

374. E. Knoevenagel und A. Erler: Condensationsreactionen des Benzoylacetons mit Benzaldehyd durch organische Basen.

(Eingegangen am 18. Juni 1903.)

Benzaldehyd lässt sich mit Benzoylacetone durch organische Basen sowohl im Verhältniss von 1:2 Mol., als auch im Verhältniss von 1:1 Mol. condensiren.



Das Benzylidenbisbenzoylacetone wurde in zwei isomeren Formen erhalten, die als α - und β -Verbindung unterschieden sein mögen.

Ia. α -Benzylidenbisbenzoylacetone. Zwei Mol. pulverisiertes Benzoylacetone (5 g) und ein Mol. frisch destillirter Benzaldehyd (1.6 g) wurden in etwa 25 ccm absolutem Alkohol unter gelindem Erwärmen gelöst und in nicht zu schneller Aufeinanderfolge 8 Tropfen Piperidin als Condensationsmittel hinzugegeben. In der Regel schon nach 1–2 Tagen schied sich das α -Benzylidenbisbenzoylacetone aus, ein nach dem Umkrystallisiren aus viel Alkohol sehr leichter, weisser, feinkrystallinischer Körper vom Schmp. 195°. Die Ausbeute betrug 50–60 pCt. der Theorie. Die Löslichkeitsverhältnisse bringt die Tabelle weiter unten zum Ausdruck.

0.1544 g Subst.: 0.4427 g CO₂, 0.0830 g H₂O. — 0.1804 g Subst.: 0.5195 g CO₂, 0.0986 g H₂O.

C₂₇H₂₄O₄. Ber. C 78.63, H 5.83.
Gef. » 78.20, 78.54, » 6.03, 6.13.

Ib. β -Benzylidenbisbenzoylacetone. Neben diesem α -Benzylidenbisbenzoylacetone bildet sich noch ein anderer Körper, dessen Schmp. (120–121°) und dessen Löslichkeitsverhältnisse wesentlich von dem α -Product abweichen. Er tritt vielfach bei der Condensation überhaupt nicht auf, dann wieder ist er mit dem oben beschriebenen Körper zum grossen Procentsatze vermischt und nur in einem Falle gelang es, ihn frei von dem Isomeren in befriedigender Ausbeute zu erhalten. Trotz einer grossen Anzahl Versuche glückte es bisher nicht, die Bedingungen der Bildungsweise dieses Körpers mit Sicherheit zu ermitteln.

Das β -Benzylidenbisbenzoylacetone (Schmp. 121°) ist als eine labile Form des α -Körpers anzusehen, denn es lagert sich unter dem Einflusse von Piperidin ausserordentlich leicht in die α -Verbindung um. Sein Verhalten zu organischen Lösungsmitteln ist aus der Tabelle weiter unten ersichtlich.

Gegen Eisenchlorid verhalten sich die beiden Isomeren verschieden: die alkoholische Lösung des bei 120—121° schmelzenden Körpers giebt mit nur wenigen Tropfen Eisenchlorid versetzt, sofort eine dunkelrothe Färbung, während die alkoholische Lösung des Körpers vom Schmp. 195° durch Eisenchlorid keine Veränderung erfährt. Danach wäre der niedrig schmelzende Körper wahrscheinlich eine Enol-Verbindung und der hochschmelzende die dazu gehörige Ketoform.

Der bei 120—121° schmelzende Körper gab folgende Analysenwerthe:

0.1190 g Sbst.: 0.3437 g CO₂, 0.0626 g H₂O. — 0.1325 g Sbst.: 0.3815 g CO₂, 0.0711 g H₂O.

C₂₇H₂₄O₄. Ber. C 78.63, H 5.83.

Gef. » 78.77, 78.52, » 5.90, 6.02.

II. Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf α-Benzylidenbisbenzoylacetone.

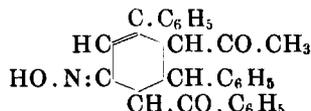
2 g reines α-Benzylidenbisbenzoylacetone vom Schmp. 195° wurden mit 0.5 g salzsaurem Hydroxylamin innig verrieben und unter Zugabe von 19 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach einiger Zeit trat Lösung ein und etwa 1½ Stunden später begann sich ein Körper auszuschcheiden. Das Kochen wurde dann noch 10 Minuten fortgesetzt. Beim Erkalten krystallisirte der Körper vollständig aus. Im analysenreinen Zustande, aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz er bei 199°. Die Ausbeute war fast quantitativ.

0.1022 g Sbst.: 0.2976 g CO₂, 0.0509 g H₂O. — 0.1623 g Sbst.: 0.4708 g CO₂, 0.0847 g H₂O. — 0.1956 g Sbst.: 6.15 ccm N (20°, 761 mm).

C₂₇H₂₃O₃N. Ber. C 79.21, H 5.62, N 3.43.

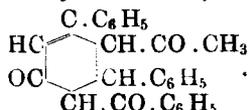
Gef. » 79.43, 79.12, » 5.58, 5.8, » 3.6.

Neben Ringschliessung hat nur eine Monoximbildung stattgefunden. Dem Körper dürfte demnach die Formel



eines Diphenyl-1.3-acetyl-2-benzoyl-4-oximido-5-cyclohexens zukommen.

III. Diphenyl-1.3-acetyl-2-benzoyl-4-cyclohexanon-5,



In die absolute alkoholische Suspension von α-Benzylidenbisbenzoylacetone wurde getrocknetes Salzsäuregas unter Eiskühlung ein-

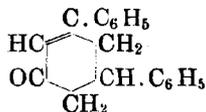
geleitet. Am zweckmässigsten verwandte man dazu ein Fractionirkölbehen, dessen Kühlrohr mit einem Chlorcalciumrohr geschlossen wurde, um die Feuchtigkeit fernzuhalten. Nach kurzer Zeit färbte sich die Flüssigkeit orangeroth und nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden trat vollständig klare, bordeauxroth gefärbte Lösung ein. Bald darauf war dann auch die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Der Alkohol wurde nun sogleich im Vacuum unter gelindem Erwärmen abdestillirt. Es blieb ein gelber Körper zurück, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol stark lichtbrechende, kleine, gelbe Nadeln vom Schmp. 183° lieferte. Die Ausbeute betrug 30–40 pCt. vom angewandten Benzylidenbisbenzoylacetone. Destillirt man den Alkohol bei gewöhnlichem Drucke ab, oder lässt man die durch Salzsäure gesättigte Lösung einige Zeit stehen, so tritt starke Verharzung ein.

Die Löslichkeit des Körpers wird durch die Tabelle weiter unten wiedergegeben.

0.1123 g Sbst.: 0.3373 g CO_2 , 0.0561 g H_2O . — 0.1834 g Sbst.: 0.5514 g CO_2 , 0.0926 g H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{O}_3$. Ber. C 82.22, H 5.58.
Gef. » 81.93, 82.00, » 5.60, 5.66.

IV. Diphenyl-1.3-cyclohexanon-5,



2 g festes Kali wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit 3 g α -Benzylidenbisbenzoylacetone etwa 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Es bildete sich ein Oel, das mit Aether von der wässrigen Lösung getrennt wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether im Vacuum unter gelindem Erwärmen abdestillirt. Es hinterblieb ein hellgelb gefärbtes Oel, das durch Zusatz von wenig absolutem Alkohol erstarrte. Die Ausbeute betrug 1 g.

Aus viel Ligroin wurden prächtige, weisse Nadeln vom Schmp. 82 – 83° erhalten.

0.1032 g Sbst.: 0.3300 g CO_2 , 0.0605 g H_2O . — 0.1723 g Sbst.: 0.5517 g CO_2 , 0.1017 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 87.10, H 6.45.
Gef. » 87.22, 87.34, » 6.57, 6.62.

Ueber die Löslichkeit vergl. die Tabelle weiter unten.

Das Diphenyl-1.3-cyclohexanon-5 ist früher schon auf anderem Wege von E. Knoevenagel und H. Schmidt¹⁾ in gelben Krystallen vom Schmp. 70—72° erhalten worden. Die Abweichungen in den früheren und jetzigen Angaben vermögen wir zur Zeit nicht zu erklären.

Phenylhydrazon des Diphenyl-1.3-cyclohexanon-5. Dieses Phenylhydrazon bildet sich leicht, wenn man Diphenyl-1.3-cyclohexanon-5 in wenig Essigsäure löst und mit überschüssigem Phenylhydrazin und etwas Alkohol erwärmt. Es krystallisiert aus Alkohol in dunkelgelben, stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmp. 181°.

0.0928 g Sbst.: 0.2893 g CO₂, 0.0553 g H₂O. — 0.1164 g Sbst.: 8.6 cem N (22°, 754 mm).

C₂₄H₂₂N₂. Ber. C 85.21, H 6.51, N 8.28.
Gef. » 85.04, » 6.68, » 8.30.

V. Benzylidenbenzoylacetone, C₆H₅.CO.C(:CH.C₆H₅).CO.CH₃.

20 g Benzoylacetone (1 Mol.) wurden gepulvert und mit 13 g frisch destillirtem Benzaldehyd (1 Mol.) zusammengebracht.

Durch Erwärmen des Benzoylacetons im Wasserbade auf 35—38° ging es nach und nach in Lösung. Im Verlaufe mehrerer Stunden wurden dann im Ganzen 8—10 Tropfen Piperidin hinzugegeben, ohne jedoch die Lösung aus dem Wasserbade zu entfernen. Schon nach 2—3 Stunden trat Trübung durch Wasserabscheidung ein, und gewöhnlich begann nach einem Tage die Ausscheidung des Benzalbenzoylacetons. Nach ungefähr 2 Tagen war die Masse vollständig erstarrt. Die Ausbeute betrug 75—80 pCt. der Theorie. Aus Lignoïn umkrystallisiert, lieferte der Körper prächtige, stark lichtbrechende Krystalle vom Schmp. 98—99°.

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers vergl. die Tabelle weiter unten.

Giebt man das Piperidin zu schnell hinzu²⁾, oder lässt man die Temperatur im Wasserbade zu hoch steigen, so wird die Ausbeute ganz erheblich herabgesetzt. Es bildet sich dann neben Benzalbenzoylacetone zum Theil auch Benzylidenbisbenzoylacetone oder es treten ölige Producte auf.

0.1675 g Sbst.: 0.5016 g CO₂, 0.0887 g H₂O. — 0.1640 g Sbst.: 0.4880 g CO₂, 0.0852 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₂. Ber. C 81.60, H 5.60.
Gef. » 81.66, 81.16, » 5.94, 5.82.

¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 59.

²⁾ Vergl. diese Berichte 31, 730 [1898], Fussnote 4.

Löslichkeitstabelle der Körper I—VI.

	Ia		Ib		III		IV		V		VI	
	k	w	k	w	k	w	k	w	k	w	k	w
Ligroin . . .	nl	nl	wl	l	nl	nl	l	ll	nl	wl	nl	wl
Chloroform . .	ll	sll	sll	sll	ll	sll	sll	sll	sll	sll	ll	sll
Benzol . . .	ll	sll	ll	sll	ll	sll	sll	sll	sll	sll	ll	sll
Alkohol . . .	nl	wl	ll	sll	wl	l	ll	sll	wl	l	l	ll
Eisessig . . .	ll	sll	sll	sll	ll	sll	sll	sll	sll	sll	ll	sll

sll = sehr leicht löslich, ll = leicht löslich, l = löslich, wl = wenig löslich, nl = nicht löslich.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

375. E. Knoevenagel: Ueber Condensationsproducte von Acetylaceton mit Aldehyden.

[Nach Versuchen von K. Bialon, W. Ruschhaupt, G. Schneider, Fr. Croner und W. Sängner.]

(Eingegangen am 18. Juni 1903.)

Schon vor geraumer Zeit habe ich gemeinschaftlich mit meinen Schülern gelegentlich Einiges über die Condensation von Acetylaceton mit Aldehyden durch organische Basen mitgetheilt: Die Condensation von Benzaldehyd mit Acetylaceton ist beschrieben in den Ann. d. Chem. 281, 81 [1894], Einiges über die Condensationen von Formaldehyd mit Acetylaceton und von Acetaldehyd mit Acetylaceton ist mitgetheilt in diesen Berichten 31, 1025 [1898], und schliesslich condensirte ich früher schon gemeinschaftlich mit meinen Schülern Acetylaceton mit Salicylaldehyd¹⁾, Zimmtaldehyd²⁾, Vanillin³⁾, β -Oxy- α -naphtylaldehyd⁴⁾, und werde über die erhaltenen Resultate im Zusammenhange mit anderen Versuchen in nächster Zeit an dieser Stelle berichten.

Die Condensationen wurden theils im Verhältniss von 1 Mol. Aldehyd zu 1 Mol. Acetylaceton, theils im Verhältniss von 1 Mol. Aldehyd zu 2 Mol. Acetylaceton ausgeführt.

¹⁾ Arnot, Dissert., Heidelberg 1896.

²⁾ Herz, Dissert., Heidelberg 1898.

³⁾ Albert, Dissert., Heidelberg 1903.

⁴⁾ Schröter, Dissert., Heidelberg 1902.