

Kondensation von α -Naphthylmethylketon mit Benzaldehyd

von

Alexander Albrecht.

Aus dem II. chemischen Laboratorium der k. k. Universität zu Wien.

Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1914.

Die Fähigkeit von Körpern, welche eine saure Methyl- oder Methylengruppe enthalten, sich mit Aldehyden unter Wasserabspaltung zu vereinigen, ist vielfach zur Darstellung ungesättigter Ketone benutzt worden.

Zuerst sind Synthesen ähnlicher Art von J. G. Schmidt¹ ausgeführt worden, der mit Hilfe von verdünnter Natronlauge Furfurol mit Acetaldehyd, Propylaldehyd und Aceton und ebenso auch Benzaldehyd mit Aceton kondensierte.

Eingehend hat Claisen² diese Reaktionen studiert, der Methylketone mit Benzaldehyd unter der Einwirkung von Salzsäure, verdünnten Alkalien und Natriumalkoholat zusammenbrachte.

Aus den Arbeiten Kostanecki's³ geht hervor, daß die Konzentration des Alkalis dabei eine bedeutende Rolle spielt; es entstanden durch Zusammentritt mehrerer Moleküle Aldehyd und Keton höhermolekulare Körper.

¹ J. G. Schmidt, Berl. Ber., 13, 2342 (1880); Berl. Ber., 14, 574 (1881); Berl. Ber., 14, 1459 (1881).

² Claisen und Claparède, Berl. Ber., 14, 2460 (1881); Claisen, Berl. Ber., 20, 655 (1887); Claisen und Poudet, Annalen, 223, 137 (1884).

³ Kostanecki und Roßbach, Berl. Ber., 29, 1488 (1896); Bablich und Kostanecki, Berl. Ber., 29, 233 (1896); Cornelson und Kostanecki, ebenda (1896).

Knoevenagel¹ zeigte in seinen Versuchen mit Benzaldehyd und Ketonensäureestern, daß auch Diäthylamin und Piperidin in solchen Fällen kondensierende Eigenschaften besitzen. Auch das Natriumamid hat sich in manchen Fällen bewährt.²

Bei Körpern, die sowohl eine saure Methyl- als auch Methylengruppen enthalten, entscheidet, wie G. Goldschmiedt und Krčmař³ festgestellt haben, die Art des Kondensationsmittels, welche der beiden Gruppen in Reaktion tritt: beim Phenylaceton reagierte in alkalischer Lösung die Methylgruppe, mit Salzsäure dagegen die Methylengruppe. Später konnten Harries und Müller⁴ am Äthylmethylketon dasselbe beobachten. Da nun in der Naphtylreihe derartige Versuche noch nicht ausgeführt worden sind, veranlaßte mich Herr Prof. G. Goldschmiedt, die Kondensation des α -Naphtylmethylketons mit Benzaldehyd auszuführen.

Es resultierte dabei neben dem erwarteten Benzal- α -acetonaphton bei allen Kondensationen in annähernd gleichem Verhältnisse ein öliges Produkt, das sich auf keine Weise reinigen ließ und infolgedessen auch nicht analysiert werden konnte. Nur das in guter Ausbeute erhaltene Bromadditionsprodukt des Öles kristallisiert; es ist dem Benzal- α -acetonaphtondibromid isomer. Da sich überdies das Öl wie ein Keton verhält, so liegt es nahe, auf einen Isomeriefall nach Art der Fumar- und Maleinsäure zu schließen. Das ölige Produkt möge im folgenden Isobenzal- α -acetonaphton genannt werden; der strikte Beweis für diese Anschauung konnte jedoch nicht erbracht werden, denn die Reduktion, die zu identischen Körpern führen müßte, ergab kein greifbares Resultat.

¹ Berl. Ber., 31, 731 (1898); Knoevenagel und Faber, Berl. Ber., 31, 2773 (1899); Berl. Ber., 35, 397 (1902).

² Freund und Speyer, Berl. Ber., 35, 2322 (1902).

³ Goldschmiedt und Knöpfer, Monatshefte für Chemie, 18, 437 (1897); Goldschmiedt und Krčmař, Monatshefte für Chemie, 22, 659 (1902).

⁴ Harries und Müller, Berl. Ber., 35, 966 (1902).

Darstellung des α -Naphthylmethylketons.

Nach Caille¹ entsteht bei der Friedel-Craft'schen Synthese des Naphthylmethylketons in Schwefelkohlenstofflösung, wenn man unter Eiskühlung arbeitet, nur das α -Naphthylmethylketon, so daß die früher notwendige Trennung der Isomeren auf dem Wege über die Pikrate wegfällt.

Das nach dieser Vorschrift aus Acetylchlorid und Naphthalin dargestellte und mehrmals im Vakuum destillierte Keton ging unter Atmosphärendruck zwischen 295 und 298° über (Caille: 295 bis 297°).

Die Ausbeute an reinem Keton betrug ungefähr 40% der Theorie. Zur Kontrolle, ob nur das α -Naphthylmethylketon vorlag, diente das Pikrat, das bei 116° schmolz (Caille 116°).

Kondensation von α -Naphthylmethylketon mit Benzaldehyd.

Die Kondensation wurde im Sinne der Angaben von Claisen und Claparède und Kostanecki und Rossbach ausgeführt; es seien hier die Verhältnisse angegeben, die die besten Ausbeuten lieferten: 10 g Keton und 6 g Aldehyd werden in ungefähr der zehnfachen Menge Alkohol gelöst und 10 cm³ einer zehnpromzentigen Natronlauge hinzugefügt. Das anfangs klare Gemisch trübt sich nach 10 Minuten Stehens und nun fällt unter Erwärmung reichlich Öl zu Boden, das nach mehrtägigem Stehen in der Kälte zu einer plastischen Masse erstarrt, in der man schon deutlich gelbe Krystalle erkennen kann; die darüber stehende Flüssigkeit zeigt eine grasgrüne Färbung. Nach dem Abgießen derselben wird die zähe Masse bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser durchgeknetet; auf Zusatz von Äther lockert sie sich, so daß man die gelben Krystalle von dem in Äther gelösten Öle absaugen kann (Ausbeute: 4.5 g Krystalle und 6 g Öl).

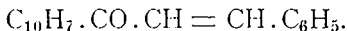
Bei Anwendung stärkerer Laugen oder höherer Temperaturen wird die Ausbeute etwas zu Gunsten des Öles verschoben.

¹ Compt. Rend., 153, 393 (1911).

Eine methylalkoholische Lösung von Natriummethylax führt zu demselben Ergebnisse, wie das verdünnte Alkali. Dagegen leitet Diäthylamin weder in der Kälte noch in gelinder Wärme eine Reaktion ein.

Durch trockenen Chlor- oder Bromwasserstoff wird — und zwar ohne das Auftreten eines halogenhaltigen Zwischenproduktes — Kondensation bewirkt. Beim Einleiten in ein gekühltes Gemisch des Ketons mit Benzaldehyd tritt zunächst nach kurzer Zeit intensive Rotfärbung auf und das zähflüssig gewordene Gemenge erstarrt nach längerem Stehen im Eise zu einer zähen Masse, die beim Behandeln mit Äther ebenso in Benzal- α -acetonaphthon und sein vermutliches Isomeres zerfällt, wie die bei den Alkalikondensationen erhaltene Masse. Auch die Ausbeute ist hier ungefähr dieselbe.

Benzal- α -acetonaphthon



Die bei den Kondensationen entstandenen Krystalle sind hellgelbe Plättchen, die aus heißem Alkohol umkrystallisiert bei 105° schmelzen.

0·2163 g gaben: 0·7000 g CO_2 und 0·1098 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}$
C	88·26	88·37
H	5·68	5·43

Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper schon in der Kälte mit blutroter Farbe auf; aus dieser Lösung wird er bei langsamem Wasserzusatz unter Kühlung unverändert wieder gefällt.

In krystallographischer Hinsicht hat Herr Dr. C. Hlawatsch die Substanz untersucht und war so liebenswürdig, folgendes anzugeben:

»Die Krystalle sind tafelförmig nach einer Fläche, welche gleichzeitig Zwillingsene ist und welche senkrecht auf die Achsenebene zu stehen scheint, weshalb sie der Analogie mit

dem monoklinen System halber als (100) aufgefaßt wurde. Die Auslöschung erfolgt \parallel und \perp zu der Kante einer Zone von Flächen, welche demgemäß als Zone [010] (Makrodomen) aufgefaßt wurde. Im übrigen sind die Krystalle asymmetrisch. Eine nach obiger Auffassung als (010) zu bezeichnende Fläche wurde nur einmal genügend gut beobachtet, sie zeigte dabei nur eine Abweichung von 1° aus einer \perp zu den Orthodomen liegenden Zonenrichtung, was einer Abweichung von $8\frac{1}{4}'$ von 90° entspricht. Es scheint aber, daß diese Fläche durch eine Biegung des Krystalls, die sich namentlich auf der unteren Hälfte (nach obiger Aufstellung) bemerkbar macht, abgelenkt ist, daher der Zonenwinkel $= 90^\circ$ zur Rechnung angenommen wurde. Nach dieser Aufstellung wurden folgende Flächen beobachtet:

(010) (100) (001) (201) (101) (011) (0 $\bar{1}$ 1) (111) (744).

Optischer Charakter +, die Achse tritt schief knapp außerhalb des Gesichtsfeldes (Objektiv: 7* Kořistka) aus. Doppelbrechung sehr stark. Die genaueren Messungsergebnisse werden in einer späteren Publikation wiedergegeben werden.

Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali, auch wenn es sehr verdünnt ist, wird der Körper in seine Komponenten zerlegt.

Läßt man zu einer Lösung von Benzal- α -acetonaphthon in Chloroform oder Eisessig eine ebensolche Lösung von Brom in kleinen Portionen zufließen, so tritt immer nach etwa 30 Sekunden Entfärbung ein, wenn ein Mol Brom verbraucht ist; dabei ist keine Bromwasserstoffentwicklung zu bemerken. Beim Verdunsten der Chloroformlösung oder Versetzen der Eisessiglösung mit Wasser schieden sich farblose Nadeln von Dibrombenzal- α -acetonaphthon ab, die aus Benzol umkrystallisiert, bei 173° unter Zersetzung schmolzen.

0.2602 g gaben: 0.2334 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{14}OBr_2$
Br.....	38.18	38.25

Alkohol, in dem dieser Körper zwei Stunden hindurch am Rückflußkühler gekocht worden war, zeigte mit Wasser verdünnt nur eine minimale Opaleszenz auf Zusatz von Silbernitrat. Dagegen wird die Verbindung schon in der Kälte durch Spuren von Alkali in seine Komponenten gespalten, ist also in dieser Hinsicht empfindlicher als die ungesättigte Stammsubstanz.

Benzyl- α -acetonaphton (1, α -Naphtyl-3-phenylpropanon-1)



Die Anlagerung von Wasserstoff an die doppelte Bindung des Benzal- α -acetonaphtons gelang leicht, indem die Eisessiglösung des ungesättigten Ketons bei Zimmertemperatur mit dem Dreifachen der berechneten Menge von Zinkstaub geschüttelt wurde. Nach einer halben Stunde war die gelbe Farbe der Lösung verschwunden und das Gemenge zu einem Krystallbrei erstarrt.

Die Substanz schießt aus 70prozentigem Alkohol in farblosen seidenglänzenden Plättchen an, die bei 93° schmelzen.

Die Ausbeute an reinem Reduktionsprodukt beträgt 75% der Theorie. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in braunrot übergeht. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·1842 g gaben: 0·1054 g H₂O und 0·5901 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₁₆ O
C	87·38	87·69
H	6·39	6·16

Molekulargewichtsbestimmung, Lösungsmittel, Benzol.

	Lösungs- mittel	Substanz	Depression	Molekulargewicht	
				gefunden	berechnet für C ₁₉ H ₁₆ O
I	} 15·450 g	0·0604 g	0·075°	265	} 260
II		0·1882 g	0·240°	258	
III		0·3152 g	0·395°	264	

Der Körper addiert kein Brom mehr und wird durch kochende Säuren und Alkalien nicht zerlegt; daraus geht hervor, daß die doppelte Bindung gelöst ist. Daß andererseits die Carbonylgruppe unversehrt geblieben ist, beweist die Bildung von:

Benzyl- α -acetonaphtonoxim.

1 g Benzyl- α -acetonaphton wurde in alkoholischer Lösung mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2 g Kaliumhydroxyd in Alkohol 1 Stunde am Wasserbade gekocht. Beim Ein gießen in viel kaltes Wasser schied sich das Oxim in weißen Flocken ab, die aus Alkohol umkrystallisiert weiße Stäbchen vom Schmelzpunkt 120° bilden.

- I. 0.1985 g gaben: 0.6038 g CO_2 und 0.1097 g H_2O ,
 II. 0.4340 g gaben: 19.95 cm N bei 18° und 749 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}$
C	82.96	—	82.91
H	6.18	—	6.18
N	—	5.31	5.09

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzal- α -acetonaphton.

5 g Benzal- α -acetonaphton wurden mit dem anderthalbfachen der berechneten Menge Phenylhydrazinchlorhydrat in Alkohol gelöst und eine Stunde am Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten setzen sich reichlich dottergelbe Lanzetten ab, die aus heißem Benzol umkrystallisiert bei 217° schmolzen.

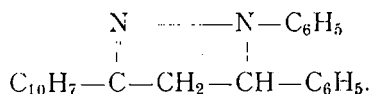
Bei den Analysen gaben:

- I. 0.1855 g Substanz: 0.0954 g H_2O und 0.5847 g CO_2 .
 II. 0.2150 g Substanz: 14.8 cm³ N bei 16° und 750 mm,

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2$
C	85.97	—	86.20
H	5.74	—	5.75
N	—	8.00	8.05

Der Körper ist beständig gegen verdünnte Säuren und Alkalien auch in der Hitze und gibt die Knorr'sche Pyrazolinreaktion. Es läßt sich also behaupten, daß Ringschluß eingetreten ist und ein 2, 3 Diphenyl-5, α -naphtylpyrazolin vorliegt:



Die hellgelbe Lösung in 80prozentiger Schwefelsäure nimmt auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Natriumnitrit-, Kaliumbichromat- oder Eisenchloridlösung eine tiefblaue Farbe an; ebenso auf Zusatz von etwas konzentrierter Salpetersäure; in diesem Falle geht die tiefblaue Farbe alsbald in Smaragdgrün über, um dann allmählich zu verblässen.

Die Lösungen in Benzol, Chloroform und Alkohol zeigen eine prachtvolle gelbblaue Fluoreszenz.

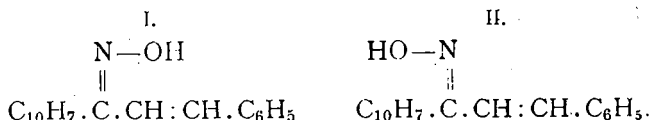
Benzal- α -acetonaphton reagiert in alkoholischer Lösung mit Semikarbazidchlorhydrat gar nicht, selbst nach langem Stehen. Beim Kochen tritt Braunfärbung ein und nach dem Eingießen in Wasser scheidet sich eine harzige Masse aus, die nicht fest wird.

Bei Anwendung von mit Kaliumacetat frei gesetztem Semikarbazid (nach der Vorschrift von Viktor Meyer) war das Resultat dasselbe.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzal- α -acetonaphton.

Nach den Erfahrungen von Harries¹ kann Hydroxylamin auf α , β -ungesättigte Ketone sowohl unter normaler Oximbildung als auch durch Anlagerung an die doppelte Bindung reagieren.

Bei normaler Oximbildung wären gemäß der Theorie von Hantzsch und Werner² folgende beiden räumlichen Isomeren zu erwarten:



¹ Annalen, 330, 191 (1903).

² Berl. Ber., 23, 11 (1890).

Vom Oxim I kann man voraussehen, daß es sich mit großer Leichtigkeit in ein Isoxazolin umlagern könne. Die Frage, ob ein Ringverschluß in dieser Art stattgefunden hat, läßt sich nicht immer leicht entscheiden.¹

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzal- α -acetonaphton entstehen in saurer und neutraler Lösung zwei verschiedene Produkte, deren Analysen die dem zu erwartenden Oxime entsprechenden Zahlen lieferten.

Einwirkung in neutraler Lösung.

5 g Hydroxylaminchlorhydrat wurden in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis versetzt und nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Chlorkaliums zu einer Lösung von 5 g Benzal- α -acetonaphton in warmem Alkohol hinzugefügt. Das ganze wurde nun eine Stunde hindurch auf zirka 50° erhalten. Die gelbe Lösung hatte sich entfärbt und wurde in viel kaltes Wasser gegossen. Es bildete sich eine Emulsion, die alsbald zu weißen Klumpen zusammengeballt war. Diese krystallisierten aus Alkohol in feinen seidenglänzenden Plättchen, die bei 126° schmolzen und folgende Zahlen ergaben:

- I. 0.1130 g Substanz gaben: 0.0569 g H₂O und 0.3448 g CO₂.
 II. 0.1833 g Substanz gaben: 8.77 cm³ N bei 20° und 752 mm.

In 100 Teilen:

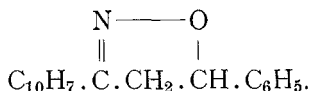
	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₁₉ H ₁₅ NO
C	83.22	—	83.52
H	5.62	—	5.50
N	—	5.51	5.13

Der Körper ist unlöslich in verdünnten Säuren wie Alkalien und wird selbst durch konzentrierte Salzsäure bei längerem Kochen nicht gespalten. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich in der Kälte mit gelber Farbe und wird durch Wasser unverändert wieder gefällt. Nach längerem

¹ Henrich, Monatshefte, 25, 423 (1904); Henrich, Annalen, 351 180 (1906).

Kochen mit Acetanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat wurde er durch Wasser unverändert ausgefällt. Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in absolut ätherischer Lösung erleidet er keinerlei Veränderung.

Dieses Verhalten berechtigt wohl zu der Annahme, daß kein echtes Oxim vorliegen könne und es erscheint wohl folgende Strukturformel als wahrscheinlich:



In diesem Falle würde also ein Naphthylphenylisoxazolin vorliegen.

Einwirkung in saurer Lösung.

5 g Benzal- α -acetonaphton wurden mit dem dreifachen der berechneten Menge von Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Beim Eingießen der Reaktionsflüssigkeit in viel kaltes Wasser entstand wieder eine Emulsion, die sich in weißen Flocken absetzte. Aus Alkohol krystallisiert der Körper in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 168°. Bei den Analysen gaben:

- I. 0.1826 g Substanz: 0.1000 g H₂O und 0.5582 g CO₂.
 II. 0.2172 g Substanz: 9.78 cm³ bei 20° und 753 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₉ H ₁₅ NO
	I	II	
C	83.37	—	83.52
H	6.13	—	5.50
N	—	5.19	5.13

Der Körper ist unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien und wird auch beim Kochen von ihnen nicht verändert; kochende konzentrierte Salzsäure zersetzt ihn aber unter Bildung von Schmierem. In kalter konzentrierter Schwefelsäure ist er mit gelbroter Farbe löslich und wird durch Wasser unverändert wieder gefällt.

Kocht man den Körper in überschüssigem Acetanhydrid etwa 10 Minuten, bis sich die Lösung gelb zu färben beginnt, so erhält man nach der Zersetzung des Anhydrides mit Wasser eine in farblosen Prismen krystallisierende Substanz, die bei 136° schmilzt. Die Analyse bestätigte, daß hier Acetylierung eingetreten ist:

0.1888 g Substanz gaben: 0.0865 g H_2O und 0.5543 g CO_2 .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{17}O_2N$
C	80.07	80.00
H .>.....	5.12	5.39

Der Versuch einer Umlagerung nach Beckmann verlief in folgender Weise:

2 g von diesem Körper wurden in 100 g absolutem Äther gelöst und 2.5 g feingepulvertes Phosphorpentachlorid in die eisgekühlte Lösung eingetragen. In einigen Minuten begann sich die Flüssigkeit allmählich gelb bis orangerot zu färben und in einer Stunde hatte sich ein zinnberroter krystallinischer Niederschlag abgesetzt. Von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, färbte sich dieser an der Luft allmählich, mit Wasser sofort, ockergelb und behielt diese Farbe auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei. Er schmilzt ziemlich scharf bei 174° .

Wenn mit Hydroxylamin in saurer Lösung das Oxim von der Form II entstanden wäre, so müßte die Beckmannsche Umlagerung zu Zimtsäure- α -naphtalid führen. Dieser bisher nicht bekannte Körper wurde, da von dem fraglichen Oxim nur wenig vorhanden war, zum Vergleiche in folgender Weise hergestellt:

α -Zimtsäurenaphthalid. 7 g α -Naphtylamin und 3 g Zimtsäurechlorid wurden in einem Kölbchen innig gemengt. Während in der Kälte keine Reaktion vor sich ging, schmolz die Masse am Wasserbade unter heftigem Aufschäumen. Nach dem Erkalten wurde mit viel Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert: Die Substanz schied sich in Form langer gelber Nadeln vom Schmelzpunkt 220° aus.

0·1656 g Substanz gaben: 0·0845 g H₂O und 0·5074 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₁₅ NO
C	83·56	83·52
H	5·68	5·50

Das Gemenge von diesem und dem bei 174° sich verflüssigenden Produkt, das bei der Beckmann'schen Umlagerung erhalten wurde, schmilzt unscharf bei 162°; die beiden sind also nicht identisch.

Das Umlagerungsprodukt läßt sich durch Kochen mit Tierkohle in Alkohol entfärben; dabei sinkt aber der Schmelzpunkt um einige Grade und die Substanz erscheint, unter dem Mikroskope betrachtet, eher noch inhomogener als zuvor. Weil von diesem Produkte nur ganz wenig erhalten wurde und auch kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden war, so konnte es vorderhand noch nicht weiter untersucht werden. Es läßt sich einstweilen also nur sagen, daß das ganze Verhalten des bei 168° schmelzenden Einwirkungsproduktes von Hydroxylamin auf Benzal- α -acetonaphthon in saurer Lösung für ein echtes Oxim spricht.

Isobenzal- α -acetonaphthon.

Das bei den Kondensationen erhaltene Öl ist honiggelb und zähflüssig, gelinde erwärmt besitzt es einen intensiven blütenartigen Geruch.¹

Selbst als das reine Öl und eine ätherische Lösung desselben zwei Jahre hindurch im Eiskasten gestanden waren, hatte sich nichts geändert. Ebensowenig Erfolg hatte das zwölfstündige Einlegen in eine Mischung von Kohlensäureschnee und Aceton.

Die Versuche, das Öl zu destillieren, scheiterten daran; daß es selbst bei 12 mm Druck nicht unzersetzt übergeht:

¹ Das äußere Verhalten dieser vermutlichen Stereoisomeren könnte man mit dem des Stilbens und Isostilbens vergleichen: Otto, Stoffel, Berl. Ber., 30, 1799 (1897); Störmer, Berl. Ber., 42, 48 (1910); Kälber und Schwarz, Berl. Ber., 45, 1946 (1912).

Versetzt man die alkoholische Lösung des Öles mit Phenylhydrazin oder einer Mischung aus gleichen Volumina Phenylhydrazin und 50prozentiger Essigsäure, so scheidet sich aus der klaren Lösung nach kurzer Zeit unter Erwärmung ein gelbliches Öl ab, das auch nach längerem Stehen noch fadenziehend bleibt.

Zinkstaub in Eisessig wirkt auf das Öl in der Kälte gar nicht ein, ebenso verkupferte oder amalgamierte Zinkstückchen; erhitzt man, so färbt sich die Flüssigkeit braun und man gelangt zu harzigen Schmierem. In alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam reduziert, gibt das Isobenzal- α -acetonaphton eine gelbliche, fadenziehende Masse, die Brom nicht mehr addiert, nicht unzersetzt destillierbar ist und intensiv nach Jasminblüten riecht.

Gegen Alkalien verhält sich das obige Keton ebenso wie das kristallisierte. Dasselbe gilt vom Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Läßt man zu einer Lösung von Isobenzal- α -acetonaphton in Chloroform oder Eisessig eine ebensolche Lösung von Brom in der Kälte unter häufigem Umschütteln langsam zufließen, so tritt immer wieder Entfärbung ein, bis die auf 1 Mol berechnete Menge verbraucht ist, ohne daß Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar wäre.

Nach einigem Stehen ist das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt, bestehend aus farblosen Stäbchen, die aus Benzol umkristallisiert, bei 170° schmelzen. Die Ausbeuten an reinem Produkte betragen 70 bis 80 Prozent der Theorie.

I. 0.1883 g Substanz: 0.3780 g CO_2 und 0.0607 g H_2O .

II. 0.2564 g Substanz: 0.2306 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{OBr}_2$
	I	II	
C	54.75	—	54.55
H	3.61	—	3.35
Br.....	—	38.15	38.25

Der Mischschmelzpunkt mit dem bei 173° sich verflüssigenden Dibrombenzal- α -acetonaphton lag bei 158° ; diese

Beobachtung, die wiederholt ausgeführt wurde, beweist, daß die beiden Körper nicht identisch sind. Übrigens zeigen ihre unter gleichen Bedingungen gebildeten Krystalle verschiedenes Aussehen.

Die Annahme der Stereoisomerie der ungesättigten Ketone steht in Übereinstimmung mit der Theorie, die tatsächlich zwei räumlich isomere Bromadditionsprodukte voraussieht, entsprechend der Antiweinsäure und Traubensäure.

Die Beständigkeit der Bromatome gegen siedenden Alkohol ist bei beiden Stereoisomeren gleich. Dasselbe gilt von dem Verhalten gegen verdünnte Alkalien; wegen letzterer Eigenschaft mußte bei den Versuchen, das Brom mit Hilfe von Natriumamalgam durch Wasserstoff zu ersetzen, die alkoholische Lösung des Körpers stets neutralisiert werden, und zwar geschah dies mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure oder Essigsäure oder auch durch Einleiten von feuchter Kohlensäure. Der Körper änderte sich bei dieser Behandlung nicht.

Störmer sowie Kälber und Schwarz (l. c.) konnten beobachten, daß die stabilere Form stereoisomerer Äthylkörper sich unter dem Einflusse ultravioletter Strahlen ganz oder teilweise in die stabilere Form umwandelt.

Im Sinne dieser Versuche wurde je eine zehnprozentige Lösung von Benzal- α -acetonaphton und Isobenzal- α -acetonaphton in Benzol in Quarzgefäßen den Strahlen einer Quarzquecksilberlampe ausgesetzt, und zwar, da sich früher keine Veränderung bemerkbar machte, eine Woche hindurch. Beide Lösungen hatten sich braun gefärbt und hinterließen nach dem Verdunsten des Benzols Schmierer, die auch kein Brom mehr addierten. Aus diesen Versuchen, bei denen sich unkontrollierbare Nebenprozesse abgespielt haben dürften, läßt sich nichts entnehmen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt, spreche ich meinen ergebensten Dank aus für die wohlwollende Unterstützung in Rat und Tat, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit angedeihen ließ.
