

Condensationen mit Phenylaceton

(II. Abhandlung)

von

Guido Goldschmidt und **Gustav Knöpfer**.

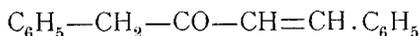
Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1898.)

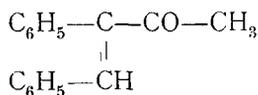
Vor einem Jahre haben wir eine Reihe von Verbindungen beschrieben, welche aus Phenylaceton und Benzaldehyd unter der Einwirkung verschiedener Condensationsmittel, wie verdünnte Kalilauge, gasförmige Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure, gebildet werden. Wir haben diese Vorgänge und die dabei entstehenden Substanzen eingehender studirt und berichten im Nachstehenden über die Resultate.

Wir hatten seinerzeit bei der Einwirkung verdünnter Kalilauge auf die genannten Substanzen die Bildung von drei Verbindungen constatirt:

1. Ein ungesättigtes, bei 71° schmelzendes Keton von der empirischen Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O$, dem entweder die Structur des Cynnamenylbenzylketons:

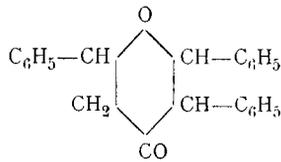


oder des Stilbylmethylketons:



zugeschrieben wurde.

2. Eine bei 153° schmelzende Substanz, welcher mit grosser Wahrscheinlichkeit die Formel:



zugesprochen werden konnte, wonach sie Triphenyltetrahydro- γ -pyron wäre, bei welcher aber die Möglichkeit, dass sie ein 1—5-Diketon ist, damals nicht ganz ausgeschlossen werden konnte.

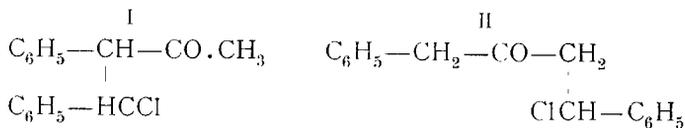
3. Ein bei 175° schmelzender krystallinischer Körper, der, da er nur in sehr untergeordneter Menge isolirt werden konnte, nicht untersucht wurde.

Bei der Condensation mit Salzsäure gelangte ein gesättigtes chlorhaltiges Keton von der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClO}$ zur Beobachtung, das beim Erhitzen Salzsäure abspaltet und ein dem sub 1 angeführten isomeres, bei 53° schmelzendes Keton liefert.

Es handelte sich nun darum, jedem dieser beiden Ketone, für welche die oben angeführten Structurformeln in Betracht kommen, die ihm zugehörnde Formel zuzuweisen. Wir haben daher weitere Versuche mit diesen Körpern ausgeführt, die wir im Folgenden mittheilen.

Keton $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClO}$.

Unter der Voraussetzung, dass das Chlor sich bei den Condensationen an jenes Kohlenstoffatom angelagert habe, welches die wenigsten negativen Gruppen bindet,¹ oder wie auf Grund vielfacher Beobachtungen² angenommen wird, am weitesten entfernt von der CO-Gruppe, welche beiden Suppositionen hier zu demselben Resultate führen, kann dieses Keton, wie bereits früher auseinandergesetzt worden ist, eine der beiden nachstehenden Structurformeln besitzen:



¹ Bd. 25, 448 der Berl. Ber. der Deutschen chem. Gesellsch.

² Bd. 14, 246 ebendasselbst.

Wir haben nun in der Hoffnung, die Zersetzung dieses Ketons bei der Destillation werde in gleicher Weise erfolgen, wie es bei dem Chlorbenzyldeoxybenzoïn, das eine ähnliche Structur besitzt, nach den Beobachtungen von Klages und Knoevenagel stattfindet, die Substanz in einem Retörtchen erhitzt. Wir hätten, da in dem citirten Falle das Keton in Stilben und Benzoylchlorid zerfällt, die Bildung von Stilben und Acetylchlorid oder von Styrol und Phenyllessigsäurechlorid constatiren müssen, je nachdem dem Keton die Formel I oder II zukommt. Wie bereits mitgetheilt wurde, geht der Process aber in anderer Weise vor sich, indem das bereits beschriebene Keton $C_{16}H_{14}O$ vom Schmelzpunkte 53° entsteht. Die Salzsäureabspaltung beginnt schon unterhalb des Schmelzpunktes (140°) des HCl-Additionsproductes. Die Substanz verhält sich demnach anders als Chlorbenzyldeoxybenzoïn, analog wie die HCl-Verbindung des Benzalacetophenons, welche nach Claisen und Claparede¹ beim Erhitzen auf 120° glatt unter HCl-Abspaltung in Benzalacetophenon übergeht.

Auffallend ist es, dass während durch Erhitzen die Salzsäure sehr leicht abgespalten wird, die Zersetzung beim Kochen mit concentrirter Kalilauge (1:2) nur sehr langsam und unvollständig vor sich geht. Die Substanz war nach längerem Kochen mit diesem Reagens nur wenig angegriffen; filtrirt man die weichgewordene Masse von der erkalteten und verdünnten, jetzt chlorkaliumhältigen Lauge ab, so löst sich der kleinere Theil der Masse leicht in kaltem Alkohol; das ungelöste ist unzersetztes Keton, was an seinem Chlorgehalt und Schmelzpunkt² erkannt wurde. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Verdunsten des Alkohols ein Öl ab, welches bei der Berührung mit den geringsten Spuren des bei 53° schmelzenden Ketons sofort erstarrt und auf einer Thonplatte vom anhaftenden

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XIV, 2464.

² Wir haben den Schmelzpunkt des Chlorbenzylphenylacetons früher als bei 140° liegend angegeben; es ist dem hinzuzufügen, dass der Körper unter Zersetzung schmilzt und dementsprechend die Temperatur des Schmelzens innerhalb enger, um 140° liegender Grenzen, je nach der Art des Erhitzens, schwankt.

Öle befreit, bei 53° schmilzt. Viel leichter erfolgt die Spaltung durch alkoholisches Kalihydrat.

Unser Chlorbenzylphenylacetone, so kann man den Körper unter allen Umständen nennen, verhält sich also auch bei der Zersetzung mit Kalihydrat anders als Chlorbenzyl-desoxybenzoïn, welches durch dieses Reagens sehr leicht und vollständig in Benzylidendesoxybenzoïn und Salzsäure gespalten wird.

Wenn es nun auch nicht gelingt, aus dem chlorhaltigen Keton durch Erhitzen für sich Stilben zu erhalten, so kann man diesen Kohlenwasserstoff leicht auf folgende Weise daraus gewinnen.

Das chlorhaltige Keton wird mit der circa dreifachen Menge Kalkes gemischt und bei möglichst niedriger Temperatur in einem Retörtchen destillirt; es geht hierbei alsbald ein gelbliches Öl über, das nach kurzer Zeit zu einer festen, krystallinischen Masse erhärtet und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 122° aufwies. Der Körper löst sich in heissem Alkohol oder Äther und gibt in der ätherischen Lösung mit ätherischer Bromlösung versetzt, ein sich in zarten Nadelchen ausscheidendes, bei 235° schmelzendes Dibromid. Es liegt daher Stilben vor.

Inwieferne diese Reaction geeignet ist, zur Entscheidung zwischen den beiden in Betracht kommenden Structurformeln herangezogen zu werden, soll später erörtert werden, nachdem auch das Verhalten der isomeren Ketone $C_{16}H_{14}O$ dargelegt worden ist.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich das Chlorbenzylphenylacetone allmählig farblos auf, beim Erwärmen wird die Lösung gelb, schliesslich braun.

Einwirkung von Hydroxylamin.

Chlorbenzylphenylacetone wurde mit einem Überschusse von salzsaurem Hydroxylamin etwa eine Stunde in alkoholischer Lösung gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Oxim abfiltrirt. Nach dem Umkrystallisiren schmilzt die Substanz, schöne, farblose, seidenglänzende Nadeln, bei 153°.

Die Substanz ist chlorfrei und gab bei der Analyse nachstehende Zahlen:

- I. 0·1506 g Substanz lieferten 0·4480 g Kohlendioxyd, die Wasserstoffbestimmung ging verloren.
- II. 0·1374 g Substanz gaben 8·3 cm^3 Stickstoff bei 18° und $b = 745$ mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{16}H_{15}NO$
C	81·13	—	81·01
N	—	6·10	5·90

Das Oxim ist in Alkalien und Säuren auch beim Erwärmen unlöslich; kocht man es mit Essigsäureanhydrid, giesst nach dem Erkalten in Wasser, so scheidet sich, nachdem das Anhydrid aufgelöst und die Essigsäure theilweise durch Natriumcarbonat abgesättigt ist, ein Niederschlag aus, der, in Alkohol gelöst, daraus in schönen, weissen, bei 92° schmelzenden Nadeln auskrystallisirt. Ein sehr geringer Antheil des Niederschlages ist in Alkohol nicht oder schwer löslich. Hiedurch hat es den Anschein, dass ein Acetylderivat des Oxims gebildet worden ist. Die Analyse dieses Productes konnte leider aus Mangel an Substanz nicht ausgeführt werden und soll nachgetragen werden.

Einwirkung von Cyankalium auf Chlorbenzylphenylaceton.

Das Keton wurde in Alkohol gelöst, ein gleiches Gewicht reinen Cyankaliums, in Wasser gelöst, zugefügt und 10 Minuten am Wasserbade erwärmt; die Lösung färbt sich hellgelb, sie wird dann mit viel Wasser verdünnt, wodurch mikroskopische Krystallnadeln gefällt werden. In Alkohol sind dieselben sehr schwer löslich, sie krystallisiren daraus wieder in deutlichen Nadeln, welche den Schmelzpunkt 193° besitzen. Die Ausbeute betrug über 50%₀ der theoretischen Menge.

Die Substanz ist stickstoffhältig und lieferte bei der Analyse die für das Cyanür geforderten Zahlen.

0·2157 g Substanz gaben 0·6310 g Kohlendioxyd und 0·1149 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{15}NO$
C	81·59	81·92
H	5·93	6·02

Die Substanz sublimirt unzersetzt, sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe mit einem Stich ins Grünliche, beim Erwärmen der Lösung tritt eine schwach violette Fluorescenz auf.

Das Cyanür wird demnach, je nachdem dem Chlorbenzylphenylaceton die Formel I oder II zukommt, als α - β - oder als α - δ -Diphenyllävulinsäurecyanid zu bezeichnen sein. Bisher ist es uns aber leider noch nicht gelungen, durch Verseifung die dem Cyanür entsprechende Säure zu isoliren. Sowohl bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, concentrirter Salzsäure, verdünnter Salzsäure, als auch mit alkoholischem Kaliumhydroxyd konnten wir nicht zu Producten gelangen, welche für die Untersuchung geeignet gewesen wären. Beim Kochen mit verdünnten Säuren erfolgt die Zersetzung sehr schwer, die Substanz färbt sich gelb, ohne die Krystallform zu ändern und auch der Schmelzpunkt bleibt derselbe. Wir werden auf den Gegenstand demnächst wieder zurückkommen.

Das alkoholische Filtrat von dem Cyanür liefert beim Eindunsten noch eine Ausscheidung eines amorphen Körpers, der mit alkoholischem Kaliumhydroxyd gekocht, Ammoniak entwickelt und dabei eine dunkelbordeaurthe Lösung gibt; aus dieser Lösung fällt Wasser einen dunkeln, grünlichgelben Niederschlag. Das Filtrat von dem amorphen Körper gibt auf Zusatz von Salzsäure, wodurch das überschüssige Cyankalium zersetzt wird, noch eine Fällung eines gelblichen, nicht krystallisirbaren Körpers.

Bei 53° schmelzendes Keton $C_{16}H_{14}O$.

Über diese Verbindung sind dem in der I. Abhandlung Mitgetheilten noch nachstehende ergänzende Beobachtungen nachzutragen.

Die Substanz ist auch bei gewöhnlichem Druck unzer­setzt destillierbar; wird sie mit Kalk gemischt destillirt, so geht ein dickes Öl über, in welchem nur geringe Spuren von Krystall­ansätzen zu bemerken sind; es war nicht möglich, dieselben als Stilben zu identificiren.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Keton mit sehr intensiver smaragdgrüner Farbe, die Lösung wird bei mässigem Erwärmen gelbbraun mit blauvioletter Fluorescenz, auch eine Spur Salpetersäure bringt die grüne Färbung zum Verschwinden.

Eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat in Alkohol oder Eisessig einer Lösung des Ketons in dem gleichen Lösungs­mittel zugesetzt, wird sofort entfärbt. Gegen Kaliumhydroxyd sowohl in wässriger, als in alkoholischer Lösung zeigt sich dieses Keton selbst beim Kochen widerstandsfähig; es ist dabei der Geruch nach Benzaldehyd nicht wahrnehmbar, der, wie in der I. Abhandlung mitgetheilt wurde, sofort auftritt, wenn man das bei 71° schmelzende Isomere in gleicher Weise behandelt. Auch Kochen des Ketons in alkoholischer Lösung, der einige Tropfen Salzsäure zugesetzt wurden, lässt dasselbe intact.

Claisen und Claparede¹ fanden, dass Benzalaceto­phenon sich mit stark verdünnter Salzsäure auch bei 160 bis 170° nicht spaltet und dass dies selbst bei 180—200° nur theilweise bewirkt wird.

Es ist uns auf keine Weise gelungen, ein Bromadditions­product darzustellen; dasselbe wird auch nicht gebildet, wenn man zu einem Molekül des Ketons, in Schwefelkohlenstoff gelöst, nach Zusatz von einem Körnchen Jod ein Molekül Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, zusetzt. Es ist alsbald Bromwasserstoff-Entwicklung zu bemerken; als das Brom ver­braucht war, was an dem Wiedererscheinen der violetten Jod­reaction erkennbar war, wurde das Lösungsmittel bei gewöhn­licher Temperatur verdunstet, wobei eine braune Schmiere hinterblieb.

Klages und Knoevenagel² ist es unter gleichen Um­ständen leicht gelungen, aus dem zur Addition von Brom unter

¹ Bd. 26, 448 der Ber. der Deutschen chem. Gesellsch.

² Bd. 14, 2466 der Ber. der Deutschen chem. Gesellsch.

anderen Verhältnissen wenig geneigten Benzaldehydbenzoin ein gut krystallisirendes Dibromid zu erhalten.

Dieses Verhalten, sowie auch die unerwartete Thatsache, dass Kalihydrat nicht zersetzend wirke, lässt es zweifelhaft erscheinen, ob in diesem Keton überhaupt eine doppelte Bindung anzunehmen ist.

Kocht man das Keton in alkoholischer Lösung einige Zeit mit salzsaurem Hydroxylamin, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung ein schön in Nadeln krystallisirendes Oxim aus, das den gleichen Schmelzpunkt hat wie jenes, welches bei gleicher Behandlung aus Chlorbenzylphenylaceton erhalten worden ist.

Bei 71° schmelzendes Keton C₁₆H₁₄O.

Das Keton ist unzersetzt destillirbar; bei der Destillation mit Kalk verhält es sich so wie das Isomere. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv citronengelber Farbe, die Lösung wird beim schwachen Erwärmen roth und fluorescirt sehr stark grün, etwa wie Fluoresceïn. Wasser bewirkt keine Ausscheidung aus der schwefelsauren Lösung.

Gegen Kaliumpermanganat verhält sich die Substanz wie ihr Isomeres.

Wird sie in Alkohol, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt werden, gelöst und hierauf zum Sieden erhitzt, so färbt sich die Lösung gelb, und es tritt sehr bald der Geruch nach Benzaldehyd auf; dieser scheidet sich auch beim Erkalten der bis zur beginnenden Trübung mit Wasser verdünnten Lösung, in geringer Menge, in Gestalt von Öltröpfchen, neben Krystallen der unveränderten Substanz ab.

Dibromid. Das Keton wurde in Chloroform gelöst und die berechnete Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, zugefügt; es tritt bald Entfärbung ein, ohne dass Entwicklung von Bromwasserstoff constatirbar wäre. Bei der freiwilligen Verdunstung des Lösungsmittels hinterbleibt eine krystallinische Substanz, schöne, seideglänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt nach der Reinigung durch Alkohol bei 93° liegt.

0·3228 g Substanz lieferten 0·3230 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}OBr_2$
Br	42·55	41·82

Der Körper ist in kaltem Äther und Benzol sehr leicht, schwerer in Alkohol und Ligoïn löslich.

Triphenyltetrahydro- γ -pyron.

Bei den früher beschriebenen Darstellungen war dieser bei 153° schmelzende Körper durch Condensation von molecularen Gemischen von Phenylaceton und Benzaldehyd mit Kalilauge in untergeordneter Menge, neben dem vorherrschenden, bei 71° schmelzenden ungesättigten Keton entstanden. Um den Zweifel, welcher bezüglich seiner Constitution noch zulässig erschien, zu beheben, haben wir nun vorerst versucht, zur Entscheidung zu bringen, inwieferne die relative Menge der bei der Darstellung zur Anwendung kommenden Componenten auf die Ausbeute an dieser Verbindung von Einfluss ist. Ist dieselbe, und dies hatten wir schon seinerzeit für wahrscheinlich gehalten, ein Pyronderivat, so entsteht sie aus 1 Molekül Keton und 2 Molekülen Aldehyd, ist sie hingegen ein 1-5-Diketon, also ein Analogon des Benzamarons, so sind zu ihrer Bildung 2 Moleküle Keton und 1 Molekül Aldehyd erforderlich. Es hat sich nun bei den in dieser Richtung ausgeführten Versuchen herausgestellt, dass durch Anwendung relativ grösserer Mengen von Benzaldehyd die Ausbeute an dieser Substanz sehr bedeutend gesteigert werden kann, so dass diese als überwiegendes Hauptproduct der Reaction angesehen werden muss.

Folgendes Verfahren hat uns die befriedigendsten Resultate geliefert.

Ein Gemisch von 20 g Phenylaceton (1 Mol.) und 17 g Benzaldehyd (1 Mol.) wurden in 1300 g Wasser, dem 17 cm³ Kalilauge (8%) zugesetzt wurde, durch 24 Stunden im Schüttelapparat in Bewegung erhalten, wobei die früher geschilderten Erscheinungen auftraten; hierauf wurden noch 6 g Benzaldehyd und 10 cm³ Kalilauge zugefügt und nach abermals 24 Stunden

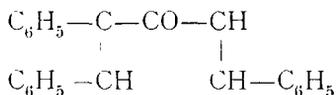
wieder 6 g Aldehyd zugesetzt; endlich nach weiteren 24 Stunden erfolgte eine neuerliche Zugabe von 6 g Aldehyd und 5 cm^3 Kalilauge. Während dieser Zeit, sowie die folgenden 8 Tage wurde das Gemenge ununterbrochen geschüttelt. Es hatte sich neben ausgeschiedenen krystallinischen Producten eine grosse Menge einer Masse von der Consistenz eines steifen Teiges gebildet. Es wurde filtrirt und die gesammelten Ausscheidungen mit kaltem Alkohol verrieben, wodurch das Ganze zu einem Magma von Kryställchen zerfällt, die, abgesaugt und im Vacuum getrocknet, ein Gewicht von 21 g hatten. Der Schmelzpunkt lag bei 146°, durch einmalige Krystallisation aus Alkohol wurde er auf 151° gebracht. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol ist längeres Erwärmen zu vermeiden, da hiedurch eine partielle Zersetzung veranlasst wird, wie auch durch einen besonderen Versuch mit vollständig reiner Substanz festgestellt worden ist. Insbesondere ist auch darauf zu achten, dass vor dem Umkrystallisiren des Rohproductes das Alkali vollkommen entfernt sei, da durch dieses die Zersetzung noch befördert wird. Wenn man z. B. zu einer farblosen alkoholischen Lösung der Verbindung nur einen Tropfen verdünnter Kalilauge zusetzt, so färbt sich die Flüssigkeit sofort intensiv gelb, und beim Erwärmen tritt Geruch nach Benzaldehyd auf.

Von concentrirter Schwefelsäure werden die Krystalle des Pyronderivates braun gefärbt, lösen sich allmähig gelb auf, bei schwachem Erwärmen wird die Lösung grünlichbraun.

Vor Kurzem haben Petrenko-Kritschenko und Ploteikoff¹ gezeigt, dass Diphenyltetrahydropyron sich glatt und fast quantitativ in Dibenzalaceton verwandelt, wenn es in Alkohol-lösung mit wenig Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt wird. Die Reaction wird durch die Annahme erklärt, dass sich anfangs Salzsäure anlagert, nachher aber sowohl Wasser, als Salzsäure abgespalten werde.

Unser Product verhielt sich bei der gleichen Behandlung ganz anders, es zerfällt in Benzaldehyd und das ungesättigte Keton vom Schmelzpunkte 71°; die Isolirung von Dibenzalphenylaceton

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XXX. 2801.



welches bei dieser Reaction erwartet werden konnte, ist uns nicht gelungen. Immerhin darf man wohl annehmen, dass diese Substanz intermediär entsteht, sofort aber durch Abspaltung von 1 Mol. Benzaldehyd zersetzt werde.

Die Thatsache, dass bei Anwendung grösserer Mengen Benzaldehyd eine bessere Ausbeute an der in Rede stehenden Substanz erzielt wird, spricht dafür, dass derselben die Structur eines Tetrahydropyrons zukommt, und damit im Einklange steht auch der Verlauf der Zersetzung durch alkoholische Salzsäure.

Es soll übrigens noch eines Versuches Erwähnung geschehen, bei welchem reichliche Bildung von Triphenyltetrahydropyron constatirt wurde, als vollkommen reines Keton vom Schmelzpunkte 71° mit etwas Benzaldehyd und Kalilauge in der üblichen Concentration 48 Stunden lang geschüttelt wurde.

Unter den gleichen Umständen war hingegen aus dem bei 51° schmelzenden Isomeren das Entstehen des Pyronderivates absolut nicht constatirbar.

Bei einem der Versuche, bei welchem zur Condensation Phenylaceton und Benzaldehyd von vornherein in dem Verhältnisse 1:2 Molekülen mit der üblichen Menge verdünnter Kalilauge angewendet wurde, hatte sich neben dem bei 71° schmelzenden Keton in etwas grösserer Quantität der bei 175° schmelzende Körper gebildet, der schon in der I. Abhandlung erwähnt wurde. Wir konnten nun wenigstens die Analyse und Moleculargewichtsbestimmung ausführen.

0·2240 g Substanz gaben 0·6948 g Kohlendioxyd und 0·1322 g Wasser.

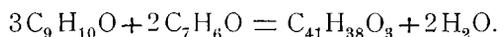
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{O}_3$
C	84·59	85·12
H	6·56	6·57

Die Moleculargewichtsbestimmung wurde nach der Siedemethode in Benzol ausgeführt und gab ein mit der oben, aus der Analyse, berechneten Formel übereinstimmendes Resultat.

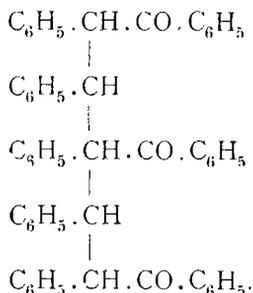
	Lösungs- mittel	Substanz	Con- centration	Erhöhung	Moleculargewicht	
					Gefunden	Berechnet
1	17·31	0·1678	0·969	0·044°	577	578
2	»	0·3107	1·794	0·082	571	

Hienach entsteht die Substanz aus zwei Molekülen Benzaldehyd und drei Molekülen Phenylaceton nach der Gleichung



Der Körper entsteht demnach nach demselben Vorgange, welchen Kostanecki¹ und dessen Schüler bei der Condensation von Acetophenon mit Benzaldehyd und von anderen Ketonen und Aldehyden festgestellt hat, wonach (1, 4', 7) Triketone, z. B. Dibenzaltriacetophenon, entstehen.

Nachdem in unserem Falle aller Wahrscheinlichkeit nach die Methylen- und nicht die Methylgruppen an den Condensationen mit Benzaldehyd in verdünnt alkalischer Lösung theilnehmen, gestaltet sich die Structurformel unserer bei 176° schmelzenden Verbindung folgendermassen:



Das Dibenzaltri-phenylaceton löst sich in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte mit citronengelber Farbe, die beim

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XXIX, 1494.

Stehen etwas nachdunkelt und einen Stich ins Röthliche annimmt; erst beim mässigen Erwärmen färbt sich die Lösung intensiv rubinroth. Diese Reactionen stehen im Einklang mit den Beobachtungen Kostanecki's,¹ denen zufolge sich die (1, 4', 7) Triketone mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösen.

Obwohl wir die Darstellung eines 1-5-Diketons nicht beabsichtigt haben und daher die günstigsten Bedingungen herzustellen uns nicht bestrebt haben, ist es doch auffallend, dass uns eine solche Substanz bei den vielen Versuchen nicht zufällig in die Hände kam; doch haben wir, wie später erörtert werden soll, einen Körper bei einer Condensation mit Salzsäure erhalten, dessen Bildung wohl auf primär entstandenes 1-5-Diketon zurückzuführen ist.

Gelegentlich eines Condensationsversuches durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemenge von Phenylaceton und Benzaldehyd erhielten wir, wahrscheinlich in Folge ungenügender Kühlung, statt des früher beschriebenen Salzsäure-Additionsproductes eine zähe, harzige Masse, die nicht zur Krystallisation zu bringen war. Wir lösten dieselbe in Eisessig und leiteten in diese Lösung neuerlich Salzsäuregas ein. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, die ausgefällte Masse abgeschieden, gewaschen und mehrere Tage von Wasser überdeckt stehen gelassen. Die anfangs teigige Masse erhärtete nach und nach, sie wurde sodann mit Äther zerrieben, wobei der grösste Theil harziger Beimengungen entfernt wird, und aus Alkohol zur Krystallisation gebracht. Man erhält körnige, gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkte 140°. Die Substanz ist destillirbar und wurde auf diese Weise für die Analyse vorbereitet. Der Schmelzpunkt hatte sich durch die Destillation nicht geändert, und auch der gelbliche Stich in der Farbe der Krystalle ist nur um Weniges schwächer geworden.

Die Verbindung ist in Alkohol schwer, in den übrigen Lösungsmitteln leichter löslich.

Die Analyse ergab:

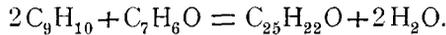
0·2711 g Substanz lieferten 0·8775 g Kohlendioxyd und 0·1516 g Wasser.

¹ Berliner Berichte, 29, 1497.

In 100 Theilen:

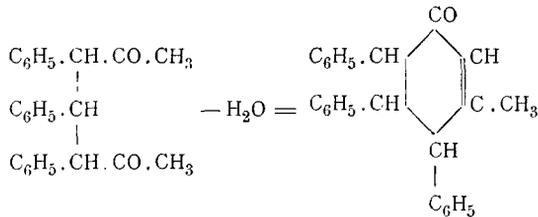
	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{22}O$
C	88·27	88·75
H	6·21	6·51

Folgende Gleichung erklärt die Entstehung dieser Verbindung:



Das Verhältniss der beiden Componenten, welche an der Entstehung dieses Körpers theilnehmen, legen die Vermuthung nahe, dass sich vorerst unter Austritt eines Moleküles Wasser ein 1-5-Diketon gebildet habe, aus welchem sodann unter Ringschluss ein zweites Molekül Wasser abgespalten worden ist. Diese Annahme findet in den zahlreichen, von Knoevenagel¹ gemachten Beobachtungen ihre Stütze, dass 1-5-Diketone, welche an sechster Stelle von der CO-Gruppe gerechnet eine Methylgruppe aufweisen, in der angegebenen Weise reagiren und Derivate des Δ_2 -Keto-R-Hexens liefern.

Unter dieser Voraussetzung und der weiteren, dass die Methylengruppe reagirt habe, käme dann unserer Verbindung folgende Strukturformel zu:



und sie wären demnach als (3, 4, 5, 6)-Methyltriphenyl- Δ_2 -Keto-R-Hexen zu bezeichnen.

Zur näheren Charakterisirung dieser Verbindung haben wir vorderhand das Oxim derselben dargestellt, indem wir die alkoholische Lösung des Ketons mit der 2—3fachen Menge Hydroxylaminhydrochlorids durch $1/2$ Stunde am Wasserbade erhitzten. Das Reactionsproduct wurde hierauf in Wasser

¹ Liebig's Ann., 281, 25.

gegossen und die ausgeschiedene Fällung wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Das Oxim stellt sandige, weisse Krystallkörner vom Schmelzpunkte 204° dar, die in Alkohol schwer, in den sonstigen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Die Analyse ergab die von der Theorie geforderten Werthe:

0.2453 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 10.6 cm^3 Stickstoff bei 19° C. und $b = 745$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{21}NO$
N.....	4.86	4.65

Es soll noch weiteren Untersuchungen vorbehalten sein, die von Knoevenagel für diese Körperklasse ausgearbeiteten Methoden des Constitutionsnachweises auf den vorliegenden Fall in Anwendung zu bringen.

Condensationen mit Dibenzylketon.

Für die Entscheidung der Frage, ob bei den beschriebenen Condensationen mit Phenylaceton die Methyl- oder Methylen-Gruppe mit dem Benzaldehyd in Reaction getreten sei, schien es von Belang, den Verlauf derartiger Condensationen mit dem Dibenzylketon zu untersuchen, da bei dem symmetrischen Bau dieses Ketons Verbindungen resultiren mussten, deren Structur von vornherein sicher war und daher geeignet schienen, zum Vergleiche mit den fraglichen Verbindungen herangezogen zu werden.

Wir haben bisher die Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf ein moleculares Gemenge von Dibenzylketon und Benzaldehyd untersucht und erhielten bei Einhaltung der im analogen Falle angegebenen Massregeln ein schönes, krystallisiertes Product, welches sowohl in seinem Aussehen, wie in Betreff seiner Löslichkeitsverhältnisse mit dem entsprechenden Salzsäure-Additionsproduct des Phenylacetons grösste Ähnlichkeit zeigte.

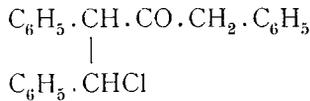
Die Substanz schmilzt bei 143° und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0·2150 g Substanz gaben 0·6220 g Kohlendioxyd und 0·1090 g Wasser.
 II. 0·2739 g Substanz gaben 0·1180 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{22}H_{19}ClO$
C	78·89	—	78·92
H	5·63	—	5·68
Cl	—	10·67	10·61

Die Verbindung ist demnach das Salzsäure-Additionsproduct des Benzaldibenzylketons, und es kommt ihr, wenn man in Betreff der Salzsäure-Anlagerung die aufgestellten Normen acceptirt, folgende Structur zu:



Das dieser Verbindung zu Grunde liegende ungesättigte Keton vermochten wir nicht zu isoliren, nachdem die Substanz beim Erhitzen für sich eine Spaltung in Stilben und Phenyl-essigsäurechlorid erfährt.

Erhitzt man die Substanz in einem Retörtchen im Metallbade bei 12 mm Druck, so zeigt sich die beginnende Zersetzung bei 160° des Metallbades; bei 210° geht eine Flüssigkeit über, bei 230° (Thermometer im Dampf) beginnt auch Festes überzugehen. Das Destillat wurde mit verdünnter Sodalösung versetzt, wodurch das flüssige Destillat gelöst wird. Die Sodalösung scheidet nach dem Ansäuern Kryställchen aus, die den Schmelzpunkt der Phenyl-essigsäure hatten und auch sonst im Aussehen und Geruch dieser Säure gleich waren.

Das feste Destillat hatte nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt des Stilbens.

Die Analyse der Substanz lieferte folgendes Resultat:

- 0·2072 g Substanz gaben 0·7092 g Kohlendioxyd und 0·1283 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}$
C	93·34	93·33
H	6·87	6·67

Dass in diesem Falle auch bei der Destillation mit Kalk glatt Stilben gebildet wird, wurde constatirt, obwohl es eigentlich selbstverständlich erscheint.

Das Chlorbenzylidibenzylketon — so haben wir diese Substanz zu bezeichnen — löst sich in concentrirter Schwefelsäure genau unter denselben Erscheinungen, die das analoge Product aus Phenylaceton zeigt.

Auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmateriales lässt sich über die Structur der drei Verbindungen, und zwar des chlorhaltigen Ketons $C_{16}H_{15}ClO$, sowie der beiden isomeren Ketone $C_{16}H_{14}O$ Nachstehendes sagen.

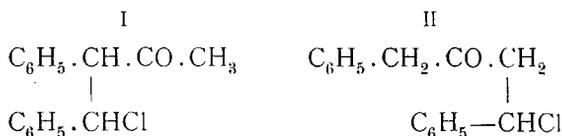
Von den beiden isomeren Ketonen, welche von uns ursprünglich beide als ungesättigte angesehen worden sind, scheint nur das eine, bei 71° schmelzende es zu sein, denn nur dieses gibt leicht ein Bromadditionsproduct und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, wie es nach Kostanecki¹ für die ungesättigten Ketone als charakteristisch sich ergibt. Die Leichtigkeit, mit welcher Alkalien Benzaldehyd abspalten, spricht für die Gegenwart einer doppelten Bindung ebenso, wie der Umstand, dass das Keton mit Hydroxylamin ein in Alkali und Säuren unlösliches Product liefert (I. Abhandlung), das sich nicht acetyliret lässt, woraus der Schluss gezogen werden konnte, dass die Substanz ein Isoxazolin-derivat sei.

Das Isomere vom Schmelzpunkte 53° hingegen gibt kein Bromadditionsproduct, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist smaragdgrün; es ist gegen verdünnte Säuren und gegen Alkalien beständig; das Oxim löst sich zwar auch nicht

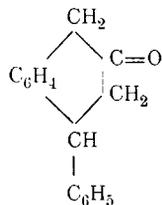
¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XXIX, 1497.

in Säuren und Alkalien, doch scheint es acetylirbar zu sein. Das ganze Verhalten berechtigt also kaum zu der Annahme, dass die Verbindung ein ungesättigtes Keton ist.

Da dieses Keton durch Salzsäure-Abspaltung sehr leicht und glatt entsteht, liegt die Vermuthung nahe, dass die abgespaltenen Atome (H, Cl) nicht an benachbarten Kohlenstoffatomen sich befunden haben, sondern dass die Abspaltung unter Schliessung eines Ringes erfolgt. Zieht man nun die früher für das Chlorbenzylphenylacetone als möglich gehaltenen Formeln in Erwägung:



so würde sich bei Zugrundelegung der Formel II die Möglichkeit der Bildung eines sechsgliedrigen Ringes ergeben, wenn man annimmt, dass das Chloratom mit einem mit der Methylengruppe des Benzylrestes in Orthostellung stehenden Wasserstoffatom austritt, woraus sich die Formel eines (1, 2, 3, 4)-Tetrahydro-(1)-Phenyl- β -Naphthenon-(4) ergeben würde:



Eine solche Formel würde es auch verständlich machen, dass Benzaldehyd mit dem bei 51° schmelzenden Keton und verdünntem Alkali das Pyronderivat nicht gibt, während es leicht bei gleicher Behandlung des Isomeren entsteht. Eine Verbindung von der angegebenen Structur wäre als α -Phenylderivat des von Bamberger und Voss¹ zuerst beschriebenen, dann von Einhorn und Lumsden² auf andere Weise dargestellten β -Ketotetrahydronaphthalins aufzufassen.

¹ Berliner Berichte, 27, 1547 und Liebig's Ann., 288, 112.

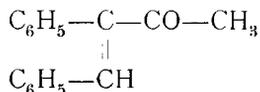
² Liebig's Ann., 286, 257.

Gegen diese Auffassung würde allerdings sprechen, dass Bamberger's Körper sich unter dem Einflusse von Luft und Licht rasch gelb und dann braun färbt, während unsere Verbindung beständig ist.

Aus einem Körper von der Structur I könnte durch Abspaltung von Chlor und Wasserstoff nur ein viergliederiger Ring entstehen, dessen Bildung unwahrscheinlich ist.

Sind obige Betrachtungen zutreffend, was aber noch sehr der experimentellen Bestätigung bedarf, so würde sich ergeben, dass dem chlorhaltigen Keton jene Structur (II) zukommt, welche zum glatten Zerfall in Stilben und Acetylchlorid nicht geeignet ist. Nun gibt dieses Keton beim Erhitzen für sich thatsächlich kein Stilben, während das Chlorbenzyldeoxybenzoin und das von uns beschriebene Chlorbenzyl-dibenzylketon, welchen zweifellos eine der Formel I entsprechende Structur zukommt, glatt in Stilben und Benzoylchlorid, beziehungsweise Phenylessigsäurechlorid gespalten werden. Der Umstand, dass Chlorbenzylphenylaceton beim Erhitzen mit Kalk Stilben liefert, kann demgegenüber nicht als ein Argument dafür gelten, dass ihm Formel I zukomme, denn Stilben bildet sich aus den verschiedensten Substanzen, und man kann sich ganz gut vorstellen, dass es aus einem Körper von der Structur II unter den gegebenen Verhältnissen entstehe.

Dem ungesättigten Keton (Schmelzpunkt 71°) dürfte wohl die Formel



zukommen, da die Condensation der Componenten in alkalischer Lösung erfolgt und die Methylengruppe hiebei erfahrungsmässig reactionsfähiger ist als die Methylgruppe; erst wenn die Condensation mit der Methylengruppe stattgefunden hat, wirkt Benzaldehyd auch auf die Methylgruppe ein, um das Pyronderivat zu bilden. Dass bei der Zersetzung des Tetrahydropyronderivates mit Salzsäure in alkoholischer Lösung zuerst jenes Aldehydmolekül abgespalten wird, das an die Methylgruppe gebunden ist, würde hiemit in logischer Übereinstimmung stehen.

Wir verkennen durchaus nicht, dass diese Erörterungen auf hypothetischer Basis ruhen und werden uns bemühen, durch weitere Versuche eine Stütze für unsere Ansicht zu finden oder eventuell das Irrthümliche derselben zu widerlegen.

Zum Schlusse unserer ersten Abhandlung haben wir mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf eine Lösung von Phenylaceton und Benzaldehyd in Eisessig in sehr geringen Mengen ein Kohlenwasserstoff entstehe, dessen Schmelzpunkt bei 120° liege. Wir haben die Ansicht ausgesprochen, dass der Benzaldehyd bei dieser Reaction nicht betheilig sein dürfte und dass der beschriebene Kohlenwasserstoff auf Grund der Mesitylenreaction gebildet würde. Es wollte uns aber damals nicht gelingen, bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenylaceton allein, mehr als Spuren eines festen Körpers zu beobachten, den wir für den in Frage stehenden Kohlenwasserstoff hielten.

Als wir bei oben beschriebenen Versuchen wiederholt Stilben erhielten, fiel uns die Ähnlichkeit desselben mit dem durch Schwefelsäure erzeugten Kohlenwasserstoff auf, und wir haben deshalb denselben nach den in der I. Abhandlung gegebenen Vorschriften neuerdings dargestellt und nochmals analysirt, sowie dessen Moleculargewichtsbestimmung gemacht. Es ergab sich, dass der Kohlenwasserstoff thatsächlich Stilben ist.

0.1906 g Substanz gaben 0.6526 g Kohlendioxyd und 0.1107 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}$
C.....	93.37	93.33
H.....	6.45	6.67

Die Moleculargewichtsbestimmung wurde nach der Siedemethode ausgeführt und ergab folgende mit der berechneten Molecularformel gut stimmende Werthe:

	Lösungs- mittel	Substanz	Con- centration	Erhöhung	Moleculargewicht	
					Gefunden	Berechnet
1	17·05	0·1705	1·00	0·143	178	180
2	»	0·3129	1·83	0·255	188	

Wir haben nachträglich gefunden, dass Miller und Rohde¹ in einem »Zur Kenntniss der Etard'schen Reaction« betitelten Abhandlung die Beobachtung mittheilen, dass Phenylaceton mit Benzaldehyd bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei 140°, in besserer Ausbeute bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure (3 Vol. : 1 Vol. Wasser) Stilben entstehen lasse. Wir bedauern, diese Angabe seinerzeit übersehen zu haben.

¹ Berl. Ber., XXIII, 1070.