

Es sei zum Schlusse betont, daß die Anwendung des Pyridins als Lösungsmittel durch Bestimmungen einer Anzahl von OH-, SH-, NH<sub>2</sub>- und NH-Gruppen in vielen organischen Verbindungen der verschiedensten Klassen von uns mehrere Male geprüft wurde, es wurde für den vorliegenden Zweck immer als geeignet und empfehlenswert gefunden. Auch andere Forscher haben wie bekannt das Pyridin öfters für Bestimmungen der Hydroxylgruppen mit Hilfe des Methylmagnesiumjodids nach unserer Methode mit vollem Erfolge angewandt.

### 341. Hugh Ryan und J. M. Dunlea: Über die Kondensation von Aldehyden mit $\beta$ -Diketonen.

[Aus dem University College, Dublin.]

(Eingegangen am 29. Juni 1914.)

Vor ungefähr einem Jahr<sup>1)</sup> beschrieben wir einige ungesättigte  $\beta$ -Diketone, die hergestellt waren in der Absicht, die Beziehung zwischen Farbe und Konstitution der Glieder dieser damals fast unbekanntem Klasse zu erforschen, und auch in der Hoffnung, daß ihr Studium einiges Licht auf die Konstitution des natürlichen Farbstoffs Curcumin werfen würde.

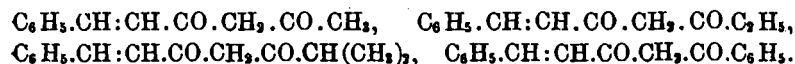
In jener Mitteilung wurde berichtet, daß die Synthese ungesättigter  $\beta$ -Diketone auf zwei verschiedenen Wegen versucht worden ist:

1. Kondensation eines ungesättigten Säureesters mit einem gesättigten Keton oder eines gesättigten Säureesters mit einem ungesättigten Keton bei Gegenwart von metallischem Natrium oder von Natriumamid;

2. Kondensation eines alkylierten  $\beta$ -Diketons mit einem Aldehyd bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels.

Auch wurden damals experimentelle Einzelheiten über die erste Methode angegeben.

Während es uns nicht gelang, die Produkte der Kondensation von Zimt- oder Benzoesäureestern mit Benzyliden-aceton in kristallisiertem Zustande zu erhalten, fanden wir, daß Zimtsäureester bei Gegenwart von Natrium oder Natriumamid leicht mit Aceton, Methyl-äthyl-keton, Methyl-isopropyl-keton und Acetophenon reagierte und gut kristallisierte ungesättigte  $\beta$ -Diketone lieferte:

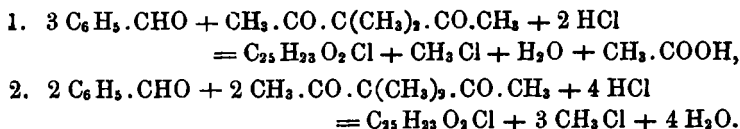


<sup>1)</sup> Proc. Royal Irish Acad. 32, B. 1.

Obwohl wir das Studium der zweiten Methode neben dem der ersten die letzten zwei Jahre unablässig weiter verfolgt haben, ist die Untersuchung noch kaum vollendet, da die damit verbundenen Schwierigkeiten ganz unerwarteter Natur waren. Eine kürzlich erfolgte Mitteilung von Heller<sup>1)</sup> läßt es uns jedoch notwendig erscheinen, unsere Resultate zu veröffentlichen, welche zeigen, daß die Kondensation eines Aldehyds mit einem Diketon in einer ganz anderen Weise, als Heller annimmt, vor sich geht.

Durch Einwirkung wasserfreien Chlorwasserstoffs auf eine Mischung von Benzaldehyd und Acetyl-aceton erhielten wir eine farblose krystallisierte Verbindung  $C_{12}H_{12}O_2Cl$ , die schon früher von Knoevenagel und Werner<sup>2)</sup> dargestellt war und aus der Knoevenagel und Vieth<sup>3)</sup> durch Abspaltung von Chlorwasserstoff Benzyliden-acetylaceton als ölige Flüssigkeit gewannen. Da dieser Körper von dem krystallisierten Isomeren  $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_2.CO.CH_3$  (Schmp.  $84^\circ$ ), den wir durch Kondensation von Zimtsäureester mit Aceton darstellten, gänzlich verschieden ist, muß er augenscheinlich die Formel  $C_6H_5.CH:C(CO.CH_3)_2$ , die Knoevenagel und Vieth (a. a. O.) ihm zuschreiben, besitzen.

Unter diesen Umständen mußte man offenbar, um einen Körper der von uns gesuchten Art zu erhalten, vor der Kondensation die Methylengruppe des Diketons schützen. Daher verwendeten wir bei unserer weiteren Arbeit Dimethyl-acetylaceton. Durch dessen Kondensation mit Benzaldehyd bei Gegenwart wasserfreien Chlorwasserstoffs erhielten wir eine krystallisierte Masse, die nicht scharf schmolz und deren Analyse die Formel  $C_{25}H_{22}O_2Cl$  ergab. Beim Erhitzen mit Pyridin verlor dieser Körper Chlorwasserstoff und es entstand  $C_{25}H_{22}O_2$ . Dieselbe Substanz wurde aus Monomethyl-acetylaceton erhalten. Die Bildung des halogenhaltigen Körpers aus Dimethyl-acetylaceton läßt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



Die Bildung aus Monomethyl-acetylaceton kann durch ähnliche Gleichungen wiedergegeben werden.

Da die Substanz  $C_{25}H_{22}O_2$ , wie die Bildung des Dibromids,  $C_{25}H_{22}O_2Br_2$ , zeigt, nur eine nicht aromatische Doppelbindung enthält, und da die Ausbeute an Kondensationsprodukt nicht gut ist, wenn

<sup>1)</sup> B. 47, 887 [1914].

<sup>2)</sup> A. 281, 79.

<sup>3)</sup> A. 281, 801.



Der Körper krystallisiert in farblosen Prismen, die wenig in Alkohol und Ligroin, leicht in Chloroform und Äther löslich sind. Er ist in wäßriger Kalilauge unlöslich und wird durch stundenlanges Erhitzen mit verdünnter oder konzentrierter Kalilauge nicht verändert.

### 3. Kondensation von Benzaldehyd mit Monomethylacetylaceton.

Eine Mischung von 10 g Monomethylacetylaceton mit 37 g Benzaldehyd wurde mit gasförmigem Chlorwasserstoff unter denselben Bedingungen wie in dem vorigen Versuch behandelt. Die Reaktion brauchte bis zu ihrer Beendigung längere Zeit und war außerdem von Bildung von Schmierem begleitet. Letztere wurden durch wiederholtes Waschen mit kaltem Alkohol entfernt; der aus Chloroform und Alkohol krystallisierte Rückstand war mit dem aus Dimethylacetylaceton erhaltenen Körper identisch.

### 4. Einwirkung von Hydroxylamin auf das Pyron-Derivat.

3.5 g Natriumcarbonat wurden einer Lösung von 3 g Tetrahydropyron-Derivat und 4.5 g Hydroxylamin-chlorhydrat in Alkohol hinzugefügt und die Mischung 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach Zugabe von Wasser wurde das Hydroxylamin-Derivat abfiltriert, gewaschen, getrocknet und ein paar Mal aus Chloroform umkrystallisiert. Es bildete etwas verfilzte Nadeln, die bei 189—190° schmolzen und in Kalilauge unlöslich, in den üblichen organischen Lösungsmitteln kaum löslich waren. Für die Analyse wurde bei 140° getrocknet.

0.2386 g Sbst.: 0.6731 g CO<sub>2</sub>, 0.1454 g H<sub>2</sub>O. — 0.2204 g Sbst.: 0.6246 g CO<sub>2</sub>, 0.1312 g H<sub>2</sub>O. — 0.2133 g Sbst.: 0.6054 g CO<sub>2</sub>, 0.1302 g H<sub>2</sub>O. — 0.3160 g Sbst.: 10.3 ccm N (16°, 750 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 77.5, H 6.5, N 3.6.  
Gef. » 77.3, 77.3, 77.4, » 6.8, 6.7, 6.8, » 3.7.

### 5. Einwirkung von Brom auf das Pyron-Derivat.

Eine Chloroformlösung von 0.48 g Brom wurde einer Lösung von 1 g des Tetrahydropyron-Derivats in trockenem Chloroform hinzugegeben. Die Bromfarbe verschwand, ohne daß mehr als Spuren von Bromwasserstoff auftraten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform und Ligroin bildete das Bromid farblose feste Krystalle, die sich beim Erhitzen unter Bromabspaltung zersetzten und in Chloroform oder Aceton leicht, in Ligroin oder Alkohol wenig löslich waren.

0.2076 g Sbst.: 0.4475 g CO<sub>2</sub>, 0.0852 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 58.4, H 4.3.  
Gef. » 58.8, » 4.6.