

gegebenen Methode darstellen. Wird das Reduktionsgemisch mit Ammoniak alkalisch gemacht, so wird aus Allo-*o*-nitro-zimtsäure direkt Carbostyryl gebildet, das aus der alkalischen Flüssigkeit in langen Fäden krystallisiert.

Aus der filtrierten und eingedampften Flüssigkeit läßt sich mit Essigsäure die Allo-*p*-amino-zimtsäure in Form gelber Nadeln in Freiheit setzen, die bei 103—104° sich zersetzen.

Allo-*p*-amino-zimtsäure-Chlorhydrat krystallisiert in spießigen Krystallen, wenn in Salzsäure gelöste Allo-*p*-amino-zimtsäure im Vakuum über Kalilauge eingedunstet wird; es ist in Wasser leicht löslich.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Geheimrat Prof. H. Salkowski für die Anregung, auf die hin vorliegende Arbeit entstanden ist, hier meinen besten Dank auszusprechen.

### 17. H. Hiemesch: Über ungesättigte $\beta$ -Diketone.

(Eingegangen am 27. Dezember 1913.)

H. Ryan und J. M. Dunlea haben kürzlich über diesen Gegenstand zwei Arbeiten veröffentlicht, die mir auf dem Wege des Chem. Zentralblattes (1913, II, 2039 und 2040) bekannt geworden sind. Die Untersuchungen der Verfasser haben den Zweck, den Einfluß verschiedener Radikale auf die färberischen Eigenschaften der ungesättigten Polyketone zu studieren.

Ich beschäftige mich mit den ungesättigten  $\beta$ -Diketonen schon längere Zeit in der Absicht, zu untersuchen, welchen Einfluß die Einführung eines zweiten Carbonyls in  $\beta$ -Stellung auf die Eigenschaften der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Monoketone ausübt. Trotzdem sich nun unsere beiderseitigen Untersuchungen in ganz verschiedenen Richtungen bewegen, sehe ich mich durch die Arbeiten von Ryan und Dunlea veranlaßt, jetzt schon in Kürze über einige Versuche zu berichten, und die Herren Kollegen zu bitten, die Bearbeitung des Gegenstandes mir zu überlassen.

Ich habe zunächst versucht, einen Methylwasserstoff des Benzalacetons durch den Benzoyl-Rest zu ersetzen. Trotz der mannigfachen Variierung der Versuchsbedingungen ist es mir nicht gelungen, durch Kondensation von Zimtsäure-äthylester mit Acetophenon weder mit Natrium noch auch mit Natriumäthylat als Kondensationsmittel zum Cinnamoyl-benzoyl-methan zu gelangen. Dagegen führte der Umweg über Cinnamoyl-benzoyl-acetyl-methan zum Ziele.

1 Mol. Zimtsäurechlorid wird in der 4–5-fachen Gewichtsmenge trocken Äthers gelöst und zu der Lösung unter Kühlung 1 Mol. Benzoylacetone-Natrium feingepulvert zugesetzt. Man läßt 2–3 Tage stehen, bis der anfangs gequollene Niederschlag von Chlor-natrium krystallinisch geworden ist. Dann filtriert man ab, wäscht den Niederschlag mit Äther aus und destilliert aus den vereinigten Lösungen den Äther ab. Der Rückstand wird durch Stehenlassen im Vakuum über Schwefelsäure vollständig vom Äther befreit. Es stellt dann ein dickflüssiges, bräunliches Öl dar, das infolge spontaner Abspaltung von Essigsäure scharf sauer riecht. Im Vakuum von 15 mm destilliert es bei 200° noch nicht. Das Öl wird mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure versetzt und unter häufigem Durchschütteln stehen gelassen. Es entsteht im Verlaufe eines Tages eine gelbe, krystallinische Masse, die abfiltriert, mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion und dann solange mit Natriumbicarbonat-Lösung ausgewaschen wird, bis die Waschflüssigkeit beim Ansäuern keinen Niederschlag<sup>1)</sup> mehr gibt. Das auf diese Weise gereinigte Rohprodukt ist ziemlich reines Cinnamoyl-benzoyl-methan. Ausbeute ca. 60%. Es hat dieselben Eigenschaften wie das von Ryan und Dunlea durch Kondensation von Zimtsäureester und Acetophenon mit Natriumamid dargestellte; die alkoholische Lösung wird durch FeCl<sub>3</sub> grünbraun gefärbt, im durchfallenden Licht erscheint die Farbe blutrot. Die durch zweimaliges Umkrystallisieren (Alkohol, Methylalkohol) gereinigte Substanz schmilzt bei 111° (unkorr.) nicht bei 109°, wie Ryan und Dunlea angeben.

Phenylhydrazin-Verbindung. 5 g Diketon und 1 Mol. Phenylhydrazin werden in 20 g Eisessig gelöst und diese Lösung 4½ Stunden im Wasserbad auf 85–95° erwärmt. Dann setzt man 3 ccm Wasser zu und kocht auf. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse krystallinisch. Man saugt ab, wäscht mit Essigsäure aus, und krystallisiert aus Aceton um. Der mehrmals umkrystallisierte Körper bildet feine, weiße Nadeln. Bei 139° beginnt die Substanz zu schmelzen, bei 141° wird die Schmelze klar. Möglicherweise ist die Schmelze krystallinisch-flüssig. Die nähere Untersuchung der Phenylhydrazin-Verbindung steht noch aus, es ist daher noch unentschieden, ob ein Phenylhydrazon oder ein Pyrazol vorliegt. Die Knorr'sche Pyrazolin-Reaktion fällt negativ aus.

Kronstadt i. Siebenbürgen. Privatlaboratorium H. Hiemesch.

<sup>1)</sup> Der Niederschlag ist Zimtsäure, deren Anwesenheit sich daraus erklärt, daß rohes Benzoyl-aceton-Natrium angewendet wurde, wie es bei der Kondensation von Essigester mit Acetophenon entsteht.