

JAYSUKHLAL R. MERCHANT und AHMED S. U. CHOUGHULEY

Cyanchalkone und ihre Reaktionen

Aus dem Institute of Science, Bombay, Indien

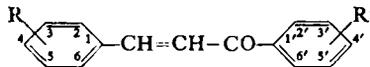
(Eingegangen am 17. Januar 1962)

Durch Kondensation von substit. Benzaldehyden mit Acetophenonen wurde eine Anzahl Cyanchalkone gewonnen. Die aus ihnen hergestellten Amidine gaben mit Acetessigester Pyrimidinderivate, mit Thiophenol und Fluoren Additionsverbindungen.

Obleich verschiedene Bearbeiter eine große Zahl substituierter Chalkone hergestellt haben, finden sich wenig Arbeiten über Cyanchalkone veröffentlicht¹⁾.

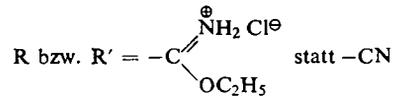
Wir beschreiben in der vorliegenden Abhandlung Synthese und Reaktionen von Cyanchalkonen; sie lassen sich in Amidine und Pyrimidine überführen, die aus pharmakologischer Sicht von Interesse sein können.

Die Chalkone Ia–p (s. Tab. 1, S. 1795) erhielten wir durch Kondensation von substituierten Benzaldehyden mit verschiedenen Acetophenonen in alkalischem Medium. 2-Cyan-benzaldehyd ging jedoch auch unter Variation der Bedingungen die gewünschte Kondensation nicht ein.



- Ia: R = 4-CN; R' = 4'-OCH₃
 Ib: R = 4-CN; R' = 4'-NH₂
 Ic: R = 4-CN; R' = 4'-Br
 Id: R = 4-CN; R' = 4'-OH
 Ie: R = 4-CN; R' = 2'-OH
 If: R = 4-CN; R' = 2'-OCH₃
 Ig: R = 3-CN; R' = 4'-OCH₃
 Ih: R = 3-CN; R' = 4'-NH₂
 Ii: R = 3-CN; R' = 4'-Br
 Ik: R = 3-CN; R' = 4'-OH
 Il: R = 4-OCH₃; R' = 4'-CN
 Im: R = 3,4-OCH₂O; R' = 4'-CN
 In: R = 3-OCH₃, 4-OCH₃; R' = 4'-CN
 Io: R = 4-CN; R' = 4'-CN
 Ip: R = 4-Cl; R' = 4'-CN

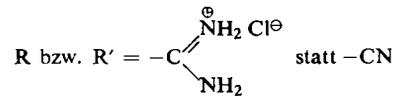
II a–c, g, h, l:



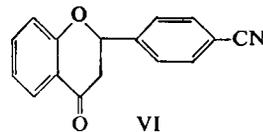
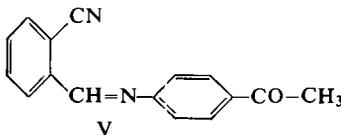
III a–c, g, l:

R bzw. R' = –CO₂C₂H₅ statt –CN

IV a–c, g, h, l:



So setzte sich 2-Cyan-benzaldehyd mit 4-Amino-acetophenon bei Gegenwart von 10-proz. Alkali zur Schiffischen Base V um, die, wie zu erwarten, weder ein Pikrat noch ein Acetylderivat bildete; auch die charakteristische rote Farbreaktion mit Schwefelsäure blieb aus.



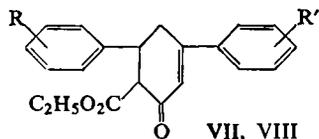
¹⁾ I. S. MAC-LEAN und S. T. WIDDOWS, J. chem. Soc. [London] **105**, 2171 [1914]; J. N. ASHLEY und Mitarbb., ebenda **1942**, 103.

Aus der Kondensation von 4-Cyan-benzaldehyd mit 2-Hydroxy-acetophenon ging neben dem entsprechenden Chalkon eine farblose, kristalline Substanz gleicher Zusammensetzung hervor. Mit verd. Säure ging das Chalkon in ein Substanzgemisch über, aus dem die gleiche farblose Verbindung (Mischprobe) isoliert wurde. Es dürfte sich um 4'-Cyan-flavanon (VI) handeln.

Leitete man in die äthanolischen Suspensionen der Cyanchalkone I bei niedriger Temperatur trockenen Chlorwasserstoff ein, so fielen die Hydrochloride II der entsprechenden Imidsäureester kristallin an; bei Reinigungsversuchen erwiesen sie sich zersetzlich. In einigen Fällen isolierten wir nach Abtrennung der Imidsäureesterhydrochloride aus den Mutterlaugen die Carbäthoxychalkone III (s. Tab. 2, S. 1796). Aus 3-Cyan-4'-brom- (II) sowie aus 4,4'-Dicyan-chalkon (Io) erhielten wir mit Chlorwasserstoff keine kristallinen Verbindungen.

Mit alkoholischem Ammoniak gaben die Imidsäureester-hydrochloride II Amidinhydrochloride IV, aufgeführt in Tab. 2 (S. 1796).

Letztere addierten in Äthanol bei Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat Acetessigester zu Pyrimidinderivaten VII (s. Tab. 3, S. 1797), in denen auch die $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ Gruppierung der Chalkone ein zusätzliches Mol. Acetessigester aufgenommen hatte.



VIIIa: R = 4-CN; R' = 4'-OCH₃
 VIII f: R = 4-CN; R' = 2'-OCH₃
 VIII m: R = 3,4-OCH₂O; R' = 4'-CN

VII a: R = 4-Py; R' = 4'-OCH₃
 VII b: R = 4-Py; R' = 4'-NH₂
 VII c: R = 4-Py; R' = 4'-Br
 VII g: R = 3-Py; R' = 4'-OCH₃
 VII h: R = 3-Py; R' = 4'-NH₂

VII a-c, g, h: Py =

Die Konstitution VII wurde dadurch gestützt, daß auch die Stammchalkone I unter gleichen Bedingungen Acetessigester addierten zu analog gebauten Verbindungen (VIII). Die Zuordnung der Formel VII gründet sich auf die Analysendaten und auf Analogiebeispiele der Literatur^{2,3}. Interessant ist der Befund, daß die Bildung von VII mit einem so milden kondensierenden Agens, wie wasserfreiem Kaliumcarbonat gelang, während in mehreren beschriebenen Fällen nicht einmal Natriumäthylat eine Kondensation bewirkte².

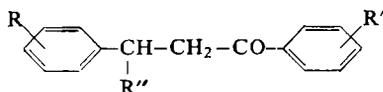
Während bei Umsetzung der Chalkon-amidin-hydrochloride IV mit Malonester bzw. Cyanessigester unter alkalischen Bedingungen keine reinen Produkte isoliert werden konnten, addierten die Cyanchalkone diese Ester in Gegenwart von Diäthylamin zu Verbindungen des Typs IX bzw. X.

Thiophenol addierten wir an 4-Cyan-4'-methoxy- (Ia) und 4-Cyan-4'-aminochalkon (Ib) zu Thioäthern des Typs XI. Eine Spur Piperidin bewirkte die Kondens-

²) a) R. P. DODWADMATH und T. S. WHEELER, Proc. Indian Acad. Sci. 2A, 438 [1935]; b) W. DAVEY und J. R. GWILT, J. chem. Soc. [London] 1957, 1015.

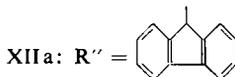
³) E. KNOEVENAGEL, Liebigs Ann. Chem. 281, 58 [1894]; E. KNOEVENAGEL und E. SPEYER, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 397 [1902]; W. DIECKMANN und K. v. FISCHER, ebenda 44, 969 [1911].

sation, welche bei Raumtemperatur ausgeführt werden muß, da bei höherer Temperatur hauptsächlich Diphenyldisulfid entsteht.



- a: R = 4-CN; R' = 4'-OCH₃
 b: R = 4-CN; R' = 4'-NH₂
 d: R = 4-CN; R' = 4'-OH
 o: R = 4-CN; R' = 4'-CN

- IX a, d: R'' = -CH(CO₂C₂H₅)₂
 X o: R'' = -CH(CN)CO₂C₂H₅
 XI a, b: R'' = -SC₆H₅



In der Literatur findet sich nur ein Beispiel für die Addition von Fluoren an Chalkone beschrieben⁴⁾. Wir versuchten die Umsetzung mit verschiedenen Chalkonen, da jedoch starkes Alkali das bevorzugte Kondensationsmittel war und Cyangruppen gegen dieses empfindlich sind, erhielten wir in den meisten Fällen keine reinen Produkte. Mit 4-Cyan-4'-methoxy-chalkon (Ia) entstand ein kristallines Addukt, dem wir die Konstitution XIIa zuschreiben.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

o- und *p*-Cyan-benzaldehyd wurden durch Oxydation der entsprechenden Tolunitrile⁵⁾ gewonnen, analog wie für *p*-Nitro-benzaldehyd aus *p*-Nitro-toluol beschrieben⁶⁾.

m-Cyan-benzaldehyd erhielten wir durch Seitenketten-Bromierung von *m*-Tolunitril und anschließende Hydrolyse⁷⁾.

p-Cyan-acetophenon wurde nach der Methode von F. AHRENS⁸⁾ bereitet, *p*-Amino-acetophenon nach W. DAVEY und J. R. GWILT⁹⁾ und *p*-Brom-acetophenon nach R. ADAMS und C. R. NOLLER¹⁰⁾.

o- und *p*-Hydroxy-acetophenon gewannen wir, wie in l. c.⁵⁾, S. 676, beschrieben.

p-Methoxy-acetophenon lieferte uns die Methode von C. R. NOLLER und R. ADAMS¹¹⁾, während *o*-Methoxy-acetophenon durch Methylierung der *o*-Hydroxy-Verbindung mit Dimethylsulfat/Alkali entstand.

Allgemeine Methode zur Darstellung der Cyanchalkone I

Man mischte äquimolare Lösungen des entsprechenden Aldehyds und Ketons in Äthanol und behandelte das Gemisch mit der gerade ausreichenden Menge 10-proz. Natronlauge, bis beim Schütteln eine schwache Trübung auftrat und das Chalkon sich abzuscheiden begann. Optimale Ausbeuten wurden erzielt, wenn man das Reaktionsgemisch 20 Min. stehenließ. Überschuß an Alkali sowie längere Reaktionszeit ergaben unreine Chalkone bei schlechteren Ausbeuten. Die Ausbeuten betragen 40–70%. Die Chalkone wurden aus Eisessig, verd. Essigsäure oder Äthanol umkristallisiert (s. Tab. 1).

⁴⁾ L. A. PINK und G. K. HILBERT, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2014 [1946].

⁵⁾ A. I. VOGEL, A Text Book of Practical Organic Chemistry, S. 607, Longman's, Green & Co., London 1957.

⁶⁾ S. V. LIEBERMANN und R. CONNOR, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 441 [1944].

⁷⁾ G. H. COLEMAN und G. E. HONEYWELL, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 89 [1943].

⁸⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 2955 [1887].

⁹⁾ J. chem. Soc. [London] **1957**, 1008.

¹⁰⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 109 [1941].

¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **46**, 1892 [1924].

Tab. 1. Übersicht über die hergestellten Chalkone I a—p

Nr.	-chalkon	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N
1	4-Cyan-4'-methoxy- (Ia)	170	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂ (263.3)	Ber. 77.5 Gef. 77.6	5.0 5.1	5.3 5.6
2	4-Cyan-4'-amino- (Ib)	230—231	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O (248.3)	Ber. 77.4 Gef. 77.0	4.8 4.7	11.3 11.4
3	4-Cyan-4'-brom- (Ic)	167	C ₁₆ H ₁₀ BrNO (312.3)	Ber. 61.6 Gef. 61.3	3.2 3.5	4.5 4.8
4	4-Cyan-4'-hydroxy- (Id)	240—241	C ₁₆ H ₁₁ NO ₂ (249.3)	Ber. — Gef. —	—	5.6 5.7
5	4-Cyan-2'-hydroxy (Ie) *)	194	C ₁₆ H ₁₁ NO ₂ (249.3)	Ber. — Gef. —	—	5.6 5.5
6	4-Cyan-2'-methoxy- (If)	106—107	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂ (263.3)	Ber. — Gef. —	—	5.3 5.5
7	3-Cyan-4'-methoxy- (Ig)	132—133	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂ (263.3)	Ber. — Gef. —	—	5.3 5.5
8	3-Cyan-4'-amino- (Ih)	223	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O (248.3)	Ber. 77.4 Gef. 77.1	4.8 4.9	11.3 11.1
9	3-Cyan-4'-brom- (Ii)	147	C ₁₆ H ₁₀ BrNO (312.3)	Ber. — Gef. —	—	4.5 4.6
10	3-Cyan-4'-hydroxy- (Ik)	202—203	C ₁₆ H ₁₁ NO ₂ (249.3)	Ber. — Gef. —	—	5.6 5.8
11	4-Methoxy-4'-cyan- (Il)	146—147	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂ (263.3)	Ber. 77.4 Gef. 77.2	5.0 4.8	5.3 5.5
12	3,4-Methylenedioxy-4'-cyan- (Im)	188—189	C ₁₇ H ₁₁ NO ₃ (277.3)	Ber. — Gef. —	—	5.1 4.9
13	3,4-Dimethoxy-4'-cyan- (In)	139—140	C ₁₈ H ₁₅ NO ₃ (293.3)	Ber. — Gef. —	—	4.8 4.6
14	4,4'-Dicyan- (Io)	216	C ₁₇ H ₁₀ N ₂ O (258.3)	Ber. — Gef. —	—	10.9 11.2
15	4-Chlor-4'-cyan- (Ip)	186—187	C ₁₆ H ₁₀ ClNO (267.8)	Ber. — Gef. —	—	5.2 5.2

*) Das entsprechende Flavanon (VI) schmolz bei 187°; C₁₆H₁₁NO₂ (249.3) Ber. C 77.1 H 4.4 N 5.6 Gef. C 76.8 H 4.1 N 5.5

Tab. 2. Aus den Cyanalkonen I gewonnene Imidsäureester-hydrochloride II, Carbäthoxychalkone III und Amidin-hydrochloride IV

Aus- gangs- Chalkon I	Imidsäureester- hydrochlorid II (Schmp.)	Verb. (Schmp.)	Carbäthoxychalkon III Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten C H	Verb. (Schmp.)	Amidin-hydrochlorid IV Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten N
Ia	IIa (203°)	IIIa (129°)	C ₁₉ H ₁₈ O ₄ (310.3)	Ber. 73.5 5.8 Gef. 73.8 5.8	IVa (275°)	C ₁₇ H ₁₇ N ₂ O ₂ Cl (316.8)	Ber. 8.8 Gef. 9.3
Ib	IIb (228°, Zers.)	IIIb (185°)	C ₁₈ H ₁₇ NO ₃ (259.3)	Ber. 73.2 5.8 Gef. 73.0 5.7	IVb (228°, Zers.)	C ₁₆ H ₁₆ N ₃ OCl (301.8)	Ber. 13.9 Gef. 14.7
Ic	IIc (240–241°)	IIIc (117°)	C ₁₈ H ₁₅ BrO ₃ (395.2)	Ber. 60.2 4.2 Gef. 60.1 4.2	IVc —	C ₁₆ H ₁₄ BrN ₂ OCl (365.7)	Ber. 7.7 Gef. 8.2
Ig	IIg (144–160°)	IIIg (98–99°)	C ₁₉ H ₁₈ O ₄ (310.3)	Ber. 73.5 5.8 Gef. 73.7 6.0	IVg (128–129°, Zers.)	C ₁₇ H ₁₇ N ₂ O ₂ Cl (316.8)	Ber. 8.8 Gef. 9.7
Ih	IIh (208°, Zers.)	—	—	—	IVh (220–221°)	C ₁₆ H ₁₆ N ₃ OCl (301.8)	Ber. 13.9 Gef. 14.6
II	III (175°, Zers.)	IIIh (103–106°)	C ₁₉ H ₁₈ O ₄ (310.3)	Ber. 73.5 5.8 Gef. 74.0 5.4	IVl (120°)	C ₁₇ H ₁₇ N ₂ O ₂ Cl (316.8)	Ber. 8.8 Gef. 9.5

Allgemeine Methode zur Darstellung der Imidsäureester-hydrochloride II

Durch die *äthanol.* Suspension eines *Cyanchalkons* (I) leitete man bei 0° 1¹/₂ Stdn. trockenen *Chlorwasserstoff*. Wenn die Reaktion in Gang gekommen war, ging das Chalkon in Lösung; nach Unterbrechen des Chlorwasserstoffstroms und Kühlen schied sich das *Imidsäureester-hydrochlorid* (II) ab, manchmal mußte bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck etwas eingeeengt werden. Die Hydrochloride sind scharf schmelzende Substanzen, konnten aber nicht umkristallisiert werden, da etwas Zersetzung eintrat.

Aus den Filtraten der Imidsäureester-hydrochloride schieden sich beim Verdünnen die entsprechenden *Carbäthoxychalkone* (III) ab, die aus verd. Äthanol leicht umkristallisiert werden konnten (s. Tab. 2).

Amidin-hydrochloride (IV): Der Suspension oder Lösung von 1 g *Imidsäureester-hydrochlorid* (II) in 10–15 ccm absol. Äthanol setzte man bei 0–5° 10 ccm äthanol. *Ammoniak* zu und ließ das Reaktionsgemisch 15 Min. stehen. Allmählich ging alles Imidsäureester-hydrochlorid in Lösung, in einigen Fällen schied sich Ammoniumchlorid ab; es wurde abfiltriert und mit verd. Äthanol gewaschen. Nach Abziehen des überschüss. Lösungsmittels und Ammoniaks erhielten wir die *Amidin-hydrochloride* (IV) in gelben Kristallen, die aus Äthanol/Essigester umkristallisiert werden konnten. Ausb. 600–800 mg (s. Tab. 2).

Umsetzung der Amidin-hydrochloride (IV) mit *Acetessigester*: Zur Lösung von 200 mg *Amidin-hydrochlorid* (IV) in 30 ccm Äthanol gab man 0.5 ccm *Acetessigsäure-äthylester* und 500 mg trockenes Kaliumcarbonat. Nach einigem Umschütteln ließ man das Reaktionsgemisch über Nacht stehen. Am anderen Morgen wurde das rote Gemisch filtriert. Aus dem verdünnten Filtrat wurde nicht umgesetzter Acetessigester mit Wasserdampf entfernt. Nach Zusatz weniger Tropfen Eisessig kühlte man den Destillationsrückstand und kristallisierte den sich abscheidenden gelben Niederschlag aus verd. Äthanol um. Ausb. ca. 250 mg an *Pyrimidinderivat VII* (s. Tab. 3).

Tab. 3. Pyrimidinderivate VII, erhalten durch Umsetzung der Amidin-hydrochloride IV mit Acetessigester

Ausgangs- Amidin- hydrochlorid	Verb. (Schmp.)	Pyrimidinderivat VII Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten		
			C	H	N
IVa	VIIa (233–234°)	C ₂₇ H ₂₆ N ₂ O ₅ (458.5)	Ber. 70.7	5.7	6.1
			Gef. 70.6	6.1	6.3
IVb	VIIb (261°, Zers.)	C ₂₆ H ₂₅ N ₃ O ₄ (443.5)	Ber. 70.4	5.6	9.4
			Gef. 70.1	5.8	9.4
IVc	VIIc (247–248°)	C ₂₆ H ₂₃ BrN ₂ O ₄ (507.5)	Ber. 61.5	4.5	5.5
			Gef. 61.2	4.2	5.5
IVg	VIIg (190–191°)	C ₂₇ H ₂₆ N ₂ O ₅ (458.5)	Ber. 70.7	5.8	6.1
			Gef. 70.9	6.0	6.4
IVh	VIIh (275°, Zers.)	C ₂₆ H ₂₅ N ₃ O ₄ (443.5)	Ber. 70.4	5.6	9.4
			Gef. 70.7	5.9	9.8

Die *Umsetzung der Cyanchalkone* (I) mit *Acetessigester* führten wir genau wie vorstehend aus. Die Kondensationsprodukte VIII kristallisierten aus verd. Äthanol in farblosen Nadeln.

VIIIa aus 4-Cyan-4'-methoxy-chalkon (Ia): Schmp. 136–137°.

C₂₃H₂₁NO₄ (375.4) Ber. C 73.6 H 5.6 N 3.7 Gef. C 73.6 H 5.7 N 3.8

VIII f aus 4-Cyan-2'-methoxy-chalkon (I f): Schmp. 151–152°.

C₂₃H₂₁NO₄ (375.4) Ber. N 3.7 Gef. N 3.7

VIII *m* aus 3,4-Methylenedioxy-4'-cyan-chalkon (*Im*): Schmp. 168–170°.

$C_{23}H_{19}NO_5$ (389.4) Ber. C 70.9 H 4.9 N 3.6 Gef. C 70.5 H 4.7 N 3.4

Umsetzung der Chalkone mit Malonester: Der Lösung von 100 mg Chalkon in 10 ccm Äthanol setzte man 5 Tropfen (Überschuß) Malonsäure-diäthylester sowie 2–3 Tropfen Diäthylamin zu und erhitzte das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad 8 Stdn. zu gelindem Sieden. Jede halbe Stunde gab man 2–3 Tropfen Diäthylamin zu. Sodann ließ man über Nacht stehen und engte am andern Morgen unter vermindertem Druck ein. Beim Abkühlen wurde etwas unumgesetztes Chalkon isoliert. Das Filtrat schied nach Verdünnen und Kühlen farblose Nadeln ab, die aus Essigester/Petroläther (60–80°) umkristallisiert wurden.

Verbindung IXa aus 4-Cyan-4'-methoxy-chalkon (Ia): Schmp. 90°.

$C_{24}H_{25}NO_6$ (423.4) Ber. C 68.1 H 5.9 N 3.3 Gef. C 67.9 H 6.0 N 3.1

Verbindung IXd aus 4-Cyan-4'-hydroxy-chalkon (Id): Schmp. 140°.

$C_{23}H_{23}NO_6$ (409.4) Ber. C 67.5 H 5.6 Gef. C 67.8 H 5.8

Umsetzung von 4,4'-Dicyan-chalkon (Io) mit Cyanessigester: Die Mischung von 200 mg *Io*, 0.5 ccm Cyanessigsäure-äthylester und 0.25 ccm Diäthylamin in 25 ccm Äthanol hielt man 2 Tage bei Raumtemperatur und entfernte sodann nicht umgesetzten Cyanessigester und das Diäthylamin mit Wasserdampf. Der beim Kühlen erstarrte Destillationsrückstand kristallisierte aus Essigester/Petroläther in Nadeln vom Schmp. 225–226°.

$C_{22}H_{17}N_3O_3$ (371.4) Ber. C 71.1 H 4.6 N 11.3 Gef. C 70.7 H 4.3 N 11.4

Umsetzung der Chalkone mit Thiophenol: Der Lösung von 100 mg des Chalkons in 10 ccm Methanol setzte man 0.2 ccm Thiophenol und einen Tropfen Piperidin zu und erwärmte das Gemisch gerade bis zu vollständiger Lösung. Beim Abkühlen kamen Nadeln, die aus 95-proz. Äthanol umkristallisiert wurden.

Verbindung XIa aus 4-Cyan-4'-methoxy-chalkon (Ia): Schmp. 121–122°.

$C_{23}H_{19}NO_2S$ (373.4) Ber. C 74.0 H 5.1 N 3.8 Gef. C 73.5 H 4.8 N 4.2

Verbindung XIb aus 4-Cyan-4'-amino-chalkon (Ib): Schmp. 138–139°.

$C_{22}H_{18}N_2OS$ (358.4) Ber. N 7.8 S 8.9 Gef. N 8.0 S 9.2

Umsetzung von 4-Cyan-4'-methoxy-chalkon (Ia) mit Fluoren: Zur Lösung von 100 mg *Ia* in 30 ccm Äthanol gab man 120 mg Fluoren, 0.5 ccm Piperidin und 0.5 ccm 10-proz. Natronlauge. Man ließ 24 Stdn. stehen, verdünnte sodann und ließ den kolloidalen Niederschlag absitzen. Er schmolz aus verd. Äthanol bei 128°. Wiederholtes Umkristallisieren aus Dioxan/Petroläther erhöhte den Schmp. auf 147–148°.

$C_{30}H_{23}NO_2$ (429.5) Ber. C 83.9 H 5.4 N 3.3 Gef. C 83.6 H 5.5 N 3.5

Kondensationsversuch von 2-Cyan-benzaldehyd mit 4-Amino-acetophenon: Äquimolare Mengen Aldehyd und Keton in äthanol. Lösung wurden mit 10-proz. Alkali behandelt, 2 Stdn. stehengelassen und dann verdünnt. Das Reaktionsprodukt kristallisierte aus Chloroform/Benzol als gelbes Pulver vom Schmp. 235–236°. Ausb. 1.8 g. Wir schreiben dem Produkt die Konstitution *V* der Schiffschen Base zu, da es weder ein Acetylderivat noch ein Pikrat gab.

$C_{16}H_{12}N_2O$ (248.3) Ber. C 77.4 H 4.9 N 11.3 Gef. C 77.2 H 4.5 N 10.9