

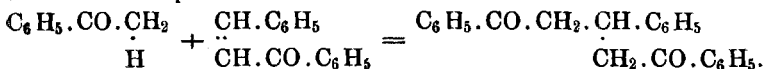
## 231. Hans Stobbe: Ueber semicyclische 1.5-Diketone.

[Mittheilung aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]  
 (Eingegangen am 4. April 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Vor Jahresfrist habe ich in dieser Zeitschrift mitgetheilt, dass man  $\delta$ -Ketonsäuren<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Natriumäthylat auf äquimolekulare Mengen eines  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Säureesters und eines methylen- oder methylen-haltigen Ketons bereiten kann. Als erstes Beispiel erwähnte ich die  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoylbuttersäure. Sie entsteht aus Acetophenon und Zimmtsäureester nach folgender Gleichung:



Die Synthese dieser Säure ist vollkommen analog derjenigen der 1.5-Diketone, z. B. des Benzaldiacetophenons, das St. von Kostanecki und G. Rossbach<sup>2)</sup> durch Anlagerung des Acetophenons an Benzalacetophenon erhielten.



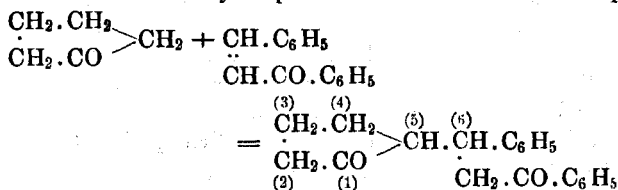
Aus unseren beiderseitigen Ergebnissen konnte man den Schluss ziehen, dass ganz allgemein die oben erwähnten Monoketone sich mit allen  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen in der geschilderten Weise vereinigen würden.

Noch damit beschäftigt, neue Beispiele für Synthesen analog constituirter  $\delta$ -Ketonsäuren zu beschaffen, habe ich bereits begonnen, einige cyclische Ketone auf ihr Additionsvermögen an Doppelbindungen zu untersuchen.

Ich habe bisher constatiren können, dass sich zwei solche Ketone, das Cyclopentanon und das  $\beta$ -Methylcyclohexanon, bei Gegenwart von Natronlauge mit Benzalacetophenon zu 1.5-Diketonen vereinigen.

In diesen bisher unbekanntem Diketonen befindet sich das eine Carbonyl im Ringe, das andere in der Seitenkette. Ich bezeichne sie daher als »semicyclische 1.5-Diketone«.

Das 1.5-Diketon aus Cyclopentanon und Benzalacetophenon.



Dieses nach obiger Gleichung entstehende Diketon,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , kann man in Anlehnung an die Nomenclatur in M. M. Richter's

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 653 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1488 [1896].

Lexikon der Kohlenstoffverbindungen und an die bei Terpenen übliche (vergl. v. Baeyer, diese Berichte 26, 2268 [1893]) zweckmässig als

1-Keto-5-benzyl-6-phenacyl-*R*-pentamethylen oder

5-Benzyl-6-phenacyl-cyclopentanon (1)

bezeichnen. Es ist nicht das einzige Product der Reaction. Man trennt es von den anderen gleichzeitig gebildeten Verbindungen in Form seines in Alkohol schwer löslichen Disemicarbazons.

Darstellung: Eine mit 10 g 30-procentiger, wässriger Natronlauge versetzte Lösung von 5 g Cyclopentanon und 10 g Benzalacetophenon in 200 g 90-procentigem Alkohol färbt sich nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur dunkelroth. Das anfangs in geringer Menge ausgeschiedene hellgelbe Oel vermehrt sich wesentlich durch Zusatz von viel Wasser. Dieses Oel enthält das Diketon. Die bisherigen Versuche zu seiner directen Isolirung hatten kein befriedigendes Resultat; nur einmal hinterblieb es beim Verdunsten einer Ligroinlösung in Gestalt einiger weisser Nadeln, die in eine harzähnliche Masse eingebettet waren.

Bereitung des Disemicarbazons: 10 g der eben erwähnten, mit Wasser gefällten Reactionsmasse, 7.6 g Semicarbazidchlorhydrat und 6.7 g Kaliumacetat wurden in viel verdünntem Alkohol gelöst. Ausser Chlorkalium schied sich nichts ab. Bei vorsichtigem Eindampfen der Lösung hinterblieben 17 g einer schwach gelblichen, krystallinischen Masse, die durch 90-procentigen Alkohol in zwei Theile zerlegt werden konnte. Der gelöste Theil ist ein sehr unscharf zwischen 100—145° unter Zersetzung schmelzendes Product, während der ungelöste Theil (2.9 g) das gesuchte Disemicarbazon ist.

Das Disemicarbazon,  $C_{22}H_{26}O_2N_6$ , ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; das durch blosses Auswaschen mit verdünntem Alkohol gewonnene Product ist analysenrein; es schmilzt bei 233° unter starker Zersetzung.

0.1970 g Sbst.: 0.4678 g  $CO_2$ , 0.1257 g  $H_2O$ . — 0.1457 g Sbst.: 25.2 ccm N (13°, 768 mm).

$C_{22}H_{26}O_2N_6$ . Ber. C 65.02, H 6.40, N 20.69.

Gef. » 64.76, » 6.80, » 20.65.

Das 1-Keto-5-benzyl-6-phenacyl-*R*-pentamethylen,  $C_{20}H_{20}O_2$ , erhält man auf folgende Weise:

Das mit wenig Alkohol benetzte Disemicarbazon verwandelt sich beim Uebergiessen mit kalter, concentrirter Salzsäure zunächst in eine Paste und später nach etwa halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade in ein Oel, das beim Erkalten zu Nadeln erstarrt. Sie werden am besten aus einem zwischen 40—50° siedenden Petroläther umkrystallisirt.

Kleine Prismen, zu Drusen vereinigt; Schmp. 78—80°.

0.2000 g Sbst.: 0.6034 g  $CO_2$ , 0.1313 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{20}O_2$ . Ber. C 82.19, H 6.84.

Gef. » 82.28, » 7.29.

Die Substanz verbrennt, ebenso wie das Disemicarbazon, sehr schwer; daher die hohen Wasserstoffwerthe.

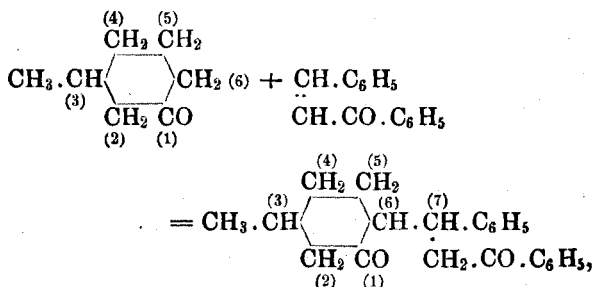
Das Diketon ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform und Benzol, weniger leicht in Aether, sehr schwer in einem unter 32° siedenden Petroläther.

Ueber die anderen, bei dieser Reaction entstehenden Producte werde ich später berichten.

Das 1.5-Diketon aus  $\beta$ -Methylcyclohexanon und Benzalacetophenon.

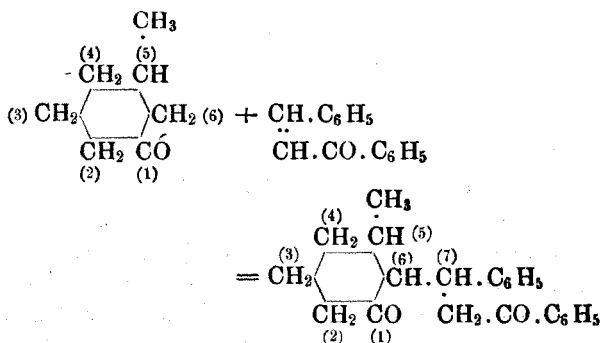
(In Gemeinschaft mit Max Heller.)

Bei der Addition dieser beiden Ketone darf man zwei structurenterschiedene Diketone erwarten, je nach dem sich die eine oder die andere, dem Carbonyl benachbarte Methylengruppe an der Reaction theilnimmt.



1-Keto-3-methyl-6-benzyl-7-phenacyl-*R*-hexamethylen,  
[6-Benzyl-7-phenacyl-3-methylcyclohexanon (1)]

oder



1-Keto-5-methyl-6-benzyl-7-phenacyl-*R*-hexamethylen,  
[6-Benzyl-7-phenacyl-5-methylcyclohexanon (1)].

In der That entstehen auch in diesem Falle mehrere Producte, von denen bisher nur eines isolirt worden ist.

Seine Darstellung ist ausserordentlich einfach.

Man versetzt eine Lösung von 60 g Methylcyclohexanon und 30 g Benzalacetophenon in 500 g 90-procentigem Alkohol mit 30 g 40-pro-

centiger Natronlauge. Im Verlauf von zwei Tagen scheidet sich aus der hellgelben Flüssigkeit ein Diketon ab, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 149—151° schmilzt.

0.1638 g Sbst.: 0.4954 g CO<sub>2</sub>, 0.1127 g H<sub>2</sub>O. — 0.1912 g Sbst.: 0.5782 g CO<sub>2</sub>, 0.1325 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82.50, H 7.50.

Gef. » 82.47, 82.47, » 7.64, 7.70.

Das Diketon ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff und Aceton, schwer löslich in Alkohol, Ligroin, Eisessig und Petroläther.

Das Monoxim, C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>, fällt direct aus, wenn man eine frisch bereitete, wässrige Hydroxylaminlösung mit einer vorgewärmten alkoholischen Lösung des Diketons versetzt. Es schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Benzol bei 215—216°.

0.1552 g Sbst.: 0.4471 g CO<sub>2</sub>, 0.1048 g H<sub>2</sub>O. — 0.1505 g Sbst.: 5.65 cem N (14°, 758 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 78.80, H<sub>7</sub>7.46, N 4.17.

Gef. » 78.56, » 7.50, » 4.40.

Welche der beiden obigen Formeln diesem Diketon zukommt, haben wir bisher nicht festgestellt. Dagegen haben wir bereits eine grössere Anzahl anderer Derivate gewonnen, deren Beschreibung einer späteren Abhandlung vorbehalten bleiben soll.

Im Uebrigen bemerke ich, dass ich verschiedene andere semi-cyclische 1.5-Diketone nach dieser Methode zu synthetisiren und sie nach mehrfacher Richtung zu untersuchen gedenke.

## 232. Edmund O. von Lippmann: Ueber den Zucker der Mahwa-Blüthen.

(Eingegangen am 16. April 1902).

Vor längerer Zeit gelangte ich durch Hrn. Apotheker Stendemann zu Altenburg, der eine Reihe von Jahren in Ostindien und Java thätig war, in den Besitz eines Syrups, den er selbst durch Ausziehen frisch abgefallener Mahwa-Blüthen mit Weingeist und allmähliches Eindunsten des Extractes dargestellt hatte. Der Mahwa-Baum (*Bassia latifolia*) ist bekanntlich in Indien und auf den indischen Inseln weit verbreitet; denn sein festes und sehr hartes Holz ist als Nutzholz sehr gesucht, die Früchte dienen zur Nahrung, die Fruchtkerne liefern in rohem und aromatisirtem Zustande viel gebrauchtes Fett, und aus den Blüthen brennen die Eingeborenen in primitivster Weise einen Trinkbranntwein, dessen widerlicher Beigeschmack ihn übrigens für Europäer selbst nach mehrfacher Destillation ganz ungeniessbar macht.