

Chlorhydrin aus. Es krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättern, die bei 206° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen und in Alkohol schwer löslich sind.

3.603 mg Sbst.: 8.54 mg CO<sub>2</sub>, 1.59 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NCl. Ber. C 64.23, H 5.08.

Gef. » 64.64, » 4.94.

Mit der berechneten Menge von Natrium in alkoholischer Lösung gibt es die Oxidverbindung zurück. Wie ich früher<sup>1)</sup> gefunden habe, gibt das Anisoyl-phenyl-oxidoäthan in derselben Weise ein Chlorhydrin, in welchem das Chloratom an das entsprechende Kohlenstoffatom gebunden ist, und welches beim Behandeln mit Alkali die Oxidverbindung zurückgibt, während das in anderer Weise zu erhaltende isomere Chlorhydrin mit Alkali das α-Diketon liefert. Infolgedessen muß die hier erhaltene Verbindung nach der oben erwähnten Formel zusammengesetzt sein.

[*p*-Amino-benzoyl]-phenyl-oxidoäthan,



Ebenso leicht wie die Acetamino-chlorketone läßt sich das *p*-Amino-ω-chloracetophenon kondensieren. Die Oxidverbindung krystallisiert aus Alkohol in gelblichen, leicht löslichen Blättern vom Schmp. 119°. Übergießt man sie mit Essigsäureanhydrid, so wird das *p*-Acetaminobenzoyl-phenyl-oxidoäthan erhalten, wodurch die Konstitution bewiesen ist.

3.661 mg Sbst.: 10.10 mg CO<sub>2</sub>, 1.73 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 75.28, H 5.48.

Gef. » 75.24, » 5.29.

Upsala, Universitätslaboratorium.

**193. P. Pfeiffer und P. A. Negreanu: Zur Sulfurierung der Chalkone. (Beitrag zur Kenntnis intramolekularer Oxoniumsalz-Bildung.)**

(Eingegangen am 3. September 1917.)

Eine große Zahl von Ketonen zeigt mit Metallsalzen und Säuren prachtvolle Farbnerscheinungen, die darauf beruhen, daß sich die Metallsalz- und Säuremoleküle koordinativ an den Carbonyl-Sauerstoff der Ketone addieren. Die so entstehenden »Halochromieverbindungen« werden allerdings nur selten in festem Zustand isoliert, im allgemeinen begnügt man sich damit, die Farbreaktionen qualitativ und quan-

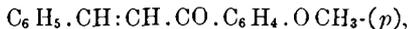
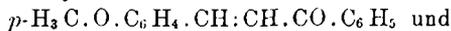
<sup>1)</sup> B. 49, 2783 [1916].

titativ an Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure zu verfolgen. Hierbei macht man die stillschweigende Voraussetzung, daß außer der Anlagerung von Schwefelsäure-Molekülen keine weitere Einwirkung der Schwefelsäure auf die Ketone stattfindet.

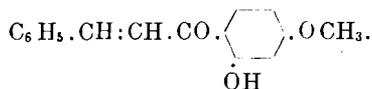
In der Tat erhält man aus den frisch dargestellten Lösungen der Ketone in konzentrierter Schwefelsäure beim Eingießen in Wasser immer die unveränderten Ketone zurück. Anders aber liegen nach unserer Untersuchung die Verhältnisse, wenn man die farbigen Lösungen mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Bei gewissen Ketonen, besonders bei Methoxyketonen, ist dann ein mehr oder weniger erheblicher Bruchteil der Substanz sulfuriert, wodurch die Farbenercheinungen ganz wesentlich verändert werden. Physikochemische Messungen müssen also mit frisch bereiteten Lösungen angestellt werden, falls man nicht erheblichen Täuschungen unterliegen will.

Die Eigenschaften der von uns dargestellten Methoxyketon-sulfonsäuren deuten darauf hin, daß wir es hier mit intramolekularen Oxoniumsalzen zu tun haben, vergleichbar etwa den betainartig konstituierten Aminosäuren.

Wir begnügten uns bisher mit der Untersuchung der folgenden Ketone: des Chalkons  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , der beiden Monomethoxy-chalkone:



des Dimethoxy-chalkons  $p\text{-}H_3C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3\text{-}(p)$  und des Benzal-päonols:



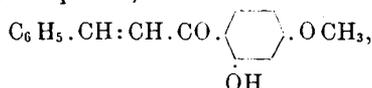
Der Grundkörper der ganzen Reihe, das Chalkon, läßt sich durch konzentrierte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht sulfurieren. Ebenso wenig gelingt unter diesen Bedingungen die Sulfurierung des Benzal-*p*-methoxy-acetophenons. In beiden Fällen werden nach mehr als 24-stündiger Versuchsdauer die unveränderten Ketone in guter Ausbeute zurückerhalten.

Dagegen tritt das dem Benzal-*p*-methoxy-acetophenon isomere Anisal-acetophenon,  $p\text{-}H_3C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , leicht mit konzentrierter Schwefelsäure von gewöhnlicher Temperatur in Reaktion; das Keton ist nach 24 Stunden zu mehr als 50 % in eine Monosulfonsäure übergegangen. Diese läßt sich leicht in freiem Zustand isolieren; sie bildet große, hellgelbe, prismatische, in Wasser farblos lösliche Nadeln, die sich oberhalb 140° orangerot färben und bei

160—162° zu einer orangeroten Flüssigkeit schmelzen. Das Ammoniumsalz der Säure (dicke, gelbliche Nadeln) schmilzt bei 261°.

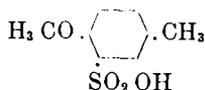
Ebenso leicht wie Anisal-acetophenon wird Anisal-*p*-methoxyacetophenon durch konzentrierte Schwefelsäure sulfuriert. Auch hier wurde die freie Sulfonsäure in gut krystallisierter Form erhalten. Sie ist fast farblos und schmilzt unscharf gegen 180—181° zu einer blutroten Flüssigkeit. Ihr Ammoniumsalz zeigt den Schmp. 279°.

Die dritte von uns dargestellte Monosulfonsäure der Chalkonreihe leitet sich vom Benzal-päonol,

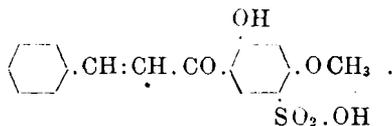
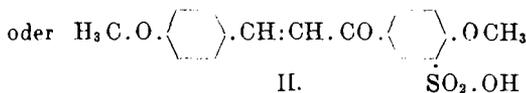
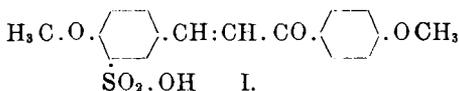
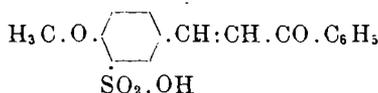


ab. Sie krystallisiert in faserigen, gelblich weißen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 163—164° liegt; sie gibt ein Ammoniumsalz vom Schmp. 256°.

Da von G. Alleman<sup>1)</sup> gezeigt worden ist, daß *p*-Kresolmethyläther mit Schwefelsäure leicht in eine Sulfonsäure der Formel



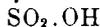
übergeht<sup>2)</sup>, so ist anzunehmen, daß unsern drei Sulfonsäuren die folgenden Konstitutionsformeln zukommen:



<sup>1)</sup> Am. 31, 24 [1903].

<sup>2)</sup> G. Alleman stellt die Sulfonsäure durch Erwärmen von *p*-Kresolmethyläther mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad dar. Wir fanden, daß die Sulfurierung schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt. Eine unter Kühlung hergestellte Lösung des Methyläthers in konzentrierter Schwefelsäure erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit zu Krystallen der Sulfonsäure.

Daß die Sulfonsäuregruppe nicht etwa in die Äthylenlücke der Chalkone eingetreten ist, ergibt sich vor allem daraus, daß beim oxydativen Abbau der Dimethoxychalkonsulfonsäure mit Kaliumpermanganat neben Anissäure,  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$ , eine Sulfoanissäure, offenbar der Formel  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\cdot\text{COOH}$ , entsteht. Auch die Tat-



sache, daß die an der Äthylenlücke reduzierten Chalkone, die »Hydrochalkone«, noch leichter sulfuriert werden, als die Chalkone selbst (siehe weiter unten), spricht gegen die Annahme der Beteiligung der Äthylenlücke am Substitutionsprozeß.

Im besonderen kann für die Sulfonsäure des Dimethoxychalkons nur die Formulierung I in Betracht kommen, nach der sich der Sulfonsäurerest in demjenigen methoxyhaltigen Kern befindet, der mit der Äthylenlücke verbunden ist. Denn Benzal-*p*-methoxyacetophenon, bei welchem der an Carbonyl gebundene Benzolkern methoxyliert ist, läßt sich nach obigem unter den gewählten Bedingungen nicht sulfurieren.

Es erhebt sich nun die Frage, wie beeinflußt die zum Methoxyl *ortho*-ständige Sulfonsäuregruppe die Halochromie-Erscheinungen der Chalkone. Ein Blick auf die folgende Tabelle zeigt uns, daß die mit

0.1 g Stbst.	konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 4 ccm	Überchlorsäure <sup>1)</sup> , 4 ccm
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	tief grünstichig gelb	hellgrünstichig gelb
<i>p</i> - $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	tief orange	gelborange
$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\cdot\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{SO}_2\cdot\text{OH}$	tief gelb mit grün- stichigem Ablauf	tief grünstichig gelb
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$ ( <i>p</i> )	tief gelb mit grün- stichigem Ablauf	tief grünstichig gelb
<i>p</i> - $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$ ( <i>p</i> )	rotorange	tief orange
$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\cdot\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\cdot\text{OCH}_3$ $\text{SO}_2\cdot\text{OH}$	göldgelb mit grün- stichig gelbem Ab- lauf	orangestichig gelb

starken Säuren, wie Schwefelsäure und Überchlorsäure erhaltenen Lösungsfarben unserer Chalkon-sulfonsäuren weitgehend mit denjenigen Farben übereinstimmen, welche die Mineralsäuren mit Chalkonen

<sup>1)</sup> Gemisch von 100 ccm Eisessig und 20 ccm 70-proz. wäßriger  $\text{HClO}_4$ .



gleicher Zusammensetzung sind durchaus identisch, sie besitzen vor allem den gleichen Schmelzpunkt.

Hydrobenzal-*p*-methoxyacetophenon bildet farblose, große Tafeln, die bei 97° schmelzen; sein Oxim zeigt den Schmp. 114°. Hydro-anisal-*p*-methoxyacetophenon besteht aus großen, gut ausgebildeten, farblosen Krystallen von monoklinem Habitus, die schon bei 45° schmelzen; Schmelzpunkt des Oxims 119°.

Die Sulfurierung der drei Hydrochalkone durch konzentrierte Schwefelsäure von gewöhnlicher Temperatur geht spielend leicht vor sich, noch leichter als die Sulfurierung der entsprechenden Chalkone. Vor allem wird Hydro-benzal-*p*-methoxyacetophenon glatt in eine Sulfonsäure übergeführt, während ja nach obigem das zugehörige Chalkon recht reaktionsträge ist. Wir müssen also der Äthylenlücke eine die Sulfurierung hemmende Wirkung zuschreiben.

Die Eigenschaften der einzelnen Sulfonsäuren sind im experimentellen Teil der Arbeit nachzusehen. Hier sei nur erwähnt, daß sich die freien Sulfonsäuren gut aus Salzsäure-haltigem Wasser umkrystallisieren lassen, und daß ihre Schmelzen, im Gegensatz zu den tief-farbigem der Chalkon-sulfonsäuren, nur wenig gefärbt sind.

### Versuchs-Teil.

#### 1. Anisal-acetophenon-sulfonsäure, $C_6H_5.CO.CH:CH.C_6H_3(OCH_3).SO_3H.$

Man läßt die tiefrote Lösung von 5 g Anisal-acetophenon in 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt sie vorsichtig in wenig Eiswasser. Der orangegelbe Niederschlag wird nach einiger Zeit abgesaugt und in viel Wasser gegeben. Äthert man nun aus, so geht das unveränderte Methoxychalkon in Äther, während die Sulfonsäure in Wasser gelöst bleibt. Die wäßrige Lösung der Säure wird auf dem Wasserbad etwas eingeeengt, in der Wärme mit einem Überschuß von festem Ammoniumcarbonat versetzt und noch heiß filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das Ammoniumsalz der Sulfonsäure allmählich in dicken, hellgelben Nadeln aus, die bei 261° schmelzen. Ausbeute etwa 2.8 g.

Das lufttrockne  $NH_4$ -Salz enthält 1 Mol.  $H_2O$ . (Ber. 5.10. Gef. bei 110° 5.03, 5.01 %  $H_2O$ ).

Wasserfreies Salz. 0.1145 g Sbst.: 0.0785 g  $BaSO_4$ . — 0.1249 g Sbst.: 0.0856 g  $BaSO_4$ . — 0.2066 g Sbst.: 7.3 ccm N (18°, 735 mm). — 0.2537 g Sbst.: 8.9 ccm N (15°, 768 mm).

$C_{16}H_{17}O_5NS.$  Ber. N 4.18, S 9.55.  
 Gef. » 4.01, 4.20, » 9.41, 9.42.

Zur Darstellung der freien Sulfonsäure kocht man das Ammoniumsalz mit Salzsäure (1 : 2) auf und überläßt die Lösung der Krystallisation. Große, gelbe, prismatische Nadeln, die sich oberhalb 140° orangerot färben und bei 160—162° eine orangerote Schmelze geben. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther. Nach der Analyse liegt ein Dihydrat vor.

0.2200 g Sbst. bei 120° Gewichtsverlust von 0.0245 g. — 0.1974 g Sbst. verbrauchten bei der Neutralisation 5.30 ccm  $\frac{7}{10}$ -NaOH.

$C_{16}H_{14}O_5S + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  10.2,  $SO_3H$  22.9.

Gef. » 11.1, » 21.8.

## 2. Anisal-*p*-methoxyacetophenon-sulfonsäure, $H_2C.O.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_3(OCH_3).SO_3H$ .

Man gießt die tiefrote Lösung von 3 g Anisal-*p*-methoxyacetophenon in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure, nach 24-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, vorsichtig in wenig Eiswasser. Es scheidet sich ein orangefarbener Niederschlag aus, der nach einiger Zeit abgesaugt und mit wenig schwach salzsäurehaltigem Wasser aufgeköcht wird. Beim Filtrieren bleibt das unangegriffene Chalkon zurück; aus dem Filtrat krystallisiert die Sulfonsäure in gelblich weißen Blättchen aus; abgesaugt und an der Luft getrocknet nehmen sie allmählich eine schwach rosa Färbung an. Ausbeute 2.5 g.

In besonders reiner Form erhält man die Säure über ihr Ammoniumsalz (siehe weiter unten). Man kocht das Ammoniumsalz mit salzsäurehaltigem Wasser auf, filtriert und läßt das Filtrat erkalten.

Die reine Sulfonsäure bildet fast farblose, häufig etwas rötlich gefärbte Blättchen, die bei etwa 180—181° unscharf zu einer blutroten Flüssigkeit schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Chloroform und Eisessig, unlöslich in Äther.

Kocht man die freie Säure mit ammoniakalischem Wasser und filtriert, so scheidet sich beim Erkalten das Ammoniumsalz in weißen Blättchen vom Schmp. 279° aus. Ausbeute sehr gut. Es läßt sich aus ammoniakalischem Wasser umkrystallisieren. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Das lufttrockne Ammoniumsalz enthält 2 Mol.  $H_2O$ . (Ber. 8.98. Gef. bis 115° 8.55, 9.01 %  $H_2O$ ).

Wasserfreies Salz. 0.1669 g Sbst.: 0.1060 g  $BaSO_4$ . — 0.1951 g Sbst.: 0.1236 g  $BaSO_4$ . — 0.3162 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 735 mm). — 0.1666 g Sbst.: 5.5 ccm N (17°, 763 mm),

$C_{17}H_{19}O_6NS$ . Ber. N 3.84, S 8.77.

Gef. » 4.02, 3.90, » 8.73, 8.70.

## Abbau der Sulfonsäure.

Eine wäßrige, alkalisch gemachte Lösung von 3 g Sulfonsäure wird in der Siedehitze nach und nach mit soviel  $\text{KMnO}_4$  versetzt (etwa 6 g), daß auch bei längerem Erhitzen eine rosa Färbung bestehen bleibt. Nach dem Filtrieren wird die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt Anissäure, die nach dem Umkrystallisieren aus kochendem Wasser bei  $182^\circ$  schmilzt; die wäßrige Schicht enthält das saure Kaliumsalz der Sulfoanissäure,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{COOH})\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ . Dampft man die wäßrige Lösung fast zur Trockne ein und läßt sie erkalten, so krystallisiert das saure Kaliumsalz in kleinen, weißen Nadeln aus; sie werden durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser gereinigt.

Das lufttrockne Salz enthält 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Ber. 11.76. Gef. 11.81, 11.54  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Wasserfreies Salz. 0.1422 g Sbst.: 0.0453 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.1110 g Sbst.: 0.0355 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_6\text{SK}$ . Ber. K 14.44. Gef. K 14.30, 14.35.

Zur Darstellung der freien Sulfonsäure wird das K-Salz durch Erhitzen mit  $\text{PCl}_3$  auf dem Wasserbad in das Chlorid der Säure übergeführt und dieses durch Kochen mit Wasser zersetzt; die wäßrige Lösung der freien Säure wird eingedampft, der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Beim Erhitzen wird die farblose, krystallinische Säure zunächst weich, dann bildet sie eine zähe, an den Wänden klebende Masse; bei  $236^\circ$  schmilzt sie unter Braunfärbung zusammen. Der Wassergehalt der neben  $\text{CaCl}_2$  getrockneten Substanz betrug  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

• Wasserfreie Substanz. 0.1190 g Sbst.: 0.1168 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1308 g Sbst.: 0.1296 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{S}$ . Ber. S 13.79. Gef. S 13.49, 13.61.

Die von uns durch Abbau erhaltene Sulfoanissäure dürfte identisch mit dem von Zervas<sup>1)</sup> beschriebenen Sulfurierungsprodukt der Anissäure sein.

### 3. Benzalpäonol-sulfonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)\cdot\text{SO}_3\text{H}$ .

Man läßt die rote Lösung von 2 g Benzalpäonol in 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure 24 Stdn. lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, gießt sie vorsichtig in Eiswasser und trennt, wie unter 1. angegeben, die gebildete Sulfonsäure von dem unveränderten Benzal-

<sup>1)</sup> A. 103, 341 [1857].

päonol. Aus der eingeengten, noch heißen, wäßrigen Lösung scheidet man die Sulfonsäure durch Übersättigung mit Ammoniumcarbonat in Form des Ammoniumsalzes ab. Fast weiße, faserige Nadeln, die bei 256° schmelzen. Ausbeute sehr gut. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Das lufttrockne Salz enthält 2 Mol. H<sub>2</sub>O (ber. 9.33, gef. 9.25 % H<sub>2</sub>O).

Wasserfreies Salz. 0.1526 g Stbst.: 0.0995 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1358 g Stbst.: 0.0897 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1794 g Stbst.: 6.20 ccm N (18°, 730 mm). — 0.2813 g Stbst.: 10.15 ccm N (17°, 725 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>NS. Ber. S 9.12, H 3.99.

Gef. » 8.96, 9.07, » 3.89, 4.06.

Kocht man das Ammoniumsalz der Sulfonsäure mit verdünnter Salzsäure auf, filtriert und läßt die Lösung erkalten, so scheidet sich die freie Sulfonsäure in faserigen, gelblich weißen Nadeln aus, die bei 163—164° zu einer blutroten Flüssigkeit schmelzen. Ausbeute aus 2 g Ammoniumsalz 1.5 g freie Säure. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Die lufttrockne Säure enthält 2 Mol. H<sub>2</sub>O (Ber. 9.73. Gef. 10.34 H<sub>2</sub>O). 0.1212 g des Dihydrats verbrauchten bei der Neutralisation 3.22 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>S + 2 H<sub>2</sub>O. Mol.-Gew. Ber. 376. Gef. 370.

0.1137 g wasserfreie Säure gaben 0.0780 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>S. Ber. S 9.58. Gef. S 9.42.

#### 4. Hydro-anisalacetophenon-sulfonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>).SO<sub>3</sub>H.

Hydro-anisalacetophenon wurde durch Reduktion von Anisalacetophenon in Eisessiglösung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz dargestellt. Aus einem Gemisch von Äther und Ligroin umkrystallisiert: durchsichtige, farblose, gut ausgebildete, anscheinend trikline Krystalle vom Schmp. 68°<sup>1)</sup>, die sich in konzentrierter Schwefelsäure gelb mit grünstichig gelbem Ablauf lösen. Ausbeute 4.8 g aus 5 g Ausgangsprodukt.

Zur Darstellung der Sulfonsäure läßt man die hellgelbe Lösung von 2 g Hydro-anisalacetophenon in 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure 24 Stdn. lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt sie vorsichtig in die 2—3-fache Menge Eiswasser. Der Niederschlag wird abgesaugt, in Wasser gelöst, durch Behandeln mit Äther von etwas unverändertem Keton befreit, und die wäßrige Lösung, nachdem sie auf dem Wasserbad eingeengt und mit Salzsäure versetzt worden ist, der freiwilligen Krystallisation überlassen.

<sup>1)</sup> Bargellini und Bini, die Anisal-acetophenon in ätherischer Lösung reduziert haben, geben als Schmp. 59—60°, als Sinterpunkt 55° an. G. 41, II, 435 [1911].

Die Sulfonsäure bildet lange, farblose, prismatische Nadeln, die bei 146° eine bräunliche Schmelze geben; sie lassen sich aus Eisessig umkrystallisieren. Ausbeute 2 g. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Die lufttrockne Säure enthält 2 Mol. H<sub>2</sub>O (Ber. 10.11. • Gef. durch Erhitzen bis 115° 9.85, 10.34 H<sub>2</sub>O).

0.2530 g des Dihydrats verbrauchten zur Neutralisation 7.0ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>S + 2 H<sub>2</sub>O. Mol.-Gew. Ber. 356. Gef. 361.

Wasserfreie Säure. 0.1429 g Sbst.: 0.1020 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1327 g Sbst.: 0.0960 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>S. Ber. S 10.02. Gef. S 9.81, 9.94.

Kocht man die freie Sulfonsäure mit ammoniakalischem Wasser, so entsteht das Ammoniumsalz der Säure. Farblose Nadeln vom Schmp. 245°, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Bildet sich auch aus der Sulfonsäure durch Aussalzen der wäßrigen Lösung mit Ammonsulfat und Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Eisessig oder Alkohol.

Das lufttrockne Salz enthält 1 Mol. H<sub>2</sub>O (Ber. 5.07. Gef. 5.22, 5.35 H<sub>2</sub>O).

Wasserfreies Salz. 0.1540 g Sbst.: 0.1071 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.0989 g Sbst.: 0.0678 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2333 g Sbst.: 9.0 ccm N (19°, 723 mm). — 0.0945 g Sbst.: 3.4 ccm N (18°, 758 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>NS. Ber. S 9.50, N 4.15.

Gef. » 9.55, 9.42, » 4.29, 4.21.

##### 5. Hydro-benzal-*p*-methoxyacetophenon-sulfonsäure,

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>).SO<sub>3</sub>H.

Hydro-benzal-*p*-methoxyacetophenon. Man versetzt eine Lösung von 10 g Benzal-*p*-methoxyacetophenon in wenig Eisessig mit 0.5 g Platinschwarz, bringt sie in einen Reduktionskolben, evakuiert und schließt den Kolben an einen Wasserstoff-Gasometer an. Nach 1½-stündigem, kräftigem Schütteln ist die ursprünglich gelbe Lösung unter Aufnahme von etwas mehr als der berechneten Menge Wasserstoff farblos geworden. Man beendet den Versuch, filtriert vom Platinschwarz ab, versetzt das Filtrat mit viel Wasser, neutralisiert die Essigsäure mit Soda und saugt das ausgeschiedene Reduktionsprodukt ab. Ausbeute sehr gut. Aus Methylalkohol: farblose Blättchen; aus einem Gemisch von Äther und Ligroin: große, farblose, anscheinend rhombische Tafeln. Schmp. 97°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, löslich in Methylalkohol und Ligroin, fast unlöslich in Wasser.

0.0959 g Sbst.: 0.2818 g CO<sub>2</sub>, 0.0575 g H<sub>2</sub>O. — 0.0676 g Sbst.: 0.1986 g CO<sub>2</sub>, 0.0405 g H<sub>2</sub>O.

$C_{16}H_{16}O_2$ . Ber. C 80.00, H 6.67.  
Gef. » 80.14, 80.12, » 6.71, 6.70.

Oxim des Ketons. Dargestellt auf die übliche Weise aus 1 g Keton und 1 g salzsaurem Hydroxylamin in wäßrigem Alkohol unter Zusatz von Natriumacetat. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert: schneeweiße Nadeln vom Schmp. 114°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Äther.

0.1179 g Stbst.: 5.70 ccm N (17°, 725 mm).

$C_{16}H_{17}O_2N$ . Ber. N 5.49. Gef. N 5.43.

Sulfonsäure des Ketons. Entsteht aus dem Ammoniumsalz der Säure mit wäßriger Salzsäure. Ausbeute sehr gut. Flache, weiße Nadeln von ganz unregelmäßigem und unscharfem Schmelzpunkt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther.

Die Säure enthält 5 Mol. Wasser, von denen beim Erhitzen auf 100° etwa 1½ Mol. abgegeben werden.

0.1250 g Stbst. (lufttrocken) verbrauchten bei der Neutralisation 3.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH.

$C_{16}H_{16}O_3S + 5 H_2O$ . Mol.-Gew. Ber. 410. Gef. 417.

0.0770 g bei 100° getr. Sbst.: 0.0471 g  $BaSO_4$ . — 0.0898 g bei 100° getr. Stbst.: 0.0543 g  $BaSO_4$ .

$C_{16}H_{16}O_3S + 3\frac{1}{2} H_2O$ . Ber. S 8.36. Gef. S 8.40, 8.31.

Ammoniumsalz der Sulfonsäure. Man gießt die gelbe Lösung von 2 g Hydro-benzal-*p*-methoxyacetophenon in 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure nach 24 Stdn. in wenig Eiswasser, saugt den weißen Niederschlag ab, versetzt ihn mit wenig Wasser, filtriert und gibt zu dem auf dem Wasserbad erhitzten wäßrigen Filtrat einen Überschuß von Ammoniumcarbonat. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich große, farblose Nadeln aus (Ausbeute 2 g), die durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt werden. Farblose, lange Prismen vom Schmp. 270—271°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Das Salz ist wasserfrei; beim Erhitzen auf 115—135° tritt nur ein geringfügiger Gewichtsverlust ein (0.34 %).

0.0635 g Stbst.: 0.0439 g  $BaSO_4$ . — 0.01408 g Stbst.: 0.542 ccm N (21°, 730 mm).

$C_{16}H_{19}O_3NS$ . Ber. S 9.49, N 4.15.  
Gef. » 9.50, » 4.29.

## 6. Hydro-*p,p'*-dimethoxychalkon-sulfonsäure, $H_2C.O.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.C_6H_3(OCH_3).SO_3H$ .

Hydro-*p,p'*-dimethoxychalkon. Man versetzt eine Lösung von 10 g *p,p'*-Dimethoxychalkon in wenig Eisessig mit 0.5 g Platin-schwarz, bringt sie in einen Reduktions-Schüttelkolben, evakuiert, schließt den Kolben an einen Wasserstoff-Gasometer an und schüttelt, bis die ursprünglich gelbe Lösung farblos geworden und etwas mehr als die berechnete Menge Wasserstoff absorbiert ist (Dauer des Ver-

suchs etwa  $1\frac{1}{2}$  Stdn.). Man filtriert vom Platinschwarz ab, versetzt das Filtrat mit viel Wasser, neutralisiert die Essigsäure mit Soda und saugt das ausgeschiedene Reduktionsprodukt ab. Ausbeute sehr gut. Aus einem Gemisch von Äther und Ligroin umkrystallisiert: große, gut ausgebildete, farblose Krystalle von monoklinem Typus. Schmp.  $45^{\circ}$ . Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, löslich in Ligroin und Benzol, fast unlöslich in Wasser.

0.1298 g Sbst.: 0.3603 g  $\text{CO}_2$ , 0.0793 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2060 g Sbst.: 0.5715 g  $\text{CO}_2$ , 0.1238 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3$ . Ber. C 75.55, H 6.67.  
Gef. » 75.70, 75.66, » 6.84, 6.73.

Oxim des Ketons. Darstellung wie üblich. Aus Alkohol umkrystallisiert: schneeweiße Nadeln vom Schmp.  $119^{\circ}$ . Ausbeute fast quantitativ. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, fast unlöslich in Wasser.

0.1118 g Sbst.: 4.75 ccm N ( $17^{\circ}$ , 722 mm). — 0.2569 g Sbst.: 11.0 ccm N ( $18^{\circ}$ , 728 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ . Ber. N 4.91. Gef. N 4.75, 4.81.

Sulfonsäure des Ketons. Man läßt die Lösung von 3 g Keton in 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure 24 Stdn. lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, gießt die Lösung in Eiswasser, saugt den weißen Niederschlag ab, löst ihn in Wasser<sup>1)</sup>, engt die Lösung auf dem Wasserbad ein, säuert sie mit Salzsäure an, filtriert und läßt erkalten. Die Sulfonsäure scheidet sich in flachen, farblosen Nadeln aus, die sich aus verdünnter Salzsäure umkrystallisieren lassen. Ausbeute 2.9 g. Die Säure sintert schon unter  $100^{\circ}$  zusammen und gibt bei etwa  $149^{\circ}$  eine bräunliche Schmelze. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Wassergehalt in lufttrocknem Zustand 3 Mol. (Ber. 13.37. Gef. 13.76  $\text{H}_2\text{O}$ ). 0.2245 g des Trihydrats verbrauchten bei der Neutralisation 5.50 ccm  $\frac{1}{10}\text{-NaOH}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Mol.-Gew. Ber. 404. Gef. 408.

Wasserfreie Säure. 0.1366 g Sbst.: 0.0899 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1540 g Sbst.: 0.1016 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}$ . Ber. S 9.14. Gef. S 9.04, 9.06.

Ammoniumsalz der Sulfonsäure. Man kocht die freie Sulfonsäure mit ammoniakalischem Wasser auf, filtriert und läßt erkalten. Das Ammoniumsalz scheidet sich in farblosen Blättchen aus, die bei  $278^{\circ}$  schmelzen. Ausbeute sehr gut. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Das lufttrockne Salz enthält  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser (Ber. 2.39. Gef. 2.53, 2.58  $\text{H}_2\text{O}$ ).

<sup>1)</sup> Beim Ausäthern der wäßrigen Lösung wird kein unverändertes Keton erhalten, so daß die Sulfurierung fast quantitativ vor sich geht.

Wasserfreies Salz. 0.1961 g Sbst.: 0.1217 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1366 g Sbst.: 0.0848 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3025 g Sbst.: 10.60 ccm N (19°, 720 mm). — 0.1666 g Sbst.: 5.5 ccm N (17°, 763 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>NS. Ber. S 8.72, H 3.82.

Gef. » 8.53, 8.53, » 3.88, 3.90.

Rostock, im August 1917. Chemische Institute der Universitäten Zürich und Rostock.

#### 194. J. v. Braun: Notiz über das *N*-Methylconiin.

(Eingegangen am 30. August 1917.)

Vor zwölf Jahren gelang es mir, aus einem Gemenge von Schierlingsbasen ein Methylconiin zu isolieren, das in alkoholischer Lösung die spez. Drehung + 35.66° zeigte, mithin viel schwächer aktiv war, als reines *d*-Coniin (+ 81.33°) und einen so einheitlichen Eindruck machte, daß ich die Frage aufwarf, ob man es hier nicht vielleicht mit einem isomeren Methylconiin (statt eines Gemenges von *dl*- und *d*-Methylconiin) zu tun habe. Zufolge einer Untersuchung, die einige Jahre darauf mit dem Rest meiner Base in sorgfältigster Weise von K. Löffler ausgeführt worden ist, trifft dies indes nicht zu: es handelte sich bei meinem Präparat lediglich um ein Gemenge von viel *d*- und wenig *l*-Methylconiin (resp. von *dl*-Methylconiin mit etwas *d*-Methylconiin), deren Trennung in einwandfreier Form gelang. Wenn über das Resultat bisher nichts publiziert worden ist, so lag das an dem plötzlichen Tode Löfflers, der keine Zeit mehr fand, seine letzten Untersuchungen zusammenzuschreiben, und daran, daß es nicht möglich war, aus den von ihm hinterlassenen Aufzeichnungen lückenlos den Gang und die Ergebnisse der Arbeit zu rekonstruieren. Wenn ich heute das Resultat in dieser allgemeinen Form kurz mitteile, so geschieht es mit Rücksicht auf die vorangehende Arbeit von Kurt Heß und Annaliese Eichel<sup>1)</sup>, die Hr. Prof. Heß die Freundlichkeit hatte, mir vor der Publikation zur Ansicht zu schicken, und welche zeigt, daß in der Tat die von mir beschriebenen Salze des Methylconiins Salze der *dl*-Base sind. Ob es je wieder gelingen wird, im Schierling, der in der Regel aktives Methylconiin produziert, auch die inaktive tertiäre Base zu finden, ist natürlich nicht mit Bestimmtheit zu sagen.

<sup>1)</sup> J. v. Braun, Über die Trennung der Coniumalkaloide, B. 38, 3108 [1905].

<sup>2)</sup> B. 50, 1386 [1917].