

**64. Gilbert T. Morgan, Harry Dugald Keith Drew und Charles Raymond Porter: Beobachtungen über die Claisen-Kondensation.**

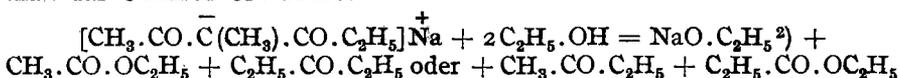
(Eingegangen am 20. Dezember 1924.)

In der Absicht, sie mit Selen- und Tellurtetrachlorid umzusetzen, haben wir uns zahlreiche  $\beta$ -Diketone der allgemeinen Formel  $R.CO.CH_2.CO.R'$  ( $R$  und  $R' =$  Alkyl- oder Arylgruppen) mit Hilfe der Claisen-Kondensation dargestellt und diese Diketone dann durch direkte Alkylierung ihrer Natriumsalze in Homologe der allgemeinen Formel  $R.CO.CH(R'').CO.R'$  verwandelt.

Als nun die Metallderivate dieser beiden Reihen von Verbindungen miteinander verglichen wurden, zeigte es sich, daß die Diketone der erst-erwähnten Art blaue oder grüne Kupfersalze lieferten und mit Eisenchlorid rote Färbungen gaben, während die in der Methylengruppe alkylierten Substanzen vom zweiten Typus neutrale graue Kupfersalze ergaben und sich mit Eisenchlorid purpurn oder violett färbten. Diese Farbenunterschiede, die sich für die beiden Reihen als spezifisch erwiesen, erweckten in uns Zweifel hinsichtlich des in der Literatur als „3-Methyl-[propionyl-aceton]“ beschriebenen Stoffes, der von Claisen und Ehrhardt<sup>1)</sup> bei der Umsetzung von Diäthylketon mit Äthylacetat in Gegenwart von Natriumäthylat gewonnen worden ist. Von diesem Produkt stellten die genannten Forscher fest, daß es ein blaues Kupfersalz liefert und mit Eisenchlorid eine rote Färbung entwickelt. Wir synthetisierten uns deshalb das 3-Methyl-[propionyl-aceton] noch auf einem anderen Wege, nämlich durch Methylieren von Propionyl-aceton, und fanden, daß es die folgenden Eigenschaften aufweist:

	Sdp.	Kupfersalz	Eisenchlorid-Färbung
3-Methyl-[propionyl-aceton] .....	180°/736 mm	hellgraue Nadeln, Schmp. 176—178°	intensiv violett
Produkt von Claisen und Ehrhardt	167—170°	blaue Krystalle, Schmp. 195°	rot
Propionyl-aceton .....	158°/744 mm	blaue Nadeln, Schmp. 198°	rot

I. Die Claisen-Kondensation des Diäthylketons mit Essigester wurde nunmehr noch unter Verwendung von Natrium wiederholt und in der üblichen Weise durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das so erhaltene Diketon erwies sich als Propionyl-aceton,  $C_2H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$ . blieb das Gemisch jedoch während der ganzen Dauer der Kondensation bei der Temperatur des Laboratoriums stehen, so stellte sich das einzige Produkt von Diketon-Charakter, das isoliert werden konnte, als 3-Methyl-[propionyl-aceton] heraus. Dieses Ergebnis weist darauf hin, daß die normale Claisen-Kondensation bereits in der Kälte vor sich geht, daß sich aber an diese sogleich eine Alkoholyse anschließt, sobald man das Gemisch erwärmt:



<sup>1)</sup> B. 22, 1017 [1889]; A. 277, 170 [1893] Dissertat. (Universität London, 1889), S. 22.

<sup>2)</sup> In den folgenden Gleichungen ist die Formel des Natriumäthylats weggelassen worden, obgleich das Vorhandensein dieser Verbindung unter den Reaktionsprodukten in allen Fällen anzunehmen ist.

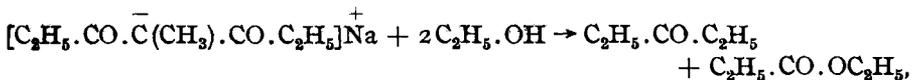
Das nach dem Erwärmen tatsächlich isolierte Produkt resultiert demnach augenscheinlich aus einer sekundären Kondensation des Methyl-äthyl-ketons mit dem im Überschuß vorhandenen Äthylacetat unter Mitwirkung des Natriumäthylats.

Die Kondensation zwischen Methyl-äthyl-keton und Äthylpropionat könnte diesen Cyclus von Umwandlungen lediglich wiederholen und dürfte demnach beim Erwärmen nicht eintreten, während die Reaktion zwischen Diäthylketon und Äthylpropionat schließlich überhaupt nicht zu einem Diketon führen würde (vergl. weiter unten den Abschnitt 2).

Es werden dann noch einige andere Beispiele von Kondensationen dieser Art untersucht, die den Einfluß des Erwärmens auf die Natur des sich bildenden Diketon-Produktes sicherstellen sollten.

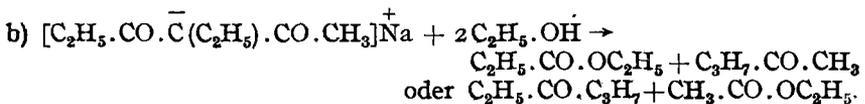
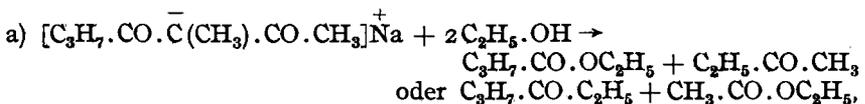
2. Diäthylketon und Äthylpropionat: Das normale Produkt, das 4-Methyl-[dipropionyl-methan],  $C_2H_5.CO.CH(CH_3).CO.C_2H_5$ , wurde durch Umsetzung in der Kälte gewonnen, während beim Erwärmen eine zerstörend wirkende Alkohololyse eintrat, so daß kein Diketon mehr isoliert werden konnte. Hierbei entstanden Äthylpropionat und Kondensationsprodukte, die sich nach Wasserabspaltung aus dem Diäthylketon gebildet hatten.

In diesem Fall könnte die Alkohololyse nur zu einer Regenerierung von Diäthylketon und Äthylpropionat führen:



während die einzige irreversible Kondensation nur eine Wasserabspaltung aus dem Diäthylketon sein und Produkte vom Typus des Mesityloxydes liefern würde.

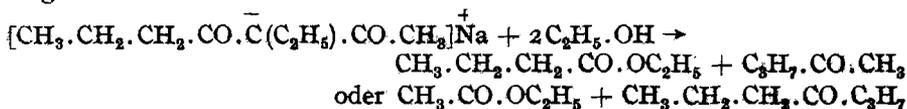
3. Äthyl-*n*-propyl-keton und Äthylacetat: Die Reaktion verläuft in der Kälte nur sehr träge; die primären Produkte  $C_3H_7.CO.CH(CH_3)CO.CH_3$  und  $C_2H_5.CO.CH(C_2H_5).CO.CH_3$  wurden von uns nicht isoliert. Beim Erwärmen des Gemisches ging die Kondensation jedoch rasch zu Ende und lieferte zwei von uns identifizierte Diketone, das Propionyl-aceton und das *n*-Butyryl-aceton. Augenscheinlich hängt das Auftreten dieser Diketone mit einer Alkohololyse des primären Produktes zusammen, an welche sich dann sekundäre Kondensationen anschließen:



Die in den Zersetzungsgleichungen a) und b) an zweiter Stelle aufgeführten Produkte der alkohololytischen Spaltung könnten nur die ursprüngliche Kondensation wiederholen und treten demgemäß beim Erwärmen überhaupt nicht auf. Die Methylketone der beiden ersten Paare von Zersetzungspro-

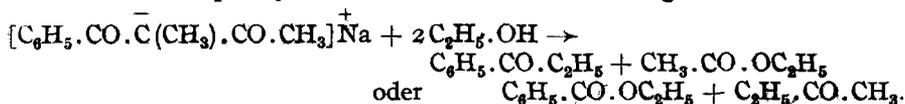
dukten in a) und b) müssen bei der Umsetzung mit überschüssigem Äthylacetat dagegen Propionyl- und *n*-Butyryl-aceton entstehen lassen, und dies sind auch die Produkte, die in Wirklichkeit isoliert werden konnten. Die Bildung von Di-*n*-butyryl-methan liegt im Bereich der Möglichkeit, muß jedoch im Hinblick auf die verhältnismäßig geringe Ausbeute, die seinerzeit<sup>\*)</sup> aus dem Methyl-*n*-propyl-keton und Äthyl-*n*-butyrat erzielt worden ist, als sehr unwahrscheinlich bezeichnet werden.

4. Di-*n*-propyl-keton und Äthylacetat: Die Kondensation in der Kälte führt zu dem normalen Produkt, dem 3-Äthyl-[butyryl-aceton]. Die Alkoholyse seines Natriumderivates in der Wärme schließt jedoch zwei Möglichkeiten ein:



Das letztere Paar von Produkten würde wiederum nur die ursprüngliche Kondensation wiederholen können, während das Keton des ersten Paares bei seiner Umsetzung mit dem Überschuß an Äthylacetat *n*-Butyryl-aceton ergeben sollte. Diese Auffassung von den sekundär zu erwartenden Veränderungen steht mit den experimentellen Ergebnissen im Einklang, denn die tatsächlich isolierten Produkte waren *n*-Butyryl-aceton und Äthyl-*n*-butyrat.

5. Äthyl-phenyl-keton und Äthylacetat: Die primäre Kondensation sollte zu dem Natriumderivat des 3-Methyl-[benzoyl-acetons] führen, und dieses Diketon ist in den Produkten der Kondensation in der Kälte neben Propionyl-aceton in der Tat auch aufgefunden worden:



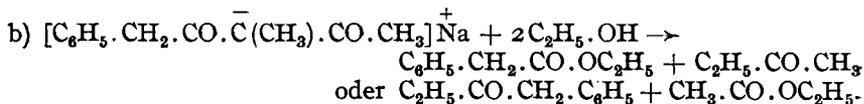
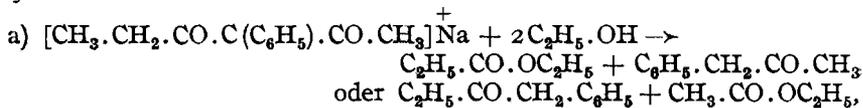
Das erste Paar von Zersetzungsprodukten könnte auch in diesem Fall wiederum nur die ursprüngliche Kondensation wiederholen, das zweite Paar dagegen könnte sich mit sich selbst kondensieren oder das in ihm vorhandene Methyl-äthyl-keton könnte mit dem Überschuß an Äthylacetat reagieren. Tatsächlich treten beide letzterwähnte Kondensationen ein, denn nach dem Erwärmen ließen sich in dem Gemisch Propionyl-benzoyl-methan und Propionyl-aceton identifizieren. Außerdem waren Äthylbenzoat und auch komplexe Wasser-Abspaltungsprodukte der Ketone nachzuweisen.

6. Phenyl-benzyl-keton und Äthylacetat: Diese Reagenzien erleiden weder in der Kälte noch in der Wärme eine Kondensation; denn in jedem Einzelfall wurden 85—87% der gesamten Ketonmenge wieder zurückerhalten. Auch zwischen Phenyl-benzyl-keton allein und Natrium trat eine merkliche Reaktion ein, doch löste sich das Metall lediglich unter Entwicklung von Wasserstoff auf. Diese gegenseitige Veränderung der Reagenzien ist wohl dafür verantwortlich zu machen, daß sich selbst in der Kälte kein  $\beta$ -Diketon bildet.

7. Äthyl-benzyl-keton und Äthylacetat: Wird diese Kondensation in der Wärme zu Ende geführt, so liefert sie eines der beiden möglichen primären Produkte, nämlich das 3-Phenyl-[propionyl-aceton],

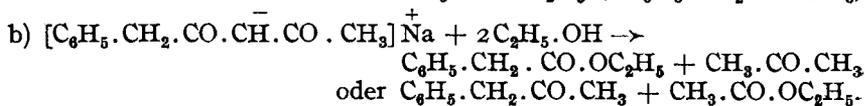
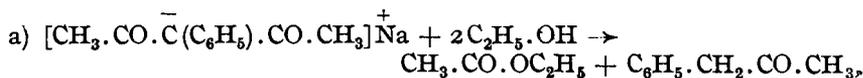
<sup>\*)</sup> Soc. 125, 754 [1924].

jedoch im Gemisch mit  $\omega$ -Phenyl-[acetyl-aceton] und  $\omega, \omega'$ -Diphenyl-acetyl-methan:



Die an zweiter Stelle genannten Produkte der beiden Alkoholysen hätten auch hier nur die ursprüngliche Kondensation wiederholen können, das Methyl-benzyl-ke-ton jedoch konnte mit überschüssigem Äthylacetat reagieren und in der Hauptsache  $\omega$ -Phenyl-[acetyl-aceton] liefern (vergl. den Abschnitt 8). Falls der Phenyl-essigsäure-äthylester sich mit dem gleichen Keton kondensierte, so war vorwiegend  $\omega, \omega'$ -Diphenyl-acetyl-methan zu erwarten. Diese beiden sekundären Produkte wurden auch in der Tat aus dem in der Wärme entstandenen Gemisch isoliert, während die Kondensationsprodukte des Methyl-äthyl-ke-ton und die drei in dem Gemisch anzunehmenden Ester nicht identifiziert wurden. Eine ausschließlich in der Kälte durchgeführte Kondensation ergab nur 3-Phenyl-[propionyl-aceton].

8. Methyl-benzyl-ke-ton und Äthylacetat: In der Kälte kondensieren sich diese beiden Stoffe unter Bildung von 13 bzw. 8% 3-Phenyl-[acetyl-aceton] und  $\omega$ -Phenyl-[acetyl-aceton], die beide die primären Produkte darstellen.



Beim Erwärmen des Gemisches geht die Kondensation weiter und liefert 10% 3-Phenyl-[acetyl-aceton] und 30%  $\omega$ -Phenyl-[acetyl-aceton]; letzteres entsteht teilweise schon in der primären Reaktion, während sich der Rest bei einer sekundären Kondensation bildet.

Die in den Abschnitten 7 und 8 geschilderten Vorgänge geben uns ein Mittel an die Hand, die bisher noch unbekanntes 3-Aryl- $\beta$ -diketone zu synthetisieren.

### Beschreibung der Versuche.

I. Kondensation von Diäthylketon mit Essigsäure-äthylester.

1. *Unter Erwärmen am Schluß:* 65 g (= 1 Mol.) Diäthylketon und 200 g (= 3 Mol.) Essigester wurden mit Hilfe von 17.4 g (= 1 Atom) Natrium bei 0° miteinander kondensiert. Nach Ablauf von 14 Stdn. wurde das Gemisch noch 1¼ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und dann auf zerstoßenes Eis ausgegossen. Die wäßrige Schicht enthielt nur ein  $\beta$ -Diketon, das mittels ammoniakalischer Kupferacetat-Lösung in sein Kupferderivat (17.5 g) verwandelt wurde. Bei einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol verwandelte sich das Salz in blaue Nadeln vom Schmp. 195°. Das  $\beta$ -Diketon

aus dieser Kupferverbindung siedete unter 750 mm Druck bei 155–157°, gab mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung und lieferte ein Cu-Salz zurück, das nunmehr bei 196–198° schmolz. Diese Eigenschaften charakterisieren die Substanz als Propionyl-aceton, das sich noch weiterhin durch Darstellung seiner kristallisierten Tellurverbindung<sup>4)</sup> identifizieren ließ.

2. *Kondensation in der Kälte*: Gereinigtes Diäthylketon (13.2 g) und Äthylacetat (34 g) wurden bei 0° mit 3.5 g Natrium kondensiert; nach 8 Stdn. wurde das Gemisch zu Eis hinzugegeben. Die wäßrige Schicht lieferte beim Behandeln mit ammoniakalischer Cupriacetat-Lösung ein graues Kupfersalz (7 g), das in seidigen Nadeln vom Zers.-Pkt. 176–178° kristallisierte. Das ölige  $\beta$ -Diketon wies den Sdp.<sub>738</sub> 180° auf und entwickelte mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Es ist demnach identisch mit dem 3-Methyl-[propionyl-aceton], das auch aus Natrium-Propionyl-aceton und Methyljodid erhältlich ist. Es erwies sich als das einzige  $\beta$ -Diketon, das bei obiger Kondensation in der Kälte entstanden war<sup>5)</sup>.

## II. Kondensation von Diäthylketon mit Propionsäure-äthylester

1. *Unter Erwärmen am Schluß*: 30 g des Ketons wurden mit 36 g des Esters und 8 g Natrium analog wie oben unter I, 1 kondensiert. Das resultierende Gemisch enthielt kein  $\beta$ -Diketon, sondern bestand aus unverändertem Äthylpropionat, sowie aus Propionsäure und Auto-kondensationsprodukten des Diäthylketons.

2. *Kondensation in der Kälte*: Die organischen Reagenzien wurden bis zu konstantem Siedepunkt fraktioniert. Dann wurden 26 g Diäthylketon mit 77 g Äthylpropionat bei 0° mit Hilfe von 7 g Natrium kondensiert. Nach 12 Stdn. wurde das Gemisch auf Eis gegossen. Die wäßrige Schicht lieferte 6.7 g eines homogenen grauen Kupfersalzes, das aus Ligroin in Nadeln kristallisierte und sich bei 171–173° zersetzte. Das  $\beta$ -Diketon aus diesem Kupfersalz siedete bei 187° (736 mm), gab mit Eisenchlorid eine violette Färbung und wurde als das von Morgan und Taylor bereits dargestellte, in der Literatur aber noch nicht beschriebene 3-Methyl-[dipropionyl-methan] erkannt. Es war das einzige  $\beta$ -Diketon, das sich bei dieser Kondensation gebildet hatte. Beim Kochen mit Methyl- bzw. Äthylalkohol ging das Kupfersalz teilweise in lichtblaue Nadeln der weniger löslichen Alkyloxyverbindungen  $C_2H_5.CO.C(CH_3):C(O.Cu.OR).C_2H_5$  ( $R = CH_3$  bzw.  $C_2H_5$ ) über.

## III. Kondensation von Äthyl-*n*-propyl-keton mit Essigsäure-äthylester.

Äthyl-zinkjodid, das aus 78 g Äthyljodid, 16 ccm Äthylacetat, 35 ccm Benzol und einem Zinkkupferpaar mit 31.5 g Zink dargestellt worden war, wurde bei 0° mit 37 g *n*-Butyrylchlorid in 35 ccm Benzol kondensiert. Hierbei wurden 22 g (entspr. 63% der ber. Menge) Äthyl-*n*-propyl-keton erhalten. Dieses Keton wurde nunmehr mit 57 g Äthylacetat und 5 g Natrium kondensiert. Das Metall löste sich nur sehr langsam auf, so daß die Reaktion nur durch 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt werden konnte. Als in der bereits geschilderten Weise aufgearbeitet wurde, lieferte

<sup>4)</sup> Morgan und Reeves, Soc. 128, 444 [1923].

<sup>5)</sup> Frisch aus ihren Kupferverbindungen in Freiheit gesetzt, haben die 3-alkylierten  $\beta$ -Diketone einen intensiven Anis-Geruch, der aber bald schärfer und etwas fruchtig wird. Diese Veränderung rührt wahrscheinlich von der Ketisierung des zunächst vorhandenen Enols her und wird durch Erwärmen beschleunigt.

das Gemisch blaue Kupfersalze, aus denen sich zwei verschiedene Diketone gewinnen ließen: Propionyl-aceton, Sdp. 158<sup>o</sup>, und *n*-Butyryl-aceton, Sdp. 175<sup>o</sup>. Für das Vorhandensein eines 3-alkylierten  $\beta$ -Diketons ließ sich kein Anhaltspunkt finden.

Die ätherische Schicht aus dem Kondensationsprodukt enthielt ein Gemisch von Äthylestern der Essig-, Propion- und *n*-Buttersäure.

#### IV. Kondensation von Di-*n*-propylketon mit Essigsäure-äthylester.

1. *Unter Erwärmen am Schluß*: 22.8 g Keton und 57 ccm Ester wurden mit 4.6 g Natrium kondensiert; nach Verlauf von 12 Stdn. wurde das Gemisch noch 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Während des Erwärmens verdickte sich die Flüssigkeit erheblich und gab dann 6.3 g (20% d. Th.) eines blauen Kupfersalzes, welches nach dem Krystallisieren aus Ligroin bei 165<sup>o</sup> schmolz und *n*-Butyryl-aceton vom Sdp. 175<sup>o</sup> lieferte. Die ätherische Schicht enthielt Di-*n*-propylketon und Äthyl-*n*-butyrat. Das oben erwähnte blaue Kupfersalz war mit kleinen Mengen eines grauen Kupfersalzes verunreinigt.

2. *Kondensation in der Kälte*: Die Arbeitsbedingungen wurden in der Weise abgeändert, daß die Kondensation mit den gleichen Substanzmengen nunmehr gänzlich in der Kälte durchgeführt wurde. Das Reaktionsprodukt, eine ziemlich bewegliche Flüssigkeit, wurde mit Eis durchgeschüttelt, dann angesäuert und mit Äther extrahiert. Sowohl aus der wäßrigen, als auch aus der ätherischen Schicht ergab sich ein graustichig grünes Kupfersalz in der Gesamtmenge von 7.4 g oder 20% d. Th. Das graue Salz erschien mit kleinen Quantitäten eines blauen Kupfersalzes verunreinigt, Umkrystallisieren aus Äthylalkohol lieferte dann als Hauptprodukt stahlgraue Nadeln, die sich bei 165–167<sup>o</sup> zersetzten. Das zugehörige  $\beta$ -Diketon wurde als 3-Äthyl-[*n*-butyryl-aceton]<sup>6)</sup> identifiziert, das mit Eisenchlorid eine bläuliche Purpurfärbung entwickelte.

#### V. Kondensation von Äthyl-phenyl-keton mit Essigsäure-äthylester.

62 g des Ketons, das sich mit einer Ausbeute von 67% d. Th. aus Propionylchlorid und Benzol nach der Friedel-Craftsschen Synthese hatte gewinnen lassen, wurden mit 120 g Essigester und 10.5 g Natrium bei 0<sup>o</sup> kondensiert. Die Umsetzung war im Anfang eine recht energische; nach 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die sich während des Erhitzens merklich verdickende Mischung auf Eis gegossen und mit Äther extrahiert. Beim Fraktionieren ergab der Äther-Auszug neben unverändertem Keton Äthylbenzoat und komplexe Kondensationsprodukte von hohem Siedepunkt. Die wäßrige Schicht wurde teilweise neutralisiert und dann mit Kupferacetat behandelt. Hierbei fiel ein Kupfersalz (A) aus, während das Filtrat beim Ansäuern und Extrahieren mit Benzol Benzoesäure und Propionyl-aceton ergab, das als Kupfersalz und Tellurverbindung isoliert wurde. Das Kupfersalz (A) war augenscheinlich ein Gemisch; es wurde mit Schwefelsäure unter Zusatz von Äther zerlegt. Der ätherische Auszug wurde unter 13 mm Druck fraktioniert. Er bestand in der Hauptsache aus

<sup>6)</sup> Soc. 125, 747 [1924].

Propionyl-aceton. Eine kleinere Fraktion von höherem Kochpunkt wurde in ihr bläulich grünes Kupfersalz verwandelt, das als Derivat des Propionyl-benzoyl-methans (Sdp., 137—139°) identifiziert wurde.

Dieses Diketon wurde auch durch Kondensieren von Methyl-äthylketon (23 g) mit Äthylbenzoat (100 g) und 7.25 g Natrium erhalten. Das Metall löste sich hierbei unter Abscheidung eines Natriumderivates rasch auf, und die Konsistenz der Mischung veränderte sich beim Erwärmen nicht. Das bläulich grüne Kupferderivat schied sich aus Methylalkohol in sehr kleinen Krystallen ab, die bei 153—154° schmolzen.

$C_{22}H_{22}O_4Cu$ . Ber. C 63.83, H 5.32, Cu 15.38. Gef. C 63.22, H 5.44, Cu 15.77.

Eine vollständig in der Kälte durchgeführte Kondensation von 30 g Keton, 66 ccm Ester und 5.2 g Natrium ergab innerhalb 12 Stdn. eine fast restlose Auflösung des Metalls. Der ätherische Auszug aus dem Gemisch enthielt nach dem Verdünnen mit Eiswasser Äthylacetat, Äthylbenzoat und 12 g unverändertes Keton. Die in dem wäßrigen Auszug angesammelten Diketone wurden in Form ihrer Kupfersalze abgeschieden und dann durch Ansäuern wieder in Freiheit gesetzt. Bei der fraktionierten Destillation wurden 1 g Propionyl-aceton und 7 g 3-Methyl-[benzoyl-aceton],  $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.C_6H_5$ , erhalten. Letzteres siedet unter 12 mm Druck bei 145—147°, entwickelt mit Eisenchlorid eine purpurrote Färbung und liefert ein graustichig grünes Kupfersalz, das sich bei 225—228° zersetzt<sup>7)</sup>.

#### VI. Kondensation von Phenyl-benzyl-keton mit Essigsäure-äthylester.

61 g des durch Reduktion von Benzoin<sup>8)</sup> dargestellten Ketons wurden in 88 ccm Essigester gelöst und bei 0° mit 7 g Natrium versetzt. Das Metall löste sich leicht auf, die Reduktion wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende gebracht, das Produkt auf Eis gegossen und mit Äther extrahiert. Es waren nur Spuren Diketon entstanden, während sich 52.5 g (= 87%) des ursprünglichen Monoketons wiedergewinnen ließen.

Vollständig in der Kälte durchgeführte Parallelversuche gaben das gleiche negative Resultat: auch unter diesen Bedingungen wurden 85% des in Arbeit genommenen Monoketons zurückgewonnen.

#### VII. Kondensation von Äthyl-benzyl-keton mit Essigsäure-äthylester.

Phenyl-essigsäure konnte durch Thionylchlorid quantitativ in Phenyl-acetylchlorid verwandelt werden; 92 g dieses Chlorids wurden dann in Toluol gelöst und langsam zu Äthyl-zinkjodid aus 56 g Zink mit 133 g Äthyljodid bereit und 27 ccm Essigester, der ebenfalls mit Toluol verdünnt war, hinzugefügt. Die Ausbeute an Äthyl-benzyl-keton (Sdp. 223—225°) betrug 78% d. Th. Das Produkt wurde durch sein Semi-carbazon charakterisiert, das nach unseren Beobachtungen bei 154 bis 155° schmilzt, während Senderens<sup>9)</sup> 135.5° angegeben hat.

Wird die Kondensation des Äthyl-benzyl-ketons mit Äthylacetat und Natrium durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt, so geht nach dem Verdünnen mit Eis und Extrahieren mit Äther in letzteren neben unverändertem Monoketon 3-Phenyl-[propionyl-aceton] über. Die mit Essigsäure teilweise neutralisierte wäßrige Schicht gab bei der Be-

<sup>7)</sup> vergl. Dieckmann, B. 45, 2686 [1912].

<sup>8)</sup> Sudborough, Soc. 71, 219 [1897].

<sup>9)</sup> Bl. [4] 7, 655 [1910].

handlung mit Kupferacetat eine grüne, teerige Masse, aus welcher organische Solvenzien die folgenden Stoffe extrahierten:

1. Das Kupfersalz des  $\omega$ -Phenyl-[acetyl-acetons], das in allen Solvenzien, mit Ausnahme von Chloroform und Benzol, fast unlöslich ist und in winzigen, blaßblauen Nadelchen vom Schmp. 223–224° kristallisiert. Das Diketon wurde dann noch durch Umwandlung in sein bei 164–165° schmelzendes Selenderivat<sup>10)</sup> charakterisiert.

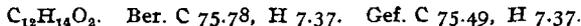
2. In kleiner Menge ein blaßblaues Kupfersalz, das in Benzol nur sehr wenig löslich war und sich bei 238° zersetzte. Das ihm entsprechende Diketon ist wahrscheinlich das  $\omega, \omega'$ -Diphenyl-[acetyl-aceton].

3. Ein schwarzes, in den gewöhnlichen Solvenzien lösliches Kupferderivat, das sich aus Alkohol in großen, tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 162–163° abscheidet. Diese Substanz ist das Kupfersalz des 3-Phenyl-[propionyl-acetons].

Völlig frei von den hellblauen Kupferverbindungen wurde dieses Kupfersalz erhalten, wenn wir die Kondensation ausschließlich in der Kälte durchführten. 45 g Äthylbenzylketon, 87 ccm Äthylacetat und 7.0 g Natrium lieferten bei 0° unter diesen Bedingungen aus der wäßrigen Schicht schließlich 16 g (23% d. Th.) des schwarzen Kupfersalzes, während 50% des ursprünglichen Monoketons aus dem Äther-Extrakt zurückgewonnen wurden, der außerdem ein schlecht definiertes Nebenprodukt von hohem Siedepunkt enthielt.



Das 3-Phenyl-[propionyl-aceton],  $\text{C}_2\text{H}_5\text{.CO.CH(C}_6\text{H}_5\text{).CO.CH}_3$ , das aus dem Kupfersalz quantitativ in Freiheit gesetzt werden konnte, schmolz bei 24–26° und siedete unter 15 mm Druck bei 136–137°.



Bei der Hydrolyse mit 20-proz. wäßriger Kalilauge lieferte das Diketon ein Gemisch von Methylbenzylketon und Äthylbenzylketon, jedoch keine Phenyl-essigsäure. Die beiden Ketone wurden durch Schütteln ihrer ätherischen Lösungen mit einer gesättigten Lösung von saurem Natriumsulfid getrennt. Das Methylketon bildete hierbei ein krystallinisches Bisulfidderivat, aus dem es zurückgewonnen und dann in sein Semicarbazon übergeführt wurde. Letzteres schmolz bei 187–188°, während Barbier und Loquin<sup>11)</sup> den Schmp. 197–198° beobachtet haben.

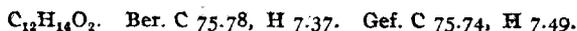
Das Äthylbenzylketon, das in der Äther-Schicht aus der Bisulfid-Verbindung geblieben war, wurde ebenfalls in sein Semicarbazon verwandelt, das sich bei 154–155° verflüssigte und sich mit einem aus dem ursprünglichen Monoketon bereiteten Semicarbazon identisch erwies.

$\omega$ -Phenyl-[acetyl-propionyl-methan],  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.CO.CH}_2\text{.CO.C}_2\text{H}_5$ . Da die Möglichkeit bestand, daß sich dieses isomere Diketon bei der voranstehend geschilderten Claisen-Kondensation gebildet haben konnte, wurde es zum Zwecke des Vergleichs synthetisch dargestellt, und zwar durch Hinzugeben von 4.6 g Natrium zu einem Gemisch von 15.4 g Methyläthylketon und 82 g Phenyl-essigsäureäthylester bei 0°. Die Reaktion ging energisch vor sich, und selbst als nach Ablauf von 12 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt wurde, trat keine Abscheidung eines Natriumderivates ein. Das Produkt lieferte ein graues Kupfersalz, das durch Äther in einen glänzend grünen Teer und ein hellblaues Kupfersalz zerlegt werden konnte, das 15 g wog (34% d. Th.). Nach dem Umlösen aus Alkohol, Benzol oder

<sup>10)</sup> Soc. 125, 1269 [1924].

<sup>11)</sup> Bl. [4] 9, 723 [1911].

Chloroform bildete dieses Kupfersalz sehr kleine Nadeln vom Schmp. 185°. Das hieraus mittels verd. Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Diketon siedete unter 13 mm Druck bei 153—154°.

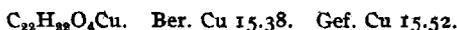


### VIII. Kondensation von Methyl-benzyl-keton mit Essigsäure-äthylester.

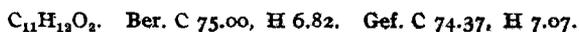
Das Keton wurde dargestellt durch Zufügen von 54 g in gleichem Vol. Toluol gelöstem Phenyl-acetylchlorid zu einer aus 32.5 g Zink (als Zink-kupferpaar) und 71 g Methyljodid bereiteten Lösung von Methyl-zinkjodid in dem gleichen Solvens und 16 ccm Essigester. Ausbeute 34 g oder 72% d. Th. Die Kondensation wurde dann durch Zufügen von Natrium (1 Atom) zu einem Gemisch von Methyl-benzyl-keton (1 Mol.) und Äthylacetat (3 Mol.) ausgeführt. Das Produkt ergab ein Gemenge von Kupfersalzen, die ihrerseits ein Gemisch von  $\beta$ -Diketonen lieferten, die dann der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterzogen wurden.

Vervollständigte man die Kondensation durch Erwärmen auf dem Wasserbade, so ergaben sich 10% 3-Phenyl-[acetyl-aceton] und 30%  $\omega$ -Phenyl-[acetyl-aceton]. Wurde die Reaktion aber in der Kälte durchgeführt, so waren die Ausbeuten an den beiden  $\beta$ -Diketonen 13 bzw. 8%.

Das Kupfersalz des 3-Phenyl-[acetyl-acetons] ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich und krystallisiert in dunkelgrünen, fast schwarzen Nadeln, die bei 210° sintern und sich bei 222—224° zersetzen.



Das 3-Phenyl-[acetyl-aceton],  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , selbst schmilzt bei 58—60° und siedet unter 15 mm Druck bei 127—128°; es besitzt den Geruch der Fichtenholz-Späne und färbt sich mit Eisenchlorid purpurn.



Die Verfasser möchten auch an dieser Stelle dem Government Grant Committee of the Royal Society für die Gewährung einer Beihilfe danken, mit welcher die Kosten dieser Untersuchung teilweise bestritten werden konnten.

Universität Birmingham, Edgbaston, England.