

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.

Mit Phenylhydrazin hingegen konnte nur ein Monophenylhydrazon erhalten werden.

Verschiedene Versuche, durch Reduction des ungesättigten Doppelringketons zu einem gesättigten Alkohol, Näheres über seine Constitution zu erfahren, schlugen bisher fehl und wurden zunächst unterbrochen in der Hoffnung, leichtere Aufklärung über die Eigenschaften dieser *m*-Biscyclohexenone in der Acetaldehyd- und schliesslich in der Form-aldehyd-Reihe zu erlangen.

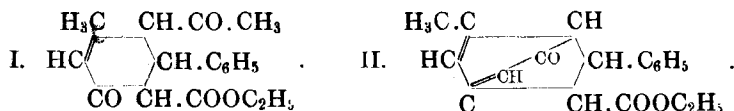
Durch Condensation von Acetaldehyd mit 2 Mol. Acetylaceton unter dem Einfluss von Piperidin wurde deshalb das Aethylidenbisacetylaceton dargestellt und mit diesem Körper die analoge Versuchsreihe wie beim Benzaldehydkörper durchgeführt.

Bialon gelang es, durch Kochen des Aethylidenbisacetylacetons mit verdünnter Salzsäure zwei krystallinische Körper von 136° und 68° Schmp. zu erhalten, deren beiderseitige Analysenzahlen auf zweimalige Wasserabspaltung aus dem Aethylidenbisacetylaceton stimmten und deren grosse Beständigkeit (sie siedeten beide unter gewöhnlichem Druck gegen 300° ohne Zersetzung) auf das Vorliegen zweier isomerer Biscyclohexenone schliessen liess. Während in der Benzaldehydreihe nur ein Doppelringkörper erhalten wurde, wurden hier statt dessen zwei Isomere gewonnen, welche vielleicht den beiden oben angegebenen Formeln entsprechen, nur mit dem Unterschiede, dass die Phenylgruppe durch die Methylgruppe ersetzt ist. Vielleicht hat man es hier aber auch mit Stereoisomerie¹⁾ oder mit Ketonen und den entsprechenden Enolen zu thun. Ruschhaupt, der diese Körper später näher untersuchte, erhielt auch mit Salzsäure in Chloroformlösung den Doppelringkörper vom Schmp. 64° (nach Bialon 68°), konnte aber bei dieser Gewinnungsweise das höher schmelzende Isomere nicht beobachten.

Auch Zwischenproducte von der Zusammensetzung der Diacetylcyclohexenone, also Körper, die unter nur einmaliger Wasserabspaltung aus dem Aethylidenbisacetylaceton entstanden, konnten in dieser Reihe weder von Bialon noch von Ruschhaupt erhalten werden. Ferner wollte es bisher nicht gelingen, Oxime und Phenylhydrazone der Doppelringkörper zu erhalten. Und schliesslich wurden wir auch in der Hoffnung getäuscht, diese Körper der Acetaldehydreihe in leicht fassbare Reductionsproducte überführen zu können. Die Versuche führten zu der Erkenntnis, dass die Untersuchungen hier noch grössere Schwierigkeiten bereiteten, als in der Benzaldehydreihe.

¹⁾ Ueber Isomeriemöglichkeiten in Fällen, in welchen asymmetrische Kohlenstoffatome durch Brücken verbunden sind, vergl. Aschan, Ann. d. Chem. 316, 200; Jacobson, diese Berichte 35, 3981 [1902]; Skraup, diese Berichte 36, 141 [1903].

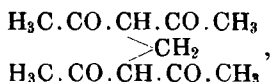
m-Brückenringbildung bei erstmaliger (Formel I) und darauf folgender zweimaliger (Formel II) Wasserabspaltung stattfinden konnte.



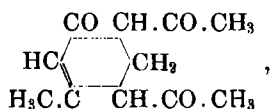
Die Wasserabspaltung ist uns hier indessen nicht geglückt. Wir beobachteten gelegentlich dieser Untersuchung aber, dass noch ein isomeres Acetessigesterbenzalacetylaceton gewonnen werden kann, wenn man Acetylaceton und Benzalacetessigester durch Diäthylamin zusammenlagert zu Acetylacetonbenzalacetessigester¹⁾. Der Körper schmilzt bei 123°²⁾, konnte aber durch Wasserabspaltung auch nicht in den zugehörigen Brückenringkörper übergeführt werden.

Noch weniger Glück mit der näheren Aufklärung und der Untersuchung der von mir als *m*-Brückenringkörper aufgefassten Verbindungen hatte ich schliesslich bei den Condensationsproducten von Formaldehyd mit Acetylaceton. In dieser Reihe wurde die Untersuchung gemeinschaftlich mit G. Schneider³⁾, Fr. Croner⁴⁾ und W. Sänger⁵⁾ durchgeführt.

Das Methyleneisacetylaceton (Schmp. 87—88°),



konnte durch einmalige Wasserabspaltung übergeführt werden in Methyl-1-diacetyl-2.4-cyclohexanon-5 (Schmp. 75°),



welches nach den in den anderen Reihen mit Erfolg angewandten Methoden bisher indessen nicht durch nochmalige Wasserabspaltung in den zugehörigen Doppelringkörper übergeführt werden konnte.

¹⁾ Ueber die Nomenclatur vergl. Ann. d. Chem. 281, 30.

²⁾ Die Isomerie der beiden Körper wurde noch nicht aufgeklärt. Vielleicht handelt es sich dabei um Enolisierungsvorgänge.

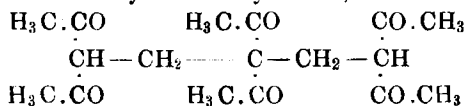
³⁾ Ueber Condensation von Formaldehyd mit Acetylaceton, Dissert., Heidelberg 1900.

⁴⁾ Einwirkung von Formaldehyd auf Acetylaceton, Dissert., Heidelberg 1901.

⁵⁾ Ueber Condensationen von Formaldehyd mit 1.3-Diketonen, Dissert., Heidelberg 1903.

stickstofffreien Ausgangsmaterial erstarrte. Diese Eigenschaft kann zur Reinigung benutzt werden.

Mit Salzsäure in Chloroformlösung werden nach der Analyse 2 Mol. Formaldehyd abgespalten, wobei ein bei 101° schmelzender Körper, vielleicht Dimethylentrisacetylaceton,



erhalten wird.

Die zuletzt erwähnten Körper, welche der Dimethylol- und Trimethylol-Reihe angehören, waren nicht nach getrennten Verfahren darstellbar, sondern entstanden stets neben einander, wenn Acetylaceton mit einem grösseren Ueberschuss von Formaldehyd durch allmählichen Zusatz von Diäthylamin condensirt wurde. Beim Auskochen des so erhaltenen Rohproductes mit der zehnfachen Menge Aether ging Dimethylolmethylenbisacetylaceton in Lösung. Aus dem Rückstand wurde durch Kochen mit Benzol das Methyl-1-diacetyl-2-4-trimethylol-2-4-6-cyclohexanon-5 herausgelöst und im Rückstande blieb das Dimethyloldimethylentrisacetylaceton¹⁾.

Condensation von Acetylaceton mit Benzaldehyd

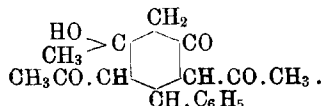
(mit K. Bialon).

Einwirkung von Salzsäure auf Benzylidenbisacetylaceton.

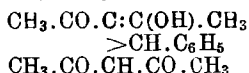
Die Einwirkung von Salzsäure auf Benzylidenbisacetylaceton²⁾ wurde zuerst gemeinschaftlich mit R. Werner in alkoholischer Lösung, später mit K. Bialon in Chloroformlösung untersucht.

¹⁾ Für die drei zuletzt erwähnten Körper halte ich die Frage nach der Constitution nicht für endgültig erledigt. Insbesondere ist noch durch weitere Untersuchung festzustellen, ob die Methylolgruppen die Stellen einnehmen, welche ihnen zugeschrieben wurden, und ferner ist zu ermitteln, inwieweit die Körper Ketone, oder Enole, oder vielleicht auch Cyclohexanolone sind.

²⁾ Ann. d. Chem. 281, 80. Nach Rabe und Elze soll das Verhalten des Benzylidenbisacetylacetons gegen Hydrazinhydrat unzweifelhaft für ein Cyclohexanolon sprechen.



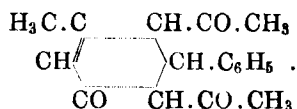
Ich halte das wohl für möglich, aber nicht für sicher erwiesen, und glaube nach den bis jetzt vorliegenden Daten auch die Formel:



mit in Frage ziehen zu müssen.

Löst man Benzylidenbisacetylaceton in wenig absolutem Alkohol, behandelt mit Salzsäure nach der schon gegebenen¹⁾ Vorschrift, so entsteht unter zweimaligem Wasseraustritt der als Dimethylphenyl-*m*-biscyclohexenon bezeichnete Körper, welcher nach Werner bei 152°, nach Bialon bei 154° schmilzt. Die Ausbeute wird bei dieser Darstellung durch eintretende Verharzung leicht stark beeinträchtigt. Etwas bessere Ausbeute erhält man, wenn eine concentrirte, alkoholische Lösung des Benzylidenbisacetylacetons mit wässriger, concentrirter Salzsäure zwei Stunden unter Rückfluss gekocht wird. Aber auch hier liess die Ausbeute in Folge theilweiser Verharzung zu wünschen übrig. In verdünnter Lösung von Benzylidenbisacetylaceton fand durch Salzsäure keine Veränderung statt.

Methyl-1-phenyl-3-diacetyl-2-4-cyclohexenon-5,



Bei weiteren Versuchen, die Ausbeute des Dimethylphenyl-*m*-biscyclohexenons bei seiner Bereitung aus Benzylidenbisacetylaceton zu erhöhen, wurde unter nur einmaliger Wasserabspaltung das Methylphenyldiacetylcyclohexenon erhalten.

In einem Fractionirkolben wurde Benzylidenbisacetylaceton in Chloroform suspendirt und trockne Salzsäure eingeleitet. Nach etwa einer halben Stunde hatte sich das Benzylidenbisacetylaceton mit gelber Farbe gelöst, und es begann sich Wasser abzuschneiden. Nach drei Stunden wurden Chloroform und Wasser durch Evacuiren im Fractionirkolben zuerst in der Kälte und später auf dem Wasserbade und unter Durchleiten eines schwachen Luftstromes fortgenommen. Es hinterblieb ein dickes, gelbes Oel, aus dem sich bei längerem Stehen Krystalle abschieden. Der Körper krystallisirte aus Ligroin in durchsichtigen, schwachgelblich gefärbten Tafeln vom Schmp. 68°; er war chlorfrei. Die Analyse führte auf die Zusammensetzung eines Methylphenyldiacetylcyclohexenons.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 75.52, H 6.72.
Gef. » 75.7, 75.5, » 6.8, 6.7.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, leicht löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Ligroin und unlöslich in Wasser. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird daraus beim sofortigen Verdünnen mit Eiswasser unverändert wieder gefällt. Er ist löslich

¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 87.

in Kalilauge. Beim Erhitzen auf etwa 120° zersetzt er sich unter Verharzung.

Leitet man, wie oben angegeben, Salzsäuregas in das gekühlte Gemisch von Benzylidenbisacetylaceton mit Chloroform, giesst nach Beendigung der Reaction das Gemenge, ohne die Salzsäure vorher zu entfernen, in concentrirte Schwefelsäure und lässt längere Zeit, etwa 1—2 Wochen, stehen, so wird ein weiteres Mol. Wasser abgespalten unter Bildung des oben schon erwähnten Dimethylphenyl-*m*-biscyclohexenons, von dessen anderweitiger Darstellung unten noch die Rede sein wird.

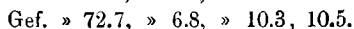
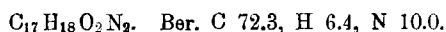
Erhitzt man das Methylphenyldiacetylcyclohexenon mit 5-proc. alkoholischer Kalilauge 2 Stunden unter Rückfluss, so werden die beiden Acetylgruppen abgespalten. Es entstand das schon auf anderen Wegen dargestellte Methylphenylcyclohexenon¹⁾, welches bei 25 mm von 190 — 195° überging und das früher (l. c.) schon beschriebene Oxim vom Schmp. 114 — 115° lieferte.

Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Methylphenyldiacetylcyclohexenon.

a) in neutraler Lösung. Ein Molekül des Ketons wurde in einer geringen Menge stark verdünntem Alkohol gelöst und eine concentrirte wässrige Lösung von 4 Mol. Hydroxylamin hinzugefügt.

Nach einigem Schütteln schied sich schon in der Kälte ein Körper ab, der den Schmp. 135 — 137° zeigte, aber bisher nicht näher untersucht wurde.

Wurde eine Stunde lang unter Rückfluss gekocht, so wurde ein Product erhalten, das aus verdünntem Alkohol in weissen Prismen mit pyramidalen Begrenzung krystallisirte und bei 103 — 105° schmolz. Die Analyse ergab Werthe, welche auf Reaction zwischen 1 Mol. des Diacetylketons mit 2 Mol. Hydroxylamin unter Austritt von 3 Mol. Wasser schliessen lässt.



Danach könnte ein Dioxim des Dimethylphenyl-*m*-biscyclohexenons vorliegen.

b) in Gegenwart von Soda. Wurden Dimethylphenyldiacetylcyclohexenon und salzsaures Hydroxylamin in wässrig-alkoholischer Lösung mit überschüssiger Soda 4 Stunden unter Rückfluss gekocht, so schied sich nach dem Verdunsten der Hauptmenge des Alkohols beim Abkühlen ein schwarzbraunes Oel ab, welches beim Verreiben

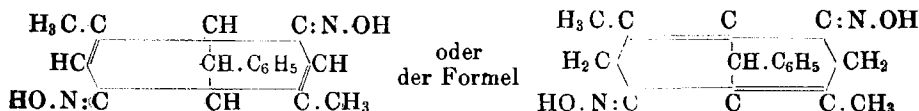
¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 79.

mit wenig Aether erstarrte. Der Körper schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 190—193° und besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das vorher beschriebene Dioxim des Dimethylphenyl-*m*-biscyclohexenons.

$C_{17}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 72.3, H 6.4, N 9.9.

Gef. » 72.0, » 6.6, » 9.8.

Es liegen danach in beiden, in neutraler sowie in sodaalkalischer Lösung dargestellten Hydroxylaminderivaten, zwei isomere Körper vor, deren Verhältniss zu einander noch der näheren Aufklärung bedarf. Es ist möglich, dass beide Körper Stereoisomere der Formel



darstellen. Ebenso gut kann, nach weiter unten angegebenen Erfahrungen in der Methylolreihe, in dem einen auch ein Benzylidenbisoxazol vorliegen.

Da die Ausbeute an diesen stickstoffhaltigen Körpern bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf das Methylphenyldiacetylcyclohexenon sehr gut ist, so wären Versuche am Platze, durch Spaltung dieser Körper ev. zu den zugehörigen isomeren *m*-Biscyclohexenonen zu gelangen

Einwirkung von Ammoniak auf Methyl-1-phenyl-3-diacetyl-2-4-cyclohexanon-5.

Wird in eine kalt gesättigte Lösung des Ketons in absolutem Alkohol unter Eiskühlung trocknes Ammoniakgas eingeleitet, so tritt Rothfärbung ein, und nach Verlauf einer halben Stunde fällt in reichlicher Menge ein grobkrySTALLINISCHER Körper aus, der bei 100 schmilzt. Bei Versuchen, ihn umzukrystallisiren, zeigte sich, dass er durch Erwärmen mit Wasser, mit verdünntem oder absolutem Alkohol, in denen er schwer löslich ist, zersetzt wird unter Auftreten eines süßlichen, anisähnlichen Geruches. Nur durch sehr vorsichtiges Erwärmen mit Benzol konnte er in Lösung gebracht und krystallisirt erhalten werden. Die Krystalle schmolzen bei 125° unter Zersetzung. Auch an der Luft oder im Vacuumexsiccator findet allmähliche Zersetzung unter Auftreten des erwähnten Geruches statt, wobei diese Krystalle undurchsichtig und gelb werden.

$C_{17}H_{17}ON$. Ber. C 81.3, H 6.8, N 5.6.

$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. » 75.8, » 7.1, » 5.2.

Gef. » 78.3, 76.0, » 7.5, 8.0, » 5.8.

Die Analysen lassen vermuthen, dass der Körper theilweise zersetzt ist.

Der Körper ist leicht löslich in warmem Chloroform, ziemlich leicht löslich in warmem Benzol, schwer löslich in Alkohol und Ligroin und fast unlöslich in Aether.

Beim Erwärmen mit Alkohol oder Wasser wird er, wie erwähnt, unter gleichzeitiger Auflösung zersetzt. Beim Verdunsten des Alkohols krystallisiren weisse, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 180°, welche in Alkohol sehr leicht löslich sind. Dieser Körper bedarf noch der näheren Untersuchung und dürfte Aufklärung über das oben beschriebene Ammoniakderivat liefern.

Einwirkung von Alkalien auf Methyl-1-phenyl-3-diacetyl-2-4-cyclohexanon-5.

Bei dem oben schon beschriebenen Versuche der Abspaltung der beiden Acetylgruppen aus dem Diacetylmethylphenylcyclohexanon wirkte die Kalilauge nur auf einen kleinen Theil des Ketons in der beabsichtigten Weise ein. Aus dem Rückstande der Destillation des Methylphenylcyclohexenons liessen sich durch Aether kleine Blättchen vom Schmp. 151° abscheiden, die identisch sind mit dem auf anderem Wege bereits erhaltenen, im Eingange des experimentellen Theils erwähnten Methylphenyl-*m*-biscyclohexanon

Es zeigte sich, dass dieses *m*-Biscyclohexanon auch durch Kochen alkoholischer Lösungen des Diacetylmethylphenylcyclohexenons mit Soda oder Pottasche erhalten werden kann. Am besten entsteht es jedoch, wenn man das Diacetylmethylphenylcyclohexanon mit verdünnter wässriger Kalilauge 1:100 unter Rückfluss erhitzt. Dabei löste sich das Keton zunächst auf, und wenn die Flüssigkeit in's Sieden gekommen war, trat Trübung ein unter allmählicher Abscheidung von grossen Oeltropfen. Nach zweistündigem Kochen war die Reaction regelmässig beendet. Das abgeschiedene Oel wurde nach dem Erkalten fast völlig fest und krystallisirte aus Alkohol in prächtigen, perlmutterglänzenden Blättchen, die den Schmp. 151° zeigten. Der Körper ist nach Löslichkeit und Analyse identisch mit dem oben schon erwähnten Dimethylphenyl-*m*-biscyclohexanon (Schmp. nach Werner 152°, nach Bialon 154°).

$C_{17}H_{18}O_2$. Ber. C 80.9, H 6.4.
Gef. » 81.4, 81.2, » 6.9, 6.3.

Der Körper ist ausserordentlich beständig und kann unter gewöhnlichem Druck bei etwa 355° destillirt werden.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Dimethylphenyl-*m*-biscyclohexanon.

In eine heiss gesättigten Lösung des *m*-Biscyclohexenons in Alkohol wurde eine heiss gesättigte Lösung von 4 Mol. salzsaurem Hydroxylamin gebracht und ein Ueberschuss von Soda hinzugesetzt. Nach einmaligem Aufkochen und Erkaltenlassen krystallisirte ein Oxim vom Schmp. 178°. Die Analyse deutet auf ein Gemenge von mono- und di-oximirtem Keton.

$C_{17}H_{17}O_2N$. Ber. N 5.2.

$C_{17}H_{15}O_2N_2$. Ber. N 9.9. Gef. N 6.2.

Es zeigte sich, dass je nach der Dauer des Kochens alle möglichen Schmelzpunkte von 151° bis hinauf zu 193° erhalten werden konnten. Erst durch zweistündiges Kochen unter Rückfluss wird die Oximierung beendet, und nach dem Verdunsten des Alkohols scheidet sich alsdann ein zähes Oel ab, das beim Verreiben mit Aether erstarrt. Der Körper schmilzt nach dem Umkrystallisiren bei 193°, genau wie das aus dem Methylphenyldiacetylcyclohexanon dargestellte Hydroxylaminderivat. Beide Körper erwiesen sich beim Vergleich ihrer Eigenschaften als völlig identisch.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dimethylphenyl-*m*-biscyclohexanon.

In eine nicht zu concentrirte Lösung des *m*-Biscyclohexenons in Eisessig wurde eine äquimolekulare Menge von Phenylhydrazin unter Kühlung eingerührt. Auf Zusatz von Wasser fielen gelbe Flocken aus, die sich beim Schütteln zu einer knetbaren Masse zusammenballten, welche mit Wasser gewaschen wurde und aus Alkohol in schönen, dunkelrothgelben Krystallen vom Schmp. 199° krystallisirte. Die Analyse ergab Zahlen, die auf ein Monophenylhydrazon schliessen lassen.

$C_{23}H_{22}ON_2$. Ber. N 8.2. Gef. 8.7, 8.3.

Ein zweites Mol. Phenylhydrazin einzuführen gelang nicht.

Reductionsversuche, welche mit Natrium in absolut-alkoholischer Lösung beim Dimethylphenyl-*m* biscyclohexanon ausgeführt wurden, um zu dem entsprechenden Alkohol zu gelangen, hatten keinen Erfolg.

Condensation von Acetylaceton mit Acetaldehyd.

(Mit K. Bialon und W. Ruschhaupt.)

1 Mol. Acetaldehyd (zweckmässig werden 10 pCt. Ueberschuss genommen) wurde mit 2 Mol. reinstem Acetylaceton gemischt, in Eis und Kochsalz gekühlt und wiederholt kleine Mengen Piperidin zugefügt. Nach 24-stündigem Stehen in Eis krystallisirten kleine, weisse Nadeln,

und schliesslich erstarrte die ganze Masse. Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirt der erhaltene Körper in grossen, durchsichtigen Prismen, welche bei 108° schmelzen. Er ist sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, in kaltem Wasser löslich im Verhältniss ungefähr 1:20 und sehr schwer löslich in Aether und in Ligroïn. Nach der Analyse liegt Aethylidenbisacetylaceton vor.

$C_{12}H_{18}O_4$. Ber. C 63.7, H 7.9.

Gef. » 63.4, » 7.8.

Einwirkung von Alkali auf Aethyliden-bisacetylaceton.

Kocht man Aethylidenbisacetylaceton kurze Zeit mit 30-procentiger Natronlauge, so entsteht das Dimethyl-1-3-cyclohexanon¹⁾, welches durch seinen Siedepunkt 210° und seinen charakteristischen Geruch erkannt wird.

Einwirkung von Salzsäure auf Aethylidenbisacetylaceton.

a) von wässriger Salzsäure. Aethylidenbisacetylaceton wurde 2 Stunden lang mit verdünnter Salzsäure gekocht. Beim Kochen schied sich ein braunes Oel ab, das nach dem Erkalten und Neutralisiren mit Soda fest wurde. Durch Schütteln mit wenig Aether, in welchem die im Oel enthaltenen Krystalle fast unlöslich sind, während das Oel sich leicht löst, wird der feste Körper isolirt. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grossen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 136° . Er ist sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, leicht in warmem, schwerer in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, sehr schwer in heissem Ligroïn und fast unlöslich in Aether. Er siedet unter 754 mm Druck bei 320° ohne jegliche Zersetzung. Im Vacuum ging er bei 15 mm Druck bei 210° über.

$C_{12}H_{14}O_2$. Ber. C 75.8,

H 7.4.

Gef. » 75.2, 75.4, 76.2, 76.2, » 7.4, 7.4.

Aus der oben erhaltenen ätherischen Lösung krystallisirten beim Verdunsten grobe, wasserhelle Krystalle vom Schmp. 64° . Die gehegte Vermuthung, dass hier ein Dimethyldiacetylcyclohexanon vorliege, erwies sich als irrig. Die Analyse ergab Zahlen, die ebenfalls auf ein *m*-Biscyclohexanon stimmen.

$C_{12}H_{14}O_2$. Ber. C 75.8,

H 7.4.

Gef. » 75.6, 75.9, » 7.4, 7.7.

Der Körper ist demnach isomer mit dem oben erhaltenen, bei 136° schmelzenden. Er siedet bei 155° unter 15 mm, und ebenso unzersetzt unter 754 mm bei 280° . In seiner Löslichkeit ist er wesentlich von dem bei 136° schmelzenden Körper verschieden.

¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 111.

Er ist sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, leicht in heissem Alkohol und Aether; ziemlich leicht in heissem Ligroin, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren, dagegen leicht löslich in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure.

Da das Trimethyl-*m*-biscyclohexanon drei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, so könnte die Isomerie räumlicher Art sein. Die verschiedene Löslichkeit der Körper in Wasser macht es freilich wahrscheinlich, dass es sich hier um Keton- und Enol-Formen handelt. Auch der verschiedene Siedepunkt deutet auf gröbere als sterische Isomerie hin. Es ist bis jetzt nicht gelungen, den Körper bequemer zugänglich zu machen, um diese interessanten Fragen ihrer Lösung entgegenzuführen.

b) von trockner Salzsäure. Schon Bialon hatte Versuche unternommen, Trimethyl-*m*-biscyclohexanon durch Einwirkung von trockner Salzsäure auf die Lösung in Alkohol, bezw. in Chloroform zu erhalten, indessen ohne greifbares Resultat.

Ruschhaupt dagegen gelang es, durch Lösen des Aethylidenbisacetylacetons in der fünffachen Menge Chloroform und halbstündiges Einwirken von trockner Salzsäure unter Eiskühlung das Trimethyl-*m*-biscyclohexanon vom Schmp. 64° zu erhalten, während das höher schmelzende Isomere (Schmp. 136°) auf diesem Wege nicht erhalten wurde. Der Erfolg der Versuche Ruschhaupt's gegenüber denen von Bialon ist darauf zurückzuführen, dass Ruschhaupt die salzsaure Chloroformlösung nicht direct eindampfte, sondern durch mehrfaches Schütteln mit wässriger Sodalösung erst die Salzsäure entfernte und dann die Chloroformlösung bei Zimmertemperatur im Vacuum eindunstete. Es hinterblieb ein dickes, röthliches Oel, das nicht direct krystallisiren wollte. Es wurde daher der Vacuumdestillation unterworfen, wobei die Hauptmenge unter 15 mm Druck zwischen 160° und 180° überging. Das Destillat erstarrte und die erstarrte Masse wurde von der Mutterlauge abgesaugt. Die Mutterlauge wurde wiederholt mit Chloroform und Salzsäure behandelt und auf diese Weise schliesslich aus 20 g 8 g des bei 64° schmelzenden Trimethyl-*m*-biscyclohexenons erhalten.

Destillation des Aethylidenbisacetylacetons im Vacuum.

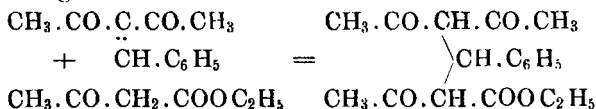
Destillirt man Aethylidenbisacetylaceton im Vacuum, so geht zunächst Wasser über und dann folgen unregelmässig siedende Oele. Aus dem höchst siedenden Antheile, der bei $160-170^{\circ}$ unter 10 mm Druck übergeht, erhält man in geringer Menge das niedrig (bei 64°) schmelzende Trimethyl-*m*-biscyclohexanon. Es schied sich freilich erst nach mehrmonatlichem Stehen des Oeles in feinen, länglichen

Nadeln aus. Die Menge reichte gerade hin, um die Identität mit dem von Bialon erhaltenen Trimethyl-*m*-biscyclohexanon festzustellen.

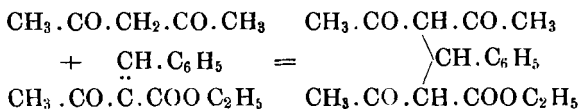
Anlagerungsproduct von Acetylaceton an Benzalacetessigester.

Um die schon in der Einleitung angedeutete Frage zu entscheiden, ob bei der Bildung von Doppelringkörpern *m*- oder *p*-Brückerringe entstehen, wurde das Zusammenlagerungsproduct von Acetylaceton und Benzalacetessigester dargestellt.

Gleichmolekulare Mengen Acetylaceton und Benzalacetessigester wurden bei Zimmertemperatur und unter Zusatz von je 4 Tropfen Diäthylamin auf 1 g des Gemisches condensirt. Das Gemisch erstarrt nach längerem Stehen (im besten Falle innerhalb 24 Stunden). Das Rohproduct ist noch stark verunreinigt, zeigt schwankende Schmelzpunkte und hat die unangenehme Eigenschaft, sich aus Lösungsmitteln leicht ölig abzuscheiden. Am besten wurde der Körper auf folgende Weise gereinigt. Das Rohproduct wurde in stark verdünntem, beissem Alkohol gelöst und die Lösung von dem zuerst beim Erkalten sich abscheidenden dunklen Oel abgossen. Aus der abgossenen Lösung krystallisiren dann nach einiger Zeit feine Nadeln. Das Verfahren wurde mehrfach wiederholt. Der Schmelzpunkt erhöhte sich dabei von 94° auf 123°, wo er constant wurde. Ein höher schmelzendes Product konnte hier selbst durch häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol und durch systematisches Isoliren der schwerer löslichen Antheile nicht erhalten werden. Dieses Resultat ist auffallend, weil früher von Knoevenagel und Werner¹⁾ durch Zusammenlagerung von Benzalacetylaceton und Acetessigester mittels Diäthylamin nach der Gleichung



ein Körper vom Schmp. 156° erhalten wurde, der auch hier aus Acetylaceton und Benzalacetessigester nach der Gleichung



hätte entstehen sollen.

Die Analyse des bei 123° schmelzenden, nach der letzten Gleichung entstandenen Körpers gab auf das Zusammenlagerungsproduct stimmende Werthe.

¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 86.

$C_{18}H_{27}O_5$. Ber. C 67,9, H 6,9.

Gef. » 67,8, 67,6, » 7,2, 7,1.

Die beiden Körper sind danach isomer. Ob die Isomerie indessen sterischer Art ist, oder auf Enolbildung oder gar Cyclohexanonbildung beruht, müssen erst weitere Versuche lehren. Die Löslichkeit der bei 123° schmelzenden Verbindung ist fast dieselbe, wie bei dem Körper vom Schmp. 156°, nur scheint der niedriger schmelzende in Aether etwas leichter löslich zu sein. Nach dem Vorschlage von Knoevenagel¹⁾ mögen die beiden Körper vorläufig ihrer Bildungsweise entsprechend als Acetylaceton-benzalacetessigester (Schmp. 123°) und Acetessigester-benzalacetylaceton (Schmp. 156°) unterschieden werden.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetessigester-benzalacetylaceton.

Zu diesen Versuchen wurde das Acetessigester-benzalacetylaceton benutzt, da es reiner und in besserer Ausbeute als der Acetylaceton-benzalacetessigester herzustellen war. Wird die Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure etwa 4 Stunden gekocht, so entsteht daraus in befriedigender Ausbeute das Methyl-1-phenyl-3-cyclohexanon 5 vom Sdp. 185—190° unter 15 mm Druck. Es wurde durch sein Oxim näher charakterisirt, welches in Uebereinstimmung mit den Angaben von Knoevenagel und Jakson bei 152° schmolz, während Knoevenagel mit Werner und Bialon ein isomeres Oxim vom Schmp. 114° erhielt²⁾.

Einwirkung von trockner Salzsäure auf Acetessigester-benzalacetylaceton und sein Isomeres.

Suspendirt man jedes der beiden Isomeren in Chloroform und leitet bei Zimmertemperatur etwa eine halbe Stunde trockne Salzsäure ein, so färbt die Lösung sich rothbraun und Wassertropfen sammeln sich an der Oberfläche. Der suspendirte Körper löst sich dabei auf. Nach Entfernung des Chloroforms und der Salzsäure bei Wasserbadtemperatur im Vacuum hinterblieb ein zähes Oel, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. Im Vacuum ging fast alles bei wiederholter Destillation bei 225—226° unter 17 mm Druck über und bildete ein wenig gefärbtes gelbliches Oel, das nach dem Erkalten zähflüssig wurde. Im Vorlauf fand sich etwas Methyl-1-phenyl-3-cyclohexanon-5, das durch sein Oxim (Schmp. 152°) charakterisirt wurde. Das zähflüssige Oel gab bei der Analyse folgende Zahlen:

¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 30.

²⁾ Vergl. darüber Knoevenagel und Goldsmith, diese Berichte 31, 2465 [1898].

0.2356 g Sbst.: 0.6352 g CO₂, 0.1454 g H₂O. — 0.1648 g Sbst.: 0.4460 g CO₂, 0.1008 g H₂O. — 0.2626 g Sbst.: 0.7076 g CO₂, 0.1620 g H₂O. — 0.2710 g Sbst.: 0.7248 g CO₂, 0.1652 g H₂O.

Gef. C 73.53, 73.81, 73.50. 72.94.

» H 6.86, 6.80, 6.84, 6.77.

Der Körper scheint trotz des constanten Siedepunktes kein einheitlicher zu sein. Für eine einmalige Wasserabspaltung aus dem Ausgangsmaterial ergeben sich für C 72.0 und H 6.3 und bei zweimaligem Wasseraustritt für C 76.6 und H 6.4.

Um den Körper näher zu charakterisieren, wurden einige Versuche ausgeführt, jedoch ohne wesentlichen Erfolg. Gegen concentrirte Salzsäure scheint der Körper sehr beständig zu sein: er wurde durch Kochen damit nicht verändert. Natronlauge bewirkt leicht Verharzung. Ein Oxim konnte nicht erhalten werden. Bromlösung wurde schnell entfärbt, jedoch konnte ein Bromderivat nicht isolirt werden. Zur Entscheidung über die Frage, ob nach *p*- oder *m*-Brückenringbildung vorliegt, ist es daher durch diese Versuche nicht gekommen.

Condensation von 2 Mol. Acetylaceton mit 1 Mol. Formaldehyd.

(Mit G. Schneider und W. Sänger.)

2 Mol. Acetylaceton und 1 Mol. Formaldehyd wurden sowohl mittels Piperidin als auch mittels Diäthylamin zu Methylenebisacetylaceton condensirt. Ebenso wurde dazu 40-procentige wässrige Formaldehydlösung gebraucht, die bei älteren Präparaten, deren Gehalt an Formaldehyd durch Polymerisation heruntergegangen war, durch längeres Kochen unter Rückflusskühlung wieder annähernd auf den früheren Gehalt gebracht wurde. Am besten aber eignete sich zu diesen Condensationen *p*-Formaldehyd in feingepulvertem Zustande.

a) Condensation mittels Piperidin (Schneider).

2 Mol. Acetylaceton (5 g) wurden mit 1 Mol. Formaldehyd in 40-procentiger Lösung (2 g) versetzt, wobei starke Gelbfärbung eintrat. Die Lösung wurde mit dem halben Volumen absolutem Alkohol vermischt, hierzu dann unter Kühlung mit Eis und Kochsalz 5 Tropfen verdünntes Piperidin (1 Volumen Piperidin auf 9 Volumen Alkohol) gegeben und das Ganze in Kältemischung 24 Stunden stehen gelassen. Im Verlaufe von je 10 Stunden wurden dann noch drei Mal je 5 Tropfen Piperidin zugesetzt und darauf die Mischung bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde der Alkohol im Vacuum verdunstet. Es schieden sich 0.6—1 g Krystalle ab. Der Rest blieb immer zähflüssig.

Wegen der geringen Ausbeute an krystallisirtem Methylenebisacetylaceton wurden von Schneider viele Versuche mit dem zäh-

flüssigen Rohproduct angestellt. Bei Versuchen in grösseren Mengen wurde die Ausbeute an Krystallen noch geringer und es wurden nur ölige Producte erhalten, wie dies auch Scholz¹⁾ beschreibt. Wurde ohne Kühlung und Alkoholzusatz mit concentrirtem Piperidin gearbeitet, so trat eine äusserst heftige Reaction unter theilweiser Verharzung ein.

Die oben erwähnte geringe Menge an Krystallen wurde auf Thon abgepresst und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol einen Schmelzpunkt von 85°. Die Analyse ergab auf Methylenbisacetylaceton stimmende Werthe.

0.4409 g Sbst.: 1.0079 g CO₂, 0.0294 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₄. Ber. C 62.26, H 7.55.

Gef. » 62.34, » 7.41.

b) Condensationen mittels Diäthylamin (Sänger).

2 Mol. reinstes Acetylaceton (10 g) und 1 Mol. frisch aufgekochte 40-procentige Formaldehydlösung (3.7 g) wurden unter Eiskühlung mit 4 Tropfen Diäthylamin versetzt. Die Temperatur stieg nicht über 5°. Jeden Tag wurden noch weitere 4 Tropfen Diäthylamin zugefügt, bis im Ganzen 20 Tropfen verwandt waren. Trat bis dahin keine Krystallabscheidung ein, so wurde eine Probe des flüssigen Condensationsproductes mit wenig Aether auf dem Uhrglas verrieben und die erhaltenen Krystalle eingimpft. Es wurden auf diese Weise im Ganzen 5.5 g entsprechend 52 pCt. der theoretischen Ausbeute an Methylenbisacetylaceton (Schmp. roh 75–80°) erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether schmolz der Körper etwas höher, als Schneider angegeben hat, bei 87–88°.

0.1080 g Sbst.: 0.2481 g CO₂, 0.0716 g H₂O. — 0.1090 g Sbst.: 0.2485 g CO₂, 0.0751 g H₂O. — 0.1528 g Sbst.: 0.3492 g CO₂, 0.1043 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₄. Ber. C 62.26, H 7.55.

Gef. » 62.66, 62.19, 62.34, » 7.37, 7.65, 7.58.

Das Methylenbisacetylaceton giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung sofort eine tiefdunkelviolette Färbung, das lässt auf eine, wenigstens in alkoholischer Lösung, vor sich gegangene Euolisirung schliessen.

Nach dem Verhalten des öligen Productes, welches mit Ammoniak ein Diacetyldihydrolutidin nach Scholtz²⁾ liefert und welches nach Rabe und Elze³⁾ mit Hydrazinhydrat ein Bisdimethylpyrazol liefert, halte ich es für sehr wohl möglich, dass in dem Oel, welches mit

¹⁾ Diese Berichte 30, 2295 [1897].

²⁾ Diese Berichte 30, 2295 [1897]. ³⁾ Ann. d. Chem. 323, 110 [1902].

0.1973 g Sbst.: 0.4512 g CO₂, 0.1299 g H₂O. — 0.1655 g Sbst.: 0.3761 g CO₂, 0.1098 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₄. Ber. C 62.26, H 7.55.
Gef. » 62.36, 61.97, » 7.32, 7.37.

Einwirkung von Ammoniak auf Methylenbisacetylaceton. Schmp. 87—88°. (Schneider, Sänger.)

Nach Scholtz (l. c.) entsteht aus flüssigem Methylenbisacetylaceton und Ammoniak ein Diacetyldihydrolutidin vom Schmp. 198°. Dieser Körper konnte, wie oben bereits erwähnt wurde, aus dem festen Methylenbisacetylaceton nicht mehr erhalten werden.

Als 3 g Methylenbisacetylaceton (Schmp. 86°) in 50 ccm absolutem Alkohol unter Kühlung mit trockenem Ammoniakgas übersättigt wurden, fand keine Einwirkung statt. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Ammoniaks wurde der Ausgangskörper zurückerhalten.

Als derselbe Versuch bei 100° wiederholt wurde, entstand ein zähes Oel, welches nicht zum Erstarren zu bringen war.

Als schliesslich Ammoniak nach Zugabe von Chlorzink auf dem Wasserbade zur Einwirkung gebracht wurde, hinterblieb ein zähes, nicht erstarrendes Oel.

Das von Scholtz erhaltene Diacetyldihydrolutidin vom Schmp. 198° wurde von Schneider auch aus dem öligen Methylenbisacetylaceton durch Behandeln mit wässriger Ammoncarbonatlosung erhalten.

Um zu versuchen, ob auch die Schliessung eines zweiten stickstoffhaltigen Ringes mit 1 Mol. Ammoniak aus dem Diacetyldihydrolutidin mit 2 Mol. Ammoniak aus dem Methylenbisacetylaceton direct möglich sei, erhitzte man 5 g flüssiges Methylenbisacetylaceton mit 5 g festem Ammoniumcarbonat in der Bombe auf 130—150° 5—8 Stunden. Beim Oeffnen der Bombe war starker Druck und ein intensiver Pyridingeruch zu bemerken. Das Reactionsproduct wurde mit Wasserdampf destillirt, so lange noch pyridinahnlicher Geruch zu beobachten war. Die Destillate mehrerer solcher angestellter Versuche mit 5 g wurden vereinigt und nochmals destillirt, wodurch man die gesamte Menge der Base in möglichst wenig Wasser erhält. Man sättigt dann mit festem Kali, wobei man zweckmässig auf 50° erwärmt. Dabei scheidet sich die Base als Oel ab, erstarrt nach dem Erkalten und kann auf Thon abgepresst werden. Schmelzpunkt des Rohproductes 46°. Durch zweimalige Sublimation über etwas Kali steigt der Schmelzpunkt der Base auf 47°. Der Siedepunkt der Base liegt bei etwa 120°. Der Geruch ist äusserst durchdringend, an Pyridin und Acetamid gleichzeitig erinnernd, der Geschmack bitter. Es ist eine starke Base, die an der Luft Kohlensäure anzieht und sich äusserst

leicht auch bei Zimmertemperatur verflüchtigt. Salzsäures, schwefelsäures und salpetersäures Salz sind in Wasser löslich. Das Platinchloriddoppelsalz stellt flache prismatische Krystalle dar; es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Aus starker Salzsäure lässt es sich krystallisiren. Das Goldchloriddoppelsalz bildet zerfliessliche Tafeln. Zinnchlorür und Zinnchlorid bilden auch in Alkohol lösliche Doppelsalze. Phosphormolybdänsäure giebt einen flockigen Niederschlag, der sich beim Stehen grün färbt. Kaliumquecksilberjodid giebt in der sauren Lösung der Base einen gelben krystallinischen Niederschlag.

Aus 5 g Methyleneisacetylaceton wurden nur 0.6—1 g der Base erhalten. Auch wenn anstatt mit festem Ammoniumcarbonat mit einer concentrirten wässrigen Lösung desselben gearbeitet wurde, war die Ausbeute nicht besser. Aus dem Diacetyldihydrolutidin vom Schmp. 138° entstand mit Ammoniumcarbonat unter den gleichen Bedingungen dieselbe Base, aber auch nicht in grösserer Menge.

Die Analyse gab schwankende Werthe, wahrscheinlich daher rührend, dass die Substanz begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht.

1. 0.1256 g Sbst.: 0.2286 g CO₂, 0.0836 g H₂O. — 2. 0.0947 g Sbst.: 0.1877 g CO₂, 0.0777 g H₂O. — 3. 0.1098 g Sbst.: 0.2157 g CO₂, 0.0877 g H₂O.

Bei Analyse 1 wurde die Substanz direct im Schiffchen, bei 2 und 3 im Glasröhrchen abgewogen.

0.2428 g Sbst.: 30.2 ccm N (18°, 749.5 mm. — 0.2079 g Sbst.: 27.2 ccm N (19°, 741 mm).

Gef. C 49.60, 54.05, 53.57, H 7.40, 9.11, 8.87, N 14.16, 14.64.

Diese Zahlen deuten vielleicht auf eine Base C₉H₁₈O₃N₂,

ber. C 53.46, H 8.91, N 13.84,

für deren Bildungsweise bis jetzt keine Erklärung gegeben werden kann. Zunächst müssten die Analysenzahlen noch einmal nachgeprüft werden.

Das aus Salzsäure umkrystallisirte, abfiltrirte und mit Alkohol und Aether ausgewaschene Platinchloriddoppelsalz wurde mit heissem Wasser in einen Tiegel gespült, dessen Inhalt eingedampft und bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die Trockensubstanz wurde gewogen und zur Zerstörung der organischen Substanz geglüht.

0.0871 g platinchlorwasserstoffsäures Salz gaben 0.0286 g Platin.

C₉H₁₈O₃N₂.H₂PtCl₆. Ber. Pt 31.70. Gef. Pt 32.83.

Versuche, eine Benzoyl- oder Acetyl-Verbindung zu erhalten, blieben erfolglos. Auch Natriumnitrit scheint nicht einzuwirken. Es liesse dies auf eine tertiäre Base schliessen. Ohne Ergebniss verliefen auch alle Versuche, die analoge Base vom Aethylidenbisacetylaceton ausgehend zu erhalten.

Einwirkung von Salzsäure auf Methylenbisacetylaceton.
(Schneider und Sänger.)

Die Versuche der Einwirkung von Salzsäure auf Methylenbisacetylaceton wurden von Schneider in Ermangelung einer besseren Ausbeute an festem Condensationsproduct mit dem rohen Oel angestellt und später von Sänger mit dem krystallisirten Methylenbisacetylaceton (Schmp. 87 – 88°) wiederholt.

10 g des flüssigen Methylenbisacetylaceton wurden in etwa 50 ccm Chloroform gelöst und, analog den weiter oben erwähnten Versuchen von Bialon in der Benzaldehydreibe, ein nicht zu langsamer Strom trocknen Salzsauregases unter Eiskühlung durchgeleitet. Die Lösung färbte sich roth und wurde durch ausgeschiedenes Wasser getrübt. Sobald das Wasser sich abgesetzt hatte, wurde das Ganze in Sodalösung gegossen und tüchtig damit geschüttelt. Die Salzsäure muss vollständig entfernt werden, da sie sonst zur Bildung des später zu besprechenden Diacetyl-*m*-kresols (Schmp. 106°) Veranlassung giebt. Nach dem Abheben und Trocknen der Chloroformlösung mit Chlorcalcium wurde das Chloroform im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Es resultirte dabei stets ein zähflüssiges Oel, das auch bei längerem Stehen nicht fest wurde. Nur einmal schieden sich kleine sechsseitige Täfelchen ab, die einen Schmelzpunkt von 196° zeigten und in Aether schwer löslich waren. Doch war die Menge dieses Productes so gering, dass es nicht näher untersucht werden konnte.

Durch Behandeln des Oeles mit Aether wurden 2 g schöner gelber Nadeln erhalten, die zur weiteren Reinigung zuerst aus viel Ligroin, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Sie schmolzen alsdann bei 75°. Der Körper erwies sich chlorfrei.

0.1802 g Sbst.: 0.4510 g CO₂, 0.1219 g H₂O. — 0.1814 g Sbst.: 0.4509 g CO₂, 0.1291 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₃. Ber. C 68.04, H 7.22.
Gef. » 68.25, 67.79, » 7.51, 7.90.

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Eisessig (17.03 g).

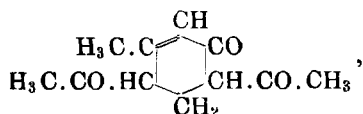
0.1456 g Sbst. (0.8-proc. Lösung): Gefrierpunktserniedrigung 0.177°.
0.4206 g Sbst. (2.4 » »): » 0.528°.
0.8963 g Sbst. (4.9 » »): » 1.146°.

C₁₁H₁₄O₃. Ber. Mol.-Gew. 194. Gef. Mol.-Gew. 188, 178, 179.

Der Körper ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigäther, Benzol und Eisessig und in heissem Schwefelkohlenstoff, löslich in kaltem Aether, Schwefelkohlenstoff, heissem

Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin. Auch in concentrirten Säuren ist er löslich.

Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung giebt er eine tief dunkelrothe Färbung. Danach wäre er als eine Enolform eines Methyl-1-diacetyl-2.4-cyclohexenon-5,



aufzufassen.

Nach Rabe¹⁾ und Rabe und Weilinger²⁾ würde für ihn auch eine bicyclische Constitution in Frage kommen.

Sänger, welcher die Versuche von Schneider zur Darstellung des Methyl-diacetylcyclohexenons mit festem Methylenbisacetylaceton vom Schmp. 75° wiederholte, gelang es anfangs nicht, die mittels Salzsäure in Chloroformlösung erhaltenen Oele fest zu bekommen. Erst als er beim Verdunsten des Chloroforms dieses bis auf die letzten Reste durch Erwärmen auf dem Wasserbade, event. unter Zuhilfenahme des Vacuums, entfernt hatte, trat beim Eingiessen des restirenden Oeles in Eiswasser unter Umrühren regelmässig nach 10–15 Minuten völliges Erstarren dieses durch geringe Mengen Chloroform leicht flüssig erhaltenen Körpers zu einer festen, gelblichweissen Masse ein, die auf Thon abgepresst wurde und in rohem Zustande bei 60–70° schmolz. Aus 6 g Methylenbisacetylaceton wurden 2.4 g, entsprechend etwa 45 pCt. der theoretischen Ausbeute, erhalten. Nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther, aus welchem er in schönen, schwach grünlich schimmernden, weissen Nadeln abgeschieden wird, schmilzt er, übereinstimmend mit Schneider's Befund, bei 75°.

Die von Sänger ausgeführten Analysen bestätigen diejenigen von Schneider.

0.1734 g Sbst.: 0.4314 g CO₂, 0.1078 g H₂O. — 0.1354 g Sbst.: 0.3376 g CO₂, 0.0888 g H₂O.

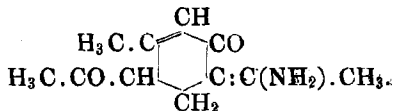
C₁₁H₁₄O₃. Ber. C 68.04, H 7.22.
Gef. » 67.85, 67.99, » 6.90, 7.28.

Einwirkung von Ammoniak auf Methyl-1-diacetyl-2.4-cyclohexenon-5. (Sänger.)

Die Enolverbindung des Methyl-diacetylcyclohexenons wird durch Ammoniak in ein stickstoffhaltiges Derivat übergeführt, welches nicht

¹⁾ Diese Berichte 36, 225 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 36, 227 [1903].

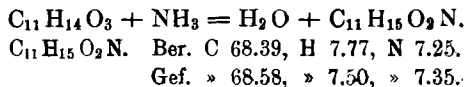
der Dihydropyridinreihe angehört. Dem Körper kommt vielleicht folgende Formel zu:



1 g des Methyl-diäcetylcyclohexenons vom Schmp. 75° wurde in 10 ccm Alkohol gelöst und unter Eiskühlung Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Die anfangs wasserhelle Flüssigkeit nahm nach und nach eine dunkelrothe Färbung an. Nach viertelstündigem Erwärmen im Wasserbade wurde der Alkohol im Wasserbade abgedampft, wobei ein krystallinischer Körper hinterblieb, der nach dem Abpressen auf Thon bei 110—126° schmolz. Ausbeute 0.7 g Rohproduct. Aus Benzol krystallisirte der Körper in schönen gelben Krystallen, die bei 136° schmolzen. Aus Wasser scheidet er sich in Form feiner Nadeln aus. Seine wässrige Lösung reagirt alkalisch. Er ist leicht löslich in heissem Chloroform und Benzol und in kaltem Alkohol, löslich in heissem Wasser und kaltem Chloroform, schwer löslich in heissem Aether und in kaltem Benzol und Wasser und fast unlöslich in kaltem Aether und in heissem Ligroin.

0.1014 g Sbst.: 0.2550 g CO₂, 0.0682 g H₂O. — 0.1419 g Sbst.: 9.2 ccm N (23°, 759 mm).

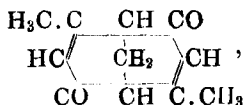
Den Analysenzahlen zufolge ist er entstanden nach der Gleichung:



Der Körper vermag ein salzsaures Salz zu bilden und ein platinchlorwasserstoffsäures Salz, das bei 225—230° schmilzt.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Methylendisäcetylaceton (Schneider).

Die im Folgenden beschriebenen Versuche gehen darauf aus, vom Methylendisäcetylaceton unter zweimaliger Wasserabspaltung zu dem entsprechenden *m*-Biscyclohexenon,



zu gelangen.

Die ersten Versuche wurden mit dem Methyl-diäcetylcyclohexenon ausgeführt. Wurde der Körper mit wässriger Salzsäure längere Zeit unter Rückfluss gekocht, so trat Zersetzung ein. Auch die Methode der Einwirkung von verdünnten Alkalien, welche sich beim Benzy-

lidenbisacetylaceton zur zweimaligen Wasserabspaltung bewährt hatte, war hier nicht durchführbar. Selbst sehr verdünnte, 1—1½-procentige Kalilauge und sogar Sodalösung in der gleichen Verdünnung bewirken, Letztere langsamer, Abspaltung der Acetyle unter Bildung von Methylcyclohexenon. Dagegen führte nach vielen Versuchen die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf flüssiges Methylenbisacetylaceton zu dem gesuchten *m*-Biscyclohexenon.

Das alkoholfreie, flüssige Methylenbisacetylaceton wurde unter Eiskühlung und fortwährendem Rühren nicht zu schnell in das gleiche Volumen concentrirter Schwefelsäure eingetropft und einige Zeit stehen gelassen. Die Flüssigkeit färbte sich roth und wurde zur Beendigung der Reaction noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Sie wurde dann auf nicht zu viel Eis gegossen, wobei sich aus der anfangs milchigen Flüssigkeit gelbe Oeltropfen abschieden, die allmählich theilweise erstarrten. Der Körper wurde abgepresst und aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Es werden schöne, gelbe Blättchen vom Schmp. 125—127° erhalten, die gegen Erhitzen sehr beständig sind. Nach dem optischen Verhalten gehören die Blättchen wahrscheinlich dem triklinen Systeme an. Der Körper ist schwefelfrei. Aus 5 g flüssigem Methylenbisacetylaceton wurde nicht mehr als 1 g desselben erhalten. Er ist sehr beständig gegen Säuren. Alkali löst ihn erst beim Erwärmen unter Rothfärbung. Ammoniak wirkt auf ihn nicht ein.

Hatte die Einwirkung der Schwefelsäure zu kurz gedauert, so schied sich beim Eingiessen auf Eiswasser nichts ab. Die Lösung blieb klar und schied erst nach längerem Stehen lange Nadeln des weiter unten zu besprechenden Diacetyl-*m*-kresols vom Schmp. 106° ab.

Das bei 125—127° schmelzende Product ist leicht löslich in kaltem Aceton, Chloroform, Alkohol, Benzol und Eisessig, löslich in kaltem Aether, Essigsäure und Wasser und schwer löslich in Ligroin. Die Analyse führte auf die Zusammensetzung des oben formulirten Dimethyl-*m*-biscyclohexenons.

0.1308 g Sbst.: 0.3626 g CO₂, 0.0835 g H₂O. — 0.1147 g Sbst.: 0.3170 g CO₂, 0.0724 g H₂O.

C₁₁H₁₂N₂. Ber. C 75.00, H 6.82.
Gef. » 75.6, 75.37, » 7.1, 7.0.

Salzsaures Hydroxylamin wirkt in salzsaurer, alkoholisch-wässriger Lösung beim Erhitzen unter Rückfluss nicht ein.

4.6-Diacetyl-1.3-kresol.

Dieses Phenol entsteht aus dem Methylenbisacetylaceton auf verschiedene Weise.

Wie soeben erwähnt, wurde seine Bildung beobachtet, wenn Methylenbisacetylaceton mit concentrirter Schwefelsäure nur kurze Zeit

reagirte, sodass beim Eingiessen in Wasser keine Oelabscheidung stattfand. Dabei findet offenbar Bildung des in Wasser leichter als das *m*-Biscyclohexanon löslichen Methyldiacetylcyclohexenons statt, welches beim Stehenlassen der Lösung an der Luft unter Oxydation das Phenol liefert.

Ferner wird seine Bildung beobachtet, wenn in Chloroformlösungen des Methylenbisacetylacetons Salzsäure eingeleitet wird und diese Lösungen an der Luft stehen bleiben.

Man erhält es am besten auf folgendem Wege: Das alkoholfreie, flüssige Methylenbisacetylaceton wird in dem drei- bis vierfachen Volumen etwa 20-procentiger Salzsäure gelöst und die gebildete gelbrothe Lösung 5—8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur in flachen Krystallschalen hingestellt. Die abgeschiedenen langen Nadeln werden abgeseugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Aus 20 g rohem Methylenbisacetylaceton werden etwa 8 g des Körpers erhalten, welcher bei 106° schmilzt und in der Regel schwach gelb aussieht. Rein weiss erhält man ihn durch Zersetzung des Kaliumsalzes mit verdünnter Säure. In kaltem Wasser ist der Körper schwer, in kochendem leichter löslich. Er ist leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff und in kaltem Aether, Aceton, Chloroform und Eisessig. Löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff und schwer löslich in kaltem Ligroïn.

Analyse und Eigenschaften liessen den Körper als 4.6-Diacetyl-1.3-kresol erkennen.

0.1709 g Sbst.: 0.4318 g CO₂, 0.0929 g H₂O. — 0.1706 g Sbst.: 0.4318 g CO₂, 0.0973 g H₂O. — 0.1767 g Sbst.: 0.4463 g CO₂, 0.0989 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₃. Ber. C 68.75, H 6.25.

Gef. » 68.91, 69.02, 68.88, » 6.04, 6.33, 6.22.

Würde aus dem Methylenbisacetylaceton C₁₁H₁₆O₄, nur ein Mal Wasser abgespalten sein, so müsste ein Körper von der Formel C₁₁H₁₄O₃ mit C = 68.04 und H = 7.22 vorliegen.

Bei der Darstellung des Körpers findet die Oxydation durch den Luftsauerstoff statt, was daraus hervorgeht, dass der Körper sich in hohen Gefässen viel langsamer bildet, und dass in luftdicht geschlossenen, evacuirten Gefässen die Bildung ganz ausbleibt.

Dass in dem Körper ein Diacetyl-*m*-kresol vorliegt, wird schon durch seine grosse Beständigkeit und durch seine Löslichkeit nicht nur in verdünnter Kalilauge, sondern auch in verdünntem Ammoniak, sowie durch seine ausserordentlich grosse Beständigkeit beim Erhitzen mit den concentrirtesten Alkalien gezeigt.

Erst beim Schmelzen mit Aetzkali fand theilweise Abspaltung der Acetylgruppen statt, und beim Ansäuern trat deutlicher Kresolgeruch auf.

Um das *m*-Kresol in grösserer Menge daraus zu erhalten, verfuhr man nach der Methode von Klages¹⁾.

Eine kleine Menge des bei 106° schmelzenden Diacetylkresols wurde mit der sechsfachen Menge syrupöser Phosphorsäure 3—4 Stunden auf dem Sandbade unter Rückfluss erhitzt. Zuerst ging alles klar in Lösung. Nach längerem Kochen schied sich ein bräunliches Oel auch unter Braunfärbung der Phosphorsäure ab. Das Reactionsproduct wurde mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat gab mit viel Bromwasser das bei 80° schmelzende Tribrom-*m*-kresol.

Versuche, aus Aethylidenbisacetylaceton ein analoges Phenol zu erhalten, blieben bis jetzt erfolglos.

Dioxim des 2.4-Diacetyl-1.3-kresols.

In schwach salzsaurer, wässrig-alkoholischer Lösung fand durch Hydroxylaminchlorhydrat keine Oximbildung statt.

Wird dagegen das Diacetylkresol mit Hydroxylaminchlorhydrat bei Gegenwart von überschüssiger Kalilauge in wässrig-alkoholischer Lösung 4 Stunden unter Rückfluss gekocht, der Alkohol alsdann vertrieben und die klare Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so scheiden sich feine, schwach röthliche Nadelchen aus. Nach zweimaligem Umkrystallisiren zeigten sie einen Schmelzpunkt von 191°. In Wasser ist der Körper kaum löslich. In Kalilauge löst er sich leicht und wird daraus durch Säuren wieder gefällt. Er ist leicht löslich in kaltem Aether, Aceton, Alkohol, Essigäther und Eisessig und in heissem Chloroform und Benzol, löslich in kaltem Chloroform und Benzol und in heissem Schwefelkohlenstoff und kaum löslich in Ligroin.

Die Analyse führte auf die Zusammensetzung eines normalen Dioxims des Diacetylkresols.

0.1236 g Sbst.: 0.2687 g CO₂, 0.0699 g H₂O. — 0.1315 g Sbst.: 15.3 ccm N (19°, 744.5 mm).

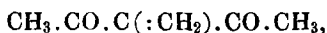
C₁₁H₁₄O₃N₂. Ber. C 59.46, H 6.31, N 12.61.

Gef. » 59.28, » 6.29, » 13.07.

Condensation von Formaldehyd und Acetylaceton zu gleichen Molekülen.

(Mit G. Schneider.)

Wenn Acetylaceton und Formaldehyd zu gleichen Molekülen condensirt werden, so entsteht nicht, wie erwartet wurde, Methylenacetylaceton,



¹⁾ Diese Berichte 32, 1549 [1899]

0.1448 g Sbst.: 0.3168 g CO₂, 0.0882 g H₂O. — 0.2306 g Sbst.: 0.5029 g CO₂, 0.1538 g H₂O. — 0.1989 g Sbst.: 0.4346 g CO₂, 0.1327 g H₂O. — 0.2634 g Sbst.: 0.5758 g CO₂, 0.1764 g H₂O.

Berechnet für Methylenebisacetylaceton (C₁₁H₁₆O₄) und für Methylolmethylenebisacetylaceton (C₁₂H₁₈O₅).

C ₁₁ H ₁₆ O ₄ .	Ber. C 62.26,	H 7.55.
C ₁₂ H ₁₈ O ₅ .	» » 59.50,	» 7.43.
	Gef. » 59.66, 59.48, 59.59, 59.62,	» 6.77, 7.41, 7.42, 7.44.

Versuche, Säurederivate des Körpers darzustellen durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid oder Essigsäureanhydrid, hatten bisher keinen Erfolg; es fand stets Zersetzung statt.

Einwirkung von Salzsäure auf Methylolmethylenebisacetylaceton.

Im Gegensatz zum Methylenebisacetylaceton ist das Methylolmethylenebisacetylaceton gegen Salzsäure äusserst empfindlich. Liess man den Körper mit concentrirter Salzsäure, in der er sich leicht löst, stehen, so trat nach kurzer Zeit tief dunkle Färbung und bald vollständige Zerstörung ein. Rasche Entfernung der Salzsäure im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur änderte nichts an dieser Erscheinung. Aehnlich wirkte auch verdünnte Salzsäure, freilich um so langsamer, je verdünnter sie war. In der Wärme fand die Zersetzung durch Salzsäure noch schneller statt.

Als der Körper mit 5-procentiger Salzsäure gekocht, die Lösung mit Soda neutralisirt, mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet wurde, hinterblieb ein dickes Oel, das erst nach längerem Stehen einige Krystalle eines Körpers vom Schmp. 69° abschied. Die gleichen Krystalle (Schmp. 62—65°) bildeten sich in geringer Menge beim Einleiten von trockner Salzsäure in raschem Strome während 2—3 Minuten in die absolute alkoholische Lösung des Körpers, wenn darauf die Lösung im Vacuum sofort wieder eingengt wurde.

Es gelang, diesen Körper vom Schmp. 69° schliesslich auf folgende Weise darzustellen: 15 g des Methylolmethylenebisacetylacetons wurden in 80 cem Chloroform gelöst und trocknes Salzsäuregas in die Lösung eingeleitet. Es findet Rothfärbung und Trübung durch ausgeschiedenes Wasser statt. Wenn das Wasser sich von der Chloroformlösung getrennt hat, schüttelt man kräftig und wiederholt mit Sodalösung durch, wobei die rothe Lösung gelb wird. Die Chloroformlösung wird dann getrocknet und das Chloroform bei gelinder Wärme im Vacuum verdunstet. Den flüssigen Rückstand lässt man alsdann in einer flachen Schale erstarren. Nach dem Abpressen auf porösen Thonscherben und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol

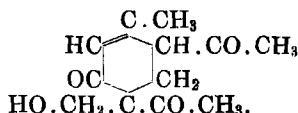
erhält man derbe, weisse Krystalle vom Schmp. 69°. Die Ausbeute beträgt 8—9 g.

Der Körper ist in Wasser ziemlich löslich. Concentrirte Säuren lösen ihn unter rascher Zersetzung. Er ist leicht löslich in kaltem Aether, Aceton, Chloroform, Essigäther, Benzol und in heissem, verdünntem Alkohol, löslich in heissem Ligroin, Schwefelkohlenstoff und kaltem, verdünntem Alkohol.

0.2373 g Sbst.: 0.5573 g CO₂, 0.1542 g H₂O. — 0.1743 g Sbst.: 0.4087 g CO₂, 0.1121 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₄. Ber. C 64.28, H 7.14.
Gef. » 64.05, 63.96, » 7.22, 7.15.

Nach der Analyse fand Abspaltung eines Moleküls Wasser aus dem Methylolmethylenebisacetylaceton statt. Dem Körper kommt wahrscheinlich die Constitution eines Methylol-1-diacetyl-2.4-methylol-4-cyclohexenons-5 zu von der Formel:



Dass dem Körper die einfache Formel zukommt, zeigte eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Aetherlösung.

Aether: 28.65 g (Constante 21.1).

Sbst. I: 0.3414 g (1.2-proc. Lösung). — II. 0.8368 g (2.9-proc. Lösung). — Beobachtete Erhöhung I. 0.116, II. 0.271.

Molekulargewicht. Ber. 224. Gef. 217, 228.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Methylolmethylenebisacetylaceton.

Wenn man Methylolmethylenebisacetylaceton in wässrig-alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und überschüssiger Sodaaflösung zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt, so scheiden sich Nadeln ab vom Schmp. 139°.

Am besten erhält man den Körper in folgender Weise: die alkoholische Lösung des Methylolmethylenebisacetylacetons wurde mit einem Ueberschuss von concentrirter, wässriger Hydroxylaminchlorhydratlösung unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure 3—4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Verdampft man darauf den Alkohol im Wasserbade, so erhält man feine, weisse Nadeln in guter Ausbeute, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol einen Schmelzpunkt von 141—142° zeigen. In Wasser sind die Krystalle kaum löslich, in concentrirten Säuren lösen sie sich und fallen bei Wasserzusatz unverändert aus.

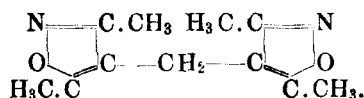
Sie sind leicht löslich in heissem Alkohol und in kaltem Chloroform, Aceton, Benzol und Eisessig, löslich in kaltem Alkohol, schwerer löslich in Aether und kaum löslich in Ligroin.

0.1201 g Sbst.: 0.2828 g CO₂, 0.0720 g H₂O. — 0.1906 g Sbst.: 0.4483 g CO₂, 0.1164 g H₂O. — 0.1340 g Sbst.: 0.3175 g CO₂, 0.0794 g H₂O. — 0.1609 g Sbst.: 19.1 ccm N (20°, 762 mm).

C₁₁H₁₄O₂N₂. Ber. C 64.08, H 6.79, N 13.59.
Gef. » 64.22, 64.15, 64.62, » 6.66, 6.79, 6.58, » 13.61.

Danach hätten 2 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. Methylolmethylendioxyacetone unter Abspaltung von 1 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. Wasser eingewirkt.

Der Körper ist ausserordentlich beständig gegen Salzsäure. Selbst als 0.2 g desselben mit 5 ccm concentrirter Salzsäure im Bombenrohr 4 Stunden auf 200° erhitzt wurden, blieb er unverändert. Auch durch kurzes Kochen mit concentrirter Schwefelsäure wurde er nicht angegriffen. Diese grosse Beständigkeit gegen Säuren lässt auf das Vorliegen eines Isoxazols, des Methylendioxybisdimethyl-3.5-isoxazols, schliessen von der Formel:



Einwirkung von Hydroxylamin auf Methylendioxybisdimethylolcyclohexanon (Schmp. 69°).

Der oben beschriebene Körper vom Schmp. 69° wurde in alkoholischer Lösung mit einem Ueberschuss von wässriger Hydroxylaminchlorhydratlösung und etwas concentrirter Salzsäure 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurden dicke, weisse Nadeln erhalten, die scharf bei 141—142° schmolzen. Der Körper ist identisch mit dem oben als Methylendioxybisdimethyl-3.5-isoxazol angesprochenen. Beide haben gleiche Löslichkeit, und auch die optische Untersuchung zeigte, dass beide entweder rhombisch oder monoklin nach der Orthoachse gestreckt sind.

0.1679 g Sbst.: 0.3969 g CO₂, 0.1034 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₂N₂. Ber. C 64.08, H 6.79.
Gef. » 64.46, » 6.84.

Wenn in dem Körper, wie es wahrscheinlich ist, ein Isoxazolderivat vorliegt, so muss bei der hier vor sich gegangenen Bildung der Cyclohexanonring zunächst unter Wasserzufuhr wieder gesprengt worden sein, ehe das Isoxazolderivat entstand.

Einwirkung von Alkalien und von Ammoniak auf Methylolmethylendisacetylaceton.

Schon durch sehr verdünnte Alkalien tritt in der Kälte Zersetzung des Methylolmethylendisacetylacetons ein unter Gelbfärbung und wahrscheinlich unter Bildung von Methylcyclohexanon. Ebenso wirkte auch 10-procentige Sodalösung in der Kälte bei längerem Stehenlassen. Kochen mit 5-procentiger Sodalösung gab ein zähes, gelbes Oel, das auch nach mehrmonatlichem Stehen nicht erstarrte und nicht weiter untersucht wurde.

Leitet man Ammoniakgas in die alkoholische Lösung des Methylolmethylendisacetylacetons und lässt die mit Ammoniak gesättigte Flüssigkeit längere Zeit stehen, so scheiden sich gelbe, seidenglänzende Nadeln ab, die sich identisch mit dem oben behandelten Diacetyldihydrolutidin erwiesen. Beim Kochen mit Ammoniak oder mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat entstand dieses Dihydropyridinderivat sofort. Beim Erhitzen mit festem Ammoniumcarbonat in der Bombe auf 130—150° entstand die ebenfalls weiter oben beschriebene, noch nicht näher untersuchte Base vom Schmp. 47°.

Einwirkung von Alkalien und von Ammoniak auf Methylolacetylmethylcyclohexanon (Schmp. 69°).

Verdünntes Alkali und Alkalicarbonat wirken auf dieses Cyclohexenonderivat ähnlich wie auf das Methylolmethylendisacetylaceton. Dagegen konnte mit Ammoniak aus dem Cyclohexenonderivat kein Diacetyldihydrolutidin erhalten werden. Ebenso trat beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat in der Bombe auf 150—180° nur Zersetzung unter Verharzung ein.

Einwirkung von Formaldehyd in grossem Ueberschuss auf Acetylaceton.

(Mit Fr. Croner.)

Schon Schneider condensirte 3 Mol. Formaldehyd mit 1 Mol. Acetylaceton durch verdünntes Diäthylamin und erhielt dabei ein Rohproduct in einer Ausbeute von 50—60pCt. vom angewandten Acetylaceton, welches zwischen 120—130° schmolz. Aus diesem Rohproduct wurde durch Auskochen mit Alkohol und Aether ein Rückstand vom Schmp. 168° erhalten, aus dem durch Eisessig ein anderer Körper vom Schmp. 101° entstand.

Um die beiden von Schneider in Gegenwart von viel Formaldehyd erhaltenen Körper vom Schmp. 168° und 101° genauer untersuchen zu können, hat später Croner die Condensation in dem Verhältniss 3 Mol. Formaldehyd mit 1 Mol. Acetylaceton wiederholt.

Da hierbei im Laufe der Untersuchung noch eine Reihe anderer Körper, die sich nur schwer von einander trennen liessen, erhalten wurde, so suchten wir zunächst durch Abänderung bei der Darstellung den einen oder den anderen Körper vorwiegend zu erhalten.

Dazu dienten folgende Versuche, bei denen

I. die molekularen Mengen Acetylaceton und Formaldehyd abgeändert wurden;

II. in Lösungsmitteln condensirt wurde;

III. die Condensationsmittel und die Temperatur variirt wurden.

I. Condensation in verschiedenen Mengenverhältnissen.

Zunächst condensirten wir in dem von Schneider angegebenen Verhältniss 45 g Acetylaceton mit 90 g 40-procentigem Formaldehyd und gaben im Laufe von 5 Tagen 100 Tropfen Diäthylamin hinzu. Wir erhielten auf diese Weise eine Gesamtausbeute von 43 g (96 pCt. des angewandten Acetylacetons). Und zwar wurden nach den ersten 3 Tagen nach Zusatz von 45 Tropfen Diäthylamin 14.2 g Rohproduct vom Schmp. 95–130° und nach weiteren 2 Tagen 28.8 g von ähnlichem Schmelzpunkt erhalten.

Es wurden dann verschiedene Versuche unter Anwendung grösserer Mengen Formaldehyd angestellt. Auf je 1 g Acetylaceton kamen 4 g 40-procentige, wässrige Formaldehydlösung zur Anwendung, also auf 1 Mol. Acetylaceton 5–6 Mol. Formaldehyd.

11 g Acetylaceton, 44 g Formaldehyd gaben nach Zusatz von 10 Tropfen Diäthylamin 3.7 g eines Productes vom Schmp. 93–134°, nach Hinzufügen von weiteren 5 Tropfen Diäthylamin 2.8 g Schmp. 108–140°. Die Gesamtausbeute betrug nach 4 Tagen 6.5 g, die durch weiteren Zusatz von Diäthylamin nicht vermehrt wurde. Die Ausbeute war gegen die früheren Versuche verringert, und das Rohproduct enthielt mehr von den niedriger schmelzenden Körpern.

Zwecks Untersuchung, ob der Formaldehyd im Stande sei, sich in noch grösserer Menge mit Acetylaceton zu vereinigen, wurden auf je 1 g Acetylaceton 8 g Formaldehydlösung, d. h. auf 1 Mol. Acetylaceton 10–11 Mol. Formaldehyd genommen. Ausbeute und Natur des Rohproductes blieben jedoch annähernd dieselben wie bei den vorhergehenden Versuchen.

II. Condensation in Lösungsmitteln.

Es wurden ferner Versuche angestellt, die beiden Körper verdünnt mit Lösungsmitteln auf einander einwirken zu lassen.

3 g Acetylaceton wurden zu 8 g Formaldehyd gegeben und vor Zusatz der nöthigen Menge Diäthylamin mit etwa 5 g Alkohol verdünnt. Nach 2 Tagen schieden sich Krystalle vom Schmp. 129° ab.

Bei einer anderen Condensation, bei der statt 5 g Alkohol etwa 30 g zugesetzt worden waren, hatte das Rohproduct einen Schmelzpunkt von 148—158°.

Das Verfahren bietet keine Vortheile. Es waren eben in dem alkoholischen Filtrat alle niedriger schmelzenden Körper enthalten, und es war noch schwerer, sie aus der Lösung zu isoliren, als dies bei dem später zu besprechenden Trennungsverfahren möglich ist.

III. Condensation bei verschiedenen Temperaturen.

Es wurden nun Beobachtungen darüber angestellt, ob die Anfangstemperatur bei der Reaction, bezw. die Wärmetönung beim Eintreten der Reaction von Einfluss auf die Beschaffenheit des Rohproductes ist.

a) Condensation ohne Kühlung.

20 g Formaldehyd wurden zu 5 g Acetylaceton gegeben. Die Temperatur des Gemisches betrug 21°. Es wurden 5 Tropfen Diäthylamin ohne Kühlung hinzugegeben; die Temperatur stieg schnell auf 50°. Der Schmelzpunkt der zuerst abgeschiedenen Krystalle lag bei 156—161°. Diese wurden abfiltrirt, und zu dem Filtrat noch einmal 5 Tropfen Diäthylamin gegeben. Es krystallisirten dann etwa 3.5 g Krystalle vom Schmp. 95—115°.

b) Condensation in Eiskühlung.

11 g Acetylaceton wurden mit 43 g Formaldehyd gemischt. Das Gemisch wurde von aussen durch Eis auf + 5° abgekühlt. Auf Zusatz von 3 × 3 Tropfen Diäthylamin innerhalb 15 Minuten stieg die Temperatur auf 7°, und nach weiteren 10 Minuten auf 12°. Das Product wurde dann aus dem Eis herausgenommen und sich selbst überlassen.

Die zuerst abgeschiedenen Krystalle schmolzen bei 160°, die später nach weiterem Zusatz von Diäthylamin sich bildenden Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 85—105°.

c) Condensation in Kältemischung.

10 g Acetylaceton und 40 g Formaldehyd wurden auf — 16° abgekühlt. 2 Tropfen Diäthylamin bewirkten eine Temperaturerhöhung von 6°. Nach 5 Minuten war das Gemisch wieder bis zu — 16° erkaltet, 3 weitere Tropfen erhöhten die Temperatur um 4°, nach wieder 3 Minuten stieg durch Zusatz von 6 Tropfen Diäthylamin die Temperatur von — 12° auf — 10°. Das Gemisch wurde noch 2 Stdn. in der Kältemischung stehen gelassen. Die ersten Krystalle schmolzen scharf bei 160°, die später sich abscheidenden zwischen 85° und 115°.

Es scheint also, dass sich, unabhängig von der Temperatur, immer die gleichen Producte bilden, und dass zunächst immer der schwerer lösliche, bei 167° schmelzende Körper abgeschieden wird.

Condensation mittels verschiedener Condensationsmittel.

Im Anschluss hieran wurde eine Versuchsreihe angesetzt, bei der verschiedene Condensationsmittel verwandt wurden, wie: Ammoniak, Methylamin, Aethylamin, Píperidin, Pyridin.

Gleichzeitig wurden die Temperatur und die molekularen Verhältnisse von Acetylaceton und Formaldehyd gewechselt. Pyridin wirkte überhaupt nicht ein. Ammoniak und primäre Amine wirkten stärker als secundäre Amine; doch waren sie aus dem Grunde nicht zu verwenden, weil die Reaction schon in Eiskühlung, ja sogar in Kältemischung so heftig verlief, dass die Producte nach starker Selbsterwärmung verharzten.

Die Versuche führten uns also wieder auf das Diäthylamin zurück. Dabei erwies es sich als gleichgültig, ob man das Diäthylamin zuerst zum Formaldehyd hinzugeibt, einige Zeit damit stehen lässt und dann das Acetylaceton zufügt, oder ob man in anderer Reihenfolge verfährt.

Selbst als später die Zusammensetzung der erhaltenen Körper bekannt war, und die Condensation in dem dadurch gegebenen, verschiedenen Verhältniss angesetzt wurde, wurden die einzelnen Körper nie ausschliesslich erhalten. Die Reaction konnte niemals in dem einen Sinne geleitet werden, um so weniger, da auch die Mengen, in denen sich die verschiedenen Körper bildeten, sehr wechselten.

Nur hat die Erfahrung gezeigt, dass, wenn man 1 Mol. Acetylaceton mit 2--3 Mol. Formaldehyd condensirt, sich vorwiegend der schon von Schneider erhaltene Körper vom Schmp. 167^o bildet; condensirt man dagegen in dem Verhältniss von 1 Mol. Acetylaceton mit 6 Mol. Formaldehyd, so entstehen vorwiegend Gemenge der Körper, von denen jetzt näher die Rede sein soll.

Das Rohproduct bildet gewöhnlich grosse, weisse Krystalle, die überstehende Flüssigkeit ist, wenn das Diäthylamin nicht zu rasch hinzugegeben wurde, farblos. Das Rohproduct wurde wie folgt verarbeitet.

Dimethylolmethylenbisacetylaceton und seine Derivate.

(Mit Fr. Croner.)

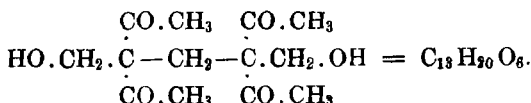
Kocht man das Rohproduct, welches bei der Condensation von 1 Mol. Acetylaceton mit 6 Mol. Formaldehyd entsteht, zunächst mehrere Male mit Aether aus, wozu man auf 10 g Substanz etwa 100 g Aether braucht, so scheiden sich aus den verschiedenen Lösungen beim Erkalten derbe Krystalle aus, die von 90–95^o schmelzen. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet der Körper wasserklare Würfel vom Schmp. 95^o. Er ist leicht löslich in kaltem Essigäther und Eisessig und in heissem Chloroform, Benzol und Alkohol, löslich

in kaltem Chloroform, Benzol und Alkohol und in heissem Aether, schwer löslich in kaltem Aether und heissem Ligroin und sehr schwer löslich in kaltem Ligroin und Wasser.

0.1458 g Sbst.: 0.2720 g CO₂, 0.0993 g H₂O. — 0.1374 g Sbst.: 0.2550 g CO₂, 0.0957 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₆ + 2H₂O. Ber. C 50.65, H 7.79.
Gef. » 50.88, 50.60, » 7.58, 7.73.

Nach der Analyse ist der Körper aus Methylenbisacetylaceton durch Anlagerung von 2 Mol. Formaldehyd entstanden und besitzt vielleicht die Formel eines Dimethylolmethylenbisacetylacetons:



Der Körper enthält 2 Mol. Krystallwasser.

Wegen seines Krystallwassergehalts darf man den Körper nur an der Luft, nicht im Exsiccator trocknen lassen, weil er hier schon nach wenigen Stunden einen Theil seines Krystallwassers abgibt.

Lässt man den Körper längere Zeit im Vacuumexsiccator stehen, so zerfallen die vorher klaren Krystalle zu einem harten, weissen Pulver, welches bei 129° schmilzt.

Eine Wasserbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass eine gewogene Menge des gepulverten Dimethylolmethylenbisacetylacetons im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtsconstanz stehen gelassen wurde.

0.5194 g Sbst.: 0.0596 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₆ + 2H₂O. Ber. H₂O 11.33. Gef. H₂O 11.47.

Die Analyse des bei 129° schmelzenden, wasserfreien Körpers ergab:

0.1401 g Sbst.: 0.2943 g CO₂, 0.0926 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₆. Ber. C 57.35, H 7.35.
Gef. » 57.29, » 7.34.

Dass es sich um Krystallwasser handelt, geht daraus hervor, dass der Körper von 129° Schmp. nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wieder bei 95° schmilzt.

Oxim des Dimethylolmethylenbisacetylacetons.

Löst man Dimethylolmethylenbisacetylaceton vom Schmp. 95° in Alkohol, versetzt mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und giebt wässrige Sodalösung hinzu, so scheiden sich beim Eindampfen Krystalle ab, welche, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 252° schmelzen.

entfernt ist, mehrere Male mit beträchtlichen Mengen Benzol, so scheidet sich aus den erkaltenden Filtraten ein voluminöser Niederschlag von feinen Nadeln aus, welche bei 122° unter Zersetzung schmelzen.

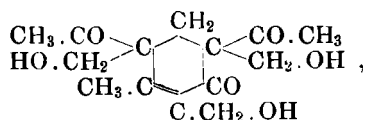
Krystallisiert man sie aus verdünntem Alkohol um, so nehmen sie Krystallwasser auf und schmelzen unscharf bei etwa 110° .

Der Körper ist unlöslich in Wasser und Aether, in Ligroin schwer löslich, ziemlich löslich in Benzol, leicht löslich in Chloroform und Alkohol. Auch in Eisessig ist er leicht löslich, wird beim Lösen aber verändert.

0.1481 g Sbst.: 0.3222 g CO_2 , 0.0970 g H_2O . — 0.1650 g Sbst.: 0.3586 g CO_2 , 0.1060 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6$. Ber. C 59.15, H 7.04.
Gef. » 59.33, 59.27, » 7.27, 7.14.

Der Körper ist der Analyse nach ein Condensationsproduct aus 2 Mol. Acetylaceton mit 4 Mol. Formaldehyd, das unter Austritt von 2 Mol. Wasser entstanden ist. Vielleicht kommt ihm die Formel zu:



wonach er als ein Trimethylol-2.4.6-diacetyl-2.4-methyl-1-cyclohexenon-5 zu bezeichnen wäre.

Der Körper ist wenig beständig. Schon beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt er sich unter Wasser- und Formaldehyd-Abgabe. Der Rückstand konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Mit verdünnter Salzsäure ist der Körper in der Kälte nur kurze Zeit beständig, mit concentrirter Schwefelsäure und mit verdünntem Alkali zersetzt er sich sofort.

Zur Charakterisirung wurde versucht, ein Oxim des Körpers darzustellen. Erhitzt man denselben in alkoholisch-wässriger Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Sodalösung, so fallen nach dem Abdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade feine, weisse Nadelchen ans, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 143° schmelzen.

Nach Analysen und Eigenschaften ist der Körper identisch mit dem oben beschriebenen vom Schmp. 142° , welchen ich gemeinschaftlich mit Schneider durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Methylol-methylenbisacetylaceton erhielt und der als ein Methylenbisdimethylisoxazol angesprochen wurde.

0.1414 g Sbst.: 0.3345 g CO_2 , 0.0886 g H_2O . — 0.2513 g Sbst.: 29.4 ccm N (14.5° , 758 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 64.08, H 6.80, N 13.59.
Gef. » 64.52, » 6.96, » 13.70.

Das Trimethyloldiacetylmethylcyclohexenon hätte also unter Reaction mit 2 Mol. Hydroxylamin 3 Mol. Formaldehyd und 3 Mol. Wasser verloren.

Löst man das Trimethyloldiacetylmethylcyclohexenon (Schmp. 122°) in Eisessig und lässt daraus durch Verdampfen eines Theiles des Lösungsmittels krystallisiren, so erhält man den Ausgangskörper nicht wieder zurück, sondern das Dimethyloldiacetylmethylcyclohexenon vom Schmp. 145°, das auch aus dem Körper vom Schmp. 129°, dem wasserfreien Dimethylolmethylenbisacetylaceton durch Salzsäure in Chloroform erhalten wurde. Man hat also zwei Methoden, um zu dem Körper vom Schmp. 145° zu gelangen.

1. Aus dem Körper vom Schmp. 129°.
2. » » » » » 122°.

Die Möglichkeit, den Körper vom Schmp. 145° auf zwei Wegen zu erhalten, ist insofern von besonderer Bedeutung, als das Rohproduct der Condensation von Formaldehyd mit Acetylaceton nicht immer gleichmässig ausfällt. Zuweilen kam es vor, dass der Körper vom Schmp. 122° sich überhaupt nicht gebildet hatte. Das zeigen die folgenden Beobachtungen, die gemacht wurden, als in einem Falle das Rohproduct fortgesetzt mit Aether behandelt wurde. Die aus dem Filtrate wieder auskrystallisirten Körper gaben folgende Schmelzpunkte:

1. Auszug Schmp. 88—98°.	4. Auszug Schmp. 88—97°.
2. » » 89—94°.	5. » » 89—97°.
3. » » 88—92°.	6. » » 99°.

Der Rückstand schmolz nach dem 3. Auszuge bei 147—151° und nach dem 6. Auszuge bei 148° und enthielt dann keinen Körper vom Schmp. 122° mehr.

Dimethyloldimethylentrisacetylaceton.

Ist der Körper vom Schmp. 95° durch Behandeln mit Aether und derjenige vom Schmp. 122° durch Kochen mit Benzol aus dem Rohproduct der Condensation von 6 Mol. Formaldehyd mit 1 Mol. Acetylaceton entfernt, so schmilzt der Rückstand gegen 150°. Um die letzten Verunreinigungen zu entfernen, kocht man den Rückstand ganz kurze Zeit mit wenig Alkohol und bekommt dann den von Schneider schon erhaltenen, oben erwähnten Körper vom Schmp. 167°. Dieser Schmelzpunkt ist nicht ganz genau. Wenigstens gelang es, den von Schneider für Analysen benutzten Körper durch nochmaliges Kochen mit Alkohol theilweise zu lösen. Der Rückstand schmolz alsdann bei 177°, die Krystalle aus dem Filtrat bei 100—150°. Auch später glückte es häufig, den Schmelzpunkt auf 171° oder 173° zu bringen. Der Schmelzpunkt von 177° wurde nicht wieder erhalten.

Schneider hielt den Körper für unlöslich in allen Lösungsmitteln. Er löst sich jedoch etwas in Chloroform. Auch liess sich für die Analyse eine genügende Menge aus Benzol umkrystallisiren. Der Schmelzpunkt lag aber in dem Falle auch bei 167°. Kocht man den Körper lange mit Alkohol, so geht er allmählich unter Zersetzung in Lösung. Wenigstens konnte durch Verdunsten des Alkohols kein fester Körper mehr erhalten werden.

Suspendirt man den Körper, Schmp. 168°, in Chloroform und leitet unter Eiskühlung Ammoniakgas ein, so löst er sich auf. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt ein Oel zurück, welches, mit Alkohol verrieben, sofort wieder erstarrt. Schmp. 167°. Die qualitative Probe ergab keinen Stickstoffgehalt. Das Ammoniak hatte also nicht darauf eingewirkt.

Die von Schneider¹⁾ ausgeführten Analysen ergaben wegen des nicht ganz reinen Materials etwas zu hohe Kohlenstoffzahlen: 60.03; 60.08; 60.37. Wasserstoff 7.31; 7.62; 6.78.

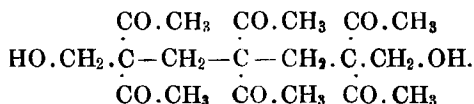
Die aus Benzol umkrystallisirte Substanz gab folgende Analysenwerthe:

0.1389 g Sbst.: 0.3043 g CO₂, 0.0902 g H₂O. — 0.1175 g Sbst.: 0.2565 g CO₂, 0.0773 g H₂O.

C₁₇H₂₆O₇. Ber. C 59.65, H 7.60.

Gef. • 59.69, 59.53, » 7.21, 7.31.

Der Körper könnte danach ein Condensationsproduct von 3 Mol. Acetylaceton mit 4 Mol. Formaldehyd sein, entstanden unter Austritt von 2 Mol. Wasser. Vielleicht kommt ihm die folgende Formel eines Dimethyloldimethylentrisacetylacetons zu:



Derivate des Körpers konnten bis jetzt nicht erhalten werden, mit Ausnahme des oben erwähnten Reactionsproductes mit Eisessig, welches auch Schneider schon darstellte. Der Körper entsteht auch mit Ameisensäure und, was für seine Charakterisirung besonders wichtig ist, auch mit Salzsäure in Chloroformlösung.

Man suspendirt den Körper (Schmp. 168°) in Chloroform und leitet unter Verhinderung des Zutritts feuchter Luft einen lebhaften Salzsäurestrom in die von aussen durch Eis gekühlte Flüssigkeit. Beim Fortschreiten der Reaction geht der Körper allmählich in Lösung. Das Chloroform ist durch Reactionswasser etwas getrübt. Die überschüssige Salzsäure wird nicht, wie Schneider bei seinem Versuch

¹⁾ Heidelberg, Dissert. 1900.

beschreibt, mit Soda neutralisirt, da sonst nur Harze entstehen. Man verdampft vielmehr das Chloroform auf dem Wasserbade und erhält so ein Oel, welches, mit Aether verrieben, sofort erstarrt und nach dem Umkrystallisiren bei 101° schmilzt.

Dieselbe Substanz entsteht auch, wenn man den Körper vom Schmp. 168° vorsichtig schmilzt, wobei er Formaldehyd abgibt.

Der bei 101° schmelzende Körper ist nach Schneider leicht löslich in kaltem Chloroform, Aceton, Essigäther und Eisessig und in heissem Alkohol und Benzol, löslich in kaltem Alkohol und in heissem Aether, weniger löslich in kaltem Aether und schwer löslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Die von Schneider gefundenen Analysenwerthe C 61.72, 61.48 und H 7.35, 7.47 sind dagegen nach Croner nicht richtig. Der Körper lässt sich schwer analysiren.

0.1963 g Sbst.: 0.4536 g CO_2 , 0.1282 g H_2O . — 0.1844 g Sbst.: 0.4266 g CO_2 , 0.1164 g H_2O .

Gef. C 63.01, 63.09, H 7.26, 7.01.

Eine von G. Schneider später ausgeführte Controllanalyse ergab die Werthe:

0.1149 g Sbst.: 0.2663 g CO_2 , 0.0763 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_6$. Ber. C 62.97, H 7.41.

Gef. » 63.21, » 7.38.

Der Körper vom Schmp. 101° ist danach ein Condensationsproduct von 3 Mol. Acetylaceton und 2 Mol. Formaldehyd unter zweimaligem Wasseraustritt.



Er möge als Dimethylentrisacetylaceton bezeichnet werden.

Molekulargewichtsbestimmungen mit Hilfe der Gefrierpunktmethode (in Benzol und Eisessig ausgeführt) ergaben keine übereinstimmenden Resultate.

Wiederholt angestellte Versuche, Derivate des Körpers durch Einwirkung von Schwefelsäure, Salzsäure, Hydroxylamin oder Phenylhydrazin zu erhalten, misslangen bisher.

Durch Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 130° wurde der Körper zerstört; es entstanden Harze, aus denen feste Körper nicht erhalten werden konnten.

Schliesslich muss noch ein Körper erwähnt werden, der nur ein einziges Mal erhalten wurde. Der Rückstand, welcher nach Entfernung der Körper von den Schmelzpunkten 95° und 122° blieb, war einige Wochen stehen gelassen. An Stelle des erwarteten Körpers (Schmp. 167°) fand sich ein anderer vom Schmp. 150° vor. Er war leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, löslich in kaltem Alkohol und Benzol und schwer löslich in Ligroin.

0.1521 g Sbst.: 0.3834 g CO₂, 0.0979 g H₂O: — 0.1239 g Sbst.: 0.3132 g CO₂, 0.0787 g H₂O.

Gef. C 68.75, 68.90; H 7.15, 7.06.

Beim Umkrystallisiren aus Alkohol ging er zuweilen unter Gelbfärbung in einen Körper vom Schmp. 118^o über.

Ein Oxim dieses Körpers konnte nicht erhalten werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

376. E. Knoevenagel: Synthesen in der Pyridinreihe.
VI. Mittheilung¹⁾: Ueber die Hantzsch'sche Dihydropyridin-
synthese und deren Erweiterungen.

(Eingegangen am 18. Juni 1903.)

In einer früheren Abhandlung²⁾ habe ich mich in der Auffassung über die Bildung von Dihydropyridinderivaten nach der Hantzsch'schen Synthese der Anschauung von C. Beyer³⁾ angeschlossen, wozu bei der Einwirkung von 1 Mol. Aldehydammoniak (bezw. von Aldehyd und Ammoniak) auf 2 Mol. Acetessigester in erster Phase Alkylidenacetessigester und β -Amidocrotonsäureester entstehen und diese beiden Körper dann in zweiter Phase aufeinander einwirken unter Bildung der Dihydropyridinderivate. Es gelang mir, diese Anschauung dadurch zu stützen, dass in der That bei niederen Temperaturen, bei welchen die Bildung der Dihydropyridinderivate aussetzte, die Entstehung des Alkylidenacetessigesters nachgewiesen werden konnte (l. c. S. 745).

Danach gehört die Einwirkung von Ammoniak auf 1.5-Diketone, über welche Beobachtungen von den verschiedensten Seiten vorliegen⁴⁾, sehr wahrscheinlich zwar nicht direct zu der Hantzsch'schen Dihydropyridinsynthese, steht aber doch in engem Zusammenhange damit und kann als eine Erweiterung derselben aufgefasst werden.

¹⁾ Frühere Mittheilungen von E. Knoevenagel mit: I., A. Fries, diese Berichte 31, 761 [1898]; II. A. Fries, ebenda 31, 767 [1898]; III. W. Ruschhaupt, ebenda 31, 1025 [1898]; IV. R. Brunswig, ebenda 35, 2172 [1902]; V. W. Cremer, ebenda 35, 2390.

²⁾ Diese Berichte 31, 738 [1898]. ³⁾ Diese Berichte 24, 1662 [1891].

⁴⁾ Vergl. Hantzsch, diese Berichte 18, 2579 [1885]; Engelmann, Ann. d. Chem. 231, 67; Paal, diese Berichte 20, 2756 [1887]; 22, 3225 [1889]; Knoevenagel, Ann. d. Chem. 281, 25; 288, 348; Knoevenagel und Weissgerber, diese Berichte 26, 439 [1893]; Scholtz, diese Berichte 30, 2295 [1897]; Rabe und Billmann, diese Berichte 33, 3806 [1900]; Claisen, Ann. d. Chem. 297, 10; Vorländer, Ann. d. Chem. 309, 361.