

Alkohol umkrystallisirt, chemisch reines Diphenyl mit allen diesem Körper zukommenden Eigenschaften darstellten.

Ber. C 93.50, H 93.0.

Gef. » 6.50, » 6.4.

Ob das Diphenyl, was wahrscheinlich ist, bereits als solches in der ursprünglichen Reactionsflüssigkeit enthalten ist oder aber durch Reduction erst erzeugt wird, lasse ich dahingestellt.

Die Untersuchungen über Alphyhydroxylamine werden fortgesetzt.

Zürich, Analyt.-chemisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.

249. P. Petrenko-Kritschenko: Ueber Tetrahydropyron-Verbindungen.

(Eingegangen am 13. Juni.)

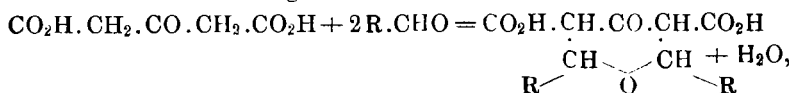
Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Einführung von Alkylen bei vielen Reactionen die Ringbildung befördert. Ich habe gezeigt, dass die Carboxalkylgruppen manche Reactionen in derselben Richtung beeinflussen. Während Claisen bei der Condensation des Acetons

mit Aldehyden ungesättigte Ketone, $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \\ \text{CHR} \quad \text{CHR} \end{array}$, bekommen hat¹⁾,

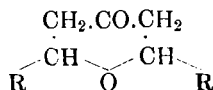
entstehen nach meinen Versuchen²⁾ bei der Reaction der Aldehyde auf Acetondicarbonsäureester cyclische Verbindungen vom Typus: $\text{CO}_2\text{R} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{R}$

$\begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}_1 \quad \text{O} \quad \text{R}_1 \end{array}$. Noch eleganter trat der Einfluss der Sub-

stituenten hervor beim Studium der Condensationsproducte der aromatischen Aldehyde mit Acetondicarbonsäure. Primäre Producte der Reaction sind unbeständige Ketonsäuren:



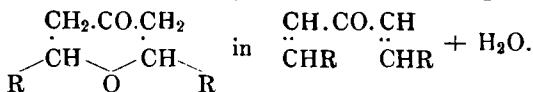
die unter Abspaltung von Kohlensäure Tetrahydropyronderivate von der allgemeinen Formel



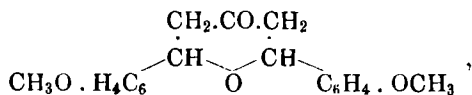
¹⁾ Ann. d. Chem. 223, 137.

²⁾ Diese Berichte 29, 994.

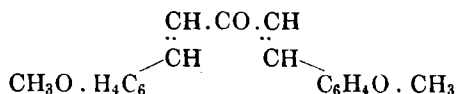
geben. Diese Hydropyrone entsprechen dem nicht substituirten Aceton und gehen bei gewissen Bedingungen glatt in die beständigeere Form über.



Ein Beispiel dieser Umwandlung ist schon von mir beschrieben¹⁾; jetzt berichte ich über die Verbindung

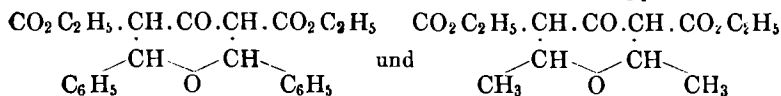


die ebenso leicht in das entsprechende ungesättigte Keton

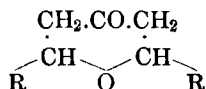


übergeht.

Im Einklange mit diesen Thatsachen steht das Ergebniss, dass Hydropyrone mit Substituenten neben der Carbonylgruppe,



unter Umständen, bei welchen Hydropyrone,



leicht umgewandelt werden, sich garnicht verändern. Es mag hinzugefügt werden, dass Hydropyrone nicht nur aus carboxylirten Acetonen gebildet werden; Vorländer hat gezeigt, dass alkylirte Acetone mit Aldehyden ebenso Hydropyrone geben²⁾).

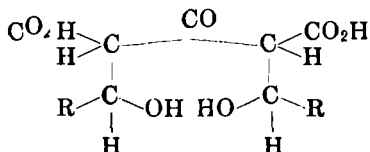
Wir stehen also scheinbar vor einer Thatsache von allgemeiner Bedeutung: Substituenten überhaupt, ungeachtet ihrer verschiedenen Charaktere (Alkyle, Carboxyle, Carboxalkyle), erleichtern den Verlauf der Reactionen, die zu cyclischen Verbindungen führen.

Das weitere Studium der Hydropyryonverbindungen zeigte mir jedoch, dass die in der Rede stehende Regel nicht von allgemeiner Bedeutung ist; sie ist ein besonderer Fall des gegenseitigen Einflusses der Gruppen im Molekül, und dieser Einfluss kann bisweilen auch anders zum Ausdruck kommen. Bei den Condensationen des Benzaldehyds und des Methylsalicylaldehyds mit Acetondicarbonsäure bilden sich, nach Kohlensäure-Abspaltung, Hydropyryon-Verbindungen; unter denselben Umständen geben aber *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd,

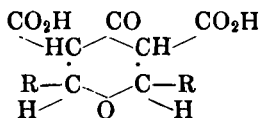
¹⁾ Diese Berichte 30, 2081.

²⁾ Diese Berichte 29, 1352.

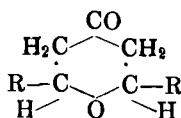
sowie *m*-Chlorbenzaldehyd ungesättigte Ketone. Man kann vorläufig als Regel angeben, dass die Condensation der Acetondicarbonsäure mit Benzaldehyd und mit substituiertem Benzaldehyd, falls der Substituent neutral ist (OCH_3), zu cyclischen Verbindungen führt; im Falle aber der Substituent im Benzaldehyd ein Säurerest ist, bilden sich ungesättigte Ketone. Diese Thatsachen kann man erklären, wenn man annimmt, dass die Condensation intermediär durch das Aldolstadium geht. Durch gegenseitige Beeinflussung der Gruppen CO_2H , R und Hydroxyl kann das Molekül die Configuration



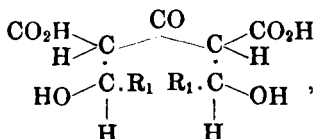
haben und in die Verbindungen



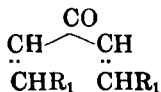
und



übergehen; oder die beständigere Configuration kann die folgende sein:

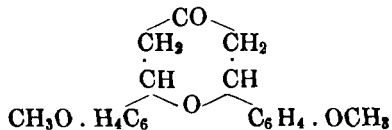


die unter Kohlensäure-Abspaltung



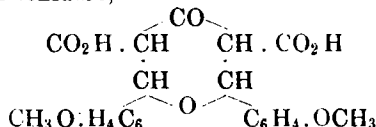
gibt.

Dimethoxydiphenyltetrahydropyron,

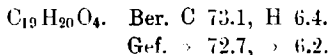


Um diese Verbindung zu erhalten, sättigte ich das Gemisch von 1 Mol. Acetondicarbonsäure, 2 Mol. Methylsalicylaldehyd und dem gleichen Volumen Essigsäure mit Salzsäure und liess über Nacht stehen. Das Gemisch wurde dann mit Wasser ausgewaschen und mit Sodaaugung geschüttelt. Die filtrirte alkalische Lösung scheidet

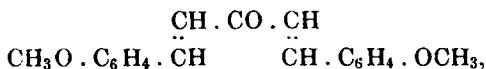
beim Ansäuern die unlösliche feste Säure aus. Die alkoholische Lösung dieser β -Ketonsäure,



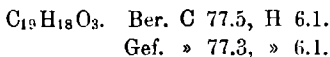
wird von Eisenchlorid roth gefärbt. Auf dem Wasserbade schmilzt die Säure unter Kohlensäureabspaltung, und als Zersetzungsproduct erscheint das Tetrahydropyron als eine ölartige Masse. Wird diese Masse mit Alkohol gekocht, so scheiden sich weisse Krystalle des Hydropyrons aus. Die Krystalle schmelzen bei 173° , sind in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Ligroin, etwas leichter löslich in Benzol.



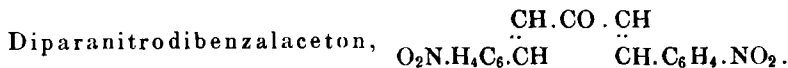
Wie Diphenyltetrahydropyron geht auch dieses Hydropyron beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht in das entsprechende ungesättigte Keton über. Wird aber die alkoholische Lösung des Hydropyrons mit einigen Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so vollzieht sich dieser Uebergang glatt in 15 Minuten. Nach dem Erkalten der Lösung scheiden sich gelbe, schuppenförmige Krystalle des Ketons,



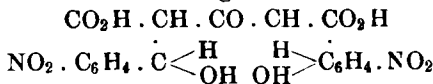
aus, die bei 123° schmelzen. Dieses Keton ist in Wasser nicht löslich, in heissem Alkohol löst es sich ziemlich leicht.



Beim Zusatz von Brom zur Lösung des Ketons im Chloroform bildet sich das Bromid $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Br}_4$, das beim Abdampfen des Chloroforms als eine weisse Masse hinterbleibt. Das Bromid wurde aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol umkrystallisirt. Es schmilzt bei 174° und löst sich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol.



Das Gemisch von 1 Mol. Acetondicarbonsäure und 2 Mol. Paranitrobenzaldehyd wurde mit 2 Volumen Essigsäure übergossen und mit Salzsäure gesättigt. Nach 12 Stunden wird das Reactionsproduct mit Wasser gewaschen und dann mit Sodalösung geschüttelt. Beim Ansäuern der filtrirten Lösung scheidet sich die feste Säure



aus, die in Wasser nicht löslich, in Alkohol aber leicht löslich ist. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung giebt die Säure eine rothe Färbung. Auf dem Wasserbade erwärmt, zersetzt sich die Säure unter Kohlensäureabspaltung und geht in Diparanitrobenzalacetone über. Das rohe Zersetzungsproduct wurde mit Essigsäure gekocht und aus Essigsäureanhydrid umkrystallisirt. Dies Keton bildet gelbe Krystalle vom Schmp. 254° ; es löst sich ziemlich leicht in Essigsäureanhydrid, schwer in allen anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

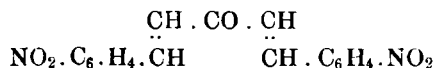
$C_{17}H_{12}N_2O_5$. Ber. N 8.6. Gef. N 8.4.

Um das Bromid zu erhalten, setzte ich einen Ueberschuss von Brom zu der heissen Lösung des Ketons in Essigsäure und liess über Nacht stehen. Nach dem Abdampfen eines Theiles der Essigsäure scheidet sich das Bromid aus, das zur Reinigung noch aus Essigsäureanhydrid umkrystallisirt wurde. Dies Bromid bildet weisse Krystalle, die bei 239° schmelzen und in gewöhnlichen Lösungsmitteln sich schwer, leichter in Essigsäureanhydrid lösen.

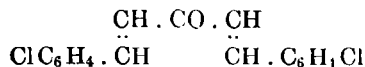
$C_{17}H_{12}N_2O_5Br_4$. Ber. Br 49.6. Gef. Br 49.7.

Dasselbe oben beschriebene Keton kann man auch unmittelbar aus Aceton bekommen. Wenn man zur wässrig-alkoholischen Lösung von 5 Theilen *p*-Nitrobenzaldehyd und 1 Theil Aceton einige Tropfen Natronlauge zusetzt, so bildet sich ein gelber Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und aus Essigsäureanhydrid umkrystallisirt wurde. Dieses Keton schmilzt bei 254° und sein Bromid, mit allen Eigenschaften des oben beschriebenen Bromids, schmilzt bei 239° .

Die Condensation des *m*-Nitrobenzaldehyds mit Acetondicarbonsäure ergab das Keton



vom Schmp. 239° . Bei der Reaction mit *m*-Chlorbenzaldehyd wurde das Keton



erhalten, das bei 123° schmilzt.

Ueber diese letzten Versuche, die in Gemeinschaft mit M. Bloch ausgeführt sind, wird nächstens ausführlich berichtet werden.

Odessa, Universität.