

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Zur Kenntniss der Kondensationen von Aldehyden mit  
Ketonen**

**Engler, Adalbert**

**1901**

[urn:nbn:de:bsz:31-275826](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-275826)

III, 63

Engler, Adalbert  
(1901)

(T.H. 2789)



1344  
29. 8. 01  
Zur

# Kenntnis der Kondensationen

von

## Aldehyden mit Ketonen.

### Inaugural-Dissertation

verfasst

und der Abteilung für Chemie der Grossh. Badischen Technischen  
Hochschule Karlsruhe

zur

### Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von

Adalbert Engler, Dr. phil.

aus Karlsruhe

Genehmigt von der Technischen Hochschule Karlsruhe  
am 27. Juni 1901.

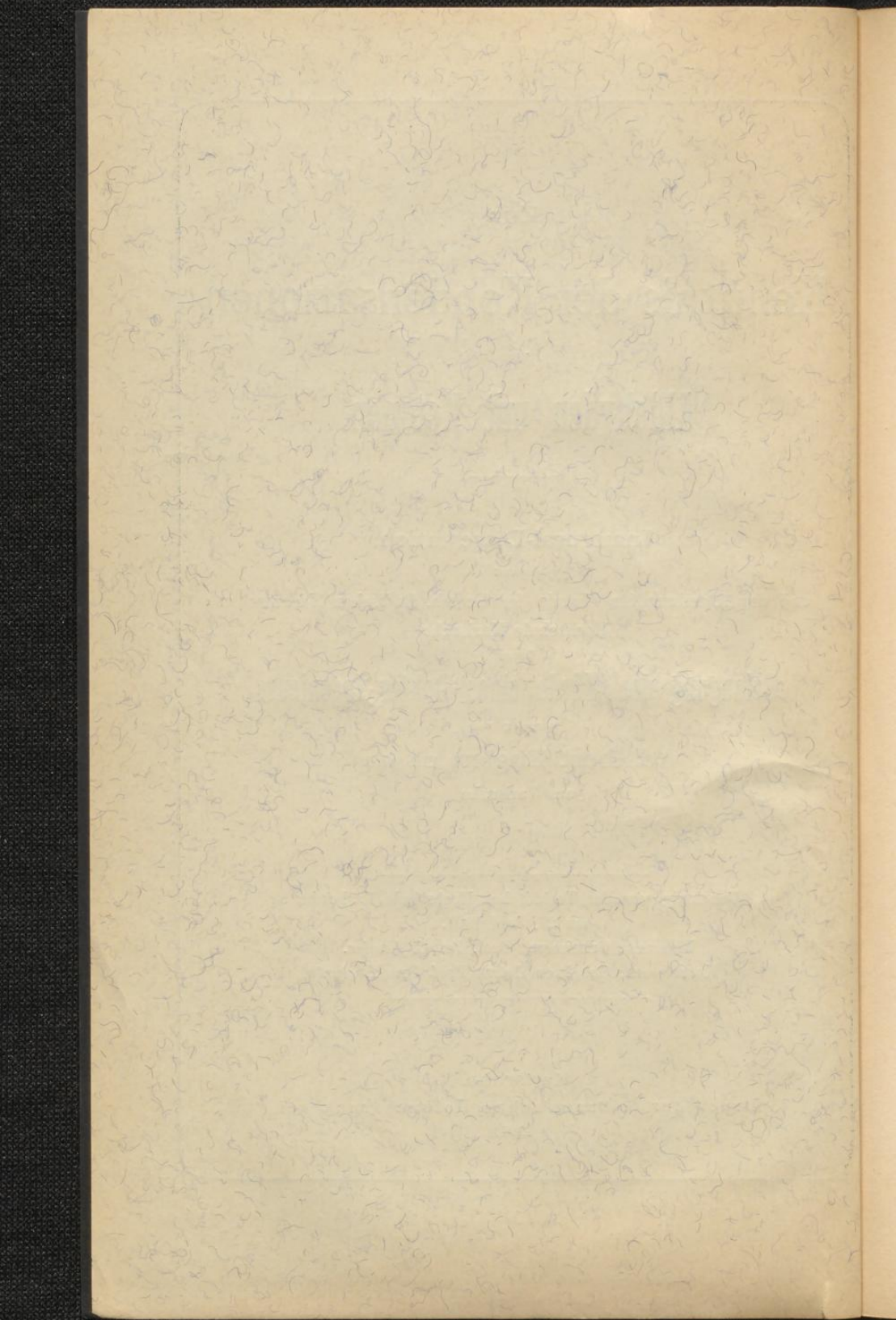
Referent: Geheimerat Prof. Dr. C. Engler.

Korreferent: Geheimer Hofrat Prof. Dr. H. Bunte.

Karlsruhe.

Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.  
1901.

11. 63.



Zur

# Kenntnis der Kondensationen

von

## Aldehyden mit Ketonen.

Inaugural-Dissertation

verfasst

und der Abteilung für Chemie der Grossh. Badischen Technischen  
Hochschule Karlsruhe

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von

Adalbert Engler, Dr. phil.

aus Karlsruhe.

1947. S. 149

Karlsruhe.

Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.

1901.

Bibl. Techn. Hochschule  
Archiv der Hochschulschriften



Seinen lieben Eltern

gewidmet.

Seinen lieben Eltern



Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Geheimerats Professor Dr. C. Engler im chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer sage ich für die mir bei der Ausführung dieser Arbeit gewährte Unterstützung den herzlichsten Dank. Zu verbindlichstem Danke bin ich auch Herrn Dr. R. Camps verpflichtet für die vielen wertvollen Ratschläge, durch welche er die Arbeit gefördert hat.

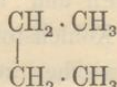
---

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des  
Herrn Geheimrats Professor Dr. C. Engel im chemi-  
schen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe aus-  
geführt.

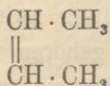
Meinem hochverehrten Lehrer sage ich für die mir  
bei der Ausführung dieser Arbeit gewährte Unterstützung  
den herzlichsten Dank. Zu verbindlichsten Dank bin ich  
auch Herrn Dr. R. Gumpert verpflichtet für die vielen  
verstreuten Ratschläge, durch welche er die Arbeit ge-  
fördert hat.

Kohlenstoffverbindungen, die mit einer Valenz an einander gekettete Kohlenstoffatome besitzen, erlangen bekanntlich durch den Übergang der einfachen in eine doppelte Bindung die Fähigkeit, in zwei Isomeren aufzutreten, vorausgesetzt, dass die an die beiden Kohlenstoffatome gebundenen Gruppen unter sich nicht gleich sind.

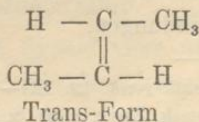
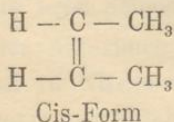
Diese Art der Stereoisomerie ist im Gegensatz zu der Stereoisomerie bei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, bei der schon ein einziges Kohlenstoffatom Isomeriefälle zu erzeugen imstande ist, an die Verknüpfung zweier Kohlenstoffatome oder allgemein zweier Atome gebunden und ausserdem ist, wie schon oben erwähnt, die Anwesenheit einer doppelten Bindung erforderlich. Während also Aethan oder ein substituiertes Aethan, z. B.



nur in einer Form bekannt ist, vermag ein substituiertes Aethylen, z. B.



zwei Isomere zu bilden, deren räumliche Verschiedenheit folgendermassen dargestellt wird:



Dass nicht auch, wie man von vornherein annehmen könnte, Aethanderivate in zwei Isomeren der eben erwähnten Art, also in den beiden Formen



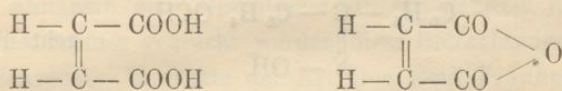
vorkommen können, ist die Folge des vor längerer Zeit bekannten Prinzips der intramolekularen freien Drehbarkeit einfach gebundener Kohlenstoffatome, welche eine wirkliche Isomerie infolge des unendlich raschen Abwechselns der beiden denkbaren Formen, die dadurch nur zu verschiedenen Phasen der intramolekularen Atombewegung werden, ausschliesst.

Diese Art der Isomerie war anfangs wie die Spiegelbildisomerie auf Verbindungen mit Bindung zwischen Kohlenstoffatomen beschränkt. Wie nun durch die Synthese optisch aktiver Ammoniumverbindungen,<sup>1)</sup> deren Kreis erst vor Kurzem durch die Darstellung von d. und l.  $\alpha$ -Benzylphenylallylmethylammoniumsalzen<sup>2)</sup> erweitert wurde, auch das Stickstoffatom als zur Bildung optisch aktiver Verbindungen befähigt erkannt wurde, so wurde auch die geometrische Isomerie durch eine Theorie von Hantzsch und Werner auf Körper mit Bindung zwischen einem Kohlenstoff- und einem Stickstoffatom, und noch später, zwischen zwei Stickstoffatomen ausgedehnt. Diese Theorie wurde durch die Auffindung isomerer Oxime veranlasst und zuerst an ihnen entwickelt. Zu den ersteren Körpern mit Bindung zwischen einem Kohlenstoff- und einem Stickstoffatom, gehören vor allem die Oxime, die als Syn- und Anti-oxime den cis- und trans-Aethylenverbindungen zur Seite zu stellen sind, zu den letzteren die Hydrazone und die noch vor Kurzem so viel umstrittenen Diazoverbindungen.

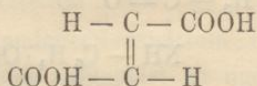
<sup>1)</sup> Compt. rend. 12, 724—726.

<sup>2)</sup> Chemik. Zeitg. 1901 S. 507.

Die Entscheidung darüber, welches der möglichen Isomeren in einem gegebenen Falle vorliegt — die Konfigurationsbestimmung — und damit der Beweis, dass überhaupt Isomere der cis- und trans-Form existieren, kann in verschiedener Weise getroffen werden. Das Prinzip der Konfigurationsbestimmung beruht auf der stereochemischen Grundanschauung, dass diejenigen Gruppen, die in einem Molekül miteinander reagieren, in demselben auch räumlich einander benachbart sind. So deutet bei den auf die geometrische Isomerie am längsten und besten studierten Körpern vom Typus der Malein- und Fumarsäure die Verwandlung aethylenartiger in ringförmige Verbindungen daraufhin, dass die die Ringbildung veranlassenden Gruppen einander benachbart sein müssen, also die cis-Stellung einnehmen; daraus ergibt sich für das andere Isomere von selbst die trans-Form; also z. B.



Maleinsäure geht über in Maleinsäureanhydrid,



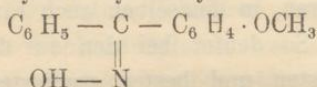
Fumarsäure bildet kein Anhydrid.

Da die cis-Verbindungen im allgemeinen weniger beständig sind, als die trans-Verbindungen, so kann auch diese Eigenschaft hier und da zur Erforschung der Konfiguration herangezogen werden; so geht z. B. Maleinsäure, die in freiem Zustande labil und nur als Anhydrid stabil ist, durch vorsichtiges Erhitzen auf 150° in Fumarsäure über, Zimmtsäure beim Schmelzen in Isozimmtsäure.

Bei den Aldoximen sind es die Synaldoxime, die durch den Zerfall in Nitrile und Wasser die Nachbarschaft von Oximhydroxyl und Aldehydwasserstoff beweisen, während die

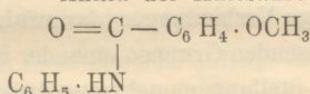
Antialdoxime unverändert bleiben und deswegen die beiden reaktionsfähigen Gruppen in der Gegen- oder trans-Stellung besitzen müssen. Zur Konfigurationsbestimmung der Ketoxime dient die Umlagerung der Oxime in die strukturisomeren substituierten Säureamide — die sog. Beckmann'sche Reaktion. Folgendes Beispiel soll diese Umwandlung veranschaulichen:

Syn-Phenyl-Anisylketoxim

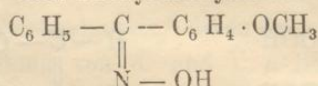


geht über in

Anilid der Anissäure

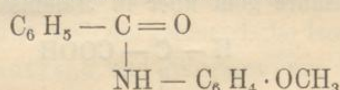


Anti-Phenyl-Anisylketoxim



geht über in

Anisid der Benzoësäure



Die Hydrazone und Diazoverbindungen zeigen in ihren Isomeren den Oximen verwandte Eigenschaften. Die labilen, niedrigschmelzenden Formen der monophenylierten Hydrazone lassen sich in die stabilen, höher schmelzenden Isomeren verwandeln; die Syndiazoverbindungen zerfallen als labile Formen leicht und oft spontan in Stickstoff und substituierte Benzole, die Antidiazoverbindungen sind im Gegensatz dazu stabil und können aus den Synverbindungen durch Erwärmen erhalten werden.

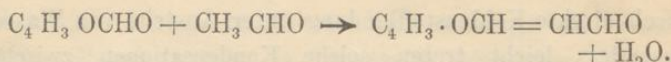
Einer der zahlreichen Wege, auf dem geometrisch isomere Körper gewonnen werden können, ist der der Kondensation. Bei Kondensationen entstehen bekanntlich neue Verbindungen durch Verknüpfung gleichartiger oder ungleichartiger Moleküle

durch direkte Kohlenstoffbindung unter Austritt von Wasser. Besonders leicht treten solche Kondensationen zwischen Aldehyden und Ketonen, bei ersteren auch unter sich, auf, indem der Aldehydsauerstoff sich mit zwei Atomen Wasserstoff des anderen Aldehyd- oder Ketonmoleküls verbindet und als Wasser abgeschieden wird. Dieser Eigenschaft der Aldehyde und Ketone wird ja auch eine wichtige Rolle bei der Entstehung komplizierter Verbindungen im Haushalte der Natur zugeschrieben; v. Baeyer sprach zuerst die Ansicht aus, dass der Formaldehyd, dessen Entstehung in den grünen Pflanzen unter dem Einfluss des Lichts und Chlorophylls aus der Kohlensäure sehr wahrscheinlich gemacht ist, zu den Kohlehydraten in genetisch nahen Beziehungen stehe. Durch die Ergebnisse der Untersuchungen Loew's, der aus Oxymethylen und Kalkmilch die Formose darstellte, fand diese Annahme eine wesentliche Stütze; gekrönt und zum nahen Abschluss gebracht wurden diese Betrachtungen durch die glänzenden Resultate der Arbeiten Emil Fischer's, der aus Glycerose und Acroleindibromid die Akrose, ein Isomeres der Fruktose, herstellte.

Von den Kondensationsmitteln, deren Wirkungsweise zum Teil noch nicht aufgeklärt ist und die man deshalb als katalytisch bezeichnen muss, sind vor allem wichtig Säuren, wie Salzsäuregas, konzentrierte Schwefelsäure, ferner Chlorzink, das von Claisen eingeführte Natriummethylat und das von Hantzsch benutzte Piperidin neben aliphatischen Aminen. Unerklärt in ihrer Wirkung ist auch die zuerst von J. Schmidt<sup>1)</sup> verwendete Natronlauge, die im Laufe der Jahre mit immer grösserem Erfolge zu Kondensationen benutzt wurde. Schmidt wies zuerst bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf Furfuröl ihre kondensierende Fähigkeit nach, wobei er bei Gegenwart sehr verdünnter Natronlauge Furfuracrolein erhielt:

---

<sup>1)</sup> Ber. XIII, 2342.



Hierbei wirkt die Natronlauge wasserentziehend, und es ist dabei merkwürdig, dass sich diese Kondensation in stark verdünnter Lösung unter Wasseraustritt vollzieht.

Bei Verwendung der Natronlauge als Kondensationsmittel, in den verschiedensten Konzentrationen, war es oft möglich, die vor der Wasserabspaltung gebildeten einfachen Additionsprodukte festzuhalten, die Aldole, die ja auch als Zwischenprodukte bei der wichtigen Perkin'schen Reaktion entstehen. Ausser der Wahl des Kondensationsmittels hat auf das resultierende Produkt bei Kondensationen auch die Lösungsflüssigkeit Einfluss, indem, wie Claisen und Ponder<sup>1)</sup> fanden, z. B. bei Anwendung von Benzaldehyd und Aceton in alkoholischer Lösung ein anderer Körper entsteht als in wässriger Suspension.

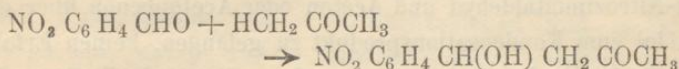
Wichtig für die Entscheidung der Frage, ob eine Kondensation überhaupt möglich ist, war das Ergebnis der Untersuchungen Claisen's und Claparède's, dass die Möglichkeit einer Wasserstoffabgabe an den Aldehydsauerstoff an die direkte Bindung der Kohlenstoffradikale an ein Karbonyl geknüpft ist und dass die Zahl der in ein Keton einzuführenden Aldehydreste theoretisch einfach gleich der Zahl der in dem betreffenden Keton vorhandenen Methylgruppen resp. Methylengruppen ist, vorausgesetzt, dass sie der Karbonylgruppe benachbart stehen.

Die vorhin erwähnten Aldole waren der Gegenstand eingehender Untersuchungen v. Baeyer's und Drewsen's<sup>2)</sup> im Zusammenhange mit den Indigosynthesen. Ihre Beobachtungen ergaben, dass die Nitrogruppe im Verein mit der Aldehydgruppe, gleichgiltig, welche Stellung sie im Benzolkern einnimmt, bei Kondensationen mit Ketonen einen günstigen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 223, 137.

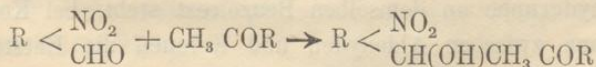
<sup>2)</sup> Ber. XV, 2856.

Einfluss auf die Entstehung der Aldole ausübt, der auf andere Weise nicht zu erreichen war, da beim Fehlen der Nitrogruppe eine sofortige Wasserabspaltung eintrat. So erhielten v. Baeyer und Drewsen aus o-Nitrobenzaldehyd und Aceton ein Aldol, das o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon nach folgender Gleichung:



Später fanden v. Baeyer und Becker<sup>1)</sup> beim Studium der Einwirkung des p-Nitrobenzaldehydes auf Aceton bei Gegenwart verdünnter Natronlauge, dass auch hier zunächst ein Aldol — das Methylketon der p-Nitro- $\beta$ -Phenylmilchsäure — entsteht, welches durch wasserentziehende Mittel in p-Nitrocinnamylmethylketon übergeführt werden kann.

Mit der näheren Untersuchung des günstigen, konservierenden Einflusses der Nitrogruppe auf die Aldolbildung, insbesondere mit der Frage, ob auch die Anwesenheit einer Nitrogruppe im Ketonmolekül ebenso wirke, und ob auch andere Gruppen wie Brom, Oxymethyl einen aldolbildenden Einfluss ausüben, war im hiesigen Laboratorium C. Engler mit vielen seiner Schüler beschäftigt. C. Engler und Dorant fanden bei ihrer Arbeit über die Kondensation von o-Nitroacetophenon mit Benzaldehyd, dass ein Aldolprodukt unter keinen Umständen zu erhalten ist. Diese Beobachtung wurde durch spätere Untersuchungen bestätigt und zu dem Satze erweitert, dass die Nitrogruppe nur dann aldolbildend wirken kann, wenn sie mit der Aldehydgruppe an denselben Benzolrest gebunden ist:



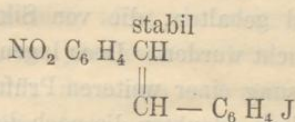
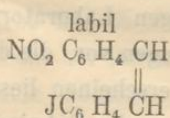
So konnten Heyman aus Paratoluyaldehyd und nitrierten Acetophenonen, und Zeromski aus den drei Nitroace-

<sup>1)</sup> Ber. XVI, 1968.

tophenonen und Aceton trotz Anwendung ganz verdünnter Natronlauge kein aldolartiges Zwischenprodukt erhalten; es zeigte sich auch, dass die räumliche Trennung der Aldehydgruppe vom Benzolrest, trotz Anwesenheit einer Nitrogruppe in demselben Benzolkern, der Bildung eines Aldols im Wege steht; darum hatten die Versuche Siemiatskowski's, aus m-Nitrozimmtaldehyd und Aceton oder Acetophenon über das Aldol zum Kondensationsprodukt zu gelangen, keinen Erfolg. Andererseits konnte gezeigt werden, dass jede Stellung der Nitrogruppe im Benzolkern mit direkt gebundener Aldehydgruppe den günstigen Einfluss auf die Aldolbildung ausüben kann, indem Panaotovic auch bei Verwendung von Paranitrobenzaldehyd zur Kondensation mit Aceton ein Aldol erhielt. Später stellte allerdings Dettwiller fest, dass die eben erwähnte Regel bei der Kondensation von Metabromacetophenon mit den drei isomeren Nitrobenzaldehyden eine Ausnahme erfährt, indem nur das Aldolprodukt aus o-Nitrobenzaldehyd beständig ist, bei Anwendung von Meta- und Paranitrobenzaldehyd jedoch kein Aldol entsteht. Auch die Hoffnung, dass andere Gruppen, wie Brom, Oxymethyl, der Aldolbildung ebenso günstig sein könnten, wie die Nitrogruppe, erwies sich als irrig. Weder Zeromski konnte aus m-Methoxybenzaldehyd und Acetophenon, noch Garnier aus o-Methoxybenzaldehyd und Acetophenon ein Aldol erhalten, ebenso hatten die in derselben Richtung angestellten Versuche von Panaotovic, mit Orthobrombenzaldehyd und Acetophenon ausgeführt, keinen Erfolg. Nach allen diesen Resultaten konnte es als sicher bewiesen gelten, dass nur die Nitrogruppe, wenn sie mit der Aldehydgruppe an demselben Benzolrest steht, bei Kondensationen zwischen Aldehyden und Ketonen die Entstehung des Aldolproduktes ermöglichen kann.

Bei der Fortsetzung dieser Arbeiten in einer etwas anderen Richtung fand im hiesigen Laboratorium Bartoszewicz bei der Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit  $\alpha$ -Naphthyl-

methylketon, dass ausser Aldol und einem ungesättigten, durch Wasserabspaltung aus dem Aldol entstandenen Keton noch ein zweiter ungesättigter Körper gebildet worden war, der sich mit dem ersten als isomer erwies. Ebenfalls drei Körper derselben Art erhielt später Dettwiller aus o-Nitrobenzaldehyd und m-Bromacetophenon und vor einem Jahre Krascewski durch Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd und m-Jodacetophenon; mit p- und m-Nitrobenzaldehyd entstand kein zweites Isomeres, wenigstens konnte es nicht beobachtet werden. Krascewski stellte bei seiner Arbeit fest, dass mit verdünnter, 10%iger Natronlauge das Aldol und ein ungesättigtes Keton entstehen, bei Anwendung von konzentrierter Natronlauge dagegen zwei isomere Ketone auftreten, von denen das eine, niederschmelzende auch aus dem Aldol durch Wasserabspaltung mit Essigsäureanhydrid erhalten werden konnte. Dieses letztere erwies sich aber als nicht identisch mit dem auch in verdünnter alkalischer Lösung entstandenen. Den einen der beiden Körper, den labilen, in das stabile Isomere überzuführen, gelang nicht. Die beiden Isomeren sind in Formelbildern folgendermassen zu schreiben:



Im Anschlusse an die zuletzt erwähnten Untersuchungen war es von Interesse, die Einwirkung von o-Nitrobenzaldehyd auf  $\alpha$ -Pyridylmethylketon, mit dem ich eine unten beschriebene Untersuchung abgeschlossen hatte, in dieser Richtung zu studieren.

Es ist ja bekannt und zuerst von Ladenburg, v. Miller und Einhorn gefunden, später auch im hiesigen Laboratorium von Panaotovic festgestellt worden, dass auch Pyridinabkömmlinge, wie im Pyridinkerne methylierte Chinoline,

z. B. das Chinaldin mit Aldehyden Kondensationen einzugehen im Stande sind, was bei dem Fehlen des sauren Charakters der Pyridinderivate, dem allein bis jetzt die Kondensationsfähigkeit zugeschrieben wurde, nicht von vornherein zu erwarten war.

In stark mit Wasser verdünnter alkoholischer Lösung erhielt ich nach Erwärmen mit 1%iger Natronlauge einen Körper, der sich als das Aldol erwies, während ich bei Einwirkung 10%iger Natronlauge zwei isomere Verbindungen isolieren konnte, unter Umständen neben Aldol, das sich als der am leichtesten lösliche Körper in den letzten Mutterlaugen findet. Von den beiden Isomeren war der niedrigschmelzende, wie bei Krascewski, der stabile, der höher schmelzende der labile. Indigobildung tritt bei der Aldolkondensation bei vorsichtigem Arbeiten gar nicht ein, bei der Kondensation mit stärkerer Natronlauge ist sie nicht zu vermeiden, ist aber nie so stark, dass sie die Ausbeute wesentlich verschlechtert.

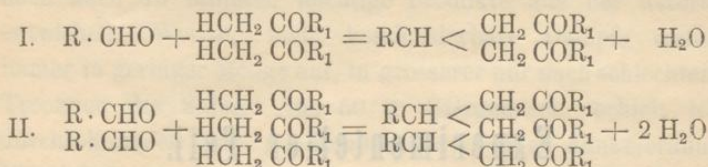
Als isomere Körper wurden vor geraumer Zeit auch die Einwirkungsprodukte von  $\alpha$ -Methylpyridylketon und Benzaldehyd gehalten, die von Siks im hiesigen Laboratorium untersucht wurden. Doch lagen Beobachtungen vor, die diese Auffassung einer weiteren Prüfung werth erscheinen liessen. Vor Allem erlaubten die nach dem Abschlusse der Siks'schen Arbeit erschienenen Arbeiten v. Kostanecki's,<sup>1)</sup> diese Kondensationen noch von einer anderen Seite zu betrachten, als bisher geschehen war.

v. Kostanecki zeigte nämlich mit seinen Schülern, dass die Reaktion zwischen Ketonen und Aldehyden nicht nur in der bisher bekannten Richtung verläuft, sondern dass die Kondensation auch zwischen einem Molekül Aldehyd und

---

<sup>1)</sup> Ber. 1896, 226 u. a.

zwei Molekülen Keton oder zwei Molekülen Aldehyd und drei Ketonmolekülen eintreten kann, wobei 1,5-Diketone und 1,5,7-Triketone nach folgenden Formelgleichungen gebildet werden:



Da ferner der Körper II zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, lässt die Theorie stereoisomere Verbindungen voraussehen. v. Kostanecki hat nun thatsächlich von dem erwähnten Körper Isomere erhalten und deutet ihre Isomerie stereochemisch; indessen darf die Richtigkeit seiner Auffassung aus später zu besprechenden Gründen bezweifelt werden.

Diese Di- und Triketone sind im Gegensatz zu den ungesättigten Monoketonen farblos, was Kostanecki auf das Fehlen der chromophoren Gruppe ( $\text{CH} = \text{CH}$ ) zurückführt.

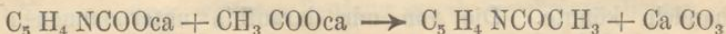
Da von den von Siks dargestellten Körpern nur einer gefärbt ist, so war die Vermutung nicht abzuweisen, dass es sich bei ihnen doch nicht um geometrische Isomeriefälle handeln könnte. Die von mir daraufhin unternommenen Versuche stellten nun wirklich fest, dass nur der eine gefärbte Körper ein ungesättigtes Keton ist, während die beiden anderen farblosen Körper die den vorhin beschriebenen Verbindungen entsprechenden Di- und Triketone sind.

## Experimenteller Teil.

Zur Darstellung des zu meinen Kondensationen verwendeten  $\alpha$ -Methylpyridylketons konnte ich den Angaben seiner Entdecker Engler und Rosumoff<sup>1)</sup> folgen.

### Darstellung des $\alpha$ -Pyridylmethylketons.

Das Keton wird nach der allgemeinen Darstellungsweise der Ketone durch trockene Destillation der betreffenden Kalksalze, also picolinsauren und essigsauren Kalks, nach folgender Gleichung erhalten:

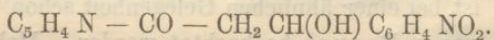


Zu seiner Herstellung ist zur Erzielung einer guten Ausbeute ein Überschuss von essigsaurem Kalke erforderlich. Gleiche Mengen picolinsauren und essigsauren Kalkes werden längere Zeit bei  $110^\circ$  getrocknet und aus Retorten zu je 40 g der trockenen Destillation unterworfen. Die Angaben, jeweils nur 20 g der Komponenten zu destillieren, haben sich als nicht notwendig erwiesen, da auch bei Anwendung grösserer Mengen die Ausbeute nicht geringer wird. Die

<sup>1)</sup> Ber. XXIV, 2527.

Destillation muss zur Vermeidung von Zersetzungen möglichst rasch vorgenommen werden, deswegen benutzte ich zum Erhitzen stets einen 15-Brenner; aber trotzdem ging die Destillation noch verhältnismässig langsam von Statten, da noch nach 15 Minuten flüchtige Produkte aus der Retorte entwichen. Weisse, nicht kondensierbare Dämpfe treten immer in geringer Menge auf, in grösserer nur nach schlechtem Trocknen der Salze. Aus 50 g Salzgemisch erhielt ich durchschnittlich 19 g Rohdestillat, eine dunkelbraune Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche. Das Destillat wurde mit Kaliumkarbonat getrocknet und der fraktionierten Destillation unterworfen; das bis 130° Übergehende enthält, da es noch nicht mit Phenylhydrazin reagiert, noch kein Keton; die Destillate von 130°—185°, 185°—215°, 215°—270° wurden getrennt aufgefangen. Die mittlere Fraktion enthält die Hauptmenge des Ketons, das den Siedepunkt 195° besitzt; aus den beiden Endfraktionen kann man durch weiteres Fraktionieren noch etwas Keton gewinnen. Das reine Keton ist eine hellgelbe, gewürzig riechende Flüssigkeit, die sich bald, auch unter Abschluss von Licht, dunkel färbt, ohne dass aber der Siedepunkt verändert würde.

### Darstellung des $\alpha$ -Pyridyl-o-Nitrophenyllactylketons

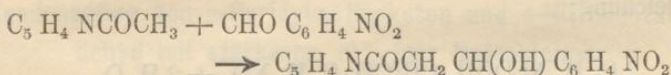


Bei der Einwirkung von  $\alpha$ -Pyridylmethylketon auf o-Nitrobenzaldehyd wurden drei Körper erhalten, von denen der eine das Aldol darstellt, während die beiden anderen als die zu erwartenden isomeren ungesättigten Ketone erkannt wurden. Die Entstehung des Aldols als Hauptprodukt ist an die Einhaltung einer gewissen Verdünnung mit Wasser und an die Anwendung verdünnter, am besten 10%iger Natronlauge gebunden. Die Kondensation wurde immer in alko-

holischer, mit Wasser verdünnter Lösung vorgenommen; die Verdünnung mit Wasser ist notwendig, da in rein alkoholischer oder nicht mit der nötigen Wassermenge verdünnten Lösung nebenbei Indigo entsteht; dieselbe Wirkung hat die Kondensation mit stärkerer, z. B. 10%iger Natronlauge. Andererseits darf die Verdünnung nicht zu gross gewählt werden, da sonst die beiden zur Reaktion gelangenden Körper sich im wässerigen Alkohol nicht mehr lösen und dadurch der Einwirkung des Kondensationsmittels entzogen werden. Bei den Versuchen wurde folgendermassen gearbeitet: molekulare Mengen des  $\alpha$ -Pyridylmethylketons und o-Nitrobenzaldehydes z. B. in einem Falle 2.4 g  $\alpha$ -Pyridylmethylketon und 3 g o-Nitrobenzaldehyd wurden in 100 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst und mit 150 ccm Wasser versetzt, so dass die Lösung noch klar blieb; die Flüssigkeit wurde in einer Kältemischung unter 0° abgekühlt, wobei nur eine schwache Trübung, von ausgeschiedenen Öltröpfchen herrührend, entstand, die mit ein paar Tropfen Alkohol wieder beseitigt wurde; wie ich mich aber überzeugte, hindert die Trübung das Einwirken des Kondensationsmittels in keiner Weise, so dass ich später das Zugabe von Alkohol unterlassen konnte. Dann wurde 1%ige Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion, die erst nach Zusatz von ca. 3 ccm eintrat, zugegeben. Diese auffallende Erscheinung, das Verschwinden der natron-alkalischen Reaktion, ist bei einer ähnlichen Gelegenheit schon vor langer Zeit auch von v. Baeyer beobachtet worden. Mehr Natronlauge verursacht sofort das Auftreten einer blauen Farbe, von gebildetem Indigo herrührend, während bei dem richtigen, nur bis zur alkalischen Reaktion erfolgenden Zusatz von Natronlauge die Indigobildung beinahe ganz vermieden werden kann. Nach kurzem Schütteln trübt sich das Reaktionsgemisch und nimmt eine helle, rötliche Farbe an. Nach einigen Stunden setzt sich ein fester, roter Körper ab, der sich bei längerem Stehen noch stark vermehrt und durch

Zusatz von Wasser rascher abgeschieden werden kann. Öfter bildet sich zuerst ein Öl, das meistens beim Stehen fest wird, andernfalls durch Lösen in Alkohol und Krystallisierenlassen der Lösung weiterverarbeitet werden kann. Man kann es auch durch Zusatz von konzentrierter Natronlauge zum Erstarren bringen, wodurch jedoch unter partieller Indigobildung und Wasserabspaltung das eine der beiden isomeren ungesättigten Ketone entsteht.

Das Rohprodukt wird mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert — ein Zusatz von Tierkohle erleichtert das Hellerwerden der Krystalle — und in hellen, nicht ganz weiss werdenden Krystallen erhalten. Sie besitzen den Schmelzpunkt 106°. Unter dem Mikroskope zeigen sie eine der Verwachsungsart der Gypskrystalle ähnliche Aggregation. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigsäure, Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Der neue Körper entsteht nach folgender Gleichung:



Infolge der Anwesenheit eines Pyridinstickstoffatoms löst er sich leicht in Säuren und bildet Doppelsalze.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

- I. aus 0.1094 g Substanz wurden erhalten 0.2479 g CO<sub>2</sub>  
und 0.0457 g H<sub>2</sub>O
- II. aus 0.1371 g Substanz wurden erhalten 10.2 ccm Stickstoff bei 22° und 748 mm Druck.

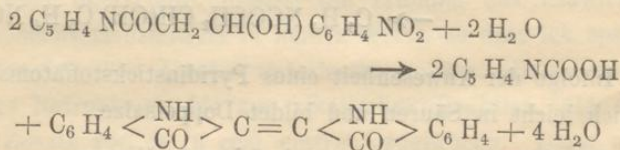
|                      |                     |
|----------------------|---------------------|
| Gefunden C — 61.77 % | Berechnet 61.76 % C |
| H — 4.64 „           | 4.41 „ H            |
| N — 10.35 „          | 10.29 „ N           |

Die alkoholische Lösung des Aldols giebt bei gewöhnlicher Temperatur mit ein paar Tropfen konzentrierter Natronlauge

sofort Indigo; diese Reaktion kann wegen ihrer Schärfe als Kriterium für die Anwesenheit des Aldols dienen.

In grösserer Menge mit konzentrierter Natronlauge in der Kälte oder auch beim Erwärmen behandelt, liefert das Aldol neben Indigo das durch die wasserentziehende Wirkung der Natronlauge entstandene ungesättigte Keton vom Schmelzpunkt 141°. Diese Reaktion kann zur Darstellung des genannten Ketons benutzt werden.

Die schon öfters erwähnte Indigobildung aus dem Aldol unter dem Einflusse der konzentrierten Natronlauge steht in einer Reihe mit den durch v. Baeyers Untersuchungen bekannten Indigodarstellungen. Wie v. Baeyer aus o-Nitrobenzaldehyd und Aceton das o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon erhielt, das durch konzentrierte Natronlauge in Indigo unter Abspaltung von zwei Molekülen Essigsäure übergeht, so wird hier der blaue Farbstoff gebildet, indem zwei Moleküle Picolinsäure nebenbei entstehen, entsprechend folgender Gleichung:



Der gebildete Indigo wurde durch Ausziehen mit heissem Alkohol von den Verunreinigungen befreit und durch Sublimation in den bekannten kupferglänzenden Prismen erhalten. Die Menge des Indigos war auch im ungünstigsten Falle nie so beträchtlich, dass sie die gewünschte Reaktion wesentlich beeinträchtigt hätte.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz des Aldols wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Sublimatlösung erhalten und ist ein gelblicher krystallinischer Körper, der bei 164° schmilzt.

Das Chromsäuresalz fällt aus der Lösung in Eisessig durch Zusatz einer wässrigen Chromsäurelösung als ein gelber, krystallinischer Körper aus, der bei  $141^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt.

Die salzsaure Lösung des Aldols giebt mit Platinchloridlösung einen gelben Niederschlag, das Platinchloriddoppelsalz, der unter Zersetzung bei  $179^{\circ}$  schmilzt.

Aus der alkoholischen Lösung des Aldols krystallisieren nach Zusatz einer Lösung von Oxalsäure in Alkohol nach einigen Stunden gelbliche Nadeln aus, die das oxalsaure Salz des Aldols darstellen; sie schmelzen bei  $141^{\circ}$ .

Ausser dem Aldol erhielt ich bei dieser Art der Kondensation keinen weiteren Körper, obwohl die Entstehung eines der beiden ungesättigten isomeren Ketone nicht unwahrscheinlich gewesen wäre. Diese entstehen nur durch

#### **Kondensation von $\alpha$ -Pyridylmethylketon und o-Nitrobenzaldehyd mit stärkerer, 10%iger Natronlauge.**

Die Kondensation, mit 10%iger Natronlauge in rein alkoholischer Lösung ausgeführt, führt nur zu den beiden isomeren ungesättigten Ketonen, von denen das eine, das ziemlich wahrscheinlich als das stabile anzusehen ist, immer in weitaus grösserer Menge als das andere, das labile, entstand. Aldolbildung findet dabei nicht statt. Diese Thatsache steht im Einklang mit den Untersuchungen Claisens, v. Baeyers, Englers, nach denen deswegen keine Aldole entstehen können, weil sie unter dem Einfluss der konzentrierten Natronlauge unter Wasserabspaltung in ungesättigte Verbindungen übergehen. Wenn auch bei Verwendung von o-Nitrobenzaldehyd hierbei reichlicher Indigo entsteht, als bei der Aldolkondensation mit 1%iger Natronlauge, so ist doch auch hier die Bildung der ungesättigten Ketone die Haupt-

reaktion. Die Indigobildung steht eben im Verhältnis zu der Stärke der einwirkenden Natronlauge. Noch mehr Indigo wird gebildet, wenn man das reine Aldol mit konzentrierter Natronlauge behandelt, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Diese Thatsache stimmt mit der nicht näher begründeten Beobachtung v. Baeyers überein, nach welcher die Ausbeute an Indigo aus o-Nitrobenzaldehyd und Aceton grösser ist, wenn man das Aldol zuerst isoliert und dann durch Natronlauge in Indigo überführt, als wenn man den Indigo direkt aus den Komponenten erzeugt. Vermutlich nimmt auch hier die Bildung ungesättigter Verbindungen, die nicht mehr in Indigo übergehen, an der Reaktion Teil und ist die Ursache der schlechteren Ausbeute an diesem Farbstoffe.

Die Kondensation in alkoholisch-wässriger Lösung führt bei Anwendung 10%iger Natronlauge ausser zu den beiden isomeren Ketonen noch zur Bildung geringer Mengen von Aldol.

Bevor ich auf die Darstellung der beiden isomeren Ketone übergehe, möchte ich hier, noch einmal zusammenfassend, die Bedingungen angeben, unter welchen die drei Körper, das Aldol und die isomeren ungesättigten Ketone, entstehen.

1. In wässrig-alkoholischer Lösung wird durch Kondensation mit 1%iger Natronlauge nur Aldol gebildet.

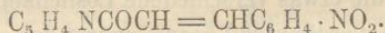
2. In alkoholisch-wässriger Lösung entsteht durch 10%ige Natronlauge neben wenig Aldol hauptsächlich das Gemisch der beiden Isomeren.

3. In konzentrierter, rein alkoholischer Lösung wird durch Kondensation mit 10%iger Natronlauge bei Einhaltung einer gewissen Konzentration nur das stabile der beiden Isomeren, bei Anwendung von mehr Lösungsmittel auch in ganz geringer Menge daneben der labile Körper erhalten.

Die Isomerie der beiden Verbindungen muss bei dem Vorhandensein einer doppelten Bindung als stereochemische,

und zwar geometrische Isomerie gedeutet werden. Da der Körper mit dem Schmelzpunkt  $141^{\circ}$  immer und in weitaus der beträchtlichsten Menge entsteht und ausserdem aus dem Aldol durch wasserentziehende Mittel erhalten werden kann, muss man ihm die begünstigte Konfiguration — die trans-Stellung — zuschreiben, während der bei  $153^{\circ}$  schmelzende, in viel geringerer Quantität sich bildende Körper die cis-Stellung einnehmen wird.

**$\alpha$ -Pyridyl-o-Nitrocinnamenylketon F.P.  $153^{\circ}$**



Das Keton entsteht in nennenswerter Menge nur durch Kondensation in alkoholisch wässriger Lösung; da seine Menge im Verhältnis der Verdünnung mit Wasser — die natürlich nicht zu weit gesteigert werden darf, zur Verhütung der Entstehung von zu viel Aldol — grösser wird, so kann man annehmen, dass durch die in reiner, nicht mit Wasser verdünnter alkoholischer Lösung am intensivsten wirkende Natronlauge die labile Verbindung in die stabile übergeführt wird; als eine weitere Stütze dieser Annahme dient die Tatsache, dass in rein alkoholischer Lösung bei Einhaltung einer gewissen Menge Lösungsmittel nur die stabile Verbindung entsteht.

Das labile Keton entsteht nie allein, sondern immer gemischt mit dem Isomeren, und immer nur in verhältnismässig geringer Menge; so konnte ich aus 3 g Keton und 3.7 g Aldehyd im günstigsten Falle 0.2 g reines Keton vom Schmelzpunkt  $153^{\circ}$  erhalten neben grossen Mengen der isomeren Verbindung und wenig Aldol. Das Mischungsverhältnis der beiden Ketone war bei ihrem Entstehen unter meinen Versuchsbedingungen immer nahezu konstant, so dass ich stets annähernd denselben Schmelzpunkt beobachtete; er

variierte zwischen 118—122°. So konnte ich auf den Gedanken kommen, dass das Gemisch eines der beiden Ketone sei; durch eine Stickstoffbestimmung überzeugte ich mich, dass die Verbindung die Zusammensetzung des erwarteten Ketons besass:

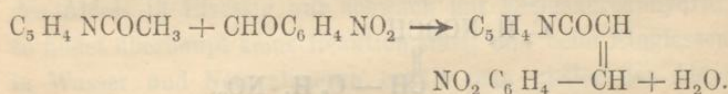
0.0692 g Substanz gaben 6.9 ccm N bei 18° und 751.6 mm Druck. Gefunden N —11.38%. Berechnet 11.03%.

Aus diesem Gemische lassen sich die beiden Isomeren nicht sehr leicht isolieren; man muss entweder die aus der Lösung gemeinsam auskrystallisierenden Körper mechanisch trennen oder, die etwas verschiedene Löslichkeit der Isomeren benutzend, aus verdünnter Lösung zuerst den schwerlöslichen ausscheiden und dann das Gemisch, das zum grössten Teile jetzt aus dem leichterlöslichen besteht, durch fraktionierte Krystallisation trennen.

Das Keton vom Schmelzpunkt 153° wird folgendermassen dargestellt: molekulare Mengen der beiden Komponenten — bei einem Versuche waren es 3 g  $\alpha$ -Pyridylmethylketon und 3.7 g o-Nitrobenzaldehyd — werden in 150 ccm gleicher Teile gewöhnlichen Alkohols und Wassers gelöst und unter 0° abgekühlt; die Lösung wird dann mit ca. 1 ccm 10%iger, auf 0° abgekühlter Natronlauge versetzt, bei welcher Menge die alkalische Reaktion einige Stunden anhielt; nach einem halben Tage war sie allerdings meistens verschwunden. Die Flüssigkeit färbt sich beinahe sofort infolge von Indigobildung grün und dann blau; nach einigen Stunden hat sich aus der Lösung ein fester Körper abgeschieden, der abgesaugt wird und durch Lösen in Alkohol und Filtrieren vom Indigo befreit wird. Zum Lösen des Rohproduktes, das ca. 80% der theoretischen Menge beträgt, nimmt man entweder so viel Alkohol, dass ausser dem Indigo alles gelöst wird, wodurch nach dem Erkalten und nach etwa halbtägigem Stehen beide Isomeren neben einander auskrystallisieren, in die dünnen, grünen

Blättchen des labilen Ketons die kleinen, kompakten dunkeln Wäzchen des stabilen Isomeren eingebettet, deren Trennung mechanisch, mit dem Spatel, vorgenommen werden kann. Oder man wendet eine zum Lösen des ganzen Rohproduktes ungenügende Menge Alkohol an, wodurch der grösste Teil des stabilen Ketons ungelöst bleibt. Aus dieser Lösung krystallisiert dann bald der grösste Teil des letzteren aus und man kann aus der davon getrennten Flüssigkeit die grünen Blättchen des labilen Ketons beinahe rein erhalten; durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol werden sie von dem letzten Reste des isomeren Ketons befreit.

Die Entstehungsweise und Konfiguration des neuen Körpers lässt sich folgendermassen darstellen:



Aus den letzten Mutterlaugen kann bei diesen Versuchsbedingungen Aldol in ganz geringer Menge gewonnen werden.

Die Blättchen sind rein grün bis gelbgrün gefärbt und schmelzen bei 153°. Ein Übergang beim beginnenden Schmelzen in das Isomere vom Schmelzpunkt 141° konnte nicht beobachtet werden, da die Krystalle nach dem Wiedereerstarren wieder bei 153° schmolzen.

Alkohol, Aether, Benzol lösen das Keton beim Erwärmen leicht, während es in Ligroin unlöslich ist.

Die Analyse gab folgende Werte:

0.0704 g Substanz gaben 0.1708 g CO<sub>2</sub> und 0.0284 g H<sub>2</sub>O.

Gefunden: C — 66.16%      Berechnet: 66.14% C.

H — 4.46 „                      3.94 „ H.

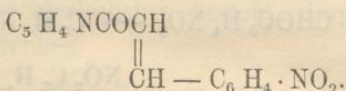
Da der Körper, wie alle dem Indigo nahestehenden Verbindungen schwer verbrennt, so wurde er im Schiffchen

mit feinem Kupferoxyd gemischt und der letzte Teil der Verbrennung im Sauerstoffstrome ausgeführt.

Das Platinchloriddoppelsalz erhält man aus der salzsauren Lösung des Ketons durch Platinchlorid als einen hellgelben Niederschlag, der, mit Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet den Zersetzungspunkt 180° zeigt.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz erhält man aus einer alkoholischen Lösung des Ketons und von Quecksilberchlorid als einen schwach gelb gefärbten Niederschlag, der sich bei 161° unter Blaufärbung zersetzt.

**α-Pyridyl-o-Nitrocinnamenylketon F.P. 141°.**



Diesem Keton kommt nach seiner Entstehungsweise die stabile, d. h. die trans-Konfiguration zu. Es kann auf zwei Arten aus dem Aldol dargestellt werden, auf die vorhin beschriebene Weise gemischt mit seinem Isomeren, und ausserdem in der besten Ausbeute durch Kondensation in rein alkoholischer, konzentrierter Lösung.

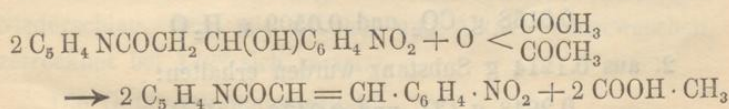
**Darstellung aus dem Aldol.**

Die alkoholische Lösung des Aldols wird mit konzentrierter Natronlauge versetzt; sofort scheidet sich Indigo in reichlicher Menge aus, der abfiltriert wird. Aus der Flüssigkeit setzt sich dann bald das schwer lösliche Keton ab, das nach einmaligem Umkrystallisieren rein erhalten wird. Man kann die Reaktion in der Kälte sowohl, wie bei mässiger Erwärmung sich vollziehen lassen.

Auch mit anderen wasserentziehenden Mitteln, wie Essig-

säureanhydrid, kann man das Aldol in das stabile Keton überführen, doch empfiehlt sich dieser Weg, da er nur ganz geringe Mengen des Ketons liefert, nicht zur praktischen Ausführung; er ist aber wichtig zur Erforschung der Konfiguration des auf ihm entstehenden Ketons.

Die Lösung des Aldols in Eisessig wird mit einer kleinen Menge Essigsäureanhydrid zehn Minuten am Steigerohr erhitzt, das dunkel gefärbte Produkt in Wasser gegossen und mit Ammoniumkarbonat neutralisiert. Der ausgeschiedene feste Körper zeigte nach oftmaligen Umkrystallisieren aus heissem Alkohol den Schmelzpunkt  $140^{\circ}$ , konnte aber weder hell, trotz Anwendung von Tierkohle, noch in irgendwie erheblicher Menge erhalten werden. Erwärmt man die Lösung des Aldols in Eisessig nur schwach mit Essigsäureanhydrid, so findet überhaupt keine Reaktion statt, und beim Eingiessen in Wasser und Neutralisieren erhält man wieder das Aldol zurück. Der Übergang in das Keton findet nach folgender Gleichung statt:



Die besten Resultate erhielt ich bei der Kondensation von  $\alpha$ -Pyridylmethylketon und o-Nitrobenzaldehyd in rein alkoholischer Lösung. Ich arbeitete hierbei folgendermassen: 5 g Keton und 6.3 g Aldehyd — molekulare Mengen — wurden in 50 ccm gew. Alkohol gelöst, unter  $0^{\circ}$  abgekühlt und mit ca. 2—3 ccm kalter 10%iger Natronlauge kondensiert; sofort schied sich ein fester, durch nebenbei gebildeten Indigo graublau gefärbter Körper aus, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt  $141^{\circ}$  zeigte. Hierbei wurden weder Aldol noch das isomere Keton nebenbei gebildet; ganz geringe Mengen des letzteren erhielt ich, wenn ich zum Lösen der genannten Mengen statt 50 ccm

100 ccm Alkohol anwendete. Das Keton wird in radial angeordneten, oft büschelförmigen, nicht gut ausgebildeten Krystallmassen erhalten; auch aus sehr verdünnter Lösung entstehen keine besseren Krystalle. Nur einmal, als ich auf die alkoholische Lösung des Ketons eine alkoholische Jodkaliumlösung einwirken liess, erhielt ich es in feinen, unter dem Mikroskop gebogen erscheinenden, hellgelben Nadeln, deren Entstehung wohl durch eine Verdrängung, ein Aus-salzen des Ketons aus seiner Lösung durch das Jodkalium erklärt werden muss.

Die Löslichkeit des Ketons in Alkohol ist geringer als die des Isomeren, aber nicht soviel, dass ein einmaliges Umkrystallisieren genügte, das Gemisch der beiden Isomeren zu trennen. In Aether, Methylalkohol ist es schwerer löslich als das Isomere, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aceton und Benzol.

Die Analyse gab folgende Werte:

1. aus 0.1306 g Substanz wurden erhalten:

0.3168 g  $\text{CO}_2$  und 0.0509 g  $\text{H}_2\text{O}$

2. aus 0.1214 g Substanz wurden erhalten:

0.2943 g  $\text{CO}_2$  und 0.0476 g  $\text{H}_2\text{O}$

3. 0.1704 g Substanz gaben 16.5 ccm N bei  $17^\circ$  und 756.7 mm Druck.

Gefunden C — 66.15 % 66.11 % Berechnet 66.14 % C

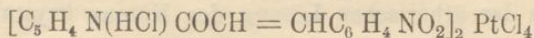
H — 4.32 „ 4.33 „ 3.94 „ H

N — 11.31 „ — 11.02 „ N

Kocht man die alkoholische Lösung des Ketons mit Natronlauge und übersättigt mit Salzsäure, so findet eine reichliche Indigobildung statt. Diese Indigobildung hat noch keine ausreichende Erklärung gefunden. Macht man die zunächstliegende Annahme, dass unter Wasseraufnahme das Aldol zurückgebildet wird, so kann mit Recht erwidert werden,

dass es dann unerklärlich bleibt, warum erst durch das Übersättigen mit Salzsäure und nicht schon durch das Erwärmen mit Natronlauge Indigo gebildet wird.

#### Platinchloriddoppelsalz



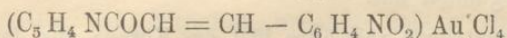
Aus der salzsauren Lösung des Ketons wird mit Platinchloridlösung ein dunkelgelber krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich bei 174° zersetzt.

Platinbestimmung:

0.3096 g Salz lieferten nach dem Glühen 0.0660 g Platin.

Gefunden Pt. — 21.31 % Berechnet 21.32 % Pt.

#### Goldchloriddoppelsalz



Die salzsaure Lösung des Ketons giebt mit einer wässrigen Goldchloridlösung einen dunkelgelben sammtartigen Niederschlag, der, mit Alkohol und Aether ausgewaschen, getrocknet bei 172° sich zersetzt.

Die Goldbestimmung ergab:

0.2335 g Goldsatz gaben nach dem Glühen 0.0778 g Gold.

Gefunden Au — 33.32 % Berechnet — 33.27 % Au

Zur Darstellung des Phenylhydrazons werden 1 Mol. Keton und 2 Mol. Phenylhydrazin erwärmt, das entstandene rote Öl in Wasser gegossen und das überschüssige Phenylhydrazin mit ganz verdünnter Salzsäure entfernt. Das feste Rohprodukt wird einmal aus Alkohol umkrystallisiert und in gelben, radial angeordneten Krystallen erhalten, die bei 137° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Das Hydrazon giebt mit konzentrierter Schwefelsäure eine blaue Lösung.

Wird die Lösung des Ketons in Eisessig mit 4 Mol. Brom versetzt, so verschwindet der Geruch nach Brom erst

nach Zugabe von 3—4 Mol.; es ist also wahrscheinlich ein Tetrabromid gebildet worden. Das Bromid wird aus Alkohol umkrystallisiert; die etwas ins Grün schimmernden weissen Nadelchen beginnen bei 112° sich dunkel zu färben und schmelzen bei 120°.

Aus der ätherischen Lösung des Ketons krystallisieren nach dem Versetzen mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung gelbe Nadelchen des Pikrats aus, die bei 152° sich mit Heftigkeit zersetzen.

Quecksilberchloriddoppelsalz: eine alkoholische Lösung des Ketons giebt mit einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung einen Niederschlag von weissen Flocken; derselbe wurde abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Das Salz schmilzt bei 170°, nachdem es bei 160° sich zu verfärben begonnen hat.

Konzentrierte Salzsäure löst das Keton; aus der heissen Lösung setzen sich beim Erkalten gelbe Blättchen ab, die bei 163° unter heftiger Zersetzung schmelzen. Das salzsaure Salz färbt sich im Exsiccator und beim Lösen in Alkohol blau.

Das schwefelsaure Salz wird auf dieselbe Weise mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Die etwas braun gefärbten Nadelchen schmelzen bei 183°, indem sie sich zersetzen.

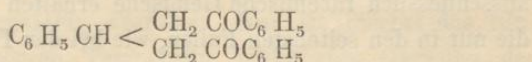
### Einwirkung von Benzaldehyd auf $\alpha$ -Pyridylmethylketon.

Wie schon erwähnt, war diese Einwirkung bereits vor Jahren im hiesigen Laboratorium von Siks zum Gegenstande seiner Untersuchungen gemacht worden. Es wurden dabei aber Resultate erhalten und Erklärungen gegeben, die später gemachten und zum Teile anerkannten Beobachtungen wider-

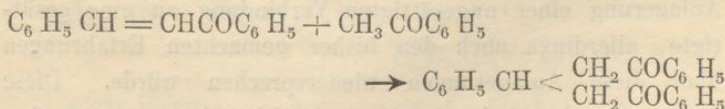
sprachen. Es erschien deshalb eine nochmalige Untersuchung dieser Reaktion für ihre endgültige Aufklärung nicht ohne Wert. Die drei früher aus der fraglichen Kondensation erhaltenen Körper sollten das Aldol und die durch Wasserabspaltung aus ihm entstandenen beiden isomeren ungesättigten Ketone sein.

Diese Auffassung widerspricht aber einerseits der schon erwähnten Regel, dass die Aldolbildung an die Anwesenheit einer Nitrogruppe im Aldehydrest gebunden ist, andererseits steht sie mit der Erfahrung nicht im Einklang, wonach 2 isomere Ketone nur bei Anwesenheit einer Nitrogruppe im Aldehydreste entstehen. Auch die weisse Farbe der für ungesättigte Ketone gehaltenen Verbindungen war dieser Annahme nicht günstig, weil v. Kostanecki später nachgewiesen hat, dass die ungesättigten Ketone, welche die chromophore Gruppe ( $\text{CH}=\text{CH}$ ) enthalten, meistens gefärbt sind.

Die Möglichkeiten der Kondensationen zwischen Aldehyden und Ketonen wurden durch die Forschungen v. Kostaneckis und seiner Schüler, die auch für die vorliegende Frage wichtig sind, von einer neuen Seite beleuchtet. Dem früher hierüber Mitgeteilten soll noch hinzugefügt werden, dass es v. Kostanecki und Rossbach<sup>1)</sup> gelang, das Benzaldiacetophenon

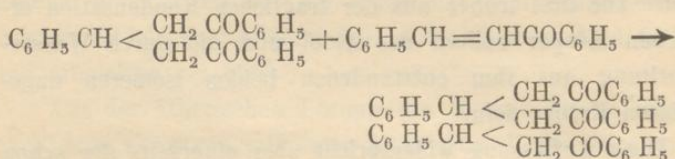


ausser aus seinen Komponenten — Benzaldehyd und Acetophenon — auch durch Anlagerung von Acetophenon an das einfachste Kondensationsprodukt, das Benzalacetophenon darzustellen:



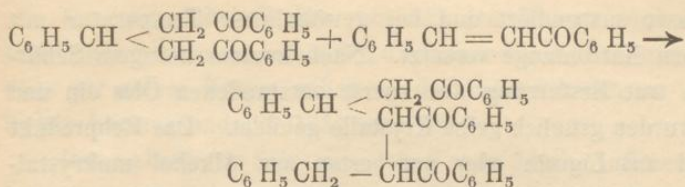
<sup>1)</sup> Ber. XXIX, 1488.

Nahe wäre es auch gelegen, das Dibenzaltriacetophenon auf entsprechende Weise aufzubauen:



Dies wurde aber von v. Kostanecki nicht versucht. Bei der analogen, durch Kondensation von Benzaldehyd und  $\alpha$ -Pyridylmethylketon entstandenen Verbindung konnte ich den angedeuteten Versuch mit Erfolg ausführen.

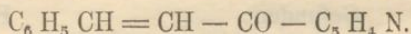
Das Dibenzaltriacetophenon wurde von v. Kostanecki in zwei Isomeren erhalten. Da es zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt und demgemäss Isomeren von der Theorie erwartet werden, glaubte v. Kostanecki, die von ihm beobachtete Isomerie am einfachsten als eine stereochemische deuten zu können, ohne diese Annahme aber als bewiesen hinzustellen. Da aber v. Kostanecki die beiden Isomeren nur durch Synthese und durch Überführen des einen unter der Wirkung konzentrierter Natronlauge in das andere dargestellt hat, darf demgegenüber bemerkt werden, dass durch Synthese ausschliesslich racemische Gemische erhalten werden können, die nur in den seltensten Fällen, wie bei der Traubensäure und dem inaktiven Asparagin, durch direkte Krystallisation in die beiden enantiomorphen Formen gespalten werden können. Ebenso gut wie um stereochemische Isomerie könnte es sich bei der genannten Verbindung v. Kostaneckis auch um Strukturisomerie handeln, deren Auftreten in diesem Falle, bei der Anlagerung einer ungesättigten Verbindung an eine gesättigte, allerdings auch den bisher gemachten Erfahrungen über diese Anlagerungen widersprechen würde. Diese andere Art der Anlagerung würde folgendermassen zu formulieren sein:



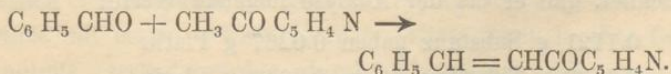
Da aber v. Kostanecki selbst seine Annahme einer Stereoisomerie nicht als eine bindende erklärt, so kann diese Frage hier nicht weiter erörtert werden.

Von den früher durch Siks dargestellten drei Körpern wurde der eine, gefärbte, als das Kondensationsprodukt von 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol.  $\alpha$ -Pyridylmethylketon erkannt, die beiden andern als die aus 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol.  $\alpha$ -Pyridylmethylketon, und 2 Mol. Aldehyd und 3 Mol. Keton entstandenen 1,5-Diketone und 1,5,7-Triketone.

#### $\alpha$ -Pyridyl-cinnamenylketon F.P. 75°.



Wie bei der Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd und  $\alpha$ -Pyridylmethylketon werden auch hier verschiedene Produkte gebildet je nach der Wahl des Lösungsmittels, in welchem man die Kondensation ausführt. Nur ist hierbei das Einhalten der niederen Temperatur nicht zum Gelingen der Reaktion erforderlich, da keine Indigobildung zu befürchten ist. Die Kondensation in rein wässriger Suspension mit 10%iger Natronlauge führt hier allein zum Cinnamenyl- $\alpha$ -Pyridylketon nach folgender Gleichung:



1 Mol. Keton und ca. 2 Mol. Aldehyd, bei einem Versuche 2 g Keton und 1.9 g Aldehyd, werden in 100 ccm

Wasser suspendiert und bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 ccm Natronlauge versetzt. Nach kurzem heftigem Schütteln trat Erstarrung des zuerst entstandenen Öles ein und es wurden grünlich gelbe Krystalle gebildet. Das Rohprodukt wird aus Ligroin oder am besten aus Alkohol umkrystallisiert und in schönen grünen Plättchen erhalten, die bei 75° schmelzen. Unter dem Mikroskope erkennt man Krystalle mit Basis und Seitenflächen und vier abstumpfenden Pyramiden, die auch zu zweien durcheinander gewachsen sind. Der Körper wird durch die meisten Lösungsmittel leicht gelöst.

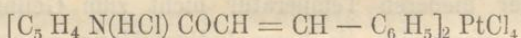
Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsikkator getrocknet.

Elementaranalyse:

1. 0.0680 g gaben 0.2012 g CO<sub>2</sub> und 0.0368 g H<sub>2</sub>O.
2. 0.1024 g gaben 0.3027 g CO<sub>2</sub> und 0.0508 g H<sub>2</sub>O.
3. 0.0985 g gaben 0.2903 g CO<sub>2</sub> und 0.0488 g H<sub>2</sub>O.
4. 0.1858 g gaben 11.3 ccm N bei 23.6° und 758 mm Druck.

| Gefunden:  |        |        |  | Berechnet: |
|------------|--------|--------|--|------------|
| C — 80.69% | 80.66% | 80.40% |  | 80.38% C   |
| H — 6.00 „ | 5.51 „ | 5.59 „ |  | 5.26 „ H   |
| N — 6.75 „ | —      | —      |  | 6.69 „ N   |

Platinchloriddoppelsalz.



Die salzsaure Lösung des Ketons gibt mit Platinchlorid einen tiefgelben krystallinischen Niederschlag, der abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen wurde. Bei 110° getrocknet, gab er bei der Analyse folgende Werte:

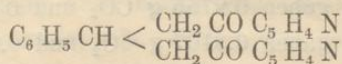
|                                          |                         |
|------------------------------------------|-------------------------|
| 0.1121 g Substanz gaben 0.0267 g Platin  |                         |
| 0.2730 g Substanz gaben 0.0643 g Platin. |                         |
| Berechnet Platin 23.51 %                 | Gefunden 23.81 % Platin |
|                                          | 23.55 „ „               |

Aus der alkoholischen Lösung des Ketons wird mit wässriger Sublimatlösung ein Quecksilberchloriddoppelsalz als gelber Körper erhalten, der bei 140° sich zu verfärben beginnt und bei 173° schmilzt.

Das salzsaure Salz, aus dem Keton durch Auflösen in konzentrierter Salzsäure erhalten, bildet einen gelbgrünen Körper, der zwischen 150° und 153° schmilzt.

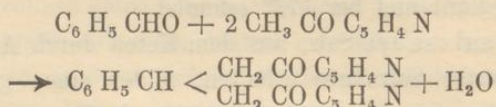
Während in wässriger Suspension ausschliesslich das ungesättigte Keton entsteht, werden in alkoholisch-wässriger oder rein alkoholischer Lösung die Einwirkungsprodukte von 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Keton und 2 Mol. Aldehyd und 3 Mol. Keton gebildet. Die Reaktion durch Erhitzen, wie es v. Kostanecki gethan hat, im gewünschten Sinne zu leiten, gelang wegen der dabei beginnenden Zersetzung des Reaktionsgemisches nicht.

#### Bezaldimethylpyridylketon F.P. 152°.



Benzaldehyd und  $\alpha$ -Pyridylmethylketon werden in den entsprechenden Mengen — 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Keton — in alkoholisch-wässriger Lösung ( $\frac{1}{2}$  Alkohol und  $\frac{1}{2}$  Wasser) mit 10%iger Natronlauge kondensiert. Wendet man auf 1 g Benzaldehyd und 2 g  $\alpha$ -Pyridylmethylketon ca. 100 ccm Lösungsmittel an, so erstarrt nach einigem Schütteln das zuerst gebildete gelbe Öl, welches abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Auf dem Filter zeigt sich deutlich eine Mischung der grünen Krystalle des ungesättigten Ketons mit einem weissen Körper. Diese kann in ihre Bestandteile zerlegt werden durch Übergiessen mit Aether, worin sich der grüne Körper auflöst, während der neu-entstandene weisse Körper darin so gut wie unlöslich ist.

Aus Alkohol umkrystallisiert, wird der Körper in derben weissen Nadeln erhalten, die bei 152° schmelzen. Die Reaktion vollzieht sich nach folgende Gleichung:



Der Körper ist also ein 1,5-Diketon; obwohl er zwei Karbonylgruppen enthält, ist er doch nicht gefärbt, was v. Kostanecki, wie ich schon erwähnt habe, dadurch erklärt, dass nur die Gruppe (CH=CH) als Chromophor wirke; da hier nur gesättigte Gruppen vorkommen, liegt kein Anlass zu einer Färbung vor.

Das Keton ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und in Wasser.

Die Analyse des bei 105° getrockneten Körpers gab folgende Werte:

1. 0.0957 g gaben 0.2680 g CO<sub>2</sub> und 0.0489 g H<sub>2</sub>O
2. 0.0989 g gaben 0.2755 g CO<sub>2</sub> und 0.0504 g H<sub>2</sub>O
3. 0.1108 g gaben 0.3107 g CO<sub>2</sub> und 0.0604 g H<sub>2</sub>O
4. 0.0997 g gaben 0.2781 g CO<sub>2</sub> und 0.0541 g H<sub>2</sub>O
5. 0.1309 g gaben 9.0 ccm N bei 17.5° und 762 mm Druck.
6. 0.0801 g gaben 5.9 ccm N bei 17.5° und 761 mm Druck.

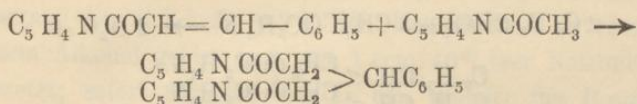
|              | Berechnet |         |  | Gefunden |
|--------------|-----------|---------|--|----------|
| C — 76.39 %  | 75.97 %   | 76.07 % |  | 76.36 %  |
| H — 5.67 „   | 5.67 „    | 6.04 „  |  | 5.45 „   |
| N — (7.98) „ | 8.54 „    | —       |  | 8.48 „   |

Das Platinchloriddoppelsalz wird aus der salzsauren Lösung des Ketons mit Platinchlorid erhalten und ist ein hellgelber krystallinischer Körper, der bei 206° sich zu zersetzen beginnt.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz krystallisiert in kleinen blendend weissen Nadelchen, die bei 122° schmelzen.

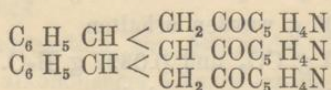
Ausserdem können von dem Körper ein Hydrazon und ein Bromadditionsprodukt erhalten werden.

Wie v. Kostanecki das Benzaldiacetophenon auch durch Anlagerung von Acetophenon an Benzalacetophenon erhalten hat, konnte ich auch zu dem eben beschriebenen Körper gelangen, indem ich  $\alpha$ -Pyridylcinnamenylketon mit  $\alpha$ -Pyridylmethylketon in alkalischer Lösung erhitzte. Die Anlagerung vollzieht sich nach folgender Gleichung:



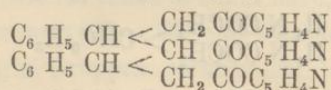
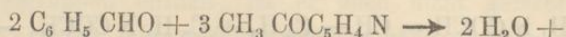
Ich erwärmte 1 Mol.  $\alpha$ -Pyridylcinnamenylketon mit 2 Mol.  $\alpha$ -Pyridylmethylketon — 0.2 g  $\alpha$ -Pyridylcinnamenylketon und 0.2 g  $\alpha$ -Pyridylmethylketon in 2 g Alkohol gelöst — mit 0.4 g 40%iger Natronlauge  $\frac{1}{4}$  Stunde im kochenden Wasserbade, liess das Reaktionsprodukt noch 24 Stunden stehen und goss es dann in Wasser. Der ausgeschiedene feste Körper zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt  $152^\circ$ . Die Reaktion vollzieht sich auch bei gewöhnlicher Temperatur, ist aber erst nach ca. einem Tage beendet. Auch trotz des Erwärmens scheint sie eine gewisse Zeit zu beanspruchen, da das Reaktionsgemisch nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen noch viel  $\alpha$ -Pyridylcinnamenylketon enthielt.

#### Dibenzaltrimethyl- $\alpha$ -Pyridylketon F.P. $215^\circ$ .



Das Benzaldimethylpyridylketon entsteht auch in rein alkoholischer Lösung, wenn man das Gemisch der Komponenten nicht länger als 2 Stunden der Wirkung der Natron-

lauge überlässt. Nach längerem Stehen, nach ca. 20 Stunden, krystallisiert aus der Lösung ein weisser Körper in feinen weissen Nadeln, der durch die Analyse als das Dibenzaltrimethyl- $\alpha$ -Pyridylketon erkannt wurde, das aus dem Benzal-dimethylpyridylketon durch Anlagerung von 1 Mol.  $\alpha$ -Pyridylcinnamenylketon — wie ich auch feststellen konnte — entstanden sein kann oder aus Benzaldehyd und  $\alpha$ -Pyridylmethylketon auf folgende Weise:



Zu seiner Darstellung werden 2 g  $\alpha$ -Pyridylmethylketon und 1.2 g Benzaldehyd in 20 ccm Alkohol gelöst und mit 2 ccm 10—20%iger Natronlauge versetzt. Nach einer Stunde scheidet sich ein gelbes Öl ab, das aber erst nach 10 Stunden weiter verarbeitet werden darf, da es vor dieser Zeit noch zum grossen Teil aus Benzaldimethylpyridylketon besteht; es wird von der übrigen Flüssigkeit getrennt und mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des letzteren resultiert ein weisser krystallinischer Körper, der, zum übrigen Teil des Reaktionsgemisches gebracht, das Ausfallen desselben Produktes veranlasst. Das Dibenzaltrimethylpyridylketon ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und Benzol.

Die Analyse gab folgende Werte:

1. Aus 0.0730 g Substanz wurden erhalten  
0.2080 g  $\text{CO}_2$  und 0.0393 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. Aus 0.0795 g wurden erhalten  
0.2271 g  $\text{CO}_2$  und 0.0397 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
3. Aus 0.1059 g wurden erhalten  
7.6 ccm N bei 17.5° und 765 mm Druck.
4. Aus 0.1047 g wurden erhalten  
7.5 ccm N bei 17° und 763 mm Druck.

|           |            |        |            |          |
|-----------|------------|--------|------------|----------|
| Gefunden: | C — 77.71% | 77.91% | Berechnet: | 77.92% C |
|           | H — 5.93 „ | 5.78 „ |            | 5.38 „ H |
|           | N — 8.36 „ | 8.34 „ |            | 7.79 „ N |

Ebenso wie das Benzaldimethylpyridylketon aus  $\alpha$ -Pyridylmethylketon und  $\alpha$ -Pyridylcinnamenylketon konnte ich auch das Dibenzaltrimethylpyridylketon durch Anlagerung von  $\alpha$ -Pyridylcinnamenylketon an Benzaldimethylpyridylketon erhalten. Im Gegensatz zur ersteren geht diese Anlagerung spontan vor sich. Je 0.2 g der Komponenten werden in 6 ccm Alkohol gelöst und mit 1 ccm 40%iger Natronlauge versetzt; sofort scheiden sich an den Wänden des Reagenzglases kleine Kryställchen aus und im Laufe von einigen Stunden krystallisieren aus der Lösung weisse Nadeln, die roh den Schmelzpunkt 192° zeigen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol werden sie ganz rein erhalten und schmelzen dann bei 215°.

Angeregt durch die Mitteilung v. Kostaneckis,<sup>1)</sup> dass er das Dibenzaltriacetophenon in zwei Isomeren erhalten habe, versuchte ich, den Körper vom Schmelzpunkt 215° auch in ein Isomeres überzuführen. Ich suspendierte die Verbindung in Alkohol und erwärmte sie mit konzentrierter Natronlauge einige Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler. Bei starkem Erwärmen trat indes Zersetzung des Gemisches ein und es konnte beim Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser nur eine braune Masse erhalten werden, deren weitere Untersuchung sich nicht lohnte. Bei weniger starkem Erhitzen erhielt ich wieder die ursprüngliche Verbindung vom Schmelzpunkt 215° zurück.

Durch Kondensation von Benzaldehyd und  $\alpha$ -Pyridylmethylketon in alkoholischer Lösung wurde mit Salzsäuregas der in grünen Blättchen auskrystallisierende Körper vom Schmelzpunkt 75°, das  $\alpha$ -Pyridylcinnamenylketon, gebildet.

<sup>1)</sup> Ber. XXIX, 1488.

Es möge noch eine Beobachtung mitgeteilt werden, für die keine hinreichende Erklärung gefunden werden konnte, da das Material zu einer weiteren Untersuchung nicht ausreichte. Die Krystalle vom Schmelzpunkte  $75^{\circ}$  verwittern bald; nach langer Zeit allerdings erst, nach mindestens 6 Monaten, lösen sie sich nicht mehr vollständig in Ligroin; sie hinterlassen in ganz geringer Menge einen Körper, der roh bei  $213^{\circ}$  schmilzt. Es wäre möglich und die Annahme liegt auf der Hand, dass hier das Isomere, dem unter diesen Umständen die beständige, die trans-Form zuzuschreiben wäre, vorgelegen hat; doch muss diese Vermutung aus dem angegebenen Grunde dahingestellt bleiben.

## Lebenslauf.

---

Ich, Adalbert Engler, Sohn des Betriebsdirektors der Grossh. bad. Staatseisenbahnen Oswald Engler und der Luise Engler, geb. Hilgard, bin am 18. Februar 1874 in Basel, Schweiz, geboren. Der Konfession nach bin ich Protestant. Meine Vorbildung erhielt ich auf dem Gymnasium zu Karlsruhe, das ich 1892 nach bestandenen Maturitätsexamen verliess. Von 1892 bis 1894 studierte ich zu Heidelberg und Jena Medizin und Rechtswissenschaft, und begann dann das Studium der Chemie, dem ich zuerst von 1894 bis 1895 in Würzburg oblag. Von 1895 bis 1897 setzte ich das Studium an der Technischen Hochschule Karlsruhe fort und kehrte 1897 wieder nach Würzburg zurück. Bis Sommer 1899 arbeitete ich dort unter Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch und bestand daselbst am 25. Januar 1900 das Doktorexamen auf Grund der Dissertation „Zur Kenntnis der isomeren Diazohydrate und Diazotate“. Von 1. Oktober 1899 bis 30. September 1900 war ich Assistent am chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe und bin seit 1. Oktober 1900 Assistent am chemisch-technischen Institut derselben Hochschule. An dieser legte ich am 18. Februar 1901 das Diplomexamen für Chemie ab.

---





30 575015



N11< 51970753 090

KIT-Bibliothek

