

277. Ed. Lippmann und Rodolfo Fritsch:

Zur Kenntniss von Condensationen von Aldehyden mit Ketonen.

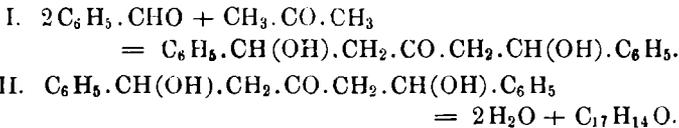
[Aus dem III. chem. Universitätslaboratorium in Wien.]

(Eingegangen am 6. April 1905.)

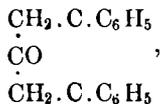
I. Das Stilben-aceton und seine Derivate.

Als wir gewogene Mengen Aceton mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd auf 140° im Einschlussrohr bei Gegenwart von Chlorzink erhitzten, erhielten wir nicht die durch die schönen Untersuchungen von Claisen¹⁾ und seinen Schülern bekannten substituirten Ketone wie Benzal- oder Dibenzal-Aceton, sondern ein hiervon vollkommen verschiedenes Ketonderivat. Es ist nun denkbar, dass eine Anlagerung des Aldehyds an das Keton stattfindet und zwar ohne Wasserabspaltung, sodass ein aldolähnlicher Körper analog dem *o*-Nitrophenylmilchsäuremethylketon von A. v. Baeyer resultiren könnte.

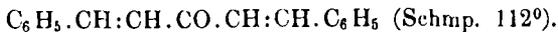
Die Analyse zeigte bald, dass ein solches aldolähnliches Product nicht gebildet wurde, dass die Reaction vielmehr unter Wasserabspaltung stattgefunden hatte, und dass nur intermediär die Bildung dieses nicht isolirten Uebergangsproductes angenommen werden kann-



Da wir dieselben Analysenzahlen erhielten wie Claisen bei seinem Dibenzalaceton, so ermittelten wir die Eigenschaften wie den Schmelzpunkt und das Verhalten gegen Salzsäure; Claisen's Product ist durch seine zinnberrothe Färbung charakterisirt, während unser Ketonderivat sich vollständig indifferent gegen die genannte Säure verhält. Es liegt also ein Fall von Isomerie vor, welche durch folgende Strukturformel den wahrscheinlichsten Ausdruck findet, die auch den gefundenen Thatsachen gut entspricht:



während dem Dibenzalaceton die folgende Formel zukommt:



Da, wie aus obiger Formel ersichtlich, diese Substanz als ein Stilben aufzufassen ist, in welchem 2 Wasserstoffatome durch den Aceton-

¹⁾ Ann. d. Chem. 223, 137 [1884].

rest, $\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2$, substituirt sind, so schlagen wir den Namen Stilben-aceton vor. Rationell wäre die Nomenclatur 1.2-Diphenyl-cyclopenten(1)-on(4).

Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz:

0.1557 g Stbst.: 0.4981 g CO_2 , 0.0870 g H_2O . — 0.1550 g Stbst.: 0.4952 g CO_2 , 0.077 g H_2O . — 0.1553 g Stbst.: 0.4964 g CO_2 , 0.0808 g H_2O . — 0.1541 g Stbst.: 0.4967 g CO_2 , 0.0860 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 87.18,

H 5.98.

Gef. » 87.24, 87.13, 87.17, 87.26, 6.20, 5.51, 5.78, 6.20.

10 g Benzaldehyd wurden mit 2.7 g Aceton und 5 g Chlorzink 8 Stunden im Druckrohr auf 140° erhitzt. Der braune Röhreninhalt wird mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und in Weingeist einfließen gelassen. Hierbei scheiden sich gelbbraune, feinkrystallinische Flocken aus, die derselben Reinigung 3—4 Mal unterworfen werden, bis sie den Schmelzpunkt von 167° zeigen, der eigentlich als Erweichungspunkt anzusehen ist, was sich auch auf die späteren Schmelzpunktsangaben bezieht. Das Stilbenaceton wird von Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Essigester und Essigsäure bereits in der Kälte leicht gelöst, schwerer von absolutem Alkohol und heissem Weingeist; dagegen ist es in Ligroin unlöslich. Die Ausbeute an Stilbenaceton variirt sehr, unter Umständen erhielt man aus 10 g Substanz 8 g Stilbenaceton (73 pCt. der Theorie).

Das Verhalten bei höheren Temperaturen zeigte bald, dass das Stilbenaceton gegen Wärme unbeständig ist, weshalb dasselbe, wie oben bemerkt wurde, nur im Vacuum getrocknet werden durfte. Seine Zersetzlichkeit findet in einer weiteren Wasserabspaltung ihre Erklärung, und zwar verlieren 3 Mol. Stilbenaceton 2 Mol. Wasser; analog der Bildung des Phorons aus Aceton entsteht ein Tristilbenacetonanhydrid, $3\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_{51}\text{H}_{38}\text{O}$. Die erwünschte knappe Form dieser Mittheilung hält uns von der Wiedergabe der Structurformel dieses Anhydrids ab. Trocknet man die Substanz bei 140° , so verändert sie ihr Aussehen nicht, selbst wenn das Trocknen 52 Stunden fortgesetzt wird.

0.6498 g Stbst. verloren 0.0315 g H_2O . Ber. nach $\text{C}_{51}\text{H}_{38}\text{O}$ 0.0324 g H_2O . Differenz 0.13 pCt.

Dabei stieg der Schmelzpunkt von 167° auf 188° . Leichter kann dieselbe Substanz auf folgende Art gewonnen werden: 10 g Benzaldehyd wurden mit 2.7 g Aceton und 10 g Chlorzink 10 Stunden auf 200° erhitzt. Nachdem das Reactionsproduct 2 Mal aus Eisessig umkrystallisirt worden war, zeigte es den Schmp. 188° . Dasselbe ist in Weingeist schwerer löslich als in Aether, Aceton und Chloroform.

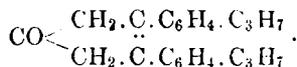
0.1471 g Sbst.: 0.4951 g CO₂, 0.0771 g H₂O.

C₅₁H₃₈O. Ber. C 91.89, H 5.70.

Gef. » 91.79, » 5.82.

Bromirung. Die oben angegebene Constitutionsformel des Stilbenacetons zeigt eine doppelte Bindung; dieselbe wurde durch Addition von 2 At. Brom nachgewiesen, während jene des Dibenzalacetons 4 At. Brom erfordert. 5 g Stilbenaceton wurden in 80 ccm Chlorkohlenstoff gelöst und unter Kühlung eine Brom-Tetrachlorkohlenstofflösung, die 3.4 g Brom enthielt, langsam zugesetzt; obgleich der Bromgeruch verschwunden war, wurde eine Entwicklung von Bromwasserstoff nicht beobachtet. Nach ca. 12 Stunden wurde das Lösungsmittel abdestillirt, wobei Ströme von Bromwasserstoff entwichen. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether und Ligroin zeigte die Analyse, dass die Hauptmenge Brom bereits abgespalten war; so wurde von der weiteren Reinigung des Productes abgesehen.

Dipropyl-stilbenaceton. Bei der Einwirkung von Cuminol auf Aceton erhielten wir unter Einhaltung oben bezeichneter Versuchsbedingungen eine mit dem Dicuminalaceton von Claisen isomere Verbindung:



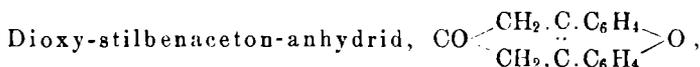
Erhitzt man 5 g Cuminol mit 1 g Aceton und 2 g Chlorzink durch 3 Stunden auf 140°, so lässt sich der Röhreninhalt in Aether lösen. Diese ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und vollständig zur Trockne destillirt, danach der Rückstand aus einem Gemenge von 1 Th. Chloroform und 10 Th. Weingeist umkrystallisirt. Hellgelbe Kryställchen, die bei 158° schmelzen (Dicuminalaceton schmilzt bei 106—107°), leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Toluol, Essigester, dagegen schwierig in Weingeist.

0.1542 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.4904 g CO₂, 0.1104 g H₂O.

C₂₃H₂₆O. Ber. C 86.79, H 8.18.

Gef. » 86.72, » 7.95.

Bei Anwendung grösserer Gewichtsmengen Chlorzink, als oben angegeben, wird das Reactionsproduct durch eine organische Zinkverbindung verunreinigt, deren Trennung äusserst schwierig ist, sodass es vortheilhaft erscheint, die Chlorzinkmenge auf ein Minimum zu reduciren.



entsteht bei der Einwirkung von 2 Mol. Salicylsäurealdehyd auf 1 Mol. Aceton und Chlorzink. 5 g Aldehyd, 1.2 g Aceton und 2 g Zinkchlorid werden wie oben 5 Stunden auf 140° erhitzt. Das in Benzol

gelöste Reactionsproduct wird von dem entstandenen polymeren Salicylaldehyd durch Filtration getrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Petroleumäther gefällt.

Dioxystilbenaceton. Ber. C 76.68, H 5.26.

Dioxystilbenacetonanhydrid. » » 82.25, » 4.83.

Gef. » 81.02, » 5.16.

Es liegt also wahrscheinlich ein Gemenge von wenig Dioxystilbenaceton mit viel Anhydrid vor. Da eine Trennung beider Derivate schwierig war, so bemühten wir uns, das erste Product durch Erhitzen bis zum constanten Gewicht in das Anhydrid überzuführen.

Unsere Ansicht, dass ein Gemisch vorlag, wurde durch die Schmelzpunkte bestätigt; jener des Gemenges lag bei 200°, vorher hatte sich schon bei 150° ein Theil der Substanz zersetzt, während der Schmelzpunkt des Anhydrids scharf bei 215° liegt.

0.1559 g Sbst.: 0.4675 g CO₂, 0.0721 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₂. Ber. C 82.25, H 4.83.

Gef. » 81.78, » 5.13.

Dieses Derivat ist in den meisten Solventien löslich, aber Petroleumäther nimmt es nicht auf.

Dimethoxy-stilbenaceton wurde analog aus Anisaldehyd und Aceton erhalten: 5 g Aldehyd wurden mit 1 g Aceton und 1 g Chlorzink bis 140° 3 Stunden unter Druck erhitzt. Bei Anwendung grösserer Zinksalzmengen erweist sich die Trennung von einer gebildeten organischen Zinkverbindung, die durch Mineralsäuren nicht zersetzt wird, als undurchführbar. Das Reactionsproduct wird in Chloroform gelöst und zur Trockne eingedampft. Wird nun der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, so gehen das Chlorzink und der grösste Theil der Zinkverbindung in Lösung, wenn der zurückbleibende Niederschlag derselben Behandlung unterzogen wird. Man erhält hellbraune Krystalle, die bei 129° schmelzen und gegen Lösungsmittel ein ähnliches Verhalten zeigen wie die oben beschriebenen Derivate.

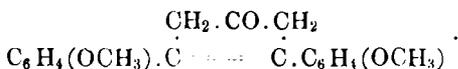
Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz:

0.1555 g Sbst.: 0.4410 g CO₂, 0.0845 g H₂O.

C₁₉H₁₅O₃. Ber. C 77.55, H 6.12.

Gef. » 77.34, » 6.04.

Die Constitutionsformel dieses Derivates wäre:



II. Ueber Distyryl-äthylenaceton, CO $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$

Diese Verbindung kann nicht mehr als Stilbenacetonderivat angesprochen werden, da dieselbe ein Aethylderivat vorstellt. Ihre

Darstellung zeigt grosse Analogie mit den früher beschriebenen Substanzen. Als Ausgangsmaterial dient Zimmtaldehyd; werden 5 g Aldehyd, 1 g Aceton und 1.2 g Chlorzink auf 140° 5 Stunden im Druckrohre erhitzt, so resultirt ein braun gefärbtes Product. Wird dieses in Chloroform gelöst, mit Weingeist gefällt, der so erhaltene Niederschlag nach dem Trocknen 7—8 Mal mit Weingeist ausgekocht, um die unvermeidlich beigemengte Zinkverbindung zu entfernen, so erhält man einen zinkfreien Rückstand, der, in Benzol gelöst, mit Petroleumäther gefällt wird und gelblichbraune Krystalle vorstellt, die bei 208° schmelzen.

0.1568 g Sbst.: 0.5055 g CO₂, 0.0899 g H₂O.
 C₂₁H₁₈O. Ber. C 88.11, H 6.29.
 Gef. » 87.92, » 6.37.

Diese Untersuchungen sollen fortgesetzt werden.

278. C. Harries und Hans Türk: Ueber Methyl-glyoxal und Mesoxaldialdehyd.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingeg. am 6. April 1905; vorgetr. in der Sitzg. vom 27. März von H. Türk.)

Die Ankündigung der HHrn. F. Henle und G. Schupp betr. Darstellung des Mesoxaldialdehyds nöthigt uns zur Mittheilung folgender Versuche, obwohl dieselben noch nicht soweit abgeschlossen werden konnten, wie wir es eigentlich beabsichtigten.

Der Eine von uns hat schon seit Jahren sich damit beschäftigt, Wege aufzufinden, um die interessanten Ketoaldehyde und Dialdehyde, das Methylglyoxal und den Mesoxaldialdehyd, darzustellen und ihre Eigenschaften kennen zu lernen. Dabei hat er zuerst die bekannten Oxime Isonitrosoaceton und Diisonitrosoaceton nach dem Verfahren, welches zur Isolirung des Succindialdehyds¹⁾ führte, durch Einwirkung von salpétrigsaurem Gas in diese Aldehyde überzuführen versucht. Indessen schien man auf diesem Wege nicht so glatt wie beim Succindialdehyd zum Ziele zu gelangen, und da in der Ozonmethode in der Folge ein bequemerer Verfahren zur Verfügung stand, ist nur noch das Letztere benutzt worden.

Methyl-glyoxal (Propanalol).

Das Methylglyoxal ist von v. Pechmann²⁾ als eine mit Wasserdampf flüchtige Verbindung beschrieben worden: er hat aber keinen

¹⁾ C. Harries, diese Berichte 35, 1183 [1902].

²⁾ v. Pechmann, diese Berichte 20, 2543 [1887].