	Ber. für $C_{28}H_{24}O_4$:	Gef.:
C	79,20	79,14 %
H	5,71	5,83 „

Analyse von B:

0,1740 g gaben 0,5035 g CO_2 und 0,0890 g H_2O .

	Ber. für $C_{28}H_{24}O_4$:	Gef.:
C	79,20	79,23 %
H	5,71	5,73 „

Beide Isomeren werden in Methylacetatlösung leicht durch Kaliumpermanganat oxydiert.

C. Mit Anisaldehyd. Über die beiden bei dieser Synthese entstehenden α -Benzoyl- β -phenyl- β -(2-Anisyliden-cyklopentanonyl)äthane

sowie über ihre zahlreichen Derivate ist bereits ausführlich berichtet worden.¹⁾

V. Semicyklische 1,5-Diketone durch Addition von Cyklopentanon an Piperonylidenacetophenon und an Anisylidenacetophenon;

von

Curt Striegler.

Darstellung des α -Benzoyl- β -piperonyl- β -Cyklopentanonyläthans,

Man gibt zu einem auf dem Wasserbad erwärmten Gemische von 10 g Piperonylidenacetophenon und 7 g Cyklopentanon 50 Tropfen Piperidin oder Diäthylamin. Die Masse färbt sich dunkel und bleibt nach etwa halbstündigem Er-

¹⁾ Stobbe, Ber. 42, 921 (1909).

wärmen und nachfolgendem Erkalten zum größten Teile ölig.¹⁾ Hat man das überschüssige Cyklopentanon durch Abtreiben im Wasserdampfströme entfernt, so hat der wiederum ölige Rückstand, der trotz vieler Versuche (langsames Eindunsten kaltgesättigter Lösungen, Fällung von Aceton- und Chloroformlösungen mit Petroläther oder Ligroin usw.) nicht in den festen Zustand übergeführt werden konnte, ungefähr die empirische Zusammensetzung des erwarteten 1,5-Diketons. Um dieses in reiner Form zu isolieren, mußte das Reaktionsprodukt zunächst in das Disemicarbazon verwandelt werden.

Das Disemicarbazon des Diketons entsteht leicht auf die übliche Weise in alkoholischer Lösung. Es scheidet sich aus der Reaktionsflüssigkeit aus und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weiße, verfilzte Nadeln, die bei 214°—215° unter Zersetzung schmelzen.

- I. 0,1520 g gaben 0,3352 g CO₂ und 0,0892 g H₂O.
 II. 0,1381 g gaben 20,5 ccm N bei 16° und 756 mm.

	Ber. für	Gef.:	
	C ₂₀ H ₂₆ O ₄ N ₆ + C ₂ H ₆ O:	I.	II.
C	60,48	60,18	— %
H	6,45	6,58	— „
N	16,93	—	17,22 „

Das Disemicarbazon enthält also 1 Mol. Krystallalkohol, das beim Trocknen auf 100°—110° entweicht.

0,1448 g verloren 0,0140 g.

	Ber. für C ₂₈ H ₃₆ O ₄ N ₆ + C ₂ H ₆ O:	Gef.:
C ₂ H ₆ O	9,27	9,67 %

Das krystallalkoholfreie Disemicarbazon schmilzt bei 215° bis 216° unter Zersetzung.

- I. 0,1410 g gaben 0,3159 g CO₂ und 0,0720 g H₂O.
 II. 0,0783 g gaben 12,8 ccm N bei 16° und 753 mm.

¹⁾ Anmerkung. Die geringe Menge der in das Öl eingebetteter Nadeln schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 275°.

0,1433 g gaben 0,3956 g CO₂ und 0,0722 g H₂O.

	Ber. für C ₃₇ H ₅₂ O ₇ :	Gef.:
C	75,51	75,29 %
H	5,44	5,65 „

Eine weitere Analyse ließ sich wegen Materialmangels nicht ausführen. Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löslich mit anfangs orange gelber, später roter Farbe.

	Ber. für	Gef.:	
	$C_{23}H_{28}O_4N_2$:	I.	II.
C	61,33	61,07	— %
H	5,78	5,74	— „
N	18,67	—	18,89 „

Das Diketon. Bei 10 Minuten langem Erwärmen des Disemicarbazons (1 g) mit wenig Alkohol und 10 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbade erhält man das freie Diketon zunächst als gelbe amorphe Masse, die nach dem Auswaschen mit Wasser, nach dem Trocknen und nach mehrmaligem Auskochen mit Petroläther krystallinisch wird. Das Diketon krystallisiert aus Alkohol in zu Drusen vereinigten Nadeln, die bei 120° — 121° schmelzen.

- I. 0,1521 g gaben 0,4173 g CO_2 und 0,0830 g H_2O .
 II. 0,1604 g gaben 0,4404 g CO_2 und 0,0874 g H_2O .

	Ber. für	Gef.:	
	$C_{21}H_{26}O_4$:	I.	II.
C	75,00	74,82	74,87 %
H	5,95	6,11	6,11 „

Es wird durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge teilweise in seine Komponenten, Piperonylidenacetophenon und Cyklopentanon gespalten.

Versuche, das Diketon aus äquimolaren Mengen Piperonylidenacetophenon und Cyklopentanon bei Gegenwart von Natronlauge (anstatt der sekundären Basen) aufzubauen, verliefen resultatlos. Man erhält hierbei harzige Produkte, unter denen mit Sicherheit nur Dipiperonylidencyklopentanon (Smp. 252°),

nachgewiesen werden konnte. Die Entstehung dieser Verbindung findet ihre einfachste Erklärung durch die Annahme, daß die Natronlauge zunächst das Piperonylidenacetophenon in Acetophenon und Piperonal zerlegt und daß 2 Mol. des Aldehyds sich mit 1 Mol. Cyklopentanon in der bekannten Weise¹⁾ kondensieren.

Monoxim. Darstellung aus 4 g rohem Diketon, 0,9 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,7 g Natriumcarbonat in alko-

¹⁾ Mentzel, Ber. 36, 1504 (1903).

holisch-wäßriger Lösung. Nadeln, die sich langsam aus dem Reaktionsgemische ausscheiden. Smp. 133° — 134° (aus 90 prozent. Alkohol).

I. 0,1330 g gaben 0,3490 g CO_2 und 0,0722 g H_2O .

II. 0,2266 g gaben 8,0 ccm N bei $16,5^{\circ}$ und 757 mm.

	Ber. für	Gef.:	
	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$:	I.	II.
C	71,80	71,58	— %
H	5,98	6,08	— „
N	3,99	—	4,09 „

Dioxim. Läßt man überschüssiges Hydroxylaminchlorhydrat (2,4 g = 3 Mol) und 1,9 g Natriumcarbonat auf 4 g rohes Diketon einwirken, so erhält man in kurzer Zeit das Dioxim. Sechseckige Blättchen (aus 90 prozent. Alkohol). Smp. 193° — 194° .

I. 0,2934 g gaben 0,7394 g CO_2 und 0,1531 g H_2O .

II. 0,1550 g gaben 10,6 ccm N bei $16,5^{\circ}$ und 757 mm.

III. 0,3109 g gaben 21,2 ccm N bei 21° und 752 mm.

	Ber. für	Gef.:	
	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$:	I.	II. III.
C	68,85	68,75	— — %
H	6,01	5,86	— — „
N	7,65	—	7,92 7,68 „

Das Monoxim und das Dioxim entstehen natürlich auch aus dem vorher durch das Disemicarbazon gereinigten Diketon.

Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf das Diketon. — Gewinnung des α -Phenyl- γ -piperonylpyrhydrindens,

Erwärmt man die alkoholische Lösung von 4 g rohem Diketon mit 4 g (ca. 4 Mol) Hydroxylaminchlorhydrat, so erhält man unter Auflösung des Salzes und unter lebhaftem Aufschäumen eine gelbe Flüssigkeit, die beim Eingießen in verdünnte Natronlauge eine anfangs ölige, aber bald fest werdende Masse abscheidet. Durch Umkrystallisieren aus

90 prozent. Alkohol gewinnt man gelbe, lange Nadeln des Pyrrhydrindens. Ausbeute 80 %. Smp. 124°—125°.

- I. 0,1235 g gaben 0,3615 g CO₂ und 0,0640 g H₂O.
 II. 0,1318 g gaben 0,3865 g CO₂ und 0,0640 g H₂O.
 III. 0,2580 g gaben 9,7 ccm N bei 16° und 759 mm.

	Ber. für	Gef.:		
	C ₂₁ H ₁₇ O ₂ N:	I.	II.	III.
C	80,00	79,84	79,97	— %
H	5,40	5,80	5,45	— „
N	4,44	—	—	4,37 „

Leicht löslich in den meisten organischen Flüssigkeiten auch in heißem Wasser.

Chlorhydrat entsteht sehr leicht durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die benzolischen Lösungen der Base, des Monoxims oder des Dioxims des Diketons. Gelbe Krystalle (aus absolutem Alkohol), Smp. 260°.

0,1532 g gaben 0,0614 g AgCl.

	Ber. für C ₂₁ H ₁₇ O ₂ N.HCl:	Gef.:
Cl	10,10	9,92 %

Das Salz ist an trockener Luft haltbar, wird aber durch Wasser hydrolysiert.

Sulfat. Aus der Lösung der Base in heißer, verdünnter Schwefelsäure. Gelbe Krystalle (aus absolutem Alkohol), Smp. 215°.

0,2164 g gaben 0,1226 g BaSO₄.

	Ber. für C ₂₁ H ₁₇ O ₂ N.H ₂ SO ₄ :	Gef.:
SO ₄	23,24	23,34 %

Hiernach ist das Salz das saure Sulfat.

Pikrat, Smp. 189°—190° unter Zersetzung (aus absolutem Alkohol).

- I. 0,1632 g gaben 15,0 ccm N bei 16,5° und 749 mm.
 II. 0,0920 g gaben 8,5 ccm N bei 16,5° und 749 mm.

	Ber. für	Gef.:	
	C ₂₇ H ₂₀ O ₉ N ₄ :	I.	II.
N	10,29	10,53	10,56 %

Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, leichter in Aceton.

Kondensationen des Diketons mit aromatischen Aldehyden.

A. Mit Piperonal. Bildung des α -Benzoyl- β -piperonyl- β -(2-piperonylidencyklopentanonyl)-äthans,

Man gibt zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 4 g Diketon und 4 g Piperonal 4 ccm 10 prozent. Natronlauge und läßt das sich braun färbende Gemisch 12 Stunden lang unter Eiskühlung und weiter einige Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Hierbei scheidet sich das Piperonylidendiketon zunächst als gelbe sympöse Masse ab, die aber beim Auskochen mit wenig Alkohol fest wird. Durch Fällung ihrer kalt-gesättigten Chloroformlösung mit Äther oder Petroläther, ferner durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man gelbliche, beiderseits zugespitzte Prismen. Smp. 178°—180°.

- I. 0,1589 g gaben 0,4317 g CO_2 und 0,0747 g H_2O .
 II. 0,2198 g gaben 0,5973 g CO_2 und 0,1037 g H_2O .

	Ber. für C ₂₉ H ₂₄ O ₆ :	Gef.:	
		I.	II.
C	74,36	74,13	74,12 %
H	5,13	5,27	5,28 „

Das Piperonylidendiketon wird von konz. Schwefelsäure mit gelber, später dunkler werdender Farbe gelöst. Es entfärbt eine Bromchloroformlösung augenblicklich, ebenso eine sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung. Durch Kochen mit 20prozent. alkoholischer Kalilauge wird die Verbindung gespalten in Acetophenon und Dipiperonylidencyklopentanon. Beide Spaltprodukte wurden durch Destillation mit Wasserdämpfen getrennt. Der flüchtige Anteil ist das Acetophenon, das durch sein bei 195°—198° schmelzendes Semicarbazon charakterisiert wurde; der nicht flüchtige Anteil ist das Dipiperonylidencyklopentanon, Smp. 252° (aus Alkohol).

Sorgt man bei der Kondensation des Diketons mit Piperonal nicht für anfängliche Kühlung, sondern operiert etwa

zur Beschleunigung der Reaktion bei höherer Temperatur, so erhält man nur das Dipiperonylidencyklopentanon.

B. Mit Anisaldehyd. Bildung des α -Benzoyl- β -piperonyl- β -(2-anisylidencyklopentanonyl)äthans.

Obige Formel. $\text{Ar} = -\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$.

Darstellung, ganz analog wie oben, aus Diketon und Anisaldehyd. Ausscheidung warzenförmiger Krystallaggregate aus der Reaktionsflüssigkeit. Man wäscht mit Wasser, krystallisiert aus Alkohol und extrahiert mit Äther im Soxhletapparat. Weiße Nadelchen, Smp. 140° — 142° (aus Methylalkohol).

- I. 0,1289 g gaben 0,3608 g CO_2 und 0,0669 g H_2O .
 II. 0,2284 g gaben 0,6404 g CO_2 und 0,1184 g H_2O .

Ber. für		Gef.:	
$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_5$:		I.	II.
C	76,65	76,34	76,47 %
H	5,73	5,82	5,81 „

Löst sich in konz. Schwefelsäure mit anfangs rein gelber, später brauner Farbe. Chemisches Verhalten wie die korrespondierende Piperonylidenverbindung.

Wird die Kondensation des Diketons mit Anisaldehyd nicht unter Kühlung, sondern durch Erwärmen ausgeführt, so erhält man an Stelle der eben beschriebenen Verbindung das Dianisylidencyklopentanon,

das durch seinen Schmelzpunkt 212° und durch die fuchsinrote Färbung mit konz. Schwefelsäure leicht erkannt werden kann.

C. Mit Benzaldehyd. Bildung des α -Benzoyl- β -piperonyl- β -(2-benzalcyklopentanonyl)äthans.

Obige Formel. $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$.

Darstellung analog wie oben. Schwach gelbliche Prismen. Smp. 128° — 130° (aus Alkohol).

- I. 0,1437 g gaben 0,4163 g CO_2 und 0,0746 g H_2O .
 II. 0,2150 g gaben 0,6231 g CO_2 und 0,1109 g H_2O .

	Ber. für $C_{28}H_{24}O_4$:	Gef.:	
		I.	II.
C	79,25	79,01	79,07 %
H	5,66	5,82	5,78 „ .

Löst sich in konz. Schwefelsäure mit anfangs rein gelber, später rotbrauner Farbe. Entfärbt eine Bromchloroformlösung und eine Permanganatlösung.

Auch bei dieser Synthese ist es erforderlich, unter Kühlung zu arbeiten da man sonst an Stelle des erwarteten Reaktionsproduktes das Dibenzalcyklopentanon, Smp. 189°, erhält.

Darstellung des α -Benzoyl- β -anisyl- β -cyklopentanonylätans,

Dieses Diketon wurde aus äquimolaren Mengen Anisylidenacetophenon und Cyklopentanon in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin hergestellt, ganz ebenso wie das eben beschriebene Diketon. Man gewinnt nach halbstündigem Erwärmen¹⁾ ebenfalls ein öliges Produkt, das im Kälte-

¹⁾ Anmerkung. Nach längerem Erwärmen schieden sich einmal in dem rotbraunen öligen Reaktionsprodukte Krystalle ab, die infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Äther leicht isoliert werden konnten. Weiße Nadeln, Smp. 191°—192° (aus viel absolutem Alkohol).

- I. 0,1503 g gaben 0,4448 g CO_2 und 0,0822 g H_2O .
 II. 0,2364 g gaben 0,6995 g CO_2 und 0,1255 g H_2O .

	Ber. für $C_{32}H_{28}O_4$:	Gef.:	
		I.	II.
C	80,67	80,71	80,70 %
H	5,88	6,12	5,95 „ .

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Siedemethode.

Ber. für $C_{32}H_{28}O_4$:	Gef.:		
476	430	453	466.

Der Körper entfärbt weder eine Chloroformlösung von Brom, noch sodaalkalische Permanganatlösung. Ob hier etwa ein bimeres Anisylidenacetophenon $(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2)_2$,

vorliegt, konnte nicht ermittelt werden, weil die geringe Menge der vor-

gemisch nicht erstarrte und das auch auf anderen Wegen nicht krystallinisch erhalten wurde. Seine Analyse lieferte stimmende Werte auf das Diketon.

0,1595 g gaben 0,4565 g CO_2 und 0,0981 g H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3$:	Gef.:
C	78,26	78,03 %
H	6,83	6,92 „

Disemicarbazon. Darstellung aus dem Öle und Semicarbazid in alkoholischer Lösung. Ausbeute 72 %. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Eisessig. Smp. 235° — 236° unter Zersetzung (aus viel Alkohol).

I. 0,1363 g gaben 0,3150 g CO_2 und 0,0770 g H_2O .

II. 0,2115 g gaben 35,5 ccm N bei 16° und 754 mm.

	Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2$:	I.	II.
C	63,30	63,10	— %
H	6,42	6,33	— „
N	19,27	—	19,41 „

Aus diesem Disemicarbazon durch Spaltung mit Säuren zu dem reinen semicyklischen 1,5-Diketon zu gelangen, ist trotz mehrfacher Versuche nicht geglückt.

Das α -Phenyl- γ -anisylpyrhydrinden,

Diese Base entsteht schon bei der Einwirkung freien Hydroxylamins auf das in Alkohol gelöste ölige Diketon. Es gelang also auf diesem Wege nicht, ein Monoxim oder ein Dioxim herzustellen. Besser noch erhält man die Base auf dem für die vorher beschriebenen Pyrhydrinderivate beschriebenen Wege durch Einwirkung von Hydroxylaminchlor-

handenen Substanz weitere Untersuchungen nicht gestattet und weil es auch nicht gelang, sie durch Erwärmen von Anisylidenacetophenon mit Piperidin (ohne Cyklopentanon) zu gewinnen. Wieland [Ber. 37, 1142 (1904)] erhielt ein bimeres Benzylidenacetophenon durch Erhitzen des monomeren Ketons mit Essigsäureanhydrid.

250 Rosenberg: Stereoisomere semicykl. 1,5-Diketone.

hydrat auf das ölige Diketon. Schwach gelb. Smp. 144°—145° (aus verdünntem Alkohol).

I. 0,1756 g gaben 0,5373 g CO₂ und 0,1020 g H₂O.

II. 0,1590 g gaben 0,4858 g CO₂ und 0,0908 g H₂O.

III. 0,2209 g gaben 8,9 ccm N bei 16° und 759 mm.

	Ber. für	Gef.:		
	C ₂₁ H ₁₉ ON:	I.	II.	III.
C	83,72	83,45	83,33	— %
H	6,31	6,51	6,41	— „
N	4,65	—	—	4,70 „.

Chlorhydrat. Darstellung durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine absolut ätherische Lösung des öligen Diketones. Schwach gelb. Smp. 218°.

0,2082 g gaben 0,0922 g AgCl.

	Ber. für C ₂₁ H ₁₉ ON.HCl:	Gef.:
Cl	10,53	10,95 %.

Pikrat. Gelbe Nadeln. Smp. 185°—186° (aus absolutem Alkohol).

I. 0,1193 g gaben 11,0 ccm N bei 16° und 756,5 mm.

II. 0,2182 g gaben 20,1 ccm N bei 16° und 756 mm.

	Ber. für	Gef.:	
	C ₂₇ H ₂₂ O ₃ N ₄ :	I.	II.
N	10,57	10,70	10,67 %.

VI. Stereoisomere semicyklische 1,5-Diketone aus 3-Methylcyklohexanon und Benzalacetophenon;

von

Arthur Rosenberg.

Darstellung der beiden stereoisomeren α-Benzoyl-β-phenyl-β-(3-methylcyklohexanonyl)äthane,

Schon früher ist berichtet worden¹⁾, daß in einer mit Natronlauge versetzten alkoholischen Lösung von Benzalaceto-

¹⁾ Stobbe, Ber. 35, 1447 (1902).