

CHEMISCHE BERICHTE

83. Jahrg. Nr. 2

S. 129—212

April

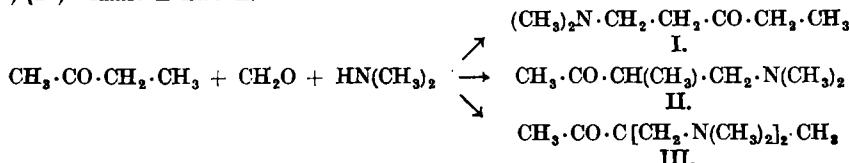
22. Herbert Haeussler und Wilhelm Schacht: Notiz zur Kondensation von Butanon mit Aldehyden.

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 2. Januar 1945 bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.)

In Gegenwart von sek. Aminen erfolgt die Kondensation von Butanon mit Aldehyden an der gleichen Stelle des Butanon-Moleküls wie bei der Kondensation in Gegenwart von Alkali, so daß die früher aufgestellte Regel für den Verlauf der Reaktion unter der letzten genannten Bedingung auf sek. Amine ausgedehnt werden kann.

C. Mannich und W. Hof¹⁾ haben berichtet, daß sie bei der Kondensation von Butanon mit Formaldehyd und Dimethylamin-hydrochlorid ein Gemisch von 1-Dimethylamino-pantanone-(3) (I) und 3-Dimethylaminomethyl-butanone-(2) (II) erhalten haben.



Diese Angaben sind bemerkenswert, da nach dem Schrifttum Butanon mit Formaldehyd und mit normalen aliphatischen Aldehyden sowohl in Gegenwart von Alkali als auch von Chlorwasserstoff nur unter Bildung von 3-Kondensaten reagiert²⁾; sie könnten einen Einwand gegen die kürzlich aufgestellte Regel über die Kondensation von Butanon mit Aldehyden^{2,3)} darstellen.

Die Nacharbeitung hat gezeigt, daß die von Mannich und Hof als 1-Dimethylamino-pantanone-(3) angesehene Verbindung in Wirklichkeit das 3,3-Bis-[dimethyl-aminomethyl]-butanon-(2) (III) ist, daß dieser Stoff also kein 1-Kondensat, sondern ein weiterkondensiertes 3-Kondensat darstellt. Beweisend hierfür ist, daß die Siedepunkte der angeblichen Verbindung I (Sdp.₁₂ 103 bis 104°) und von II (Sdp.₁₃ 53–55°) für Isomere unwahrscheinlich weit auseinander liegen, daß die Formel I 10.85% N, die Formel III 15.05% N verlangt, während wir 15.08% N fanden, daß 1 Mol. der fraglichen Base 2 Mol. Salzsäure zur Neutralisation verbraucht und ein krystallisiertes Pikrat nur mit 2 Mol. Pikrinsäure entsteht, daß schließlich die fragile Base mit Natriumhypojodit Jodoform gibt, wozu wohl die Verbindung III, nicht aber die Verbindung I befähigt ist⁴⁾.

¹⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges. 265, 593 [1927].

²⁾ H. Haeussler u. C. Brugger, B. 77–79, 152 [1944–1946].

³⁾ H. Haeussler u. J. Dijkema, B. 77–79, 601 [1944–1946].

⁴⁾ Die Verbindung ist vermutlich identisch mit der von G. Merling (Dtsch. Reichs-Pat. 254714 vom 17. 11. 1911 und 267347 vom 8. 11. 1912, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.) durch Kondensation von Dimethylamino-oxymethan mit Butanon in Gegenwart von Barytwasser erhaltenen und als β-Acetyl-β-methyl-trimethylen-tetramethyl-diamin angesprochenen Verbindung C₁₀H₂₂ON₂ vom Sdp.₁₈ 110–112°.

In diesem Zusammenhang haben wir festgestellt, daß Benzaldehyd bei der Kondensation mit Butanon mittels Piperidins 1-Benzal-butanon-(2) und Zimtaldehyd als einzige definierte Verbindung 3-Cinnamal-butanon-(2) ergibt. Es zeigt sich also, daß bei der Kondensation in Gegenwart von sek. Aminen nicht immer 3-Kondensate entstehen (wie bei der Kondensation in Gegenwart von Chlorwasserstoff), sondern daß sich in Abhängigkeit vom Bau des Aldehyds (wie bei der Kondensation in Gegenwart von Alkali) auch 1-Kondensate bilden.

An den Versuchen war Fr. cand. chem. M. Blotenberg beteiligt.

Beschreibung der Versuche.

Kondensation von Butanon, Formaldehyd und Dimethylamin-hydrochlorid: Die nach den Angaben von Mannich und Hof¹⁾ hergestellte Verbindung vom Sdp.₁₄ 106° gab folgende Werte:

$C_{10}H_{22}ON_2$ (186.3) Ber. N 15.05 Gef. N 15.08, Äquiv.-Gew. 95 (titrimetr. mit 0.1 n HCl).

Die Jodoformprobe in methanol. Natronlauge war positiv. Das Pikrat schmolz bei 106–108° (aus Aceton und Methanol), das Pikrolonat bei 184° (aus Essigester).

Kondensation von Butanon und Benzaldehyd in Ggw. von Piperidin: 20 g Benzaldehyd, 70 g Butanon und 0.8 g Piperidin wurden 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Butanons wurde in Äther aufgenommen und mit verd. Natronlauge und Salzsäure ausgeschüttelt. Die bei der Vak.-Destillation aufgefangene Fraktion vom Sdp.₂₀ 160–165° krystallisierte und zeigte den Schmp. 37° (aus Petroläther). Mit 3-Benzal-butanon-(2), welches durch Kondensation von Benzaldehyd und Butanon mittels Chlorwasserstoffs hergestellt war⁵⁾, trat Verflüssigung ein, nicht aber mit alkal. hergestelltem 1-Benzal-butanon-(2). Die Jodoformprobe in methylalkohol. Natronlauge war negativ.

Kondensation von Butanon und Zimtaldehyd in Ggw. von Piperidin: 132 g Zimtaldehyd und 288 g Butanon wurden mit 5 g Piperidin 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das überschüss. Butanon wurde zuerst bei 150, dann bei 15 Torr abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit Wasser und Salzsäure ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Vertreiben des Äthers wurde i. Vak. destilliert. Aus der Fraktion vom Sdp. 170–190° schieden sich 1.5 g Krystalle vom Schmp. 66–68° ab; nach dem Umlösen aus Methanol lag der Schmp. bei 69–70°, der Misch-Schmp. mit 3-Cinnamal-butanon-(2) aus einer alkal. Kondensation bei 68–70°³⁾.

Phenylhydrazone: Schmp. 167–169°, Misch-Schmp. 166–168°; Semicarbazone: Schmp. 225–227°, Misch-Schmp. 224–226°.

Der ölig gebliebene Teil der untersuchten Fraktion (20 g) enthielt weiteres 3-Cinnamal-butanon-(2); er gab die gleichen Derivate.

³⁾ C. Harries u. G. H. Müller, B. 85, 966 [1902].