

Condensationen mit Phenylaceton

von

Guido Goldschmiedt, c. M. k. Akad., und **Gustav Knöpfer**.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1897.)

Zur Ausführung einer Synthese, über welche wir demnächst berichten zu können hoffen, sollte aus Phenylaceton und Benzaldehyd das bisher nicht bekannte Cinnamenylbenzylketon $C_6H_5-CH_2-CO-CH=CH-C_6H_5$ dargestellt werden. Wir haben hiezu verschiedene Condensationsverfahren in Anwendung gebracht, zunächst das von Schmidt und insbesondere von Claissen mit so schönem Erfolge benützte mit verdünnten Alkalien, dann auch jenes mit Salzsäure und mit Schwefelsäure.

Die Versuche dieser Darstellung waren, abgesehen von dem eigentlichen Zwecke, den wir zunächst im Auge hatten, schon wegen der Structur des Phenylacetons von Interesse. Während bisher bei den Condensationen von Ketonen mit Aldehyden zumeist Aceton und Acetophenon, ferner Acetondicarbonsäureester, Diäthylketon, Desoxybenzoïn, also Substanzen zur Anwendung kamen, in welchen die CO-Gruppe entweder mit zwei CH_3 , oder einem CH_3 und einem Phenyl, oder mit zwei CH_2 , endlich mit einer CH_2 - und einer Phenylgruppe verbunden ist, scheinen Körper von ähnlicher Structur wie das Phenylaceton, in welchem eine Methylen- und eine Methylgruppe an Carbonyl gebunden sind, in dieser Richtung noch gar nicht studirt worden zu sein.

Es ist durch die schönen Untersuchungen von Claissen, Knoevenagel, Klingemann, Petřenko - Kritschenko, Vorländer und Hobohm bekannt, in wie mannigfaltiger Weise

die Reaction verlaufen kann und welchen grossen Einfluss die Structur des angewandten Ketons auf den Gang des Processes ausübt.

Das Phenylaceton haben wir durch trockene Destillation des phenylessigsäuren und essigsäuren Baryums dargestellt, das Reactionsproduct wurde durch fractionirte Destillation gereinigt; es hatte den richtigen Siedepunkt.

Condensation mit Alkalihydrat.

21.5 g des molecularen Gemenges von Phenylaceton und Benzaldehyd wurden in 800 g Wasser gegossen und 10 cm^3 KOH (8%) zugesetzt. Die Mischung, welche sich beim Schütteln sofort emulsionierte, wurde in die Nähe eines mit warmen Wasser geheizten Ofens gestellt; nach etwa eintägigem Stehen konnte die Bildung von Krystallen bemerkt werden, welche in einem Öle eingebettet waren; es wurden noch 10 cm^3 KOH und circa 3 g Benzaldehyd hinzugefügt und nach mehrtägigem Stehen, als die Krystallausscheidung augenscheinlich vollendet war, die ausgeschiedene Masse von der noch schwach milchig getrübbten Flüssigkeit getrennt.

Durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol konnte die Reactionsmasse in zwei Körper geschieden werden, von welchen der in grösserer Menge und leichter lösliche bei 71°, der andere bei 153° schmilzt. Bei einer Darstellung wurde auch noch eine bei 175° schmelzende, krystallinische Verbindung isolirt, deren Menge jedoch zur Untersuchung nicht ausreichte.

Die bei 71° schmelzende Verbindung lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

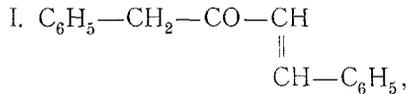
0.2485 g Substanz gaben 0.1406 g Wasser und 0.7879 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

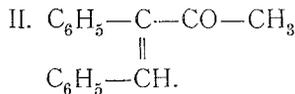
	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}O$
C	86.47	86.48
H	6.30	6.30

Das Condensationsproduct hat sich demnach nach der Gleichung $C_6H_5-CH_2-CO-CH_3 + C_6H_5-COH = C_{16}H_{14}O + H_2O$

gebildet, es muss ihm daher eine der nachstehenden Structurformeln zugeschrieben werden, d. h. der Körper ist entweder Cinnamerylbenzylketon:



oder Stilbylmethylketon:



Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol etc.

Beim Erhitzen mit Laugen oder Ammoniak scheint sie wieder in ihre Bestandtheile zersetzt zu werden, denn es tritt sehr deutlicher Benzaldehydgeruch auf.

Das neue Keton reagirt mit salzsaurem Hydroxylamin, wenn die alkoholische Lösung längere Zeit gekocht wird. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich sodann eine flockige Masse ab, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Form feiner, weisser, verfilzter Nadeln erhalten wird.

Die Analyse lieferte die dem zu erwartenden Oxim entsprechenden Zahlen.

- I. 0·1882 g Substanz gaben 0·1011 g Wasser und 0·5565 g Kohlensäure.
- II. 0·2158 g Substanz lieferten 12 *cm*³ Stickstoff bei 20° und 748 *mm* B.

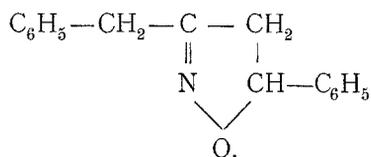
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für <u>C₁₆H₁₅NO</u>
	I	II	
C	80·64	—	81·01
H	5·97	—	6·33
N	—	5·88	5·90

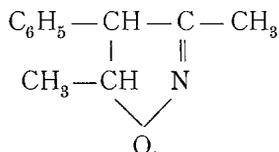
Die Substanz ist in Wasser sehr schwer, in heissem Alkohol in Äther und Benzol leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 102—103°. Sie ist in Alkalien und Säuren ganz unlöslich. Nach längerem Kochen mit Acetanhydrid wurde die Substanz

durch Wasser wieder unverändert ausgefällt. Dieses Verhalten spricht dafür, dass die neue Verbindung kein Oxim ist, sondern in ähnlicher Weise wie es von Gattermann und Stockhausen¹ und von Knöevenagel und Klages² für andere ungesättigte Ketone festgestellt worden ist, aus primär entstehendem Oxim durch Umlagerung gebildet worden sei.

Es dürfte ihr demnach, wenn dem Keton die Formel I zukommt, die nachstehende Structur entsprechen:



In analoger Weise würde sich aus Formel II folgende Constitution ableiten lassen:



Der zweite bei der Condensation mit KOH erhaltene, bei 153° schmelzende Körper wird aus Alkohol in Gestalt schöner glänzender Krystalle erhalten, die in Alkohol, Benzol, Eisessig in der Wärme leicht, in der Kälte schwerer löslich sind. In Äther ist die Substanz auch in der Wärme schwer löslich.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0·2146 g Substanz gaben 0·1210 g Wasser und 0·6611 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_2$	$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_2$
C	84·01	84·14	84·27
H	6·26	6·09	6·74

¹ B. d. d. chem. Ges., XXV, 3536.

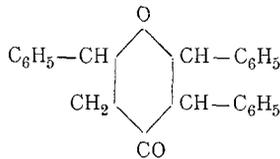
² Liebig's Annalen, 281, 119.

Die in Benzol ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung nach der Siedemethode konnte ebensowenig wie die Analyse eine sichere Entscheidung zwischen den beiden berechneten Formeln gestatten.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Erhöhung	Moleculargewicht		
					gefunden	berechnet für	
						$C_{23}H_{20}O_2$	$C_{25}H_{24}O_2$
1.	13·580	0·2193	1·6149	0·126	342	328	356
2.	13·580	0·4219	3·1068	0·267	311	—	—

Obwohl Analyse wie Moleculargewichtsbestimmung Zahlen lieferten, welche die Formel $C_{23}H_{20}O_2$ wahrscheinlicher machen als die Formel $C_{25}H_{24}O_2$, so müssen wir doch wegen der geringen Differenzen, welche hiebei in Betracht kommen, die Frage vorläufig noch offen lassen, weil a priori beide Formeln gleich wahrscheinlich erscheinen und die bisher mit der Substanz ausgeführten Versuche eine definitive Lösung der Frage nicht ermöglichten.

Ein Körper von der Zusammensetzung $C_{23}H_{20}O_2$ würde nach der Gleichung $C_6H_5-CH_2-CO-CH_3 + 2 C_6H_5COH = C_{23}H_{20}O_2 + H_2O$ entstanden sein, und die neue Substanz wäre dann Triphenyltetrahydro- γ -Pyron, entsprechend der Structurformel:



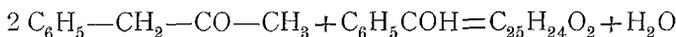
Der Vorgang würde sich demnach in diesem Falle in analoger Weise abgespielt haben wie es von Petřenko-Kritschenko und Stanischowsky¹ bei der Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Acetondicarbonsäureester und Aldehyd oder Benzaldehyd beobachtet worden ist, wobei sich

¹ Ber. d. d. chem. Ges., XXIX, 995.

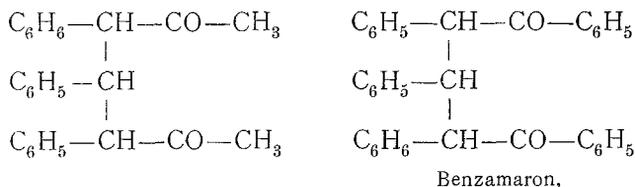
Dimethyltetrahydropyridincarbonsäureester, beziehungsweise Diphenyltetrahydropyridincarbonsäureester gebildet hatte.

Desgleichen wurde von Vorländer und Hobohm¹ durch Condensation von Diäthylketon und Benzaldehyd mit Kalilauge Diphenyldimethyltetrahydro- γ -Pyron erhalten.

Käme der neuen Substanz die zweite in Betracht kommende Formel zu, so wäre für sie die Bildungsgleichung:



massgebend und es wäre ihr eine derjenigen des Benzamarons analoge Structur zuzusprechen,



welches letztere nach Japp und Klingemann² aus Desoxybenzoïn $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CO—C}_6\text{H}_5$, einem dem $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_3$ Phenylacetone in Bezug auf seine Structur sehr ähnlichen Körper, bei der Condensation mit Benzaldehyd unter dem Einfluss alkoholischer Kalilauge entsteht. Für die grössere Wahrscheinlichkeit der ringförmigen Structur spricht ausser der Analyse auch der Umstand, dass unsere Verbindung beim Kochen mit KOH, wie durch den Geruch festgestellt werden konnte, Benzaldehyd abspaltet, was nach Analogie mit dem Benzamarone von einer Substanz, der die zweite Formel zukommt, nicht zu erwarten wäre.

Condensation mit Salzsäure.

In ein moleculares Gemisch von Phenylacetone und Benzaldehyd wurde unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und die roth gewordene, dickflüssige Masse 24 Stunden im verschlossenen Gefässe stehen gelassen. Das Reactionsproduct war zu einer rothen krystallinischen

¹ Ber. d. d. chem. Ges., XXIX, 1352.

² Ber. d. d. chem. Ges., XXI, 2934.

Masse erstarrt, welche nach längerem Stehen über Kalk im Vacuum zunächst mit kaltem Alkohol gewaschen, dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Wir erhielten so aus 3 g des Gemisches 1.7 g weisser Krystallnadeln, die nach nochmaliger Krystallisation den sich nicht mehr verändernden Schmelzpunkt 140° zeigten.

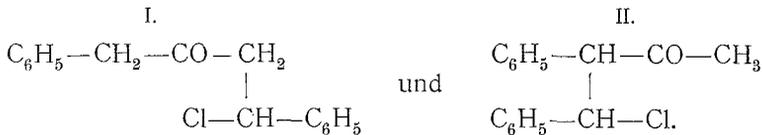
Die Analyse zeigt, dass die Bildung eines HCl-Additions-productes des ungesättigten Ketons $C_{16}H_{14}O$ stattgefunden hat.

- I. 0.2181 g Substanz gaben 0.1140 g Wasser und 0.5911 g Kohlensäure.
- II. 0.3297 g Substanz gaben 0.1832 g Chlorsilber.

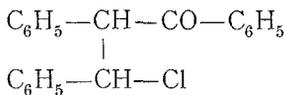
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{15}ClO$
C	73.93	74.27
H	5.81	5.80
Cl	13.74	13.73

Nimmt man, wie es wahrscheinlich ist, mit Klages und Knoevenagel¹ an, dass das Chlor in solchen Condensationsproducten sich an jenes Kohlenstoffatom anlagert, welches mit der geringsten Zahl negativer Gruppen verbunden ist, so können für die neue Verbindung, je nachdem sie sich von dem Cinnamylbenzylketon oder dem Stilblylmethylketon ableitet, eine der zwei nachstehenden Structurformeln in Betracht kommen:



Nach den von den genannten Autoren an dem analog zusammengesetzten Chlorbenzyldeoxybenzoin



¹ Ber. d. d. chem. Ges., XXVI, 449.

gemachten Erfahrungen war die Hoffnung berechtigt, dass es durch Zersetzung des Körpers in der Hitze gelingen werde, Aufschluss über die Structur dieser Substanz zu erhalten. Das vorerwähnte Chlorbenzyldeoxybenzoïn spaltet sich nämlich bei der Destillation in Benzoylchlorid und Stilben. Würde unsere Substanz ein ähnliches Verhalten zeigen, so müsste aus ihr, wenn ihr die Formel I zukommt, Phenylessigsäurechlorid und Styrol, wenn ihr die Formel II entspricht, Acetylchlorid und Stilben gebildet werden.

Als wir unsere Chlorverbindung erhitzen, begann sich schon bei 80° Salzsäure abzuspalten und sie war beim Erhitzen auf 140° vollständig entwichen; der Rückstand, ein braunes Öl, erstarrte bald zu einer vollkommen chlorfreien Krystallmasse, welche, aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 53—54° zeigte.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{16}H_{14}O$.

0·2229 g Substanz gaben 0·1208 g Wasser und 0·7028 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}O$
C	85·99	86·48
H	6·32	6·30

Die Substanz ist demnach isomer mit jener bei 71° schmelzenden, welche bei der Condensation mit KOH entsteht, und wenn letztere Cinnamerylbenzylketon ist, so ist die bei 53° schmelzende Stilbylmethylketon, oder das Umgekehrte muss der Fall sein, wenn man nicht Stereoisomerie annehmen will. Dass das bei 71° schmelzende Keton sich nicht in das isomere umlagert, wenn es durch längere Zeit auf 150° erhitzt wird, davon haben wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugt. Es muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, jeder Substanz ihre Structurformel zuzuweisen.

Condensation mit Schwefelsäure.

Wir haben ein moleculares Gemenge von Phenylaceton und Benzaldehyd in Eisessig gelöst und dann vorsichtig unter

Umrühren concentrirte Schwefelsäure zufließen lassen. Der Versuch wurde unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt, indem mit und ohne Kühlung, sowie in verschiedenen Concentrationen und mit Anwendung verschiedener Quantitäten Schwefelsäure operirt wurde; es gelang uns nie, mehr als Spuren einer krystallisirten, bei circa 118° schmelzenden Substanz zu gewinnen. Nur einmal, als 2 g des Gemenges in 5—6 cm³ Eisessig gelöst, unter Wasserkühlung tropfenweise mit Schwefelsäure versetzt wurde, konnte unter nachstehend geschilderten Erscheinungen eine bessere Ausbeute erzielt werden. Die Flüssigkeit färbte sich unter Erwärmen roth und wurde zähflüssig; auf Zusatz von Wasser schied sich ein gelb gefärbter, flockiger Körper aus, der auf der Thonplatte von anhaftendem Benzaldehyd befreit und dann aus Alkohol umkrystallisirt wurde, woraus er in farblosen blättchenartigen Krystallen anschoss, deren Schmelzpunkt bei 120° liegt.

0·2006 g Substanz gaben 0·1192 g Wasser und 0·6862 g Kohlensäure.

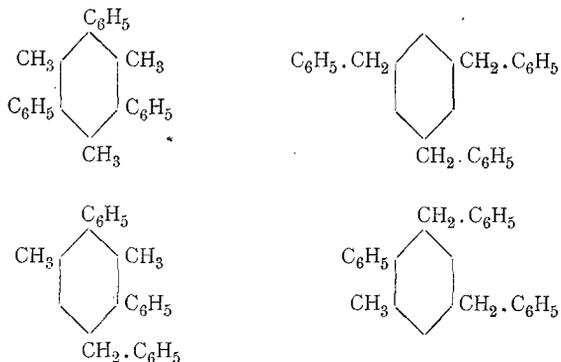
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₇ H ₂₄
C	93·29	92·68
H	6·60	7·32

Die Substanz ist demnach ein Kohlenwasserstoff und ist aus dem Phenylaceton, wie es scheint, durch die gleiche Reaction entstanden, nach welcher aus Aceton Mesitylen gebildet wird; der Benzaldehyd ist demnach an seiner Bildung nicht betheiligt. Wir sind daher selbstverständlich bemüht gewesen, den Kohlenwasserstoff aus dem Keton allein darzustellen, aber bisher ist es uns trotz vieler dahin strebender Versuche leider nicht gelungen, jene Bedingungen zu ermitteln, unter welchen derselbe in besserer Ausbeute entsteht. Wir sind zwar im Stande gewesen, die Bildung nachzuweisen, doch haben wir stets nur Spuren des Körpers erhalten.

Während aus Aceton, wie V. Meyer in jüngster Zeit neuerdings nachgewiesen hat, nur Ein Kohlenwasserstoff von

der Zusammensetzung des Mesitylens entsteht, ist vermöge der unsymmetrischen Structur des Phenylacetons, je nachdem nur Methyl-, nur Methylengruppen oder beide sich an der Wasserabspaltung betheiligen, die Bildung von vier isomeren Kohlenwasserstoffen $C_{27}H_{24}$ möglich, welchen folgende Structurformeln zukommen würden:



Versuche, welche zunächst eine bessere Darstellung des neuen Kohlenwasserstoffes bezwecken sollen, sind im Gange.