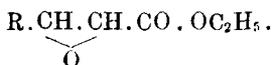


16. **Sven Bodforss: Einige Keton-Kondensationsreaktionen.**

(Eingegangen am 22. Oktober 1918.)

Die von Erlenmeyer¹⁾ und später von Claisen und Darzens untersuchte Kondensationsreaktion zwischen Chlor-essigester und Aldehyden oder Ketonen führt, wie bekannt, in glatter Reaktion zu Glycidsäureestern,



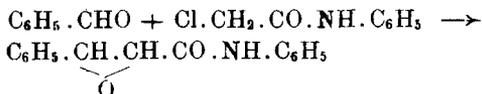
Nach einer Beobachtung von Widman²⁾ kann man bei Verwendung von Benzaldehyd den Chlor-essigester gegen ω -Chlor-acetophenon austauschen und dabei Benzoyl-phenyl-oxidoäthan erhalten.

Wie ich unlängst ziemlich ausführlich dargetan habe³⁾, läßt sich diese Reaktion betreffs der Aldehyde nicht verallgemeinern; es ist von der Natur der in den Aldehyden anwesenden Substituenten abhängig, ob die Reaktion zu einer Kondensation führt oder nicht.

Eine Beobachtung von Jörlander⁴⁾ macht es auch wahrscheinlich, daß eine Substitution in der Phenylgruppe des Halogen-ketons in gewissen Fällen die Reaktion ganz verhindert.

Es schien mir daher von Interesse zu erfahren, wie sich die Erlenmeyersche Reaktion gestalten würde, wenn man statt des Chlor-essigesters einige andere Derivate der Chlor-essigsäure verwendete, z. B. das Amid, das Methylamid, das Anilid usw.

Zurzeit habe ich in Ermangelung von Material nur eine derartige Reaktion untersuchen können, nämlich die Kondensation zwischen Benzaldehyd und Chlor-essigsäure-anilid. Es zeigte sich dabei, daß diese Reaktion mit guter Ausbeute zu Phenyl-glycidsäurephenylamid führt:



Wie ich bereits³⁾ mitgeteilt habe, bin ich zu der Annahme geführt worden, daß die Kondensation von einem Aldehyd mit einem Halogen-keton unter intermediärer Bildung eines Halohydrins verläuft, das dann unter Einfluß des Äthylats Halogenwasserstoff abspaltet.

In der Hoffnung, dieses Zwischenprodukt fassen zu können, habe ich bei der Einwirkung von ω -Chlor-acetophenon auf *m*-Nitro-

1) A. 271, 161 [1892].

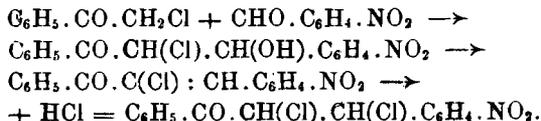
2) A. 400, 86 [1913]; B. 49, 477, 2778 [1916].

3) B. 49, 2795 [1916]; B. 51, 192 [1918].

4) B. 50, 1458 [1917]. 5) B. 51, 195 [1918].

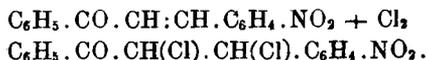
benzaldehyd das Äthylat als Kondensationsmittel gegen Chlorwasserstoff ausgetauscht.

Aber auch in diesem Falle bleibt die Reaktion nicht bei der Bildung des Chlorhydrins stehen, vielmehr entsteht als einziges faßbares Produkt *m*-Nitrobenzal-acetophenon-dichlorid, dessen Bildung in folgender Weise formuliert werden kann:



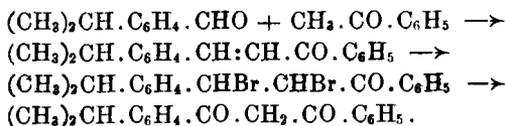
Das Chlorhydrin spaltet also 1 Mol. Wasser¹⁾ ab unter Entstehung von 1-*m*-Nitrophenyl-3-phenyl-2-chlor-propenon-(3), das dann weiter 1 Mol. Chlorwasserstoff anlagert.

Um die Konstitution der Verbindung festzustellen, habe ich sie auch durch Addition von Chlor an *m*-Nitrobenzal-acetophenon synthetisiert:



Bei meinen Untersuchungen über die Umlagerung von Ketoxidoverbindungen in 1,3-Diketone war es von großem Interesse, als Vergleichsmaterial das Cuminyloxy-benzoyl-methan, das Isomere des Benzoyl-*p*-isopropyl-oxidoäthans, zu erhalten. Da die Verbindung aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, wurde sie nicht weiter untersucht. Sie wurde wie folgt dargestellt:

Cuminol wurde mit Acetophenon kondensiert und das erhaltene Cuminal-acetophenon mit Brom in Cuminal-acetophenon-dibromid überführt, das in bekannter Weise durch Natriumäthylat in das Diketon verwandelt wurde:



Versuche.

Phenyl-glycidssäure-anilid.

5 g Chlor-essigsäure-phenylamid (Chlor-acetanilid) und 4.7 g (1¹/₂ Mol.) Benzaldehyd wurden in Alkohol gelöst und die Lösung nach Abkühlung in einer Kältemischung tropfenweise mit dem Äthylat aus

¹⁾ Vergl. die Entstehung von α -Chlor-zimtsäure äthylester aus Chlor-essigester und Benzaldehyd: Claisen, B. 38, 709 [1905]; Bodfors, B. 51, 125 [1918].

1 Atom Natrium versetzt. Im Anfang wurde das Äthylat rasch, gegen Ende der Reaktion sehr langsam verbraucht. Die Dauer des Zusetzens betrug 2—3 Stdn. Dann wurde die Lösung über Nacht an einem kühlen Ort aufbewahrt. Nach dieser Zeit war ein Niederschlag von Natriumchlorid entstanden. Die Lösung wurde mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert und mit Wasser gefällt. Es schied sich ein farbloses Öl aus, das nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden farblose Krystallnadeln erhalten vom Schmp. 142°; leicht löslich in organischen Solvenzien.

3.897 mg Sbst. (nach Pregl): 10.77 mg CO₂, 2.18 mg H₂O. — 6.061 mg Sbst. (nach Pregl): 0.304 ccm N (16°, 747 mm).

C₁₅H₁₃O₂N. Ber. C 75.27, H 5.48, N 5.86.
Gef. » 75.37, » 6.26, » 5.82.

m-Nitrobenzal-acetophenon-dichlorid.

I. ω -Chlor-acetophenon und *m*-Nitro-benzaldehyd (1 Mol. von jedem) wurden in Eisessig gelöst und Chlorwasserstoff bis zur Sättigung unter guter Kühlung eingeleitet. Nach 24-stündigem Aufbewahren wurde die Lösung in einem Vakuum-Exsiccator über Natriumhydrat eingengt. Das rückständige dicke Öl schied nach Verdünnen mit Alkohol weiße Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren bei 148° schmolzen.

II. *m*-Nitrobenzal-acetophenon wurde in Eisessig aufgeschlämmt und Chlorgas unter Umschütteln eingeleitet, bis alles in Lösung gegangen war. Es schieden sich nach und nach weiße Krystalle aus vom Schmp. 148°, der bei mehrmaligem Umkrystallisieren konstant blieb. — Die Verbindung ist in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich.

3.034 mg Sbst. (nach Pregl): 6.20 mg CO₂, 1.09 mg H₂O. — 3.977 mg Sbst. (nach Pregl): 0.166 ccm N (16°, 745 mm). — 20.055 mg Sbst.: 40.960 mg CO₂, 6.790 mg H₂O. — 34.73 mg Sbst.: 1.45 ccm N (16°, 721 mm).

C₁₅H₁₁O₃NCl₂. Ber. C 55.56, H 3.42, N 4.32.
Gef. » 55.74, 55.70, » 4.02, 3.79, » 4.83, 3.79.

Cuminal-acetophenon, (CH₃)₂CH.C₆H₄.CH:CH.CO.C₆H₅.

Eine Mischung von 12 g Acetophenon, 14.8 g Cuminal und 10 g Methylalkohol wurde mit 5 g 20-proz. Natriummethylat versetzt. Nach 12-stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur war die Flüssigkeit in 2 Schichten aufgeteilt, von denen die untere, die hauptsächlich aus dem gesuchten Reaktionsprodukt bestand, abgetrennt und im Vakuum

destilliert wurde. Der größte Teil destillierte unter einem Druck von 15 mm bei 225—227° unter geringer Zersetzung, weshalb die Verbindung nicht ganz rein erhalten werden konnte.

0.2170 g Sbst.: 0.6822 g CO₂, 0.1428 g H₂O. — 0.1673 g Sbst.: 0.5252 g CO₂, 0.1081 g H₂O.

C₁₈H₁₈O. Ber. C 86.36, H 7.24.
Gef. » 85.74, 85.62, » 7.35, 7.23.

Die Verbindung bildet ein dickflüssiges, gelbliches Öl, das auch nach mehrjährigem Aufbewahren keine Neigung zur Krystallisation gezeigt hat.

Cuminal-acetophenon-dibromid.

Die oben beschriebene Verbindung wurde in Chloroform gelöst und unter Abkühlung langsam mit 1 Mol. Brom versetzt. Das Brom addierte sich rasch unter Wärmeentwicklung. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb ein leimähulicher Körper, der beim Schütteln mit Ligroin krystallinisch erstarrte.

Durch Umkrystallisieren aus siedendem Essigäther erhält man die Verbindung in nadelförmigen Krystallen, die bei 119—119.5 schmelzen und sich in organischen Lösungsmitteln leicht lösen.

0.1898 g Sbst.: 0.3658 g CO₂, 0.0801 g H₂O, 0.0739 g Br.

C₁₈H₁₈OBr₂. Ber. C 52.68, H 4.42, Br 38.99.
Gef. » 52.56, » 4.72, » 38.94.

Cuminoyl-benzoyl-methan, (CH₃)₂CH.C₆H₄.CO.CH₂.CO.C₆H₅.

12.5 g Dibromid wurden in etwa 75 ccm Methylalkohol gelöst und in der Siedehitze nach und nach mit einer Lösung von 1.4 g Natrium in Methylalkohol binnen 20 Minuten versetzt. Dann wurde mit Essigsäure angesäuert und mit Wasser gefällt.

Es schied sich ein gelbes Öl aus, das aller Wahrscheinlichkeit nach das gesuchte Diketon bildet. Da die Verbindung nicht zur Krystallisation zu bringen war und auch nicht im Vakuum der Wasserstrahl-Luftpumpe unzersetzt destillierte, habe ich sie bisher nicht in analysenreinem Zustande erhalten können.

Upsala, Universitätslaboratorium.