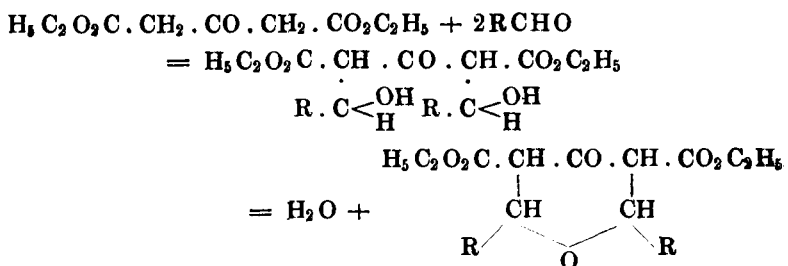


177. P. Petrenko-Kritschenko und S. Stanischewsky:
Ueber die Condensation der Aldehyde mit Acetondicarbon-
säureestern.

(Eingegangen am 23. März.)

Die Condensation des Acetons mit Aldehyden giebt nach den schönen Versuchen Claisen's¹⁾ ungesättigte Verbindungen der allgemeinen Formel: $RCH:CH.CO.CH:CHR$. Unsere Versuche mit Acetondicarbonsäureester, also mit einem Derivat des Acetons, führten uns zu cyclischen Verbindungen, die wir substituirte Tetrahydropyrone nennen wollen:



Dieser Unterschied zwischen Aceton und seinen Derivaten kann als ein treffliches Beispiel des in letzter Zeit gefundenen Einflusses der Substitution auf Ringschlussneigung dienen.

Die von uns erhaltenen cyclischen Verbindungen erwecken noch ein anderes Interesse: sie beweisen, dass die Condensation der Aldehyde mit Körpern, die saure Methylengruppen enthalten, sich nach dem Aldoltypus vollzieht, wie es auch für andere Körperklassen längst bekannt ist.

Für Malonsäure-²⁾, Acetessigsäureester³⁾ und Benzylcyanid⁴⁾ ist die merkwürdige Thatsache constatirt, dass diese Verbindungen nur dann mit Aldehyden reagiren, wenn sie eine freie Methylengruppe enthalten. Sobald aber ein Wasserstoffatom in der Methylengruppe durch irgend ein Radical ersetzt wird, so tritt die Reaction nicht ein. Man könnte das so erklären: da sich bei diesen Reactionen immer ungesättigte Verbindungen bilden und da die Verbindungen mit CHR-Gruppen unfähig sind, ungesättigte Verbindungen zu geben, so wird die Reaction unmöglich.

Wir haben die analoge Thatsache der leichten Condensation bei freier CH_2 -Gruppe und das Fehlen der Condensation bei der Substitution auch mit Acetondicarbonsäureester beobachtet (über diese Versuche werden wir später ausführlich berichten).

¹⁾ Ann. d. Chem. 223, 137.

²⁾ Ann. d. Chem. 218, 144.

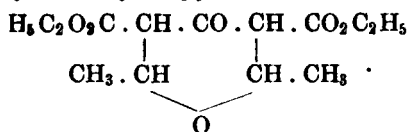
³⁾ Ann. d. Chem. 218, 182.

⁴⁾ Diese Berichte 21, 355.

Für diesen Aether haben wir den Aldoltypus der Condensation gezeigt. Daher ist die frühere Auffassung hinfällig.

Wir glauben, dass diese Erscheinung nichts als ein Fall der sterischen Hinderung der Reactionen ist. Für unsere Auffassung spricht noch die Thatsache, dass schon die Condensation der Aldehyde mit secundären Säuren zu unbeständigen Verbindungen führt. Diese durch dynamische Wirkung der Substituenten hervorgerufene Unbeständigkeit ist in Verbindungen, die saure Methylengruppen enthalten, noch viel stärker ausgeprägt.

Dimethyltetrahydropyrrondicarbonsäureester,



Um diese Verbindung darzustellen, leiteten wir in das abgekühlte Gemisch von Acetondicarbonsäureester und 2 Mol. Acetaldehyd Salzsäure bis zur Sättigung ein. Nach 12stündigem Stehen wuschen wir die dicke Masse mit Wasser und Soda aus und liessen sie auf Tellern trocknen. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper aus wässrigem Alkohol oder Ligroin umkrystallisirt, wobei sich nadelförmige Krystalle bildeten, deren Schmelzpunkt bei 102° liegt. Die Analyse hat Folgendes ergeben:

Ber. Procente: C 57.3, H 7.3.
Gef. » » 57.4, » 7.4.

Diese Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in kaltem Ligroin. Sie destillirt fast unzersetzt in vacuo. Bei 68 mm siedet sie bei 195—200°.

Analyse: Ber. Procente: C 57.3, H 7.3.
Gef. » » 57.3, » 7.6.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Depression in Eisessig führt zum Molekulargewicht 281 statt 272.

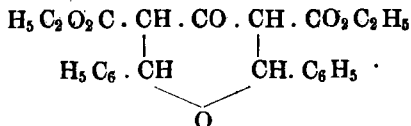
Der Dimethyltetrahydropyrrondicarbonsäureester giebt mit einer alkoholischen Lösung von Eisenchlorid eine rothe Färbung. Dass unsere Verbindung keinen Hydroxylrest enthält, wird dadurch bewiesen, dass weder Acetylchlorid, noch Phosphorthrichlorid beim Kochen darauf einwirken. Nach einstündigem Kochen mit diesen Reagentien bleibt der Ester unverändert.

Phosphorpentachlorid reagirt darauf leicht bei 100°.

Das Reactionsproduct ist ein dickes Oel, das bis jetzt nicht krystallisirte.

Die Analyse des mit Wasser gewaschenen und getrockneten Oels ergab 17.1 pCt Chlor, was dem Gemisch von Mono- und Dichlorproduct entspricht.

Diphenyltetrahydropyrendicarbonsäureester,



Beim Einleiten von Salzsäure in das durch Wasser abgekühlte Gemisch von 2 Mol. Benzaldehyd und Acetondicarbonsäureester bildet sich ein dickes Oel, das nach einigem Stehen mit Soda gewaschen und dann mit wässrigem Alkohol gekocht wurde. Alkohol zieht einen in Nadeln krystallisirenden Körper aus und die Hauptmasse erstarrt dabei fast vollständig. Wir haben sie zusammen aus Alkohol umkrystallisirt, in Aether gelöst und dann mit Ligroïn fractionirt gefällt. Zuerst schied sich eine Substanz mit 148° Schmelzpunkt aus, die wir noch nicht näher untersucht haben, dann der Diphenyltetrahydropyrendicarbonsäureester vom Schmp. 115°.

Dieser Aether ist in Wasser fast unlöslich, schwerlöslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leichter in Aether und heissem Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: C 69.7, H 6.0.

Gef. » » 69.7, » 6.2.

Wie der vorhergehende Ester giebt Diphenyltetrahydropyrendicarbonsäureester mit Eisenchlorid eine rothe Färbung und reagirt mit Phosphortrichlorid nicht.

Die Untersuchung wird fortgesetzt¹⁾.

Odessa, Universität.

¹⁾ Bei der Gelegenheit will ich meine frühere Angabe über die Reactionsfähigkeit der substituirten Acetondicarbonsäureester (Ann. d. Chem. 289, 56 und 59) ergänzen. Im Gegensatze zum Acetondicarbonsäureester und seinen Monmethyl- und Aethylderivaten reagiren Biderivate bei gewöhnlicher Temperatur mit Phenylhydrazin nicht. Bei höheren Temperaturen aber (90–130°) reagiren nicht nur diese, sondern auch trisubstituirte Ester. Tetrasubstituirte Ester geben keine Ketonreaction mit Phenylhydrazin weder bei dieser Temperatur noch bei höheren (bis 200°).

Meine frühere Angabe über die Reaction des Phosphorpentachlorids auf tetrasubstituirte Ester ist dahin zu berichtigen, dass dieselben im Gegensatze zu minder substituirten Estern bei 100° mit Phosphorpentachlorid nicht reagiren.

Bis 150° ist keine Einwirkung zu bemerken, bei höherer Temperatur fängt die Chlorwasserstoff-Ausscheidung an.

P. P. K.