

# Zur Konstitution des Produktes aus Benzyliden-bis-acetamid und Dihydroresorcin<sup>1</sup>

Von

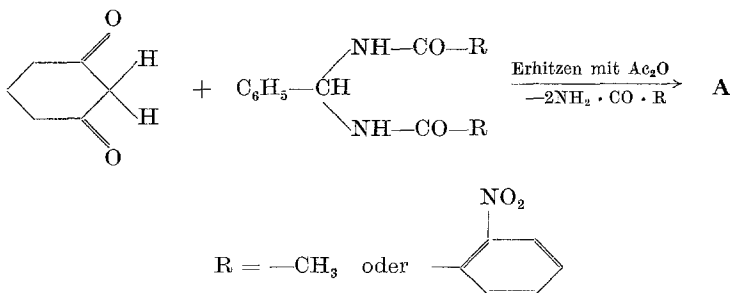
Gertrude Swoboda (geb. Adametz) und P. Schuster

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 20. Januar 1964)

Das aus Benzyliden-bis-acetamid und Dihydroresorcin erhaltene Reaktionsprodukt<sup>1</sup> ist nicht das 2-Benzyliden-cyclohexan-1,3-dion, sondern mit dem erstmals von *D. Vorländer* und *O. Strauss*<sup>7</sup> hergestellten 9-Phenyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroxanthen-1,8-dion identisch.

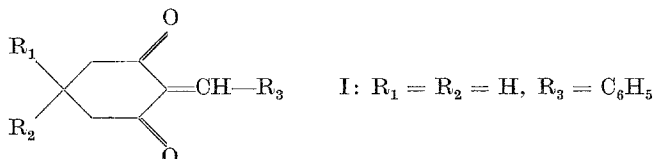
Im Rahmen anderer von uns durchgeführter Arbeiten befaßten wir uns mit Kondensationsversuchen von Aldehyden mit Dimedon. Dabei wurden wir auf eine Arbeit von *Hellmann* und Mitarb.<sup>1</sup> aufmerksam, welche vor einiger Zeit eine Verbindung **A** vom Schmp. 256—257°C beschrieben haben, der auf Grund der C,H-Bestimmung die Konstitution **I** zugeschrieben wurde. Diese erschien auch bei Betrachtung der Bildungsweise wahrscheinlich:



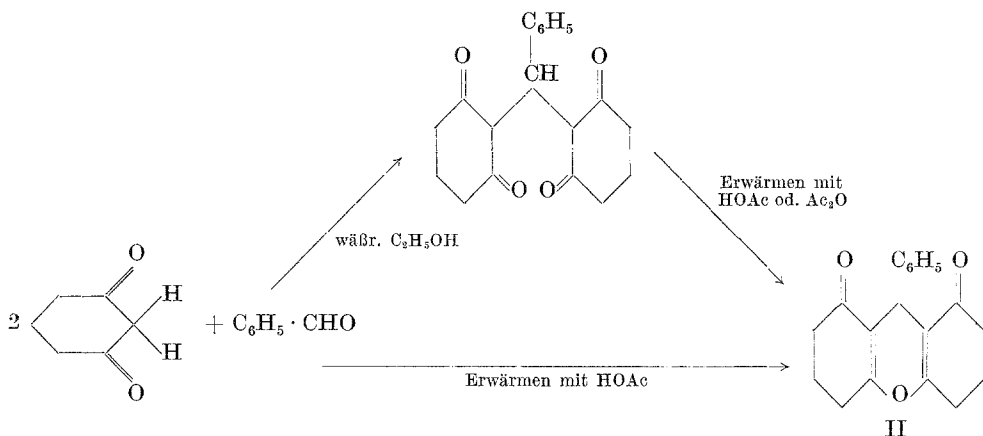
Diese Mitteilung war aus zwei Gründen interessant: Erstens ist es bisher noch nie gelungen, ein 2-Alkyliden-Derivat eines 1,3-Cyclohexan-

<sup>1</sup> *H. Hellmann, G. Aichinger und H.-P. Wiedemann, Ann. Chem.* **626**, 35 (1959).

dionsystems durch Kondensation des cyclischen Diketons mit Aldehyden oder deren Derivaten darzustellen; alle bisherigen Versuche der Umsetzung von 1,3-Cyclohexandionen mit Aldehyden führten unabhängig vom Mengenverhältnis der Reaktionspartner zu 2,2'-Alkyliden-bis-cyclohexan-1,3-dionen<sup>2-6</sup>. Zweitens erhielten *Vorländer* und *Strauss*<sup>7</sup> aus



Dihydroresorcin und Benzaldehyd unter ähnlichen Bedingungen eine Verbindung vom Schmp. 255°C, deren Konstitution als Octahydroxanthenderivat II durch eine Molegewichtsbestimmung sichergestellt erscheint:



Ein Vergleich der für Formel I ( $C_{13}H_{12}O_2$ ) und Formel II ( $C_{19}H_{18}O_3$ ) zu erwartenden Analysendaten (Tab. 1) legte die Vermutung nahe, daß Verbindung A und Verbindung II identisch seien. Die angewandten Reaktionsbedingungen waren ja auch für eine Wasserabspaltung recht günstig. Die Reaktion wäre dann folgendermaßen zu formulieren:

<sup>2</sup> D. *Vorländer*, *Ann. Chem.* **309**, 348 (1899).

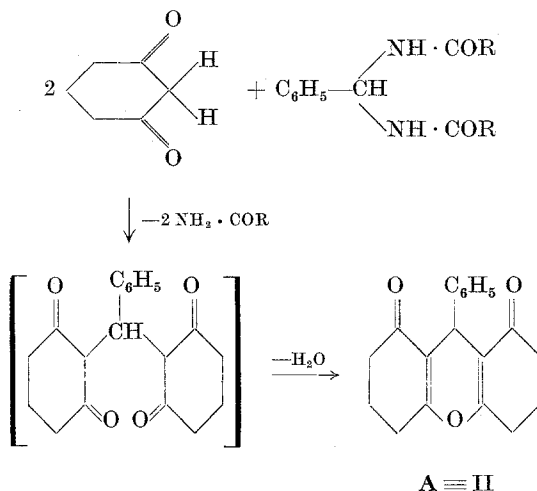
<sup>3</sup> D. *Vorländer*, *Z. analyt. Chem.* **77**, 241 (1929).

<sup>4</sup> E. C. *Horning* und M. G. *Horning*, *J. Org. Chem.* **11**, 95 (1946).

<sup>5</sup> F. E. *King* und D. G. I. *Felton*, *J. Chem. Soc. [London]* **1948**, 1371.

<sup>6</sup> M. *Winter* und E. *Demole*, *Helv. chim. Acta* **44**, 271 (1961).

<sup>7</sup> D. *Vorländer* und O. *Strauss*, *Ann. Chem.* **309**, 375 (1899).



Verbindung II wird in der Literatur auch noch bei *King* und *Felton*<sup>5</sup> (Schmp. 264°C) und bei *Zav'yalov* und Mitarb.<sup>8</sup> (Schmp. 252—254°C) erwähnt.

Tabelle 1. Analysendaten für die Strukturen I und II

	% C	% H	Molgew.	Schmp.
ber. für I	77,98	6,04	200	
ber. für II	77,53	6,16	294	
gef. für I <sup>1</sup>	77,65	6,26	—	256—257°C
gef. für II <sup>7</sup>	77,43	6,96	295	255°C
	77,39	6,34	in Naphthalin	255°C

Um nun die tatsächliche Konstitution der Verbindung A zu beweisen, haben wir die Substanzen A und II nach <sup>1</sup> bzw. nach <sup>7</sup> synthetisiert. Wir fanden die betreffenden Angaben bezüglich der Schmelzpunkte und Ausbeuten bestätigt. Ein Mischschmelzpunkt zwischen Verbindung A und Verbindung II zeigte keine Depression. Die IR-Spektren (KBr-Preßlinge im Bereich zwischen 4000 cm<sup>-1</sup> und 625 cm<sup>-1</sup>) beider Substanzen waren identisch und sprachen für Struktur II. Sie wiesen eine intensive und breite Bande entsprechend der C=O-Streckfrequenz bei 1655 cm<sup>-1</sup> auf; in Methylenchlorid lag diese Bande bei 1675 cm<sup>-1</sup>. Dies ist mit der angeführten Struktur in Einklang (beide C=O-Doppelbindun-

<sup>8</sup> S. *Zav'yalov*, *G. V. Kondrat'eva* und *L. F. Kundryavtseva*, Zhur. Obsh. Khim. **31**, 3695 (1961); Chem. Abstr. **57**; 12344 (1962).

gen gleichwertig und mit einer C=C-Doppelbindung konjugiert). Eine scharfe und intensive Bande bei  $1175\text{ cm}^{-1}$  deutet auf das Vorhandensein einer C—O—C-Gruppierung hin, die nur in Struktur II vorkommt.

Ebenso läßt das von *Vorländer* und *Strauss*<sup>7</sup> ermittelte Molgewicht der Verbindung II keinen Zweifel bezüglich ihrer Struktur offen. Es ist somit durch Mischschmelzpunkt und IR-Spektren sichergestellt, daß auch die Verbindung A die Struktur II, nämlich die des 9-Phenyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-xanthen-1,8-dions, besitzt.