

**59. E. Knoevenagel: Zur Kenntniss der Keton- und Säure-Spaltung in der Acetessigesterreihe.**

(Eingegangen am 14. Januar 1902.)

Die Regel, dass der Acetessigester und seine Homologen mit verdünnten Alkalien vorwiegend Ketonspaltung erleidet, während mit concentrirteren Alkalien mehr und mehr Säurespaltung gegenüber der Ketonspaltung in den Vordergrund tritt, ist für die Körper, für welche sie von J. Wislicenus<sup>1)</sup> experimentell abgeleitet wurde, nämlich für den Acetessigester und seine alkylirten Homologen, gültig. Sie gilt aber nach den hier mitgetheilten Untersuchungen schon nicht mehr so allgemein für die Alkylidenbisacetessigester. Danach verhalten sich Benzylidenbisacetessigester, *p*-Methylbenzylidenbisacetessigester und Furfurylidenbisacetessigester noch der Regel entsprechend: sie liefern mit verdünnten Alkalien vorwiegend Ketone, mit concentrirten Alkalien, neben der Essigsäure,  $\beta$ -substituirte Glutarsäuren, die auf diesem Wege leicht darzustellen sind; beim *m*- und *p*-Nitrobenzylidenbisacetessigester aber tritt, abweichend von der Regel, selbst mit sehr verdünnten (2-prozentigen) Alkalien schon vorwiegend Säurespaltung ein.

Die umgekehrte Abweichung von der Regel wurde bei einigen Alkylidenacetessigestern beobachtet: nämlich beim Citryliden- und Citronelliden-Acetessigester, welche durch verdünnte Alkalien überhaupt nicht angegriffen werden und selbst mit den concentrirtesten (80-prozentigen wässrigen oder alkoholisch-wässrigen) Alkalien fast ausschliesslich Ketonspaltung erleiden.

**Benzylidenbisacetessigester.**

(Nach Versuchen von A. Fries.)

Der Benzylidenbisacetessigester wurde nach einer früher gegebenen Vorschrift<sup>2)</sup> bereitet und mit verschieden starken wässrigen Alkalien unter Rückfluss gekocht. Neben dem früher schon durch Alkalien aus Benzylidenbisacetessigester erhaltenen Methyl-1-phenyl-3-cyclohexenon-5<sup>3)</sup>, einem indifferenten Oel, das der alkalischen Flüssigkeit durch Ausäthern entzogen wurde, entsteht  $\beta$ -Phenylglutarsäure, die aus der alkalischen Flüssigkeit durch Uehersättigen mit Salzsäure und Ausäthern gewonnen werden kann.

Die bei den folgenden Versuchen angegebene Ausbeute an Methyl-phenyl-cyclohexenon ist auf das beim Verdunsten des

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 190, 257 [1877].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 281, 76 [1894].    <sup>3)</sup> Ebenda S. 85.

Aethers zurückbleibende Rohöl bezogen. Die Ausbeute an Phenylglutarsäure, die im Rohzustande in der Regel bei 126—129° schmolz, bezieht sich auf das nach dem Verreiben mit sehr wenig Benzol abgesaugte Product vom Schmp. 133—135°. Nach einmaligem Umkristallisiren aus Benzol schmolz die Säure bei 137—138°.

**Versuch 1.** Darstellung des Methyl-1-phenyl-3-cyclohexenons-5.

10 g Benzylidenbisacetessigester wurden mit 100 g 10-procentiger Kalilauge 1½ Stunden im Oelbade (150—160°) unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.

Ausbeute an Methylphenylcyclohexenon 3.9 g, entsprechend 73 pCt. der Theorie.

»	»	β-Phenylglutarsäure	1 g,	»	17	»	»	»
---	---	---------------------	------	---	----	---	---	---

**Versuch 2.** 10 g Ester wurden mit 25 g 40-procentiger Kalilauge zusammengebracht und nach zweistündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur 1½ Stunden im Oelbade (150—160°) erhitzt.

Ausbeute an Methylphenylcyclohexenon 1.7 g, entsprechend 32 pCt. der Theorie.

»	»	β-Phenylglutarsäure	3.5 g,	»	58	»	»	»
---	---	---------------------	--------	---	----	---	---	---

**Versuch 3.** 10 g Ester wurden in 25 g auf 100° erhitzter 40-prozentiger Kalilauge eingetragen und dann sogleich 1½ Stunden im Oelbade (150—160°) unter Rückfluss erhitzt.

Ausbeute an Methylphenylcyclohexenon 0.5 g, entsprechend 11 pCt. der Theorie.

»	»	β-Phenylglutarsäure	4 g,	»	67	»	»	»
---	---	---------------------	------	---	----	---	---	---

**Versuch 4.** Darstellung der β-Phenylglutarsäure. 10 g Ester wurden in eine auf 100° erhitzte Lösung von 10 g Kalihydrat in 6 g Wasser (ungefähr 60-procentige Kalilauge) eingetragen. Es findet lebhafte Einwirkung statt unter Aufsieden und Entweichen von Alkohol. Nach etwa 10 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reaction beendet.

Ausbeute an Methylphenylcyclohexenon 0.2 g, entsprechend 4 pCt. der Theorie.

»	»	β-Phenylglutarsäure	5.2 g,	»	87	»	»	»
---	---	---------------------	--------	---	----	---	---	---

**Furfurylidien-bisacetessigester.**

(Nach Versuchen von A. Fries.)

Furfurylidienbisacetessigester, bereitet nach einer früher gegebenen Vorschrift<sup>1)</sup> wurde mit Kalilauge von wechselnder Concentration gekocht. Dabei entstanden die in den folgenden Versuchen angegebenen Mengen Methyl-1-furyl-3-cyclohexenon-5 und β-Furylglutarsäure. Das Methylfurylcyclohexenon wurde aus der alkalischen Lösung durch Aussäthern gewonnen. Die Ausbeute bezieht sich auf das beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel, das sich bei der Destillation im Vacuum als ziemlich reines Methylfurylcyclohexenon<sup>2)</sup> erwies. Die Furylglutarsäure wurde aus der alkalischen Flüssigkeit durch Uebersättigen mit Salzsäure und Aussäthern erhalten. Die Ausbeute wurde vom Rohproduct bestimmt,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 303, 244 [1898].

<sup>2)</sup> Ebenda S. 246.

nachdem es mit wenigen Tropfen Aether gereinigt war; der Schmelzpunkt dieses Rohproduktes lag bei 124—127°. Nach zweimaligem Umkristallisiren aus Aether schmolz die Säure bei 134—135°.

Versuch 1. 30 g Furfurylidenbisacetessigester wurden mit 30 g Kalhydrat in 270 g Wasser (10-prozentige Kalilauge) drei Stunden im Oelbade (150—160°) unter Rückfluss gekocht.

Ausbeute an Methylfurylcyclohexenon 10 g, entsprechend 64 pCt. der Theorie<sup>1)</sup>.

» »  $\beta$ -Furylglutarsäure 1 g, » 5.7 » » »

Versuch 2. 30 g Ester wurden mit einer Lösung von 30 g Kalhydrat in 45 g Wasser (40-prozentige Kalilauge) zwei Stunden in der Kälte stehen gelassen und dann 1½ Stunden unter Rückfluss im Oelbade (150—160°) erhitzt.

Ausbeute an Methylfurylcyclohexenon 7 g, entsprechend 45 pCt. der Theorie.

» »  $\beta$ -Furylglutarsäure 9 g, » 51 » » »

Versuch 3. 30 g Ester wurden in eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von 30 g Kalhydrat in 40 g Wasser eingetragen. Dabei trat sehr lebhafte Reaction ein, und der Ester löste sich klar auf. Die Lösung wurde dann noch 1½ Stunden unter Rückfluss im Oelbade (150—160°) erhitzt.

Ausbeute an Methylfurylcyclohexenon 5 g, entsprechend 32 pCt. der Theorie.

» »  $\beta$ -Furylglutarsäure 10.5 g, » 60 » » »

Versuch 4. 30 g Ester wurden in eine auf 100° erhitzte Lösung von 30 g Kalhydrat in 20 g Wasser eingetragen. Der Ester löste sich unter lebhafter Reaction; dann wurde noch 1½ Stunden im Oelbade (150—160°) unter Rückfluss erhitzt.

Ausbeute an Methylfurylcyclohexenon 2.7 g, entsprechend 17 pCt. der Theorie.

» »  $\beta$ -Furylglutarsäure 12.3 g, » 70 » » »

Die Analysen der zweimal aus Aether krystallisierten  $\beta$ -Furylglutarsäure vom Schmp. 134—135° gaben folgende Zahlen:

0.3577 g Sbst.: 0.7109 g CO<sub>2</sub>, 0.1704 g H<sub>2</sub>O. — 0.3650 g Sbst.: 0.7274 g CO<sub>2</sub>, 0.1801 g H<sub>2</sub>O. — 0.1121 g Sbst.: 0.2242 g CO<sub>2</sub>, 0.0532 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 54.55, H 5.05.

Gef. » 54.20, 54.35, 54.55, » 5.29, 5.48, 5.27.

Die Säure zeigt folgende Löslichkeit:

	Aceton	Aether	Alkohol	Benzol
kalt:	ll	swl	ll	unl
warm:	sll	l	sll	swl
	Chloroform	Essigsäure	Digroin	Wasser
kalt:	unl	ll	unl	wl
warm:	unl	sll	unl	l

<sup>1)</sup> Ueber die Darstellung des Methyl-furyl-cyclohexenons vergl. in den Ann. d. Chem. 303, 246 und ebenso in der Dissertation von K. Wedemeyer, Heidelberg 1897 S. 21. An beiden Stellen ist versehentlich die Stärke der Kalilauge falsch angegeben. Es muss dort statt 15 Wasser 150 Wasser heissen.

Eine Zusammenstellung über die eben mitgetheilten Versuche und über die an anderen Stellen von mir gelegentlich schon veröffentlichten, hierher gehörigen Resultate enthält die folgende Tabelle.

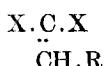
	Mit verdünnten Alkalien			Mit concentrirten Alkalien		
	KOH in Pro- cen- ten	Keton- spaltung in Pro- centen der Theorie	Säure- spaltung in Pro- centen der Theorie	KOH in Pro- cen- ten	Keton- spaltung in Pro- centen der Theorie	Säure- spaltung in Pro- centen der Theorie
Benzylidenbisacet- essigester	10	73	17	60	4	87
p-Methylbenzyliden- bisacetessigester <sup>1)</sup>	10	75	5	45	29	60
Furfurylidienbisacet- essigester	10	64	5.7	60	17	70
m-Nitrobenzyliden- bisacetessigester <sup>2)</sup>	5	in geringer Menge	in guter Ausbeute	conc.	verharzt	
p-Nitrobenzyliden- bisacetessigester <sup>3)</sup>	5	—	in guter Ausbeute	conc.	verharzt	
Citrylidienbisacet- essigester <sup>4)</sup>	verd.	unverändert		80	75	—
Citronellidenbisacet- essigester <sup>4)</sup>	verd.	unverändert		80	90	—

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

#### 60. E. Knoevenagel und E. Speyer: Ueber die condensirende Wirkung organischer Basen.

(Eingegangen am 14. Januar 1902.)

Früher wurde von dem einen von uns gezeigt, dass primäre oder secundäre organische Basen die Eigenschaft haben, Körper mit sauren Methylenwasserstoffatomen an gewisse ungesättigte Verbindungen anzulagern. Die ungesättigten Verbindungen, die bisher zu solchen Reactionen herangezogen wurden, fallen sämmtlich unter die allgemeine Constitutionsformel



<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 34, 790 [1901].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 303, 235.      <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 303, 239.

<sup>4)</sup> Die genauere Mittheilung der hier angeführten Ergebnisse soll später im Zusammenhang mit Anderem erfolgen.