

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität  
Cluj (Klausenburg), Rumänien

## Die Kondensation aromatischer Ketone mit Formaldehyd

Von J. Manta

(Eingegangen am 19. September 1934)

Tollens (1889), sowie Lieben und ihre Mitarbeiter haben nachgewiesen, daß Carbonylverbindungen, die Wasserstoffatome in  $\alpha$ -Stellung zum Carbonyl besitzen, mit Formaldehyd zu reagieren vermögen. Die von Tollens aufgestellte Regel lautet: sämtliche  $\alpha$ -Wasserstoffatome werden durch den Rest  $-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  ersetzt, und schließlich wird das Carbonyl des Aldehyds oder Ketons zum entsprechenden Alkohol reduziert; Tollens nimmt an, daß der Formaldehyd in Hydratform reagiert, so zwar, daß das eine Hydroxyl mit dem ersetzbaren Wasserstoffatom als Wasser austritt.

Fourneau<sup>1)</sup> hat bei der Umsetzung einer großen Zahl von Aldehyden die Tollenssche Regel bestätigen können; er hält aber das Tollenssche Reaktionsschema nicht für unbedingt nötig, sondern meint, man könne die Reaktion als normale Aldolbildung unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms ansehen: Die von Tollens und seinen Mitarbeitern untersuchten aliphatischen Ketone reagieren entsprechend der erwähnten Regel.

Die gemischt-aromatischen Ketone vermochte man bisher nur in Gegenwart von Salmiak mit Formol zu kondensieren; dabei entstand aus Acetophenon das Trimethylol-bisacetophenon<sup>2)</sup>.

Manich und Borse<sup>3)</sup> ließen Formaldehyd auf cyclische

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. 47, 858 (1930).

<sup>2)</sup> Ber. 36, 1351 (1896).

<sup>3)</sup> Ber. 56, 833 (1923).

Ketone (Cyclopentanon, Cyclohexanon und Methylcyclohexanon) einwirken und konnten auch in diesen Fällen die Tollenssche Regel bestätigen.

Bei der von uns mit Pottasche als Katalysator durchgeführten Formelkondensation des Äthylphenyl- und Isopropylphenylketons ließen sich keine Zwischenprodukte feststellen, sondern es entstanden Derivate, bei denen außer dem Ersatz der beweglichen Wasserstoffatome die Reduktion der Carbonyle eingetreten war.

1. Äthylphenylketon und Formaldehyd. 10 g Keton und 22 ccm 40 prozent. Formaldehydlösung, das entspricht 4 Mol. Aldehyd, werden in der Wärme mit Alkohol bis zur Lösung sowie mit 6 g Pottasche versetzt und 14 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Man destilliert dann den Alkohol ab und fällt mit Wasser. Das abgeschiedene Öl wird durch Vakuumdestillation vom unveränderten Keton befreit und rektifiziert. Farblose Krystalle aus Benzol; Schmp. 96—97°. Das Produkt ist Phenyl-1-dimethylol-2,2-propanol-1,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

0,0518 g Subst.: 0,1285 g  $\text{CO}_2$ , 0,0384 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$  Ber. C 67,35 H 8,16 Gef. C 67,7 H 8,3

Nach Zerewitinoff wurden 3 Hydroxyle festgestellt.

2. Isopropylphenylketon und Formaldehyd. 10 g Keton und 16 ccm Formalin, entsprechend 3 Mol. Aldehyd, wurden genau wie oben beschrieben kondensiert. Bei der Krystallisation aus Benzoläther entstehen farblose Krystalle vom Schmp. 81—82°. Die Analyse ergab, daß eine Molekülverbindung von 2 Mol. Phenyl-1-methyl-2-methylol-2-propanol-2,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , und 1 Mol. Phenyl-1-methyl-2-methylol-2-butandiol-1,4,  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  vorliegt. Es sind somit in einem Mol. Isopropylphenylketon zwei H-Atome, in dem anderen nur eins durch Methylol ersetzt worden; ähnlich wie Tollens und Marle das beim Acetophenon beobachtet haben.

0,062 g Subst.: 0,1631 g  $\text{CO}_2$ , 0,0484 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_7$  Ber. C 71,58 H 8,77 Gef. C 71,8 H 8,73

Die Zerewitinoff-Bestimmung ergab ungefähr 6 Hydroxyle.