

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- zenten der Theorie	Säure- spaltung in Pro- zenten der Theorie	KOH in Pro- cen- ten	Keton- spaltung in Pro- zenten der Theorie	Säure- spaltung in Pro- zenten der Theorie
Benzylidenbisacet- essigester	10	73	17	60	4	87
<i>p</i> -Methylbenzyliden- bisacetessigester <sup>1)</sup>	10	75	5	45	29	60
Furfurylidienbisacet- essigester	10	64	5.7	60	17	70
<i>m</i> -Nitrobenzyliden- bisacetessigester <sup>2)</sup>	5	in geringer Menge	in guter Ausbeute	conc.	verharzt	
<i>p</i> -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

X. C. X  
..  
CH. R

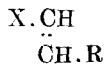
<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 34, 790 [1901].

<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.

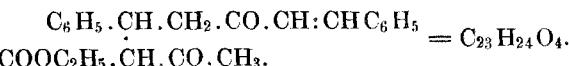
worin X Acetyl und Carboxäthyl und R ein Alkoholradical [Phenyl<sup>1)</sup>, Cumetyl<sup>2)</sup>, Isobutyl<sup>3)</sup>, Hexyl<sup>4)</sup>] bedeutet.

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass oft auch Körper vom Typus



in welchen ein negatives Radical (X) weniger sich befindet, Acetessigester unter dem Einfluss von organischen Basen anzulagern vermögen, genau so wie viele derartige Anlagerungen nach Michael, Auwers und Anderen unter dem Einfluss von Natriumäthylat stattfinden.

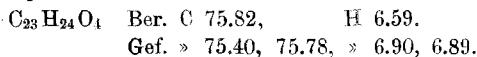
I. Acetessigester-Dibenzylidenaceton<sup>5)</sup>,



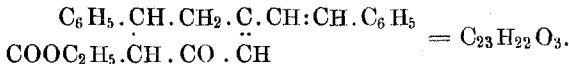
Acetessigester vermag sich unter dem Einfluss von Diäthylamin an Dibenzylidenaceton unter Auflösung einer der beiden Kohlenstoff-doppelbindungen anzulagern.

Ein Mol. (20 g) Dibenzylidenaceton, das nach den Angaben von Claisen und Ponder<sup>6)</sup> bereitet war, wurde in kaltgesättigter alkoholischer Lösung mit einem Mol. (11.1 g) im Vacuum destillirtem Acetessigester zusammengegeben und bei Zimmertemperatur mit 10 Tropfen Diäthylamin versetzt. Nach 48—60 Stunden ist die ganze Masse zu einem Krystallbrei von weissen Nadeln erstarrt, welche nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Aether bei 128° schmelzen. Nach einmaligem Umkristallisiren aus 96-prozentigem Alkohol wurden 7 g des Acetessigesterdibenzylidenacetons vom Schmelzpunkt 132° erhalten. Seine Löslichkeit s. in der Tabelle weiter unten.

0.1480 g Sbst.: 0.4092 g CO<sub>2</sub>, 0.0920 g H<sub>2</sub>O. — 0.1176 g Sbst.: 0.3268 g CO<sub>2</sub>, 0.0730 g H<sub>2</sub>O.



II. Cinnamaryl-1-phenyl-3-carboxäthyl-4-cyclohexenon-5,



Als 1,5-Diketon geht das Acetessigesterdibenzylidenaceton unter dem Einfluss von Säuren oder Alkalien Ringschliessung ein unter Bildung eines Cyclohexenonderivats.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 281, 31 [1894]. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 281, 76 [1894].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 731 [1898]. <sup>4)</sup> Diese Berichte 31, 737 [1898].

<sup>5)</sup> Ueber die Nomenklatur vergl. Ann. d. Chem. 281, 30 [1894].

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 223, 141 [1884].

a) Ringschliessung durch Salzsäure: 5 g des Diketons wurden in 20 ccm trocknem Chloroform gelöst und trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Chloroformlösung färbt sich unter geringer Temperaturerhöhung gelb. Nach zwei Stunden wird die durch abgeschiedenes Wasser getrübte Lösung getrocknet und das Chloroform auf dem Wasserbade verdampft. Das rückständige gelbe Oel erstarrt nach Zusatz einiger Tropfen Aether krystallinisch. Die Krystalle schmelzen nach dem Abpressen bei 121 — 124°. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol werden schöne gelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 134° erhalten. Ausbeute an Rohproduct etwa 1.5 g, an reiner Substanz etwa 1 g. Seine Löslichkeit siehe in der Tabelle weiter unten.

0.1966 g Sbst.: 0.5768 g CO<sub>2</sub>, 0.1164 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 79.76, H 6.35.

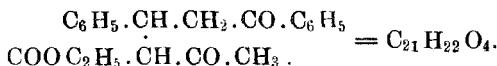
Gef. » 80.01, » 6.57.

b. Ringschliessung durch Natronlauge: 5 g des 1.5-Diketons wurden mit der zehnfachen Menge 10-prozentiger Natronlauge eine Stunde erhitzt. Das in Natronlauge unlösliche Oel erstarrte beim Waschen mit Wasser zu einem festen Krystallkuchen. Der Schmelzpunkt der auf Thon abgepressten Substanz lag bei 130° und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 134°. Die Ausbeute war fast quantitativ.

0.1182 g Sbst.: 0.3448 g CO<sub>2</sub>, 0.0712 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 79.55, H 6.68.

### III. Acetessigester-benzylidenacetophenon,



10 g Benzylidenacetophenon, das nach einer Vorschrift von Claisen<sup>1)</sup> bereitet war, wurden mit 6.3 g im Vacuum destillirtem Acetessigester versetzt und mit 10 — 12 Tropfen Diäthylamin vermischt. Es schieden sich Krystalle aus, deren Menge durch Abkühlen und durch Zusatz von Aether noch vermehrt werden konnte. Die Ausbeute betrug 9 g. Der Schmelzpunkt des Rohproductes lag um 118°. Der aus Alkohol umkrystallisierte Körper bildet kleine, weisse, filzige Nadeln vom Schmelzpunkt 120 — 121°. Seine Löslichkeit siehe in der Tabelle weiter unten.

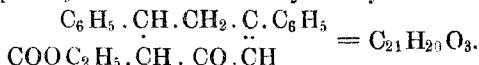
0.1186 g Sbst.: 0.3224 g CO<sub>2</sub>, 0.0747 g H<sub>2</sub>O. — 0.1018 g Sbst.: 0.2796 g CO<sub>2</sub>, 0.0626 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.56, H 6.50.

Gef. » 74.13, 74.90, » 7.00, 6.83.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2463 [1881] und 20, 657 [1887].

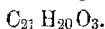
## IV. Diphenyl-1-3-carboxäthyl-4-cyclohexenon-5,



Das Acetessigester-benzylidenacetophenon liess sich durch Alkalien und Säuren in das schon von dem Einem von uns und H. Schmidt<sup>1)</sup> aus Acetessigester und Benzylidenacetophenon unter dem Einfluss von Natriumäthylat dargestellte Diphenylcarboxäthylcyclohexenon überführen. Das Acetessigester-benzylidenacetophenon wurde bei der damals durchgeföhrten Reaction als Zwischenproduct angenommen, konnte aber selbst nicht isolirt werden, weil das Natriumäthylat sofort Ringschluss bewirkte. Diesem Zusammenhange entsprechend, konnte jetzt auch das Acetessigester-benzylidenacetophenon unter genau denselben Bedigungen, unter denen damals mit Natriumäthylat gearbeitet wurde, in das Cyclohexenonderivat übergeföhrt werden.

a) Ringschliessung durch Natriumäthylat. 4 g Acetessigester-Benzylidenacetophenon wurden mit 0.4 g Natrium, welche in 12 ccm Alkohol gelöst waren,  $\frac{3}{4}$  Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Durch Zusatz von Wasser wurde ein Oel ausgefällt, das sehr bald erstarrte. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei  $78^\circ$ . Durch Umkristallisiren aus Alkohol erhöhte sich der Schmelzpunkt auf  $111-112^\circ$ , während früher (l. c.) der Schmelzpunkt  $109^\circ$  gefunden wurde. Die Löslichkeiten beider Körper stimmen überein. Nach der Analyse sind beide Körper gleich zusammengesetzt.

0.1770 g Sbst.: 0.5129 g CO<sub>2</sub>, 0.1025 g H<sub>2</sub>O. — 0.1030 g Sbst.: 0.2988 g CO<sub>2</sub>, 0.0573 g H<sub>2</sub>O. — 0.1508 g Sbst.: 0.4384 g CO<sub>2</sub>, 0.0862 g H<sub>2</sub>O. — 0.1776 g Sbst.: 0.5128 g CO<sub>2</sub>, 0.1049 g H<sub>2</sub>O. — 0.1216 g Sbst.: 0.3514 g CO<sub>2</sub>, 0.0742 g H<sub>2</sub>O.



Ber. C 78.75, H 6.25.

Gef. » 79.02, 79.11, 79.28, 78.74, 78.72, » 6.43, 6.18, 6.35, 6.56, 6.78.

b) Ringschliessung durch Salzsäure. Unter denselben Bedingungen, unter denen weiter oben die Ringschliessung beim Acetessigester-Dibenzylidenaceton vor sich ging, konnte auch hier mittels Salzsäure aus dem Acetessigester-Benzylidenacetophenon das zugehörige Cyclohexenon vom Schmp.  $111-112^\circ$  erhalten werden.

0.1344 g Sbst.: 0.3880 g CO<sub>2</sub>, 0.0790 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 78.73, H 6.53.

**Einwirkung von Acetessigester auf Benzylidenaceton  
bei Gegenwart von Diäthylamin.**

Ganz abweichend von den bisher mitgetheilten Fällen verläuft die Einwirkung von Acetessigester auf Benzylidenaceton unter dem

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 281, 58 [1894].

Einfluss von Diäthylamin (Piperidin wirkt ähnlich, aber etwas schlechter): es findet Umsetzung zu Benzylidenbisacetessigester und Aceton statt. Anfangs wurde die Reaction in Erwartung einer Zusammenlagerung zu gleichen Molekülen Acetessigester und Benzylidenaceton angesetzt: 5 g (1 Mol.) Benzylidenaceton wurden in 4.4 g im Vacuum fractionirten Acetessigesters (1 Mol.) gelöst und 10 Tropfen Diäthylamin hinzugefügt. Nach mehreren Tagen schieden sich feine Nadeln aus, die nach dem Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol bei 152° schmolzen. Ausbeute nur 0.5 g. Nach Analyse, Schmelzpunkt und Löslichkeitseigenschaften ist der Körper identisch mit Benzylidenbisacetessigester.

0.1209 g Sbst.: 0.2896 g CO<sub>2</sub>, 0.0796 g H<sub>2</sub>O. — 0.1048 g Sbst.: 0.2506 g CO<sub>2</sub>, 0.0686 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{19}H_{24}O_6$ . Ber. C 65.51, H 6.89.  
 Gef. » 65.32, 65.22, » 7.31, 7.27.

In Uebereinstimmung mit diesem Resultat wurde die Ausbeute auch wesentlich besser, als der Versuch unter Anwendung von zwei Molekülen Acetessigester auf ein Molekül Benzalaceton wiederholt wurde.

Zur Identificirung des Benzylidenbisacetessigesters wurde der Körper durch Salzsäure nach Knoevenagel und Vieth<sup>1)</sup> in das Methyl-1-phenyl-3-dicarboxäthyl-2-4-cyclohexenon-5. (C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>) vom Schmp. 88—89° übergeführt.

0.1878 g Sbst.: 0.4740 g CO<sub>2</sub>, 0.1118 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{19}H_{22}O_5$ . Ber. C 69.1, H 6.7.  
 Gef. » 68.8, » 6.6.

Die Löslichkeit der oben beschriebenen Körper I—IV in einigen Lösungsmitteln sei in folgender Tabelle zusammengestellt:

	I		II		III		IV	
	k	w	k	w	k	w	k	w
Aceton . . . .	1	sll	sll	sll	—	—	—	—
Aether . . . .	swl	wl	unl	swl	wl	1	wl	1
Alkohol . . . .	wl	1	wl	ll	wl	1	wl	1
Benzol . . . .	ll	sll	sll	sll	1	sll	ll	sll
Chloroform . .	sll	sll	sll	sll	sll	sll	ll	sll
Eisessig . . . .	wl	ll	1	ll	1	ll	—	—
Ligroin . . . .	swl	wl	swl	swl	unl	swl	wl	—
Wasser . . . .	unl	unl	unl	unl	unl	swl	unl	unl

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 281, 77 [1894].