

Mitteilung aus dem Biochem. Institut d. Universität Cambridge, England

Fettaromatische ungesättigte Ketone

II. α -[1-Methylbenzal]- α' -benzalaceton und Bis-[1-Methylbenzal]-aceton

Von E. Friedmann und W. E. van Heyningen

(Eingegangen am 18. Mai 1936)

α -[1-Methylbenzal]- α' -benzalaceton wurde nach der Methode von L. Claisen und A. C. Ponder¹⁾ durch Kondensation von o-Toluylaldehyd mit Benzalaceton dargestellt. Nach der gleichen Methode wurde aus o-Toluylaldehyd und Aceton Bis-[1-Methylbenzal]-aceton erhalten. Der zur Reaktion benötigte o-Toluylaldehyd wurde nach Sommelet²⁾ aus ω -Brom-o-xylol³⁾ und Hexamethylentetramin bereitet. Die ungesättigten Ketone wurden durch ihre mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazin erhältlichen Pyrazolinderivate⁴⁾ charakterisiert.

Experimenteller Teil

α -[1-Methylbenzal]- α' -benzalaceton

12 g o-Toluylaldehyd, 14,6 g Benzalaceton, 250 ccm Äthylalkohol von 97%, 300 ccm Wasser und 30 ccm Natronlauge von 10% werden bei Zimmertemperatur 5 Tage zur Reaktion gebracht. Das allmählich sich ausscheidende Öl wird im Eisschrank viscos. Nach Abgießen der Mutterlauge wird das Öl in 250 ccm Wasser suspendiert. Es erstarrt im Eisschrank

¹⁾ Ann. Chem. **223**, 141 (1884).

²⁾ Compt. rend. **157**, 852 (1913).

³⁾ E. F. J. Atkinson u. J. F. Thorpe, Journ. chem. Soc., London **91**, 1695 (1907).

⁴⁾ F. Straus, Ber. **51**, 1457 (1918).

nach 11-tägigem Stehen annähernd vollständig krystallinisch. Die Menge der mit Wasser ausgewaschenen Krystalle beträgt 23 g. Ausbeute 93% d. Th.

Zur Reinigung wird die Substanz 2-mal aus dem gleichen Volumen Methanol umgelöst.

3,999 mg Subst.: 18,840 mg CO₂, 2,000 mg H₂O.

C ₁₈ H ₁₆ O (248,2)	Ber. C 87,0	H 6,5
	Gef. „ 87,0	„ 6,6

α -[1-Methylbenzal]- α' -benzalaceton krystallisiert langsam in harten Krusten, die aus Rosetten von Nadeln bestehen. Der Schmelzpunkt liegt bei 61—62° (unkorr.). Die Substanz kann aus Methanol oder Eisessig umkrystallisiert werden. In Petroläther ist sie auch in der Wärme schwer löslich. In den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie bereits in der Kälte leicht oder ziemlich leicht löslich. Die Lösungen sind gelb und zeigen schwach grünliche Fluorescenz.

2,4-Dinitrophenylhydrazinderivat des α -[1-Methylbenzal]- α' -benzalacetons

0,5 g Keton in 5 ccm Eisessig werden mit 0,4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 10 ccm Eisessig auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzem Erwärmen vertieft sich die Farbe der Mischung. Die Ausscheidung dunkelroter Krystalle beginnt nach 15 Minuten. Sie ist nach 2½-stündiger Einwirkung beendet. Es werden 0,35 g mit Eisessig ausgewaschenes Pyrazolinderivat erhalten.

Zur Analyse wird die Substanz aus 20 Teilen Äthylen-glykolmonoäthyläther umgelöst.

3,947 mg Subst.: 0,425 ccm N (11,5°, 753 mm).

C ₂₄ H ₂₀ N ₄ O ₅ (438,2)	Ber. N 13,1	Gef. N 12,8
---	-------------	-------------

Das Pyrazolinderivat krystallisiert in Rosetten von tief bordeauxroten Nadeln, die im sichtbaren Licht blau fluorescieren. Im ultravioletten Licht erscheinen sie bräunlich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 193° (unkorr.).

Die Substanz ist in der Kälte und in der Wärme in Äthanol, Methanol, Aceton, Äther und Petroläther schwer löslich. In kaltem Chloroform ist sie leicht löslich. In Eisessig, Essigäther, Äthylenglykolmonoäthyläther, Benzol, Toluol und

Xylool ist sie in der Wärme löslich und krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln beim Erkalten.

Bis-[1-Methylbenzal]-aceton

18 g o-Toluylaldehyd, 5,5 ccm Aceton, 220 ccm Alkohol von 97%, 360 ccm Wasser und 36 ccm Natronlauge von 10% werden bei Zimmertemperatur 5 Tage kondensiert. Das ausgeschiedene hellgelbe Öl erstarrt nach Zusatz von Wasser innerhalb 11 Tagen. Nach dieser Zeit kann abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen werden. Ausbeute 15,2 g, entsprechend 77,4% d. Th.

Bei der Wiederholung wurde 10,2 g frisch destillierter Aldehyd in gleicher Weise mit Aceton kondensiert. Die Reaktionsflüssigkeit wurde nach 3-tägiger Einwirkung bei Zimmertemperatur mit Krystallen aus dem ersten Versuch geimpft. Hierbei erstarrte das ausgeschiedene Öl sofort. Nach weiteren 4 Tagen wurde die Substanz abgesaugt und 30 ccm verdünnten Alkohols (1 Teil Alkohol, 2 Teile Wasser) ausgewaschen. Es wurden 10,7 g entspr. 96,2% d. Th. erhalten.

Zur Analyse wurde die Substanz 2-mal aus der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Methanol umgelöst.

3,488 mg Subst.: 11,140 mg CO₂, 2,100 mg H₂O.

C ₁₉ H ₁₈ O (262)	Ber. C 87,0	H 6,9
	Gef. „ 87,1	„ 6,7

Bis-[1-Methylbenzal]-aceton krystallisiert in hellgelben, grünfluoreszierenden Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 99° (unkorr.). Sie sind wenig löslich in kaltem und warmem Äther und Petroläther. In kaltem Aceton, Essigäther, Benzol und Toluol sind sie leicht löslich, etwas schwerer in kaltem Xylool. Chloroform löst sie spielend. In Methanol, Äthanol, Eisessig und Äthylenglykolmonoäthyläther sind sie in der Kälte schwer löslich. Sie lösen sich in diesen Lösungsmitteln in der Wärme und krystallisieren aus ihnen beim Erkalten.

Die Lösungen sind gelb und fluoreszieren grün.

2,4-Dinitrophenylhydrazinderivat des Bis-[1-Methylbenzal]-acetons

0,5 g Keton in 5 ccm Eisessig werden mit 0,4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 10 ccm Eisessig $2\frac{1}{2}$ Stunden auf dem

Wasserbade erwärmt. Sofort nach dem Mischen der heißen Lösungen findet Farbvertiefung statt und in wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung des krystallinischen Reaktionsproduktes. Ausbeute 0,4 g.

Zur Analyse wird die Substanz (0,4 g) aus 20 ccm heißem Äthylenglykolmonoäthyläther umgelöst.

3,308 mg Subst.: 0,360 ccm N (13°, 755 mm).

$C_{25}H_{22}N_4O_4$ (442,2) Ber. N 12,7 Gef. N 12,9

Das Pyrazolinderivat krystallisiert in glitzernden, bordeauxroten Drusen und Garben von Nadeln, die im zerstreuten Tageslicht schwach blau fluorescieren. Im ultravioletten Licht erscheinen sie braunschwarz. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 202,5° (unkorr.). Sie sind in kaltem Chloroform leicht löslich. Die Substanz kann aus Äthylenglykolmonoäther, Toluol und Xylol, in denen sie in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich ist, umkristallisiert werden. In den übrigen, gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie in der Kälte und in der Wärme schwer löslich.