

69. C. Harries und G. Busse: Ueber Reduction einiger ungesättigter aromatischer Ketone und ihre Ueberführung in Cumaranderivate.

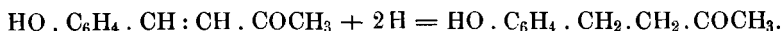
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von C. Harries.)

Im Heft 2 S. 233 dieses Jahrgangs der Berichte haben die Herren von Kostanecki und Bablich eine Arbeit über das Condensationsproduct von Salicylaldehyd mit Acetophenon veröffentlicht und angekündigt, dass sie weitere Condensationsversuche von Ketonen mit Salicylaldehyd in Angriff zu nehmen beabsichtigen.

Den Herren ist offenbar entgangen, dass wir bereits, wie eine kurze Mittheilung von uns besagt¹⁾, im Anfang des vorigen Jahres das Studium der Condensationsproducte von Ketonen mit Salicylaldehyd und deren Reductionsproducte unternommen haben.

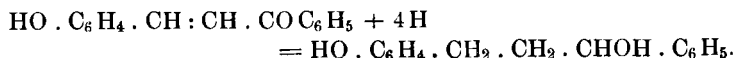
Wir haben inzwischen unsere Untersuchung fortgesetzt und gefunden, dass bei der Reduction mit Natriumamalgam von solchen ungesättigten Verbindungen, welche man aus Salicylaldehyd und aliphatischen Ketonen durch Condensation erhält, die doppelte Bindung derselben durch Addition von Wasserstoff aufgehoben wird, während die Ketongruppe dadurch unverändert bleibt.



Letztere wird erst durch ganz energische Reductionsmittel, wie Zinkstaub und starke wässrig-alkoholische Salzsäure, nach mehr-tägigem Sieden reducirt, wie schon in der ersten Mittheilung angegeben wurde.

Die Herren W. v. Miller und Rhode²⁾ haben übrigens, wie wir noch nachträglich festgestellt haben, bereits bei der Reduction des Metanitrobenzalacetons die gleiche Beobachtung gemacht, auch hier wird nur die doppelte Bindung aufgehoben.

Andere Resultate liefert das aus Salicylaldehyd und Acetophenon entstehende Condensationsproduct. Bei diesem ist die Ketongruppe, wohl in Folge des acidificirenden Einflusses des benachbarten Phenylkerns, ebenso labil wie die doppelte Bindung. Das Product, welches man mit Natriumamalgam erhält, ist durch Addition von 4 Atomen Wasserstoff entstanden.



Pinakonähnliche Zwischenproducte sind weder bei den Ketonen der ersten, noch bei denen der letzteren Gattung bemerkt worden, vielmehr verlaufen die Operationen beinahe quantitativ.

¹⁾ Diese Berichte 28, 501.

²⁾ Diese Berichte 23, 1886.

Experimenteller Theil.

o-Propylcumarketon, $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCO C}_3\text{H}_7$.

10 g Salicylaldehyd werden in 28 g 10procentiger Natronlauge gelöst und darauf abwechselnd mit im Ganzen 10 g Methylpropylketon und 50 ccm derselben Natronlauge versetzt; man füllt mit Wasser bis 400 ccm auf und lässt das Ganze 8 Tage stehen. Dann säuert man mit Salzsäure an und krystallisirt den Niederschlag zuerst aus heissem Benzol und nachher mehrmals aus verdünntem Alkohol um. Die Ausbeute betrug 32 g Rohproduct aus 40 g Salicylaldehyd.

Der Körper ist löslich in organischen Lösungsmitteln ausser Ligroin, etwas löslich in warmem Wasser. 1 ccm siedender Alkohol löst 1 g Substanz. Der Schmelzpunkt liegt bei 116° .

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$.

Procente: C 75.79, H 7.37.

Gef. » » 75.72, 75.32, » 7.53, 7.29.

Phenylhydrazon, $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CH}.\text{C}:\text{N}.\text{NHC}_6\text{H}_5$.
 C_3H_7

2 g *o*-Propylcumarketon werden in 6 ccm 96procentigem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge 1.2 g Phenylhydrazin, gelöst in 6 ccm 50procentiger Essigsäure, versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad scheidet sich das Reactionsproduct beim Abkühlen in kleinen gelben Prismen ab, welche mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 119° besitzen. Ausbeute 1.9 g.

1 ccm Alkohol löst in der Siedehitze 1 g Substanz, auch die andern Lösungsmittel, ausser Ligroin und Wasser, nehmen dieselbe leicht auf.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$.

Procente: C 77.14, H 7.14, N 10.00.

Gef. » » 77.30, » 7.31, » 9.87.

Propyldihydro-*o*-cumarketon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{COC}_3\text{H}_7$.

20 g Propyl-*o*-cumarketon werden in einer Stöpselflasche in Wasser suspendirt und unter kräftigem Schütteln langsam 250 g 3proc. Natriumamalgam eingetragen. Die Reduction verläuft genau wie beim Methyl-*o*-cumarketon¹⁾, der reducirte Körper fällt hingegen beim Ansäuern der alkalischen Lösung gleich als weisse Krystallmasse beinahe quantitativ aus. Der Schmelzpunkt liegt nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol bei $74-75^\circ$.

Die Substanz löst sich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ausser Ligroin, schwer in heissem Wasser. 1 ccm Alkohol löst in der Siedehitze 1 g Substanz.

¹⁾ C. Harries, diese Berichte 24, 3183.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_{12}H_{16}O_2$.

Procente: C 75.00, H 8.33.

Gef. » » 74.73, » 8.43.

Phenylhydrazon, $OHC_6H_4CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{\cdot}{C} : N \cdot NHC_6H_5$.

C_3H_7

2 g Propyldihydrocumar keton werden in 6 ccm Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge 1.15 g Phenylhydrazin, gelöst in 6 ccm 50proc. Essigsäure, versetzt. Die Lösung trübt sich sofort und alsbald scheidet sich die neue Verbindung als dicker Krystallbrei ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus 96procent. Alkohol bildet er rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 149—150°. Die Ausbeute beträgt über 80 pCt. der Theorie, es wurden 2.4 g statt 2.7 g erhalten.

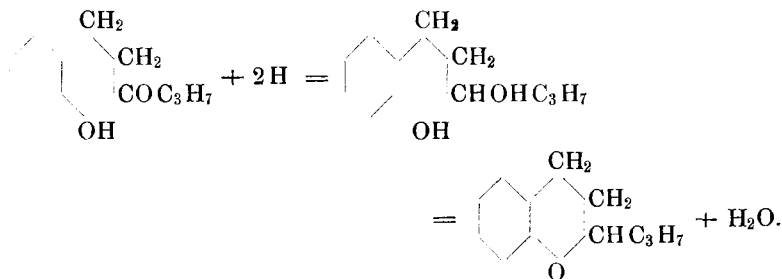
7.8 Theile heisser Alkohol lösen 1 g Substanz; unlöslich ist sie nur in Ligoïn und Wasser.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_{18}H_{22}N_2O$.

Procente: C 76.60, H 7.80, N 9.93.

Gef. » » 76.59, » 7.95, » 9.93.

Die Ketongruppe des *o*-Propyldihydrocumar ketons ist wie diejenige des *o*-Methyldihydrocumar ketons gegen alkalische Reductionsmittel wie Natriumamalgam beständig. Durch Zink und alkoholische Salzsäure wird aber nicht der zugehörige secundäre Alkohol, sondern gleich dessen Anhydrid erzeugt.



10 g Propyldihydrocumar keton werden in 150 ccm Alkohol gelöst, dazu 30 g Zinkstaub und 40 ccm rauchende Salzsäure gegeben und das Ganze unter mehrmaliger Erneuerung des Zinkstaubs (je 10 g) und der Salzsäure (je 15 g) 24 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Hierauf wird alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt und das nach dem Verjagen des Aethers zurückbleibende Oel durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Die mit Wasserdampf übergetriebene Flüssigkeit wird ausgeäthert und nach dem Verdunsten des Aethers fractionirt. Ausbeute 6 g. Siedepunkt 254—257° bei 760 mm Druck. Der Körper ist wie das Methyldihydrocumar ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Liquidum von 0.9946 spec. Gewicht. Der Geruch ist angenehm cumarinartig. Die Substanz wird von allen

Lösungsmitteln leicht, auch von heissem Wasser, nicht von Alkalien aufgenommen und liefert mit concentrirter Schwefelsäure eine schön rothe Färbung.

Analyse des zweimal fractionirten Productes, Sdp. 255—257°. Ber. für $C_{13}H_{16}O$.

Procente: C 81.82, H 9.09.
Gef. » » 81.62, » 9.03.

o - Phenylcumarketon, $OHC_6H_4CH:CHCO C_6H_5$.

Wir haben bei der Condensation von Salicylaldehyd mit Acetophenon nicht so starke Natronlauge, wie die Herren v. Kostanecki und Bablich angewendet und in Folge dessen nur ein Product erhalten. 50 g Salicylaldehyd werden in 140 g 10procentiger Natronlauge gelöst und mit im ganzen 50 g Acetophenon, in 100 ccm Alkohol, sowie 200 ccm derselben Natronlauge abwechselnd versetzt, so dann wird mit Wasser und so viel Alkohol, dass eine klare rothe Lösung entsteht, auf 2 L aufgefüllt. Nach achttägigem Stehen säuert man mit verdünnter Salzsäure vorsichtig an, filtrirt den entstehenden Niederschlag ab und krystallisirt ihn aus heissem Benzol um. Eine weitere Portion davon kann man noch gewinnen, wenn man das Filtrat ausäthert, den Aether verdunstet, und das rückständige Oel mit Kalilauge versetzt. Dabei erstarrt es zu einem festen Brei des Kaliumsalzes. Dieses wird auf Thontellern getrocknet und liefert jetzt beim Ansäuern ebenfalls das krystallisirte Product.

Zur Reinigung wird mehrfach aus Benzol umkrystallisirt, man erhält den Körper dann in bellgelben oder hellgrünen glänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt, wie die Herren v. Kostanecki und Bablich angegeben haben, bei 153—154°, dabei tritt völlige Zersetzung unter stürmischer Gasentwicklung ein. Ausbeute 35 g von 50 g Salicylaldehyd.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz. Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$.

Procente: C 80.35, H 5.35.
Gef. » » 80.40, 79.95, » 5.86, 5.44.

Phenylhydrazon, $OHC_6H_4CH:CHC:N.NHC_6H_5$
 C_6H_5

2 g Substanz werden in 15 ccm Alkohol heiss gelöst und zu der Lösung 1 g Phenylhydrazin in 6 ccm 50proc. Essigsäure hinzugegeben. Man kocht jetzt das Ganze am Rückflusskühler auf dem Wasserbade 4 Stdn. und scheidet hernach das Hydrazon durch Wasser ab. Zur Reinigung wird es aus Alkohol umkrystallisirt. Es wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser kaltem Ligroin und Wasser leicht aufgenommen. Die Lösungen zeigen eine blaue Fluorescenz. Der Schmelzpunkt liegt bei 136°.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_{21}H_{18}N_2O$.

Procenle: C 80.25, H 5.73, N 8.92.

Gef. » » 79.92, » 5.76, » 8.65.

Tetrabromproduct, $OH \cdot C_6H_2(Br_2)CHBrCHBrCO \cdot C_6H_5$.

Im Gegensatz zu den Herren v. Kostanecki und Bablich, welche angeben, dass das *o*-Phenylcumarketon durch Brom gleich weiter verändert werde, haben wir gefunden, dass ein wohlcharakterisiertes Bromproduct erhalten werden kann, wenn man die Substanz in Eisessig aufnimmt und in der Kälte gerade soviel in Eisessig gelösten Broms hinzutropfen lässt, als die Farbe des Broms sofort verschwindet. Versetzt man das Reactionsproduct mit wenig Wasser, so krystallisirt nach kurzer Zeit der neue Körper in gelblichen Nadeln aus. Dieselben können aus wenig warmem Eisessig umkrystallisirt werden und besitzen dann den Schmelzpunkt $167 - 168^\circ$. Durch Alkohol wird die Substanz beim Kochen zersetzt, in Wasser ist sie unlöslich. Wir haben dieselbe, ohne sie umzukrystallisiren, für die Analyse verwendet, in dem Glauben, sie würde dabei zersetzt werden, was indessen nicht der Fall ist. Daraus erklärt sich, dass wir etwas zu wenig Brom gefunden haben.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_{15}H_{10}O_2Br_4$.

Proc.: C 33.21, H 1.84, Br 59.04.

Gef. » » 33.20, » 2.03, » 58.00.

Benzoylverbindung, $C_6H_5CO \cdot O \cdot C_6H_4CH : CHCO \cdot C_6H_5$.

Dieselbe wird nach dem Verfahren von Schotten-Baumann erhalten und scheidet sich als weisse Krystallmasse aus der alkalischen Flüssigkeit ab. Sie ist löslich in Alkohol, Aether, unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 102° .

Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers. Ber. für $C_{22}H_{16}O_3$.

Proc.: C 80.48, H 4.88.

Gef. » » 80.06, » 5.10.

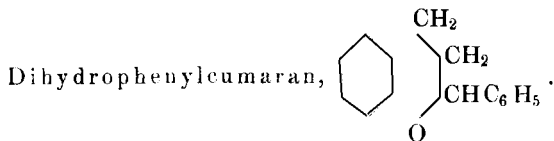
Phenyldihydrocumaralkohol, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot C_6H_5$.

Die Reduction wird in der angegebenen Weise bewirkt, das nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung ausfallende Oel wird in Aether aufgenommen und erstarrt alsbald nach dem Verdunsten desselben. Zur Reinigung löst man die Krystallmasse in heissem Benzol und fällt mit Ligroin. 1 g Substanz löst sich in 2.3 ccm siedendem Benzol. Man erhält dann mikroskopische Nadelchen vom Schmp. $96 - 97^\circ$. Ausbeute aus 10 g Phenylcumarketon 6.5 g des reducirten reinen Körpers. In concentrirter Schwefelsäure löst sich derselbe mit rother Farbe und giebt kein Hydrazon.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_{15}H_{16}O_2$.

Proc.: C 78.94, H 7.02.

Gef. » » 79.02, 79.30, » 7.26, 7.02.



2 g Phenyldihydrocumaralkohol werden in 10 g 2 proc. methylalkoholischer Salzsäure¹⁾ gelöst und dann 4 Stunden auf dem Drahtnetz am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich eine weisse Krystallmasse ab, welche aus Methylalkohol umkrystallisirt wird. Ausbeute 1.6 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 44—45°. 7 ccm Alkohol nehmen bei 18° 1 g Substanz auf. Das Phenyldihydrocumaran ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser Ligroin und Wasser, sehr leicht löslich; von Alkalien wird es nicht aufgenommen. Es besitzt einen angenehmen cumarinartigen Geruch und giebt mit conc. Schwefelsäure keine Färbung.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für C₁₅H₁₄O.

Proc.: C 85.71, H 6.66, O 7.63.

Gef. « « 85.47, « 6.71, « 7.82.

70. C. Harries und G. Eschenbach: Ueber Reduction ungesättigter Ketone.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Februar von Hrn. C. Harries.)

Die Beobachtungen, welche in der vorangehenden Abhandlung von Harries und Busse²⁾ niedergelegt sind, dass bei der Reduction des Methyl- und Propylcumar ketons nicht die Ketongruppe angegriffen, sondern die doppelte Bindung aufgehoben wird, gab Veranlassung den Versuch zu verallgemeinern, noch dazu neuerdings eine derartige Untersuchung durch die hervorragenden Arbeiten von Tiemann, Krüger und Semmler über ungesättigte Ketone, bei denen häufiger Reductionen vorgenommen wurden, an allgemeinerem Interesse sehr gewonnen hatte. Es wurde deshalb das Benzylidenaceton, das am leichtesten zugängliche und wohl charakterisirte ungesättigte aromatische Keton bearbeitet. Die Reduction desselben mit Natriumamalgam in wässrig-alkoholischer Lösung ist schon von den Entdeckern Engler und Leist³⁾, vorgenommen worden. Sie erhielten ein bei 68° schmelzendes Product, welches nach ihrer Meinung durch Aufnahme von vier Wasserstoffatomen aus dem Benzylidenaceton ent-

¹⁾ E. Fischer und Speier, diese Berichte 28, 3252.

²⁾ Und diese Berichte 28, 501.

³⁾ Diese Berichte 6, 254.