

Allem unter den Pyrrolabkömmingen in dieser Richtung nachzuforschen ist, umso mehr, als bekanntlich Pyrrol und seine Abkömminge eminente Farbstoffbildner sind.

Kersal, Manchester.

240. D. Vorländer und K. Hobohm:

Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Diäthylketon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a/S.]
(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Schotten.)

Soeben veröffentlichten Petrenko-Kritschenko und Stanishevsky eine Arbeit »Ueber die Condensation der Aldehyde mit Acetondicarbonsäureestern¹⁾. Wir werden hierdurch veranlasst, einige Verbindungen kurz zu beschreiben, deren Studium wir ungestört fortsetzen möchten.

Im Verlauf einer Untersuchung über das Verhalten von Malonsäureester gegen ungesättigte Ketone behandelten wir Diäthylketon (1 Mol.) mit Benzaldehyd (1 Mol.) in der Absicht, aus Monobenzaldiäthylketon Hydroresorcinderivate²⁾ darzustellen.

Die Versuche hatten den gewünschten Erfolg: Aus Monobenzaldiäthylketon (Schmp. 31°, Sdp. 163° unter 20 mm Druck) und Malonsäureester entsteht Phenylmethylhydroresorcylsäureester und hieraus Phenylmethylhydroresorcin.

Ein überraschendes Resultat aber ergab sich bei der Einwirkung von 2 Mol. Benzaldehyd auf 1 Mol. Diäthylketon in Gegenwart von Alkohol und Alkalilauge. Wir erhielten nicht die Dibenzalverbindung $C_{19}H_{18}O$, sondern einen Körper $C_{19}H_{20}O_2$, also $C_{19}H_{18}O + H_2O$. Derselbe bildet sich auch als Nebenproduct bei der Darstellung von Monobenzaldiäthylketon.

Analyse: Ber. Procente: C 81.41, H 7.14.

Gef. » » 81.93, 81.96, » 7.25, 7.33.

(Für $C_{19}H_{18}O$ ber. » » 87.02, » 6.87.)

Die Verbindung $C_{19}H_{20}O_2$ schmilzt nach dem Umkristallisiren aus wässrigem Methylalkohol bei 106° und siedet unter 20 mm Druck bei 235—237°. Das zäflüssige Destillat erstarrt allmählich — oft erst nach einigen Wochen — zu den bei 106° schmelzenden Kristallen.

Die Möglichkeit, dass hier eine Verbindung von der Formel



¹⁾ Diese Berichte 29, 994.

²⁾ Vorländer, diese Berichte 27, 2053.

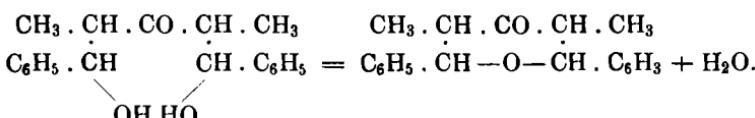
vorliegt, ist ausgeschlossen, denn eine so constituirte Substanz müsste unter Wasserverlust leicht in Dibenzalidäthylketon übergehen. In Wirklichkeit bleibt sie nicht nur bei der Destillation, sondern sogar bei mehrstündiger Behandlung mit kochendem Essigsäureanhydrid unverändert.

Brom, in Chloroform gelöst, wirkt bei Zimmertemperatur nicht addirend, sondern substituiren ein unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung. Das aus Weingeist in glänzend-weißen Nadeln krystallisirende bromhaltige Product hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{18}O_2Br_2$. Schmp. 144^0 unter Zersetzung.

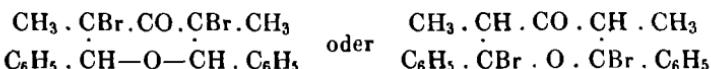
Analyse: Ber. Procente: C 52.05, H 4.11, Br 36.53.

Gef. " " 51.66, " 4.61, " 36.35.

Diese Thatsachen können kaum anders erklärt werden, als durch die Annahme, dass 2 Mol. Benzaldehyd sich mit Diäthylketon zunächst zu einem Ketoglycol verbinden, aus welchem dann unter Wasserabspaltung eine gesättigte, ringsförmige Verbindung, das Diphenyldimethyltetrahydro- γ -pyron, entsteht:

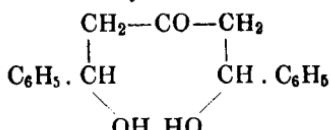


Für den bromhaltigen Körper sind vielleicht die Formeln



in Betracht zu ziehen.

Das Diäthylketon verhält sich demnach gegen Benzaldehyd wesentlich anders als Aceton, aus welchem nach den bekannten Untersuchungen Claisen's leicht Dibenzalaceton entsteht. Die Umstände, welche alkylirte zweibasische Säuren, Oxysäuren u. A. zur Anhydridbildung besonders befähigen, geben vielleicht auch Anlass zu der leichten Ringschliessung bei alkylirten Glycolen, während die Reaction bei dem aus Benzaldehyd und Aceton entstehenden Ketoglycol



ausbleibt.

Wir haben bereits eine Anzahl alkylirter Acetone mit Benzaldehyd condensirt, werden uns aber in Folge der Mittheilung von Petrenko-Kritschenko und Stanischewsky mit Acetondicarbon-säureester nicht beschäftigen.