

Mittheilungen.

124. B. Flürscheim: Ueber *p*-Methylbenzylidenacetessigester.

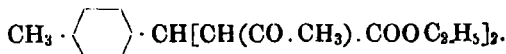
[Aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 4. März 1901; mitgetheilt i. d. Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Auf Veranlassung meines verehrten Lehrers, Hrn. Prof. Dr. Knoevenagel, und im Anschluss an dessen Arbeiten über die Einwirkung von Aldehyden auf β -Diketone und β -Ketonsäuren¹⁾ untersuchte ich die Einwirkungsproducte von Acetessigester auf *p*-Toluylaldehyd, sowie einige Derivate dieser Einwirkungsproducte.

Der Toluylaldehyd wurde nach Gattermann²⁾ durch Einleiten von Kohlenoxyd in Toluol und Aluminiumchlorid dargestellt; die Ausbeute an reinem, fractionirtem Aldehyd schwankte zwischen 32 und 42 pCt. der Theorie.

I. *n*-Methylbenzylidenbisacetessigester,



Zur Darstellung dieses Körpers erwies sich nach verschiedenen Versuchen folgendes Verfahren als das beste: 36 g im Kohlensäurestrom fractionirter *p*-Toluylaldehyd werden in einem kleinen Kolben mit 78 g Acetessigester gemischt; dann giebt man 3 g Diäthylamin zu und erwärmt gleichzeitig auf dem Wasserbade, bis ein eingetauchtes Thermometer 40° zeigt. Alsdann verkorkt man den Kolben gut und überlässt die Mischung einige Wochen sich selbst.

Schon nach wenigen Stunden bemerkt man eine Wasserabscheidung, während die Masse gewöhnlich nach 1–2 Tagen zu erstarren beginnt. Die Ausbeute an rohem, gelb gefärbtem *p*-Methylbenzylidenbisacetessigester vom Schmp. 125–128° beträgt 107 g = 98.6 pCt. der Theorie.

Der Körper krystallisirt aus Alkohol oder Ligroin in farblosen Nadeln; nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigen dieselben den constanten Schmp. 132.5°.

0.1838 g Sbst.: 0.4495 g CO₂, 0.1163 g H₂O. — 0.1712 g Sbst.: 0.4174 g CO₂, 0.1128 g H₂O.

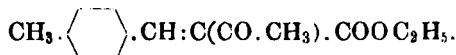
¹⁾ Knoevenagel, Ann. d. Chem. 281, 25 [1894]; 288, 321 [1895]; 297, 113 [1897]; 303, 223 [1898]; diese Berichte 29, 172 [1896]; 31, 730; 31, 738 [1898]; Knoevenagel und W. Faber, diese Berichte 31, 2773 [1898]; Knoevenagel und Goldsmith, diese Berichte 31, 2465 [1898].

²⁾ Gattermann und Koch, diese Berichte 30, 1622 [1897].

$C_{20}H_{26}O_6$. Ber. C 66.30, H 7.18.
Gef. » 66.70, 66.47, » 7.02, 7.30.

Die vermuthlich auch hier entstehenden Stereoisomeren versuchte ich nicht zu isoliren¹⁾.

II. *p*-Methylbenzylidenacetessigester,



Bei einem der Versuche, welche *p*-Methylbenzylidenbisacetessigester ergeben sollten, waren 37.5 g Toluylaldehyd mit 81.4 g Acetessigester und 0.5 g Diäthylamin bei Zimmertemperatur angesetzt worden. Da keine Krystallisation eintrat, wurden im Verlaufe dreier Tage noch 30 Tropfen Diäthylamin zugegeben. Schliesslich schieden sich 24 g, dann nach weiterem Zusatz von 5 Tropfen Diäthylamin noch 6 g eines derb krystallisirten, grünlich-gelben Körpers vom Schmp. 72–75° aus, der sich als *p*-Methylbenzylidenacetessigester erwies. Das Filtrat wurde unter gelindem Erwärmen mit ziemlich viel Diäthylamin versetzt und ergab nun nach dreiwöchentlichem Stehen 32 g *p*-Methylbenzylidenbisacetessigester.

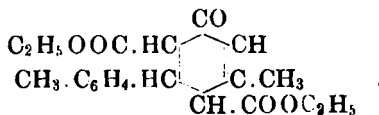
Es hatte sich mithin aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Acetessigester bei Zimmertemperatur gegen alles Erwarten zuerst eine bedeutende Menge des Monoesters gebildet²⁾, eine Erscheinung, die nur durch den relativ geringen Zusatz von Diäthylamin bedingt sein konnte.

Der *p*-Methylbenzylidenacetessigester schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin oder nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol constant bei 74°.

0.1923 g Sbst.: 0.1111 g H_2O . — 0.1652 g Sbst.: 0.4382 g CO_2 . — 0.1636 g Sbst.: 0.4330 g CO_2 , 0.1064 g H_2O .

$C_{14}H_{16}O_3$. Ber. C 72.41, H 6.89.
Gef. » 72.34, 72.19 » 6.42, 7.21.

III. 3-Methyl-4.6-Dicarboxäthyl-5-*p*-Tolyl-Cyclohexanon,



7 g des rohen *p*-Methylbenzylidenbisacetessigesters werden mit absolutem Alkohol übergossen und ein mässiger Strom trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, wobei alles in Lösung geht. Die alkoholische Salzsäure wird dann auf dem Wasserbade verjagt; den öligen Rückstand zerreibt man in einer Kältemischung mit einigen Tropfen Alkohol und etwas mehr Aether und lässt einige

¹⁾ Rabe, Ann. d. Chem. 313, 129 [1900].

²⁾ Vergl. Knoevenagel, diese Berichte 31, 730, Anm. 4 [1898].

Stunden stehen. Die Ausbeute an auf dem Thonteller getrocknetem Rohproduct vom Schmp. 79–81° beträgt 3.3 g.

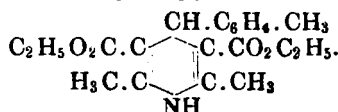
Zum Umkrystallisiren des Rohproducts eignet sich nur Ligroin in grossem Ueberschuss, indem man dasselbe der freiwilligen Verdunstung überlässt. Bei andersartigem Verfahren erhält man stets ein Oel.

Nach dreimaligem Umkrystallisiren verflüssigt sich das nunmehr farblose Product unverändert bei 84–85°.

0.1389 g Sbst.: 0.3556 g CO₂. — 0.1161 g Sbst.: 0.2994 g CO₂. — 0.2550 g Sbst.: 0.1594 g H₂O.

C₂₀H₂₄O₅. Ber. C 69.77, H 6.98.
Gef. » 69.82, 70.33, » 6.95.

IV. 2.6-Dimethyl-3.5-Dicarboxäthyl-4-*p*-Tolyl-Dihydropyridin,



Behufs Gewinnung dieses Körpers aus *p*-Methylbenzylidenbisacetessigester wurde in eine absolut-alkoholische Suspension des Letzteren trocknes Ammoniak mit und ohne äussere Wärmezufuhr eingeleitet. Nach dem Erkalten wurde jedoch stets unveränderter *p*-Methylbenzylidenbisacetessigester zurückerhalten, was übrigens dem Verhalten des homologen Benzylidenbisacetessigesters völlig entspricht.

Dagegen gelangt man in guter Ausbeute zum substituirten Dihydropyridin, wenn man von *p*-Methylbenzylidenacetessigester und *p*-Aminocrotonsäureester ausgeht.

4.3 g (entspr. 1 Mol.) *p*-Aminocrotonsäureester werden mit einer Lösung von 7.7 g (entspr. 1 Mol.) *p*-Methylbenzylidenacetessigester in wenig absolutem Alkohol versetzt und 1–1½ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es entsteht ein Oel, aus welchem man durch Reiben mit einem Glasstabe eine hellgelbe Masse vom Trockengewichte 10.6 g und vom Schmp. 100–120° erhält.

Dieses Rohproduct zerreibt man im Mörser mit Ligroin, wobei nur Unreinheiten in Lösung gehen; der abgesogene und getrocknete Rückstand wird nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol farblos und zeigt den constanten Schmp. 138°.

0.1656 g Sbst.: 6.3 ccm N (21°, 758 mm). — 0.1542 g Sbst.: 0.3939 g CO₂, 0.1047 g H₂O.

C₂₀H₂₅O₄N. Ber. C 69.97, H 7.29, N 4.08.
Gef. » 69.67, » 7.54, » 4.32.

V. 3-Methyl-5-*p*-Tolyl-Cyclohexenon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$
und

VI. β -*p*-Tolylglutarsäure, $\text{CH}_3 \cdot \langle \quad \rangle \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$.

5 g des rohen *p*-Methylbenzylidenbisacetessigesters wurden in eine im Wasserbade erhitze Lösung von 5 g Kalilauge in 6 ccm Wasser eingetragen und dann noch auf dem Wasserbade weiter erwärmt, bis kein Alkohol mehr entwich. Es war eine dunkelrothe Flüssigkeit entstanden; dieselbe wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung (A) von der alkalischen (B) getrennt.

A hinterliess nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Abdunsten des Aethers ein braunrothes Oel (rohes Methyl-*p*-Tolyl-Cyclohexenon) vom Gewichte 0.8 g = 29 pCt. der Theorie.

B ergab nach dem Ansäuern mit Salzsäure einen hellgelben Niederschlag (β -*p*-Tolylglutarsäure) vom Schmp. 158°, in einer Ausbeute von 1.82 g = 59.2 pCt. der Theorie. Bei einem anderen Versuche, unter Anwendung heisser concentrirter Kalilauge (ca. 80-proc.), wurden unreinere Producte erhalten. Die Ausbeute an roher β -*p*-Tolylglutarsäure betrug 60.4 pCt., an diesmal gelbgrün gefärbtem Cyclohexenon 36 pCt. der Theorie.

Wenn man dagegen 20 g des rohen *p*-Methylbenzylidenbisacetessigesters während 1½ Stdn. mit einer Lösung von 20 g Aetzkali in 180 g Wasser unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitze, so beträgt die Ausbeute an Cyclohexenon nach einmaligem Fractioniren desselben 8.35 g = 75.6 pCt. der Theorie, während sich 0.6 g = 5 pCt. *p*-Tolylglutarsäure ergeben.

Das rohe *p*-Tolyl-Methyl-Cyclohexenon reinigt man durch zweimalige Vacuumdestillation. Zuletzt geht das Oel unter 16 mm Druck von 198—202° über und ist nur noch schwach citronengelb gefärbt. Das Destillat erstarrt in der Winterkälte nach wenigen Stunden vollständig und zeigt dann den Schmp. 42—43°. Aus viel heissem Ligroin durch freiwillige Verdunstung krystallisirt, schmilzt es bei 46°.

0.1942 g Sbst.: 0.5974 g CO₂. — 0.2146 g Sbst.: 0.1555 g H₂O. — 0.1869 g Sbst.: 0.5733 g CO₂, 0.1344 g H₂O.

C₁₄H₁₆O. Ber. C 84.00, H 8.00.
Gef. » 83.88, 83.68, » 8.05, 7.97.

Die rohe *p*-Tolylglutarsäure wird folgendermaassen gereinigt: Man löst sie in heisser, verdünnter Natronlauge, filtrirt, fällt durch Salzsäure und wiederholt dies mehrmals. Schliesslich krystallisirt die Substanz aus heissem Wasser in breiten, weissen Nadeln vom Schmp. 164—165°.

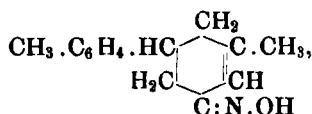
0.1181 g Sbst.: 0.2828 g CO₂, 0.0655 g H₂O. — 0.1390 g Sbst.: 0.3318 g CO₂, 0.0817 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₄. Ber. C 64.86, H 6.31.
Gef. » 65.28, 65.11, » 6.16, 6.53.

Aus der Mutterlange der rohen *p*-Tolylglutarsäure liess sich stets durch Ausäthern eine zwischen 70° und 80° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit gewinnen.

Dieselbe zeigt einen sehr eigenthümlichen Geruch, der durch Alkalien in einen deutlichen Seifengeruch übergeht, während Säure das ursprüngliche Aroma regenerirt. Vielleicht liegt hier eine ungesättigte Fettsäure vor.

VII. Oxim des 3-Methyl-5-*p*-Tolyl-Cyclohexenons,



2 g festes Cyclohexenon (entspr. 1 Mol.) in 15 ccm Alkohol wurden mit 1 g salzsaurem Hydroxylamin (entspr. ca. 1½ Mol.) in wenig Wasser versetzt, durch concentrirte Sodalösung neutralisirt und unter weiterem Alkoholzusatz mehrere Stunden bei Rückflusskühlung gekocht. Im Reaktionsgemische fand sich, neben Kochsalz, unzersetztem salzsaurem Hydroxylamin und Harzen, nur wenig Oxim vor. Dasselbe ist schwer löslich in Ligroin, leicht dagegen in Alkohol, aus welchem es nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein und farblos erhalten werden kann. Es zeigt schliesslich den Schmp. 125–126°, der sich durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr ändert.

0.0955 g Sbst.: 5.3 ccm N (18°, 758 mm).

C₁₄H₁₇NO. Ber. N 6.51. Gef. N 6.39.

In folgender Tabelle ist die Löslichkeit der Körper I bis VII in den gebräuchlichen Solventien wiedergegeben:

(K = Kälte, W = Wärme, nl = nicht löslich, swl = sehr wenig löslich, wl = wenig löslich, l = löslich, ll = leicht löslich, sll = sehr leicht löslich.)

	I		II		III		IV		V		VI		VII	
	K	W	K	W	K	W	K	W	K	W	K	W	K	W
Alkohol	l	sll	l	sll	sll	ll	sll	sll	ll	sll	l	sll		
Benzol	ll	sll	sll		sll	ll	sll	sll	nl	nl	ll	sll		
Ligroin	wl	l	wl	ll	l	sll	nl		l	sll	nl	swl	wl	
Aceton		sll		sll	sll	sll	sll	sll		sll		sll		
Chloroform		sll		sll	sll	sll	sll	sll		nl		sll		
Aether	l	l	sll		sll	l	ll	sll		ll		ll		
Wasser	—	—	—	—	—	—	—	—	—	wl	ll	—		