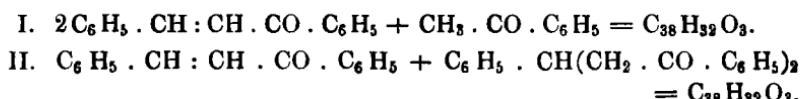


272. St. v. Kostanecki und J. Tambor: Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Benzalacetophenon und Benzal-diacetophenon.

(Eingegangen am 18. Mai.)

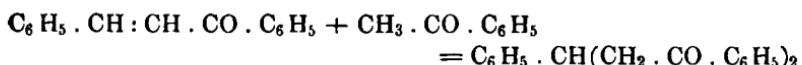
In der vorstehenden Abhandlung wurden zwei Condensationsproducte des Benzaldehyds mit Acetophenon beschrieben, die als Additionsproducte des Benzaldiacetophenons mit Benzalacetophenon aufgefasst worden sind. Um für diese Ansicht weitere Belege zu erbringen und gleichzeitig die Synthese ähnlicher Triketone mit ungleichen Componentenresten vorzubereiten, haben wir den Aufbau der beiden isomeren Dibenzaltriacetophenone durch Paarung des Benzalacetophenons mit Acetophenon resp. mit Benzaldiacetophenon gemäss den folgenden Gleichungen unternommen:



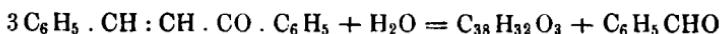
Zunächst wurden entsprechend der Gleichung I 8 g Benzalacetophenon und 2.4 g Acetophenon in 80 g Alkohol gelöst, die Lösung mit 15 g 40 procentiger Natronlauge versetzt und das Gemisch einige Zeit im kochenden Wasserbade zum Sieden erhitzt. Es schied sich ein weißer Körper aus, der als das bei 256° schmelzende Dibenzaltriacetophenon erkannt wurde. Bei längerem Erwärmen desselben Gemisches auf nur 40—50° resultirte das Dibenzaltriacetophenon vom Schmp. 198°. Liess man das Gemenge bei Zimmertemperatur stehen, so bildet sich gleichfalls das letztere Isomere, indessen in schlechter Ausbeute, da der grösste Theil des Benzalacetophenons wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol nicht in Reaction treten konnte.

Bei den Gegenversuchen mit Benzalacetophenon allein ergab sich nun die unerwartete Thatsache, dass diese Verbindung auch ohne Zusatz von Acetophenon unter dem Einfluss von alkoholischer Natronlauge je nach der eingehaltenen Temperatur in die beiden isomeren Dibenzaltriacetophenone übergeführt werden kann. Beim Erhitzen im kochenden Wasserbade wurde wiederum das bei 256° schmelzende Dibenzaltriacetophenon, beim Erwärmen auf 40—50° dasjenige vom Schmp. 198° erhalten. Selbst in der Kälte bildete sich in geringer Menge der letztere Körper, wenn man die mit concentrirter Natronlauge versetzte alkoholische Lösung des Benzalacetophenons 5—8 Tage stehen liess. Die Ausbeute in den beiden ersten Fällen war reichlich, aber doch schlechter als bei den Parallel-Versuchen unter Zusatz von Acetophenon, weshalb wir bestimmt behaupten können, dass das zugesetzte Acetophenon in der That in Reaction getreten ist. Man kann

jedoch bieraus nicht den Schluss ziehen, dass sich das Acetophenon im Sinne folgender Gleichungen:



bei der Bildung der Dibenzaltriacetophenone betheiligt hat. Da sich nämlich die Entstehung der Dibenzaltriacetophenone aus Benzalacetophenon allein durch die Gleichung:

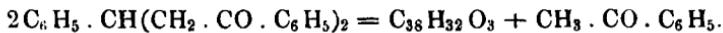


wiedergeben lässt, so kann man auch annehmen, dass der abgespaltene Benzaldehyd durch die alkoholische Lauge nicht verändert wird, sondern mit dem zugesetzten Acetophenon zu Benzalacetophenon zusammentritt, welches dann wiederum in ein Dibenzaltriacetophenon übergeführt wird.

Um nun zu zeigen, dass die Dibenzaltriacetophenone nicht als Umwandlungsprodukte des Benzalacetophenons, sondern als Additionsprodukte von Benzalacetophenon an Benzaldiacetophenon zu betrachten sind, haben wir die letzteren zwei Körper bei Anwesenheit von starker Natronlauge mit einander zu paaren versucht (s. Gleichung II).

2 g Benzalacetophenon und 3.3 g Benzaldiacetophenon wurden in 30 g Alkohol gelöst, mit 6 g 40 prozentiger Natronlauge versetzt und bei 40—50° mehrere Stunden stehen gelassen. Wir erhielten das bei 198° schmelzende Dibenzaltriacetophenon in guter Ausbente, bedeutend mehr als beim Stehenlassen von 2 g Benzalacetophenon allein unter ganz denselben Bedingungen. Da ein zweiter Controllversuch mit Benzaldiacetophenon allein das in Rede stehende Dibenzaltriacetophenon in fassbarer Menge nicht lieferte, so muss man annehmen, dass sich das Benzaldiacetophenon thatsächlich an das Benzalacetophenon entsprechend der Gleichung II angelagert hat.

Aus den analogen Versuchen bei 100° lässt sich hingegen kein Schluss ziehen. Das Benzaldiacetophenon spaltet nämlich beim Kochen im Wasserbade mit alkoholischer Natronlauge Acetophenon ab und liefert das bei 256° schmelzende Dibenzaltriacetophenon:



Aus der vorliegenden Untersuchung folgt somit, dass sowohl die ungesättigten Ketone als auch diejenigen 1.5-Diketone, welche Methylengruppen neben Carbonylen enthalten, unter dem Einfluss von Alkalien die gegen Alkalien beständigeren (1.4'.7)-Triketone liefern können, eine Thatsache, die bei der Gewinnung von unsymmetrischen 1.5-Diketonen und der eventuellen Darstellung von (1.4'.7)-Triketonen aus ungleichen Componenten berücksichtigt werden muss. Wir möchten dies um so mehr betonen, als bereits Synthesen von unsymmetrischen

1.5-Diketonen durch Anlagerung von Körpern mit »sauren Methylenwasserstoffatomen« an ungesättigte Ketone bei Gegenwart von Alkalien oder Natriumalkoholat und unter Bedingungen ausgeführt worden sind, die zuweilen Gegenversuche mit den ungesättigten Ketonen allein (resp. den Nachweis der Abwesenheit eines (1.4'.7)-Triketons in dem Reactionsproducte) als erwünscht erscheinen lassen.

Als ein vorzügliches Reagenz auf die Reinheit der 1.5-Deketone hat sich in den im hiesigen Laboratorium bisher studirten Fällen die concentrirte Schwefelsäure erwiesen. Da sich die ungesättigten Ketone mit orangegelber Farbe, die 1.5-Diketone farblos oder schwach gelblich (mit blauer bis grüner Fluorescenz) und die (1.4'.7)-Triketone mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösten, so konnte man darin zuweilen willkommene Anhaltspunkte über die Natur oder die Reinheit eines Condensationsproductes der Aldehyde mit Ketonen finden.

Bern, Universitätslaboratorium.

273. O. Hinsberg und P. Koller: Ueber die Einwirkung der Aldehyde auf aromatische Orthodiamine.

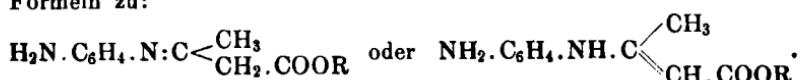
[IV. Abhandlung.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Vor einiger Zeit machten Hinsberg und Funcke¹⁾ die Beobachtung, dass sich *p*-Nitrobenzaldehyd mit *o*-Phenyldiamin in neutraler Lösung zu den Verbindungen

$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CH C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N} : \text{CH C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$ vereinigt. In Verfolg dieser Beobachtung können wir durch das beifolgende experimentelle Material darthun, dass die eben angeführte Reaction anscheinend einen allgemeinen Charakter trägt, d. h. dass aromatische Orthodiamine mit beliebigen aromatischen Aldehyden in neutraler Lösung unter Wasseraustritt zu Verbindungen der Formel $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_x\text{H}_y \cdot \text{N} : \text{CHR}$ und $\text{C}_x\text{H}_y(\text{N} : \text{CHR})_2$ zusammentreten.

Auch die Condensationsproducte des Acetessigäthers mit den Orthodiaminen der Benzolreihe haben nach unseren Versuchen eine analoge Structur, so kommt z. B. dem aus *o*-Phenyldiamin und Acetessigäther entstehenden Product eine der beiden folgenden Formeln zu:



¹⁾ Hinsberg und Funcke, diese Berichte 27, 2187, s. a. Hinsberg, diese Berichte 20, 1585; 19, 2025.