

291. M. Scholtz und W. Meyer: Über Kondensationen des Methyl-nonyl-ketons, Methyl- α -naphthyl-ketons und *p*-Methoxy-acetophenons mit Aldehyden und die Überführung der Kondensationsprodukte in Pyridin-Derivate.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 13. Juni 1910.)

An mehreren Beispielen ist früher nachgewiesen worden, daß die Oxime der $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -ungesättigten Ketone, die die Atomverketzung $\text{.CH: C. C: C. C(:N.OH).C.}$ aufweisen, bei der trocknen Destillation unter Wasser-Abspaltung in α, α' -substituierte Pyridine übergehen¹⁾. Wir haben diese Reaktion auf die doppelt ungesättigten Ketone angewandt, die durch Kondensation von Methyl-nonyl-keton, Methyl- α -naphthyl-keton und *p*-Methoxy-acetophenon mit Zimtaldehyd entstehen und hierbei noch eine Anzahl anderer Aldehyde zu denselben Kondensationen benutzt.

Das Methyl-nonyl-keton wurde aus Rautenöl durch die Natriumbisulfitverbindung gewonnen und zeigte nach sorgfältiger Fraktionierung den Sdp. 232°. Daß sich Methylnonylketon in alkalischer Lösung mit 1 Mol. Benzaldehyd kondensiert, ist von Carette²⁾ und von Thoms³⁾ gezeigt worden. Der Verlauf der Reaktion zwischen Ketonen mit der Atomgruppierung $\text{.CH}_2\text{.CO.CH}_3$ und aromatischen Aldehyden wurde von Goldschmidt und Krczmar⁴⁾, sowie von Harries und Müller⁵⁾ aufgeklärt. Hiernach beteiligt sich unter dem Einfluß alkalischer Kondensationsmittel das Methyl, unter dem kondensierenden Einfluß von Salzsäure das Methylen an der Reaktion. Das Monobenzal-methylnonylketon von Carette und von Thoms, das bei 44° schmelzende Krystalle bildet, ist daher die α -Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH: CH.CO.C}_9\text{H}_{19}$. Um zu der isomeren Verbindung $\text{CH}_3\text{.CO.C(:CH.C}_6\text{H}_5\text{).C}_8\text{H}_{17}$, dem γ -Benzal-methylnonylketon, zu gelangen, sättigten wir ein durch Eis gekühltes molekulares Gemisch von Methylnonylketon und Benzaldehyd mit trockenem Chlorwasserstoff. Im Verlaufe einiger Stunden erstarrt die Flüssigkeit zu einer tiefroten Krystallmasse, die durch Auswaschen mit Äther gereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Man erhält dann schneeweiße, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 77°. Die Verbindung stellt das Chlorhydrat

¹⁾ M. Scholtz, diese Berichte **28**, 1726 [1895]; **32**, 1935 [1899]; M. Scholtz und A. Wiedemann, diese Berichte **36**, 845 [1903].

²⁾ Compt. rend. **131**, 1219 [1900].

³⁾ Berichte der Dtsch. Pharm. Ges. **1901**, 15.

⁴⁾ Monatsh. f. Chem. **22**, 659 [1901]. ⁵⁾ Diese Berichte **35**, 966 [1902].

des γ -Benzal-methylnonylketons dar, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CHCl}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}_8\text{H}_{17}$ ¹⁾.

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{OCl}$. Ber. C 73.4, H 9.2.
Gef. » 73.1, » 9.6.

Beim Erwärmen im Wasserbade gibt sie große Mengen Chlorwasserstoff ab und verwandelt sich in ein dunkles, nicht destillierbares Öl. In völliger Reinheit erhält man aber das γ -Benzal-methylnonylketon durch Auflösen des Chlorhydrats in kalter alkoholischer Kalilauge. Es scheidet sich hierbei sofort Kaliumchlorid ab, und aus der alkoholischen Lösung läßt sich das ungesättigte Keton durch Wasser ausfällen. Es wird in Äther aufgenommen und hinterbleibt beim Abdunsten des Äthers als hellgelbes Öl. Da es sich auch unter vermindertem Druck nicht ohne Zersetzung destillieren läßt, so wurde das durch Trocknen bei 100° von Äther und Feuchtigkeit völlig befreite Öl analysiert.

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}$. Ber. C 83.7, H 10.1.
Gef. » 83.4, » 10.3.

Das Semicarbazon, $\text{CH}_3\text{C}(:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{C}(:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}_8\text{H}_{17}$, erhielten wir auf dem üblichen Wege aus molekularen Mengen des Ketons, Semicarbazidchlorhydrats und Kaliumacetats. Es bildet weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 130°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{ON}_3$. Ber. N 13.3. Gef. N 13.1.

Das Semicarbazon des α -Benzal-methylnonylketons, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{C}_9\text{H}_{19}$, ist noch nicht beschrieben worden. Wir erhielten es in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 121°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{ON}_3$. Gef. N 13.3. Gef. N 13.4.

Das Gemisch der beiden isomeren Semicarbazone schmilzt gegen 105°.

α -Cinnamyliden-methylnonylketon,

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_9\text{H}_{19}$.

100 g Zimtaldehyd und 125 g Methylnonylketon wurden in 500 ccm Alkohol gelöst und unter Kühlung allmählich mit 50 ccm 10-prozentiger Natronlauge versetzt. Die Mischung nimmt eine rote Farbe an, und nach einer halben Stunde beginnt die Abscheidung gelber Kristalle, die, aus Alkohol umkrystallisiert, glänzende gelbe Blättchen vom Schmp. 83° darstellen.

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}$. Ber. C 84.5, H 9.8.
Gef. » 84.4, » 9.9.

¹⁾ Über die Stellung des Chlors vergl. Klages und Knoevenagel, diese Berichte 26, 447 [1893].

Das Semicarbazon, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH \cdot CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_9H_{19}$, bildet hellgelbe Nadeln vom Schmp. 154°.

$C_{21}H_{31}ON_3$. Ber. N 12.3. Gef. N 12.4.

Das Oxim, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_9H_{19}$, fällt aus der alkoholischen Lösung des Ketons auf Zusatz einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat im Laufe einiger Stunden aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, stellt es hellgelbe verfilzte Nadeln vom Schmp. 89° dar.

$C_{20}H_{29}ON$. Ber. N 4.7. Gef. N 4.9.

$CH:CH \cdot CH$

α -Nonyl- α' -phenyl-pyridin, $C_6H_5 \cdot C \equiv N - C \cdot C_9H_{19}$

Bei der trocknen Destillation des Oxims, die aus einem schwer schmelzbaren Glasrohr im Verbrennungssofen ausgeführt wurde¹⁾, erhält man eine teerige, dicke Flüssigkeit, die mit Salzsäure durchgeschüttelt wurde. Die salzsaure Lösung wurde von den teerigen Produkten getrennt, zur Reinigung mit Äther geschüttelt und durch Kali zersetzt. Es scheidet sich ein hellgelbes Öl ab, das unter einem Druck von 30 mm zwischen 165—170° destilliert. Die Verbindung stellt das α -Nonyl- α' -phenyl-pyridin dar.

$C_{20}H_{27}N$. Ber. C 85.4, H 9.6.

Gef. » 85.1, » 9.7.

Das salzsaure Salz der Base gibt mit Platinchlorid einen rotgelben, harzigen Niederschlag, der, aus Wasser umkrystallisiert, hellrote Nadeln vom Schmp. 201° bildet.

$(C_{20}H_{27}N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 20.1. Gef. Pt 20.3.

Methyl-nonyl-keton und andere Aldehyde.

Unter denselben Bedingungen, wie mit Zimtaldehyd, kondensieren sich auch Piperonal, *p*-Toluylaldehyd, Anisaldehyd und Cuminol in alkalischer Lösung mit Methylnonylketon.

α -Piperonylen-methylnonylketon, $CH_2O_2 \cdot C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_9H_{19}$, bildet blaßgelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 56°.

$C_{19}H_{26}O_3$. Ber. C 75.5, H 8.6.

Gef. » 75.2, » 8.9.

Das Semicarbazon, $CH_2O_2 \cdot C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_9H_{19}$, besteht aus farblosen Nadeln, die bei 151° schmelzen.

$C_{20}H_{29}O_3N_3$. Ber. N 11.7. Gef. N 12.0.

α -*p*-Methylbenzal-methylnonylketon, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_9H_{19}$, aus *p*-Toluylaldehyd und Methylnonylketon, bildet zähe, weiße, zusammengeballte Blättchen vom Schmp. 129°.

¹⁾ Vergl. M. Scholtz, diese Berichte 28, 1726 [1895].

$C_{19}H_{28}O$. Ber. C 83.6, H 10.3.
Gef. » 83.5, » 10.7.

α -*p*-Methoxybenzal-methylnonylketon, $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO.C_9H_{19}$, aus Anisaldehyd und Methylnonylketon. Weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 63°.

$C_{19}H_{28}O_2$. Ber. C 79.1, H 9.7.
Gef. » 78.8, » 9.9.

Das Semicarbazon, $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.C:(N.NH.CO.NH_2).C_9H_{19}$, bildet schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 114°.

$C_{20}H_{31}O_2N_3$. Ber. N 12.2. Gef. N 12.4.

α -*p*-Isopropylbenzal-methylnonylketon, $C_3H_7.C_6H_4.CH:CH.CO.C_9H_{19}$, aus Cuminol und Methylnonylketon. Weiche, weiße Nadeln vom Schmp. 144°.

$C_{21}H_{32}O$. Ber. C 84.0, H 10.6.
Gef. » 83.8, » 10.3.

Cinnamyliden-methyl- α -naphthylketon,
 $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.C_{10}H_7$.

Das zu diesen Versuchen erforderliche Methyl- α -naphthylketon wurde durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Naphthalin und Acetylchlorid in Ligroinlösung gewonnen. Es zeigte den Sdp. 295—296°. Das Semicarbazon des Methyl- α -naphthylketons ist noch nicht beschrieben worden. Wir erhielten es in farblosen Krystallen vom Schmp. 205°.

$C_{13}H_{13}ON_3$. Ber. N 18.5. Gef. N 18.8.

Methylnaphthylketon kondensiert sich unter denselben Bedingungen, wie sie oben für Methylnonylketon angegeben wurden, mit Zimtaldehyd; doch erhält man keine feste Verbindung, sondern ein auch unter vermindertem Druck nicht destillierbares Öl. Von einer Reinigung und Analyse wurde daher Abstand genommen und das Kondensationsprodukt in das Oxim übergeführt. Dieses stellt gelbe Nadeln vom Schmp. 123° dar.

$C_{21}H_{17}ON$. Ber. N 4.7. Gef. N 5.0.

α -(1)-Naphthyl- α' -phenyl-pyridin, $C_6H_5.C \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{CH} \\ \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \end{array} .C_{10}H_7$

Bei der trocknen Destillation liefert das Oxim des Cinnamylidenmethyl- α -naphthylketons ein teerartiges Produkt, dem sich durch Ausschütteln mit Salzsäure eine Base entziehen läßt. Aus der salzsauren Lösung wurde sie durch Natronlauge abgeschieden. Die Ausbeute ist viel niedriger als bei den früher beschriebenen, auf demselben Wege

gewonnenen Pyridinderivaten von geringerem Molekulargewicht: sie beträgt höchstens 10% des Oxims. Die Base siedet unter 12 mm Druck bei 190—192° und stellt dann ein hellgelbes, dickflüssiges Öl dar.

$C_{21}H_{15}N$. Ber. N 4.9. Gef. N 5.0.

Sie gibt ein schwer lösliches Platinsalz, das, aus Wasser umkrystallisiert, hellrote Nadeln vom Schmp. 109° bildet.

$(C_{21}H_{15}N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 20.1. Gef. Pt 20.4.

p-Nitrobenzal-methyl- α -naphthylketon, $O_2N.C_6H_4.CH:CH.CO.C_{10}H_7$, aus *p*-Nitrobenzaldehyd und Methylnaphthylketon, bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 131°.

$C_{19}H_{13}O_3N$. Ber. C 75.2, H 4.3.

Gef. » 74.9, » 4.5.

p-Methoxy-acetophenon und Aldehyde.

Das zu diesen Versuchen erforderliche *p*-Acetyl-anisol wurde aus Anisol und Acetylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid gewonnen¹⁾. Das Semicarbazon dieser Verbindung ist noch nicht beschrieben worden. Es bildet weiße Blättchen vom Schmp. 198°.

$C_{10}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 20.3. Gef. N 20.5.

Das Keton kondensiert sich in alkalischer Lösung mit Zimtaldehyd zu Cinnamyliden-methyl-*p*-methoxyphenyl-keton, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_4.OCH_3$, das gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 93° bildet.

$C_{18}H_{16}O_2$. Ber. C 81.8, H 6.0.

Gef. » 81.5, » 6.3.

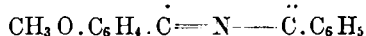
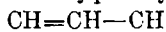
Das Semicarbazon, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C(:N.NH.CO.NH_2).C_6H_4.OCH_3$, bildet gelbe, körnige Krystalle und schmilzt bei 189°.

$C_{19}H_{18}O_2N_3$. Ber. N 13.1. Gef. N 13.3.

Das Oxim, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C(:N.OH).C_6H_4.OCH_3$, bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 147°.

$C_{18}H_{17}O_2N$. Ber. N 5.0. Gef. 5.3.

α -Phenyl- α' ,*p*-methoxyphenyl-pyridin,



Aus dem Produkt der trocknen Destillation des Oxims des Cinnamyliden-methyl-*p*-methoxyphenyl-ketons läßt sich eine Base isolieren, die beim Eindunsten der ätherischen Lösung in hellgelben Nadeln krystallisiert und, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 119° zeigt.

¹⁾ Gattermanu, Ehrhardt und Maisch, diese Berichte 23, 1201 [1890].

$C_{18}H_{15}ON$. Ber. C 82.7, H 5.7.

Gef. » 82.4, » 5.4.

Piperonylen-*p*-methoxy-acetophenon, $CH_2O_2:C_6H_5.CH$
 $:CH.CO.C_6H_4.OCH_3$, aus Piperonal und Methoxyacetophenon, bildet
 hellgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 129°.

$C_{17}H_{11}O_4$. Ber. C 72.3, H 4.9.

Gef. » 71.9, » 5.1.

Cinnamyliden-methyl-benzyl-keton, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH$
 $.CO.CH_2.C_6H_5$. Phenylacetone gibt mit Zimtaldehyd in alkalischer
 Lösung ein Kondensationsprodukt, das, aus Alkohol umkrystallisiert,
 in gelben Nadeln vom Schmp. 119° erhalten wird.

$C_{18}H_{16}O$. Ber. C 87.1, H 6.5.

Gef. » 86.9, » 6.7.

292. K. A. Hofmann und H. Hock:

Diazoamido-tetrazolsäure.

[Mitteilung a. d. Chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 15. Juni 1910.)

Wie aus den früheren Mitteilungen von Hofmann¹⁾, Hock und
 Roth hervorgeht, wird Aminoguanidin-nitrat durch Natrium-
 nitrit ohne Säurezusatz in das äußerst beständige Guanyl-diazo-
 guanyl-tetrazen,



übergeführt.

Läßt man aber das Natriumnitrit in Gegenwart von freier Essig-
 säure auf Aminoguanidinnitrat unter Kühlung einwirken, so erhält
 man ein Natriumsalz von der Formel $C_2N_{11}H_2.Na + 2H_2O$.

Die nähere Untersuchung, über die wir hier berichten wollen, hat
 gezeigt, daß diesem Natriumsalz eine sehr beständige dreibasische
 Säure entspricht, die wir als Diazoamido-tetrazolsäure, HN_4C
 $.N:N.NH.CN_4H$ erkannten. Diese Säure ist so stark, daß sie die
 gebräuchlichen Indicatoren rötet und mit Lauge in Gegenwart von
 Phenolphthalein glatt zum sekundären Salz titriert werden kann. Be-
 sonders gut krystallisieren das sekundäre orangegelbe Natriumsalz
 $C_2N_{11}HNa_2 + H_2O$, das gelbe Bariumsalz $(C_2N_{11})_2Ba_3 + 8H_2O$ und
 das grüne Kupferammoniumsalz $(C_2N_{11})_2Cu_3, 2NH_3$. Bei gewöhnlicher

¹⁾ Diese Berichte 43, 682, 1087 [1910].