ziemlich leicht in Äther, schwer in kaltem Alkohol, kaum löslich in Gasolin, unlöslich in Wasser. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das reine Keton farblos auf; mit Eisenchlorid gibt es keine Färbung. Permanganat wird sofort entfärbt; doch ließ sich auch beim Arbeiten mit berechneten Mengen in Acetonlösung bei niedriger Temperatur die erwartete Benzoylessigsäure nicht gewinnen; es entstand bloß Benzoessäure.

Verhalten gegen Alkalien. Gibt man zur alkoholischen Lösung einen Tropfen wäßriger Natronlauge, so entsteht sofort die stark tingierende grünstichig gelbe Lösung des Enol-Natriumsalzes; bei der Intensität der Färbung dient diese Reaktion zum Nachweis auch geringer Mengen des Ketons. Man kann die Lösung erheblich mit Wasser verdünnen, ohne daß, an einer Trübung oder am Rückgang der Farbe erkennbar, Hydrolyse eintritt. Durch Zusatz von viel Wasser, durch Einleiten von Kohlensäure, oder auch, wenn man dem hydrolytischen Gleichgewicht das Keton durch Äther entzieht, wird das Salz vollkommen zerlegt. Das freie Enol scheint mit außerordentlich

großer Geschwindigkeit ketisiert zu werden, da auch beim raschesten Arbeiten sein Auftreten nie durch die Eisenchloridreaktion markiert werden konnte. Dagegen gibt natürlich die Salzlösung diese Reaktion deutlich; aus der mit einer Spur Alkali versetzten Ketonlösung scheidet sich ein tief-dunkelrotes Ferrisalz ab; mit Kupferacetat fällt das braunrote Kupfersalz, das durch Essigsäure zerlegt wird. Das freie Natriumsalz bildet sich unter heftiger Wasserstoffentwicklung sofort, wenn man die berechnete Menge Natriumdraht in die trockne Ätherlösung des Ketons einträgt; gelbbraune Flocken, die durch Wasser sofort zerlegt werden, sich aber in Alkohol mit der bekannten tiefen Farbe lösen. Die Abhängigkeit der Enolisierungsfähigkeit von der Temperatur läßt sich sehr schön am Ammoniumsalz zeigen. Erwärmt man nämlich seine tiefgelbe Alkohollösung, so wird sie sofort nahezu farblos; beim Erkalten kehrt die Farbe mit voller Intensität wieder.

Die Benzoylierung.



Die Festlegung der Enolform gelingt überraschend leicht durch Benzoylchlorid mit der berechneten Menge Alkali in Aceton- oder Pyridinlösung. 0.5 g des Ketons werden in wenig Aceton gelöst, mit 1 ccm 10-proz. Natronlauge versetzt und dazu unter Eiskühlung und kräftigem Schütteln einige Tropfen Benzoylchlorid gegeben. Der Benzoylkörper scheidet sich meist fest, manchmal aber auch, mit unzersetztem Chlorid vermengt, ölig aus; in diesem Falle bringt man das Öl mit wenig Soda auf der Schüttelmaschine zum Erstarren, durch Digerieren mit Alkohol werden die letzten Schmierer entfernt. Die Ausbeute ist quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol oder Gasolin wird das Benzoylderivat in prächtigen, hellgelben Körnern erhalten vom Schmp. 128—129°.

0.1851 g Subst.: 0.5743 g CO₂, 0.0963 g H₂O.

C₂₃H₁₈O₂. Ber. C 84.67, H 5.52.
Gef. » 84.62, » 5.77.

Die Löslichkeit ist groß in Chloroform und Benzol, geringer in Eisessig und heißem Alkohol, mäßig in Äther und heißem Gasolin, sehr klein in kaltem Alkohol und Gasolin.

Die Verbindung gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion, in Alkalien ist sie unlöslich; doch wird schon bei schwachem Erwärmen mit alkoholischem Kali die Spaltung in Benzoessäure und das gelbe Enolsalz herbeigeführt. Die von Claisen entdeckte Umlagerung von *O*-Acyl- in *C*-Acyl-derivate ließ sich leider nicht bewerkstelligen; weder mit Kaliumcarbonat in Essigester noch durch vierstündiges Kochen mit der berechneten Menge Natrium in Benzol unter Zusatz von etwas Phenylisocrotophenon trat die erwünschte Veränderung ein; bei dem erstgenannten Versuch wurde das Ausgangsmaterial völlig unverändert wiedergewonnen, bei dem zweiten verunreinigt durch anders-

artige Umsetzungsprodukte. Da aber das zu erwartende Diketon, das Styryl-dibenzoylmethan, $C_6H_5.CO.CH=CO.C_6H_5$, wegen seiner

$$CH=CH.C_6H_5$$

Tautomerieverhältnisse hohes Interesse beansprucht¹⁾, soll seine Darstellung bei nächster Gelegenheit, vielleicht mit Hilfe der Acetessigester-Synthese, wieder versucht werden.

Methylierung. Das Methylderivat des Ketons wurde als gelbes Öl erhalten, indem zur heißen Lösung des Ketons in Methylalkohol und Jodmethyl die berechnete Menge alkoholisches Kali tropfenweise gegeben wurde.

Phenylisocrotophenon-oxim, $C_6H_5.C(:N.OH).CH_2.CH=CH.C_6H_5$.

Dieses Derivat wurde zum Nachweis der Ketogruppe dargestellt, indem 0.5 g Keton mit 2 Mol. Hydroxylamin in Alkohol kurze Zeit unter Rückfluß gekocht wurden; das Keton war bald umgesetzt, die Farbreaktion mit Alkali blieb aus. Die Lösung wird im Vakuum eingedampft, und der krystallisierte Rückstand aus wenig heißem Benzol gereinigt. Farblose Prismen, die bei 104° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen; bei 106° wird sie klar.

0.0953 g Sbst.: 5.3 ccm N (14°, 717 mm).

$C_{16}H_{15}ON$. Ber. N 5.91. Gef. N 6.17.

Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, weniger in Benzol, kaum in Gasolin und Wasser. Natronlauge löst sofort farblos, durch Säuren wird das Oxim wieder ausgefällt. Bei kurzem Kochen mit 20-proz. Schwefelsäure tritt Spaltung in die Komponenten ein; der Nachweis geschah für das Hydroxylamin durch Fehlingsche Lösung, für das Keton durch die Farbreaktion mit Alkalien.

Kondensationsreaktionen.

Diese Seite der Bearbeitung des neuen Ketons ist vorerst nur qualitativ in Angriff genommen worden; wir haben uns überzeugt, daß das Phenylisocrotophenon mit der Methylengruppe alle bekannten Umsetzungen der Ketone einzugehen vermag; näher untersucht wurde nur die Kondensation mit Benzaldehyd, die zum Dibenzalpropioiphenon, $C_6H_5.CO.C.CH=CH.C_6H_5$, führte.

$$CH.C_6H_5$$

Man erwärmt 0.5 g des Ketons und 0.25 g Benzaldehyd mit 4 Tropfen Piperidin 4 Stunden im Wasserbad, reibt dann den orangefarbenen Sirup mit Alkohol an und erhält so, beschleunigt durch einen

¹⁾ Man wird annehmen dürfen, daß die mangelnde Disposition des Dibenzoylmethans zur Desmotropie durch die benachbarte Kohlenstoffdoppelbindung in ähnlicher, wenn auch schwächerer Weise sich heben wird, wie durch den Einfluß der C=O-Gruppe im Acetyl-Dibenzoylmethan.

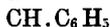
Impfkrystall eine reichliche Krystallisation des neuen doppelt ungesättigten Ketons. Es krystallisiert aus Alkohol in hellgelben, zu Büscheln vereinigten, seidenweichen Nadelchen, die scharf bei 117° schmelzen.

0.0943 g Sbst.: 0.3053 g CO₂, 0.0514 g H₂O.

C₂₃H₁₃O. Ber. C 89.03, H 5.81.

Gef. » 88.30, » 6.06.

Die angenommene Konstitution prägt sich im Verhalten der Verbindung aus; sie ist unlöslich in alkoholischem Kali, entfärbt Permanganat sofort und ist, gleich der strukturverwandten Dibenzalpropionsäure¹⁾, HOOC.C.CH=CH.C₆H₅, schwach gelb gefärbt. Als α, β -un-



gesättigtes Keton löst sich das Kondensationsprodukt in konzentrierter Schwefelsäure mit tief orangegelber Farbe.

Phenylisocrotophenon und Amylnitrit. Behandelt man das Keton in ätherischer Lösung mit Amylnitrit und Natriummetall, so entsteht ein gelbes Salz, das aber nur zum Teil mit gelber Farbe in Wasser löslich ist. Die Isolierung der dieser Lösung zugrunde liegenden Säure, des Isonitrosophenylisocrotophenons, C₆H₅.CO.C(:N.OH).CH=CH.C₆H₅, ist noch nicht gelungen; sie wird durch Alkali leicht gespalten in Benzoesäure und Zimtsäurenitril; jene wurde exakt durch den Schmelzpunkt nachgewiesen, dieses am Geruche erkannt. Die Verseifung mit Schwefelsäure ließ die Zimtsäure bei den geringen Mengen, die verfügbar waren, nicht fassen, dagegen wurde das mit entstandene Ammoniak festgehalten. Auch in saurer Lösung gelingt die Einführung des Isonitrosoestes leicht, wenn man die Suspension des Ketons in Alkohol mit Amylnitrit und Salzsäure (je ein Mol) stehen läßt; nach kurzer Zeit ist alles in Lösung gegangen.

Mit Diazobenzol kuppelt das Keton wie ein Phenol; setzt man seiner Lösung in Alkohol + 1 Mol Alkali die berechnete Menge einer alkoholischen Diazobenzolchloridlösung zu, so fällt sofort das Kuppelungsprodukt in dunkelroten Flocken aus. Über die Umsetzung mit Äthylnitrat und Äthylat und mit Nitroso-dimethylanilin soll nach eingehender Bearbeitung später berichtet werden.

Bei der Bromierung in Benzol tritt sehr bald Bromwasserstoffentwicklung auf; es werden 2 Mol Brom verbraucht, und beim Eindampfen der Lösung im Vakuum bleibt ein farbloses Bromierungsprodukt zurück, das aus viel Alkohol in fächerförmig gruppierten Nadeln vom Schmp. 82° herauskrystallisiert.

¹⁾ J. Thiele, Ann. d. Chem. 306, 154.