

dürfte¹⁾). Die Nichtbildung eines Anhydrids beim Erhitzen der Malonsäure kann weder als Argument gegen diese Auffassung, noch gegen die Existenzfähigkeit eines solchen ringförmigen Gebildes angesehen werden; denn einerseits wird der Verlauf dieser Zersetzung durch den leichter vor sich gehenden Zerfall der Säure in Essigsäure und Kohlendioxyd bestimmt, und andererseits liegt kein besonderer Widerstand gegen die Bildung von anhydridartigen Ringsystemen jeder Grösse vor²⁾). Es war gerade der glückliche Kunstgriff, den viel beständigeren Ester anzuwenden, welcher die Isolirung des als Dehydrationsderivat des Malonsäureanhydrids anzusehenden Productes ermöglichte.

Tufts College, Mass., U. S. A.

297. H. Bauer und E. Breit: Ueber die Einwirkung von 50-prozentiger Eisessig-Schwefelsäure auf das β -Benzyl- β -styryl-propiophenon und seine Derivate. I.

(Eingegangen am 14. Mai 1906.)

Vor etwas mehr als Jahresfrist hat der Eine von uns in der Absicht, Verbindungen mit drei Aethylenbindungen in conjugirtem System zu erhalten, die Einwirkung von Organomagnesium-Verbindungen auf Cinnamylacetophenon veröffentlicht³⁾). Er hat das Einwirkungsproduct von Benzylmagnesiumchlorid auf Cinnamylacetophenon als ein »Triphenylhexadienol« und dasjenige von Aethylmagnesiumbromid auf dieses Keton als ein »Diphenylmethylhexadienol« bezeichnet. Die zur selben Zeit von Kohler ausgeführten Untersuchungen über diese Verbindungen haben jedoch ergeben, dass bei dieser Reaction keine Addition des Grignard'schen Reagens an die Carbonylgruppe, sondern an die Aethylenbindung stattfindet⁴⁾), sodass also bei dieser Reaction keine secundären Alkohole, sondern einfach ungesättigte Ketone entstanden sind; demzufolge ist die Bezeichnung Triphenylhexadienol resp. Diphenylmethylhexadienol in die von Kohler gebrauchte Bezeichnung β -Benzyl- β -styrylpropiophenon resp. β -Aethyl- β -styrylpropiophenon zu ändern. Hiermit lässt sich dann auch die von uns schon erwähnte Beobachtung, dass sich bei diesen Verbindungen keine

¹⁾ Vergl. Journ. für prakt. Chem. N. F. 60, 296—300; diese Berichte 38, 28 und 3221 [1905].

²⁾ Vergl. Journ. für prakt. Chem. N. F. 60, 337 [1899].

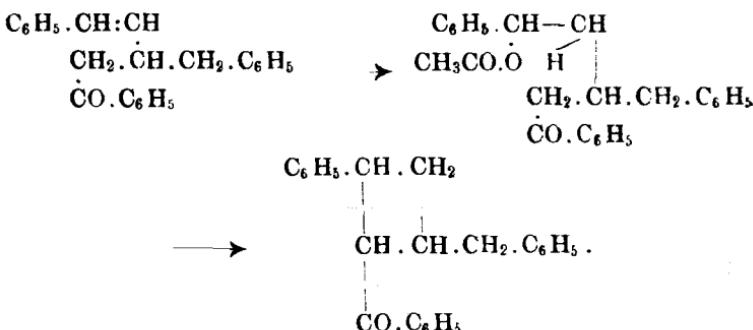
³⁾ Diese Berichte 38, 688 [1905]. ⁴⁾ Diese Berichte 38, 1203 [1905].

Wasserabspaltung erzielen lasse, erklären, worauf übrigens auch Kohler hingewiesen hat.

Bei den vielfachen vergeblichen Versuchen, eine solche Wasserabspaltung und damit den vermeintlichen Uebergang in die gesuchte ungesättigte Verbindung zu erzielen, wurde auch einmal das β -Benzyl- β -styrylpropiophenon mit einem Gemenge von gleichen Theilen Eisessig und concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade behandelt und hierbei eine Verbindung erhalten, welche die gleiche procentische Zusammensetzung und dieselbe Molekulargrösse besitzt, wie das Benzylstyrylpropiophenon. Es kann also die Einwirkung dieses Reagens nur in einer Isomerisation bestehen. Der Unterschied beider Verbindungen ist, ausser in der Krystallform und dem um 8° tiefer liegenden Schmelzpunkt, besonders augenfällig in dem Verhalten gegen Permanganat in Acetonlösung zu bemerken. Das β -Benzyl- β -styrylpropiophenon lässt sich nach den Versuchen Kohler's leicht in Acetonlösung durch Permanganat in Benzoësäure und Benzylbenzoylpropionsäure spalten. Behandelt man aber das von uns erhaltene Isomere ebenso, so tritt überhaupt keine Einwirkung ein: es lässt sich die Verbindung quantitativ zurückerhalten. Danach ist es unwahrscheinlich, dass die Isomerisation in einer Verschiebung der Aethylenbindung zu suchen ist; die Ketogruppe ist jedenfalls unverändert geblieben, da sich ein Oxim erhalten lässt. Die Einwirkung von Permanganat auf das in Wasser suspendirte Isomere bei 100° führte ebenfalls zu keinem Spaltungsproduct, das über diese Isomerisation Aufschluss geben würde. Die Einwirkung selbst war äusserst träge und bestand bei genügendem Permanganatzusatz in einer völligen Oxydation der Verbindung zu Kohlensäure, wobei allerdings in geringer Menge etwas Benzoësäure nachweisbar war. Nicht viel besser verlief die Einwirkung von schmelzendem Kali; bei einer Temperatur von 200° wurde die Verbindung nahezu quantitativ wieder zurückgewonnen, bei Temperaturen über 300° entstanden neben Benzoësäure fassbare Mengen von Benzol; wurde aber das Schmelzen mit Kali vorsichtig nicht über 300° ausgeführt, so liess sich, allerdings in sehr geringer Menge, neben Benzoësäure eine zweite Säure isoliren, deren Zusammensetzung auf Grund ihres Baryumsalzes $C_{17}H_{18}O_2$ beträgt.

Da die grosse Beständigkeit gegen die beiden erwähnten Agentien und die direkte Bildung eines Substitutionsproductes bei der Einwirkung von Brom sich mit einer Aethylenbindung nicht erklären lässt, so erscheint uns nach dem heutigen Stande der Untersuchungen die Reactionsformulierung durch ein Tetramethylenderivat unter Ringschluss am plausibelsten. Die Reaction würde dann durch eine primäre Addition von Essigsäure an die Aethylenbindung, also in 1.2 Stellung,

und durch eine secundäre Abspaltung von Essigsäure in 1.4-Stellung veranschaulicht werden.



Hiermit liesse sich dann die Bildung einer Säure der Zusammensetzung $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$ neben Benzoësäure resp. Benzol bei der Kalienschmelze in der durch die punktierten Linien angegebenen Weise in Einklang bringen; die Säure selbst würde dann eine β -Benzyl- δ -phenylbuttersäure repräsentiren, welche mit den analytischen Daten übereinstimmen würde. Da also hiermit kein geeigneter Aufschluss über die Constitution der isomeren Verbindung erzielt werden konnte, erschien uns in erster Linie interessant, zu erfahren, wie weit diese Reaction überhaupt allgemein ist, und wir versuchten deshalb, Derivate des β -Benzyl- β -styrylpropiopehons aus substituirten Acetophenonen, und zwar ein *p*-Methoxy- und ein *p*-Brom-Derivat, herzustellen. Bei allen beiden ist dieselbe Bildung der Isomeren zu beobachten, besonders deutlich beim *p*-Methoxyderivat.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von 50-procentiger Eisessig-Schwefelsäure auf β -Benzyl- β -styryl-propiophenon.

5 g β -Benzyl β -styrylpropiophenon wurden mit 200 g eines aus gleichen Theilen Schwefelsäure und Eisessig bestehenden Eisessig-Schwefelsäure-Gemisches eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die anfänglich röthliche Färbung unter Abscheidung bräunlicher Flocken verschwand, sodass das Ganze zuletzt eine braune Farbe annahm. Es wurde in Wasser gegossen, abgesaugt, auf Thon getrocknet und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkristallisiert. Farblose, schöne Blättchen, in Alkohol, Aether und Aceton löslich, unlöslich in Wasser. Schmp. 117°.

0.2590 g Sbst.: 0.8356 g CO_2 , 0.1626 g H_2O
 $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{O}$. Ber. C 88.3, H 6.8.
 Gef. » 88.0, » 6.8.

Molekulargewichtsbestimmung.

Substanz 0.0832 g, Benzol 19.62 (50 K), Depression 0.070.

Ber. Mol.-Gew. 326. Gef. Mol. Gew. 305.

Beim mehrstündigen Kochen mit Hydroxylamin und Kalihydrat und nachherigen Eingießen in Wasser oder durch Kochen mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung wurde ein Oxim erhalten, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 166° zeigte. In Alkohol, Aether, Ligroin schwer, in Wasser unlöslich.

0.0842 g Sbst.: 0.2598 g CO₂, 0.0540 g H₂O.C₂₄H₂₃ON. Ber. C 84.50, H 6.7.

Gef. > 84.21, » 7.1.

Ein Monobromid entsteht bei der Einwirkung äquimolekularer Mengen Brom auf die isomere Verbindung in Tetrachlorkohlenstofflösung, wobei zuerst keine Einwirkung zu beobachten war, nach einiger Zeit jedoch Bromwasserstoffentwickelung auftrat. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterblieb das Bromid als schmierige Masse, welche beim Behandeln mit Alkohol fest wurde und farblose Nadeln vom Schmp. 161.5° bildete. Mäßig löslich in Alkohol, Aether, Ligroin, leicht in Aceton, unlöslich in Wasser.

0.1738 g Sbst.: 0.4559 g CO₂, 0.0713 g H₂O. — 0.1397 g Sbst.: 0.0665 g AgBr.C₂₄H₂₁OBr. Ber. C 71.2, H 5.0, Br 20.0.

Gef. > 71.6, » 4.6, » 20.2.

Werden 20 g der isomeren Verbindung mit 40 g festem Kalihydrat in einer eisernen Retorte 2—3 Stunden auf annähernd 300° gehalten, nach dem Erkalten das Reactionsproduct in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, durch Wasserdampf die Benzoësäure entfernt, so hinterbleibt in geringer Menge eine feste Masse, welche aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nadeln krystallisiert. Schmp. 169.5—170°. In Aether schwer löslich, leichter in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Sie erwies sich als eine Säure, da sie sich in Alkalien glatt löste, auch liess sich aus einer Lösung ihres Ammoniumsalzes durch Baryumchlorid ein unlösliches Baryumsalz abscheiden. Die Analyse des letzteren und die Verbrennung ergaben die Zusammensetzung C₁₇H₁₈O₂.

0.1155 g Sbst.: 0.3377 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.1877 g Baryumsalz: 0.0493 g BaSO₄.C₁₇H₁₈O₂. Ber. C 80.0, H 7.0, Ba 21.00.

Gef. > 79.8, » 6.7, » 21.08.

Cinnamylen-*p*-methoxy-acetophenon.

50 g *p*-Methoxyacetophenon (nach Gattermann hergestellt) und 75 g Zimtaldehyd in 250 g Alkohol gelöst, wurden mit 25 g 10-proc. Natronlauge geschüttelt, wobei das Cinnamylen-*p*-methoxyacetophenon

sich nach einiger Zeit in feinen, gelb gefärbten Krystallen abschied. Hellgelbe Nadeln, Schmp. 95.5—96.5°, leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Mit concentrirter Schwefelsäure färben sie sich kirsroth.

0.1952 g Sbst.: 0.5870 g CO₂, 0.1156 g H₂O.
 $C_{18}H_{16}O_2$. Ber. C 81.8, H 6.7.
 Gef. » 82.0, » 6.6.

Das Oxim, erhältlich durch 4-stündiges Kochen des Ketons mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkalischer Lösung, bildet farblose, seiden-glänzende Blättchen aus Alkohol. Schmp. 131.5°. In Aether und Ligroin mässig löslich, leichter löslich in Alkohol.

0.1056 g Sbst.: 0.3058 g CO₂, 0.0607 g H₂O.
 $C_{18}H_{17}O_2N$. Ber. C 77.4, H 6.1.
 Gef. » 77.2, » 6.4.

β -Benzyl- β -styryl-*p*-methoxy-propiophenon,
 $C_6H_5.CH:CH.CH(CH_2.C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_4(OCH_3)$.

Die Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf das Cinnamylen-*p*-methoxyacetophenon geht nicht so gut, wie bei dem Cinnamylen-acetophenon von statten, es wurden immer mehr oder weniger schmierige Nebenprodukte erhalten. Die besten Ausbeuten erzielten wir, wenn wir nach Versetzen des Reactionsgemisches mit Eiswasser durch einen Luftstrom den Aether verjagten und dann das sich hierbei ausscheidende, dicke Oel vom Wasser trennten, mit Alkohol übergossen und abkühlten, wobei es allmählich erstarrte. Weisse Nadeln aus Alkohol, Schmp. 82.5°. In Aether sehr leicht löslich, weniger in Alkohol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Mit concentrirter Schwefelsäure geben die Krystalle eine gelblich-grüne Farbe.

0.4220 g Sbst.: 0.1361 g CO₂, 0.0860 g H₂O.
 $C_{25}H_{24}O_2$. Ber. C 84.3, H 7.13.
 Gef. » 84.5, » 7.23.

Die Einwirkung von 50-proc. Eisessig-Schwefelsäure wurde in der oben schon angegebenen Weise ausgeführt, wobei die entsprechende isomere Verbindung in quantitativer Ausbeute erhalten wurde. Weisse, glänzende Nadeln. Schmp. 125°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton.

0.1375 g Sbst.: 0.4211 g CO₂, 0.0860 g H₂O.
 $C_{25}H_{24}O_2$. Ber. C 84.2, H 7.13.
 Gef. » 83.6, » 7.00.

Cinnamylen-*p*-brom-acetophenon.

Dieses Keton lässt sich in entsprechender Weise aus 24 g Zimtaldehyd, 36 g Bromacetophenon (nach Schweitzer dargestellt¹) und

¹) Diese Berichte 24, 550 [1891].

10 g 10-proc. Natronlauge erhalten. Die Reinigung des Productes, welche erst Schwierigkeiten wegen der geringen Löslichkeit desselben in Alkohol bereitete, liess sich durch Anwendung von Aceton als Lösungsmittel beheben. Hellgelbe, filzige Krystallnadeln. Schmp. 149.5°. Leicht löslich in Aceton, mässig in Alkohol und Aether.

0.1117 g Sbst.: 0.2647 g CO₂, 0.0440 g H₂O.

C₁₇H₁₃OBr. Ber. C 65.0, H 4.2.

Gef. » 64.7, » 4.4

Das Oxim ist darzustellen durch 4-stündigdes Kochen des Ketons mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkalischer Lösung. Farblose seidenartig glänzende Blättchen aus Alkohol. Schmp. 184.5—185.5°.

0.1120 g Sbst.: 4 ccm N (17°, 745 mm).

C₁₇H₁₄ONBr. Ber. N 4.27. Gef. N 4.12.

β-Benzyl-*β*-styryl-*p*-brom-propiophenon,
C₆H₅.CH:CH.CH(CH₂.C₆H₅).CH₂.CO.C₆H₄Br.

Auch hierbei hatten wir anfangs mit viel schmierigen Nebenproducten zu kämpfen. Grundbedingung für gute Ausbeuten ist absolute Reinheit des Cinnamylen-*p*-bromacetophenons. Es lässt sich dann diese Verbindung in der beim *β*-Benzyl-*β*-styryl-*p*-methoxyacetophenon angegebenen Weise erhalten und bildet, aus Alkohol umkristallisiert, weisse Krystalle vom Schmp. 114°. In Alkohol und Aether leicht löslich, weniger löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser.

0.1453 g Sbst.: 0.3767 g CO₂, 0.0699 g H₂O.

C₂₄H₂₁OBr. Ber. C 71.00, H 5.18.

Gef. » 70.75, » 5.38.

Die Einwirkung von 50-proc. Eisessig-Schwefelsäure wurde in der angegebenen Weise ausgeführt, wobei die entsprechende isomere Verbindung erhalten wurde. Farblose Blättchen vom Schmp. 112°; in Alkohol und Aether mässig löslich.

0.1433 g Sbst.: 0.3735 g CO₂, 0.0715 g H₂O.

C₂₄H₂₁OBr. Ber. C 71.00, H 5.18.

Gef. » 71.08, » 5.58.

Stuttgart, Mai 1906. Laboratorium für allgemeine Chemie der Kgl. Techn. Hochschule.