

lation unterworfen. Es erstarrte in einer Kältemischung, schmolz aber bei etwa 0°.

Zur Identificirung des Kohlenwasserstoffs mit Paraxylyl wurde es in das feste, gut charakterisirte 2.5-Dibromparaxylyl übergeführt, nach der Vorschrift von R. F. Fittig, W. Ahrens und L. Mattheides¹⁾. Das gewonnene Product zeigte den Schmelzpunkt 74.5°²⁾ und die Analyse ergab:

0.2683 g Sbst.: 0.3610 g CO₂, 0.0772 g H₂O. — 0.1917 g Sbst.: 0.2750 g AgBr.

Ber. C 36.36, H 3.07, Br 60.5.

Gef. » 36.70, » 3.07, » 60.4.

Beim obigen Versuch wurden 23 g Paraxylyl erhalten, d. h. 74.2 pCt. der Theorie.

Die Menge der im Kühler befindlichen weissen Blättchen war gering; umkrystallisirt zeigten sie den Schmelzpunkt des *p*-Ditolyls.

Chemisches Universitätslaboratorium Zürich, Juni 1903.

371. E. Knoevenagel: Zur Kenntniss der 1.5-Diketone.

(Eingegangen am 18. Juni 1903.)

Das auffallend verschiedene Verhalten, welches die nach gleichen Methoden dargestellten 1.5-Diketone gegenüber verschiedenen Agentien, insbesondere gegen Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin³⁾ zeigen, hat in jüngster Zeit durch Rabe und Elze⁴⁾ eine interessante Erweiterung erfahren durch das Studium des Verhaltens der 1.5-Diketone gegen Hydrazinhydrat.

Rabe und Elze beobachteten, dass der nach meinen Angaben aus Formaldehyd und Acetessigester durch Condensation mittels Piperidin bereitete Methylenbisacetessigester mit Hydrazinhydrat, wie

¹⁾ Ann. d. Chem. 147, 25.

²⁾ Jannasch, diese Berichte 10, 1357 [1877] giebt 75.5° an.

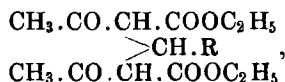
³⁾ Die bei der Einwirkung von Phenylhydrazin erhaltenen Resultate wurden von mir bisher zumeist nicht veröffentlicht in der Absicht, sie zum Gegenstand eines speciellen Studiums zu machen, was aber anderer Arbeiten wegen immer noch unterblieben ist und nun, nachdem Rabe das Studium der Einwirkung von Hydrazin auf 1.5-Diketone in Angriff genommen hat, nicht mehr so erforderlich erscheint. In der nachfolgenden Abhandlung veröffentliche ich daher die bis jetzt erhaltenen Resultate in der Meinung, dass sie im Zusammenhange mit den von Rabe gemachten Beobachtungen Interesse besitzen werden.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 323, 83 [1902].

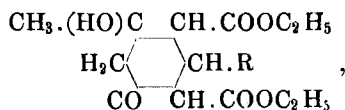
nach der ihm zugeschriebenen Formel zu erwarten stand, ein Methylbismethylpyrazolon giebt. Je länger der Ester aber mit Piperidin in Berührung bleibt, desto mehr tritt die Bildung dieses Bispyrazolons zurück.

Noch auffallender tritt dieser Gegensatz bei dem Condensationsproduct von 1 Mol. Acetaldehyd mit 2 Mol. Acetessigester hervor. Das zuerst sich bildende Condensationsproduct stellt ein dickes Oel dar, welches mit 2 Mol. Hydrazinhydrat Aethylidenbismethylpyrazolon liefert. Bleibt das Oel aber 1—2 Tage mit dem Piperidin in Berührung, so verwandelt es sich in einen festen Körper vom Schmp. 79—80°, den ich als Aethylidenbisacetessigester ansprach. Dieser reagirt nach Angabe von Rabe und Elze nur noch mit 1 Mol. Hydrazinhydrat¹⁾.

Dieser interessante Gegensatz im Verhalten ein und desselben Aethylidenbisacetessigesters — des öligen Productes einerseits und des festen Körpers andererseits — gegen Reagentien, welcher bisher nur bei 1.5-Diketonen verschiedener Zusammensetzung gegen Hydroxylamin und Ammoniak, aber niemals bei ein und demselben Condensationsproduct beobachtet wurde, führte Rabe und Elze zu der wohl möglichen Anschauung, dass die ursprünglich gebildeten Alkylidenacetessigester,



durch innere Aldolcondensation leicht in Cyclohexanolone,



übergehen.

Rabe und Elze²⁾ bezeichnen danach einen grossen Teil der von mir und Anderen früher als 1.5-Diketone angesprochenen Körper als Cyclohexanolone und trennen sie so scharf von den 1.5-Diketonen.

Ich bin indessen der Meinung, dass man besser thut, eine solche scharfe Trennung der 1.5-Diketone in die eigentlichen 1.5-Diketone und in Cyclohexanolone noch nicht vorzunehmen und bemerke zu Rabe und Elze's Ausführungen (l. c.) Folgendes.

¹⁾ Für den so entstehenden Körper $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ liegt indessen der Beweis, dass es ein Monopyrazolonderivat ist, noch nicht vor; es kann ebensogut ein Säurehydrazid eines Cyclohexanonderivats sein (vergl. die folg. Abhdl.).

²⁾ Ann. d. Chem. 323, 83 [1902]; vergl. auch Rabe, diese Berichte 36, 225 [1903].

Durch die Untersuchungen von Rabe und Elze wird nur eins mit Sicherheit bewiesen, dass nämlich diejenigen 1.5-Diketone, welche mit Hydrazinhydrat Bispyrazolone liefern, in der Diketonform oder Dienolform¹⁾ unter Wasser- und Alkoholabspaltung reagierten; dass aber die anderen, welche nur ein Monopyrazolon oder nur ein Monoxim liefern, Cyclohexanolone sein müssen (»mit voller Sicherheit bewiesen«, schreiben Rabe und Elze), will mir weniger einleuchten²⁾. Halbenole der Diketone könnten sich doch wohl ebenso verhalten. Diese Möglichkeit kann auch durch den einen negativen Versuch, welchen Rabe und Elze anführen, mit dem Methylenbisbenzoylessigester nicht ausgeschlossen werden. Wenn dieser Ester stets ein Bispyrazolon mit Hydrazinhydrat liefert, so kann das auch daran liegen, dass er seiner bleibenden völligen Enolisierung bzw. völligen Kettisierung (je nachdem die Keton- oder die Enol-Form zur Pyrazolonbildung besonders geeignet ist) grössere Schwierigkeiten entgegenstellt als analoge Körper

Für die Bildung von Dihydropyridinderivaten aus 1.5-Diketonen und Ammoniak kann auch eine zweimalige Enolisierung Vorbedingung sein; wo diese unter den jeweiligen Versuchsbedingungen nicht oder schwer eintritt, wird dann auch die Dihydropyridinringbildung nicht oder entsprechend schwer stattfinden. Weiter unten werde ich über einige Fälle berichten, in denen Dihydropyridinringbildung ausbleibt, in denen aber aus anderen Gründen kaum eine Cyclohexanonbildung als Ursache für das Nichtzustandekommen des Pyridinringes angenommen werden kann.

Nach den bis jetzt vorliegenden Versuchsergebnissen ist mein Standpunkt der, dass die Annahme eines Ueberganges von Diketon zu einer Ketoenol- oder Enol-Verbindung oder umgekehrt die nachträgliche Veränderung der 1.5-Diketone durch Piperidin in den meisten Fällen völlig ausreichend verstehen lässt, und auch die speciell von Rabe und Elze als Beweismittel für das Vorliegen von Cyclohexanolonen herangezogenen chemischen Reactionen erscheinen unter der Annahme eines solchen oder in umgekehrter Reihenfolge verlaufenden Ueberganges von Diketon zu Ketoenol und Bisenol schon verständlich, ohne dass man gleichzeitig noch eine Ringbildung annehmen müsste.

Aber selbst wenn die 1.5-Diketone zum Theil Cyclohexanolone sein sollten, was ich als möglich zugebe, so würde die Erscheinung

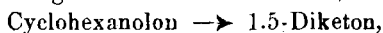
¹⁾ Es scheint mir sehr wohl möglich, dass auch manche Dienolkörper mit Hydrazinhydrat Bispyrazolone lieferte.

²⁾ Auch von Stobbe und Volland (diese Berichte 35, 3974 [1902]) sind Bedenken gegen die Auffassung gewisser 1.5-Diketone als Cyclohexanolone geäussert worden.

— Uebergang des Diketons in das Cyclohexanol — meiner Auffassung nach sehr wahrscheinlich in das Gebiet der Desmotropie gehören und mit Abstufungen in einzelnen Fällen am Ende gar in das Gebiet der Tautomerie hinüberreichen. Desmotropie wird dadurch wahrscheinlich, dass 1.5 Diketone — auch diejenigen, welche nach Rabe und Elze's Auffassung Cyclohexanolone sein sollen — in substituirte Glutarsäuren überführbar sind. Der nach Rabe angenommene Vorgang



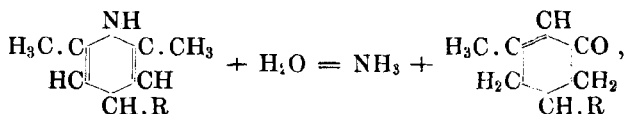
muss danach auch umgekehrt verlaufen können,



wie Rabe und Elze auch selbst anführen¹⁾. Dies zugegeben, hätten wir es mit einem umkehrbaren Vorgange zu thun, wie wir solche bei desmotropen und noch mehr bei tautomeren Verbindungen immer finden. In solchen Fällen ist es, wie mir scheint, aber unerlässlich, erst mit möglichster Genauigkeit die Existenzgebiete für die einzelnen Körperpaare festzulegen und ihre Umwandlungsbedingungen nicht nur qualitativ, sondern womöglich auch quantitativ und nicht nur auf chemischem Wege, sondern auch durch das Studium der physikalischen Eigenschaften zu studiren. Dann mag es bei einigen solchen Paaren, welche Existenzgebiete besitzen, die weit und getrennt genug sind, möglich werden, die beiden in Frage kommenden Constitutionsformeln auf die beiden desmotropen Formen bestimmt zu vertheilen. So lange diese experimentellen Vorbedingungen indessen nicht erfüllt sind, ist zu befürchten, dass jede bestimmt gefasste Meinungsäußerung über die Constitution solcher Verbindungen zu unfruchtbarem Streit führt, wie wir ihn bei der Frage nach der Constitution des Acetessigesters selbst — ob Enol- oder Keto-Form — erlebt haben.

Ob Tautomerie oder Desmotropie oder anderweitige Isomerie bei den 1.5-Diketonen und den dazu gehörigen Ketoenol-, Bisenol- und Cyclohexanolon-Formen vorliegt, ist auf chemischem Wege allein nicht immer mit Sicherheit zu entscheiden, und auf physikalischem Wege ist hier die Frage noch nicht zur Genüge und mit entscheidendem Erfolge beleuchtet worden.

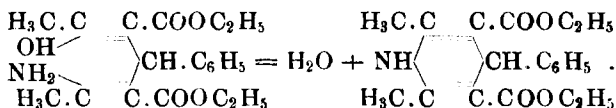
In diesem Zusammenhange wird es interessiren, dass, wie die Dihydropyridine nach Hantzsch²⁾ in Cyclohexenone übergeführt werden können:



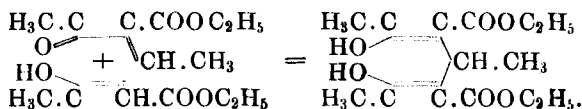
¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 323, 89, Anm. 17.

²⁾ Ann. d. Chem. 215, 297.

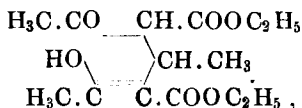
— ein Reaktionsproduct, das alsdann unter Wasserabspaltung sofort das Dihydropyridinderivat liefert:



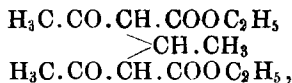
Und weiter findet bei der Condensation von Acetaldehyd mit Acetessigester durch secundäre Basen zunächst Bildung eines bisenolisirten Aethylidenbisacetessigesters statt (ölig, wird wahrscheinlich ein Dihydropyridinderivat liefern), indem zuerst Aethylidenacetessigester entsteht und dieser sich mit der Enolform des Acetessigesters (unter Anlagerung des Acetessigesters an das conjugirte System von Doppelbindung im Aethylidenacetessigester) zum bisenolisirten Aethylidenbisacetessigester vereinigt:



Dieser primäre bisenolisirte Aethylidenbisacetessigester geht dann unter dem Einfluss der Base (wie das auch sonst häufig unter dem Einfluss von Basen stattfindet) allmählich in die Ketoenolform, den α -Ester (Schmp. 60°),



und in die Diketoform β -Ester (Schmp. 80°)¹⁾,



über, welche beide mit Ammoniak nur noch einen Aminoester und kein Pyridinderivat zu liefern vermögen²⁾.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Rabe, diese Berichte 32, 89 [1899]; 33, 3807 [1900]. A. Billmann, Inaug.-Diss. Jena 1900.

²⁾ Rabe, diese Berichte 33, 3807 [1900], Anm. 3. A. Billmann, Inaug.-Diss. Jena 1900.