

Über die Condensationsproducte von Phenyl- aceton mit Benzaldehyd

von

G. Goldschmiedt, w. M. k. Akad. und **H. Krczmař**.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1901.)

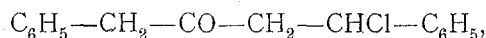
In früheren Abhandlungen¹ haben Goldschmiedt und Knöpfer über Verbindungen berichtet, welche durch Condensation aus Phenylaceton mit Benzaldehyd, einerseits unter dem Einflusse verdünnten Alkalis, anderseits durch gasförmige Salzsäure gebildet werden.

Von den hiebei beobachteten Verbindungen sind zwei von besonderem Interesse, nämlich das durch Kalilauge aus den beiden genannten Componenten unmittelbar entstehende ungesättigte Keton $C_{16}H_{14}O$ vom Schmelzpunkte 71° und dessen Isomeres, das durch Erhitzen des mit Salzsäure dargestellten Ketons $C_{16}H_{15}ClO$ (Chlorbenzylphenylaceton) unter Salzsäureabspaltung schon bei etwa 140° gebildet wird. Letzteres Keton $C_{16}H_{14}O$ vom Schmelzpunkte 53° addiert kein Brom, und es wurde deshalb für dasselbe eine ringförmige Structur unter aller Reserve als möglich angenommen, wonach der Verbindung die Formel eines Tetrahydrophenyl- β -Naphtenons zukommen würde. Für diese Auffassung konnten einige Beobachtungen angeführt werden;² gegen dieselbe sprach der Umstand, dass bei der Oxydation des Ketons Benzoylbenzoesäure nicht gebildet wird, sondern nur Benzoesäure.

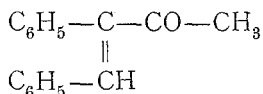
¹ Monatshefte für Chemie, 18, 437; 19, 461.

² Zum Beispiel, dass es nicht wie das bei 71° schmelzende Isomere beim Schütteln mit Benzaldehyd und sehr verdünnter Kalilauge in Triphenyltetrahydro- γ -Pyron überzugehen vermag.

Wäre die in Erwägung gezogene Auffassung richtig, dann müsste, wie seinerzeit ausgeführt worden ist, dem chlorhaltigen Keton die Formel



hingegen dem durch KOH erzeugten, die Structur



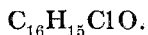
zugeschrieben werden, mit anderen Worten, die Condensation fände durch Salzsäure an der Methyl-, durch Kali an der Methylengruppe des Phenylacetons statt.

Wir haben nun diese noch offene Frage zur Entscheidung zu bringen versucht und haben hiebei folgenden Weg eingeschlagen.

Zunächst sollte festgestellt werden, ob die Salzsäureabspaltung aus dem chlorhaltigen Producte unter Ringschluss erfolgt, oder ob das hiebei entstehende Keton $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$ eine ungesättigte Verbindung ist, trotzdem sie Brom nicht zu addieren vermag. Ist letzteres der Fall, so müsste durch Wasserstoffaddition aus diesem Keton dasselbe gesättigte Keton entstehen, wie bei Ersatz des Chlors durch Wasserstoff in dem Keton $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClO}$.

Wie vorgreifend mitgetheilt sei, ist dies nun wirklich der Fall; somit ist die früher für das bei 53° schmelzende Keton in Erwägung gezogene Formel eines Tetrahydro-Phenyl- β -Naphtenons unbedingt auszuschließen.

Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf das Keton



Das Keton wurde in 96% Weingeist gelöst und unter gleichzeitigem Einleiten von feuchtem Kohlendioxyd das Fünffache der theoretischen Menge 3% Natriumamalgam eingetragen; die Temperatur wurde auf 40 bis 50° erhalten. Die Reaction dauerte unter diesen Umständen drei Tage. Dann wurde vom ausgeschiedenen Natriumcarbonat abfiltriert, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen,

die ätherische Lösung mit Wasser geschüttelt und schließlich nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der Äther abdestilliert.

Es hinterblieb ein angenehm aromatisch riechendes, gelblich gefärbtes Öl, das in einer Kältemischung von Kochsalz und Eis nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte, sondern nur glasartig erstarrte. Der Siedepunkt des Öles, das sich als halogenfrei erwies, liegt bei 311 bis 312°.

0·1513 g Substanz gaben 0·4743 g Kohlensäure und 0·0951 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für <u>C₁₆H₁₆O</u>
C	85·49	85·71
H	6·94	7·14

Moleculargewichtsbestimmung.

(Gefriermethode. Lösungsmittel: Phenol.)

Lösungs- mittel	Substanz	Depression	Gefundenes Molecular- gewicht	Berechnetes Molecular- gewicht
23·02	0·4950	0·84°	184	} 224
	0·8695	1·40°	194	

Oxim. Es gelingt mit Leichtigkeit, aus dem Keton ein wohlcharakterisiertes, gut krystallisierendes Oxim zu erhalten, wenn man das Öl mit einem Überschuss von salzsaurem Hydroxylamin einige Zeit in alkoholischer Lösung kocht, die Flüssigkeit in Wasser gießt und das Ausgeschiedene aus Alkohol umkrystallisiert.

Die so erhaltene Substanz besteht aus kleinen weißen Nadeln vom Schmelzpunkte 134°.

0·3119 g Substanz gaben bei $t = 22^\circ$, $b = 742 \text{ mm}$ $16·9 \text{ cm}^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für <u>C₁₆H₁₇NO</u>
N	5·98	5·86

Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf das bei 51° schmelzende Keton $C_{16}H_{14}O$.

Die Reduction dieses Ketons wurde unter denselben Verhältnissen ausgeführt wie bei dem chlorhaltigen Keton und das Reductionsproduct in gleicher Weise isoliert. War das Keton ein α - β -ungesättigtes, so war nach den Erfahrungen Harries¹ zu erwarten, dass die Ketongruppe gegen das Reductionsmittel resistent sei und die Anlagerung von Wasserstoff an die doppelte Bindung erfolgen werde. In diesem Falle musste das Reductionsproduct identisch mit jenem aus dem chlorhaltigen Keton sein.

Es wurde ein Öl erhalten, welches dem oben beschriebenen vollkommen ähnlich war. Der Siedepunkt lag bei 309 bis 310°, also um 2° niedriger als bei jenem, eine Differenz, die bei einer so hohen Temperatur und bei dem Umstande, als der Barometerstand unberücksichtigt blieb, nicht in Betracht kommt.² Das aus diesem Öle dargestellte Oxim hatte den Schmelzpunkt 134°, und ein inniges Gemisch der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Oxime schmolz bei der gleichen Temperatur.

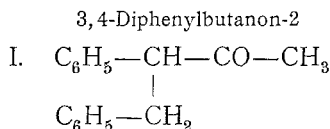
Es ist also die Identität der Oxime und somit auch jene der Ketone mit Sicherheit erwiesen, und es folgt hieraus, wie früher schon angedeutet wurde, dass aus dem chlorhaltigen Keton durch Salzsäureabspaltung nicht ein Naphtenonderivat entstanden sein konnte, sondern dass die Kohlenstoffkette ungesättigt wird.

Dem chlorhaltigen Keton $C_{16}H_{15}ClO$ (Chlorbenzyl-Phenyl-aceton) und dem daraus durch Salzsäureabspaltung entstehenden ungesättigten Keton $C_{16}H_{14}O$, sowie dem aus beiden durch Reduction erhaltenen gesättigten Keton $C_{16}H_{16}O$ muss daher dasselbe Kohlenstoffskelet zugrunde liegen. Je nachdem nun die Anlagerung des Benzaldehyds an der CH_3 - oder an

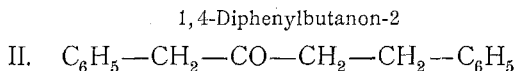
¹ Ber., 23, 501; 29, 380.

² In der Retorte hinterblieb ein geringer, dickflüssiger Rückstand, der wohl ein 1,6-Diketon enthalten haben dürfte, das unter Addition von Wasserstoff durch Zusammentritt zweier Moleküle des ungesättigten Ketons in der doppelten Bindung entstanden sein dürfte (Harries).

der CH_2 -Gruppe des Phenylacetons stattgefunden hat, musste dem Keton $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$ die Formel eines



oder



zukommen.

Während das mit I zu bezeichnende Keton bisher nicht dargestellt worden ist, ist das der Formel II entsprechende in der Literatur angeführt.

Spiegel¹ hat dasselbe aus der Dihydrocornicularsäure durch Erhitzen mit Kalkhydrat als ein bei 324 bis 336° siedendes Öl erhalten, das den Geruch des Dibenzylketons besaß. Es war jedoch durch Nebenproducte verunreinigt, so dass auf seine Reindarstellung verzichtet werden musste. Spiegel hat auch den Versuch gemacht, das in Frage stehende Keton durch Destillation von phenylessigsäurem mit einem Überschusse von hydrozimmtsaurem Kalk zu bereiten. Der zwischen 324 bis 336° übergehende Antheil des Destillationsproductes zeigte nach seiner Angabe die vollkommenste Übereinstimmung in Geruch und Verhalten mit dem aus der Dihydrocornicularsäure hergestellten Ketone, weshalb er die Identität der beiden für sehr wahrscheinlich erklärt.

Wir haben den Versuch wiederholt, obwohl der beträchtlich höher liegende Siedepunkt des Spiegel'schen Präparates es schon unwahrscheinlich erscheinen ließ, dass unser Keton mit jenem identisch sei.

200 g trockener, hydrozimmtsaure Kalk wurde mit 140 g trockenem phenylessigsäurem Kalk innig gemischt und in mehreren Portionen aus einer ter Meer'schen Retorte destilliert.

Das Destillat, ein dunkel gefärbtes Öl, betrug 250 g, enthielt aber nicht unbeträchtliche Mengen Wasser, von dem es durch Chlorcalcium befreit wurde.

¹ A., 219, 34.

Das trockene Öl wurde nun bei einem Drucke von 29 *mm* destilliert.

Die niedrig siedenden Fractionen dürften im wesentlichen Toluol und Äthylbenzol enthalten. Die höher siedenden Antheile zeigten deutliche Anzeichen von Zersetzung (Wasserabspaltung, sehr dickflüssige Rückstände, Ausscheidung von Krystallen in einer Fraction des Öles, die durch ihren Schmelzpunkt und durch Überführung in das bei 238° schmelzende Dibromid als Stilben erkannt wurden). Es wurde deshalb auf eine systematische fractionierte Destillation verzichtet und nach zweimaliger Destillation im Vacuum die einzelnen Fractionen durch Kochen mit überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin in die Oxime übergeführt.

Es mussten drei Ketone erwartet werden:

1. Dibenzylketon, Siedepunkt 330·6° (corr.);¹
2. Diphenylbutanon, Siedepunkt 324 bis 336°;²
3. Diphenylpentanon, Siedepunkt 280 bis 285° (bei 130 *mm*).³

Die Hauptfraction, welche bei 19 *mm* Druck constant bei 201° übergieng, zeigte bei normalem Drucke den Siedepunkt 315 bis 320°

Diese Substanz lieferte ein Oxim (weiße schöne Nadeln), aus dem durch sehr häufiges Umkrystallisieren aus Weingeist ein Präparat von beim weiteren Umkrystallisieren unveränderlichen Schmelzpunkte 123° isoliert werden konnte. Da es aus der ersten in Betracht kommenden Fraction erhalten worden war, musste erwartet werden, dass es Dibenzylketoxim sei, für welches Rattner⁴ den Schmelzpunkt 119·5 angibt, während Francis⁵ ihn bei 125° beobachtet hat.⁶ Wir haben daher auch aus reinem Dibenzylketon das Oxim bereitet, das nach häufigem Umkrystallisieren ebenfalls den Schmelzpunkt 123° zeigte.

¹ Young, Soc., 59, 623.

² Spiegel, l. c.

³ Pechmann und Dünschmann, A., 261, 187.

⁴ B., 21, 1316.

⁵ Soc. 75, 886.

⁶ Fichter und Schieß geben in einer während des Druckes dieser Abhandlung erschienenen Arbeit (B. 34, 1996) als Schmelzpunkt des Dibenzylketoxims 121–122° an.

Beide Präparate zeigen, wie alle hier in Betracht kommenden Oxime, schon früher deutliches Sintern. Ein inniges Gemisch der beiden Präparate schmilzt bei der gleichen Temperatur wie jedes einzelne.

Der Hauptbestandtheil dieser Fraction ist daher Dibenzylketon. Dieses färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen gelbbraun, während sein Oxim eine smaragdgrüne Lösung gibt.

Aus der nächst höher siedenden Fraction, deren Siedepunkt bei 24 *mm* Druck bei 205° lag, konnten wir durch sehr mühevoll fractioniertes Krystallisieren der Oxime neben geringen Mengen des obigen Oxims und niedriger schmelzenden, nicht weiter berücksichtigten Fractionen einen Antheil gewinnen, der den Schmelzpunkt 120° unter vorausgehendem Sintern zeigte. Obzwar durch weiteres Umkrystallisieren sich dieser Schmelzpunkt nicht mehr erhöhte, wäre es doch schwer gewesen, mit Sicherheit zu entscheiden, ob hier ein anderes Oxim vorliegt als jenes des Dibenzylketons, da die Analyse hierüber keinen Aufschluss zu geben vermag, und dieses Oxim wie jenes die grüne Färbung mit Schwefelsäure zeigt. Wir glauben aber immerhin, dieses Oxim als das des 1,4-Diphenylbutanon-2 bezeichnen zu können, weil der Schmelzpunkt eines Gemisches des bei 120° schmelzenden Präparates mit dem bei 123° schmelzenden Dibenzylketoxim sich schon bei 110° verflüssigte.

Die höchst siedende Fraction (bei gewöhnlichem Drucke über der Thermometergrenze, bei 37 *mm* über 234°) lieferte ein Oxim, das in reinem Zustande bei 94° unter vorhergehendem Sintern schmilzt. Pechmann und Dünschmann¹ haben für 1,5-Diphenylpentanonoxims den Schmelzpunkt 92° beobachtet.² Wir haben zur größeren Sicherheit dieses Keton durch Destillation von reinem hydrozimmtsauren Kalk dargestellt und fanden bei dessen Oxim denselben Schmelzpunkt; auch zeigte die

¹ A., 261, 188.

² Nach einer während des Druckes dieser Abhandlung erschienenen Angabe Wedekinds (B. 34, 2070) wäre 92° der Schmelzpunkt des 1, 5-Diphenylpentanonoxims.

Mischung der beiden Präparate keine Depression des Schmelzpunktes.

Das Oxim des Diphenylpentanon löst sich farblos in concentrirter Schwefelsäure auf. Es sind demnach, wie zu erwarten war, in dem Destillationsproducte drei Ketone enthalten, welche als Dibenzylketon, 1,4-Diphenylbutanon-2 und 1,5-Diphenylpentanon-3 anzusehen sind. Aus dem Umstande, dass selbst nach zweimaliger Vacuumdestillation aus nahezu constant siedenden Fractionen nur Gemische von Oximen erhalten worden sind, geht hervor, dass Spiegel's innerhalb eines Intervalles von 12° siedendes Keton gewiss nicht reines Diphenylbutanon gewesen sein kann. Es dürfte, nach seinem Siedepunkte zu schließen, hauptsächlich aus Dibenzylketon, dessen Siedepunkt unter normalem Drucke (corr.) bei 330·6° liegt,¹ bestanden haben.

Ein Oxim vom Schmelzpunkte 134°, welches demjenigen entsprechen würde, welches das Reductionsproduct des Chlorbenzylacetophenons und jenes des aus diesem entstehenden ungesättigten Ketons liefert, konnte aus den Destillationsproducten auch nicht spurenweise isoliert werden, weshalb der Schluss gerechtfertigt erscheint, dass das Phenylaceton sich unter dem Einflusse gasförmiger Salzsäure nicht am Methyl, sondern am Methylen mit Benzaldehyd condensiere.

Es war nun zu untersuchen, ob das ungesättigte Keton $C_{16}H_{14}O$ (Schmelzpunkt 71°), das aus denselben Componenten durch verdünnte Kalilauge gebildet wird, bei der Reduction mit Natriumamalgam das 3,4-Diphenylbutanon-2 liefern werde.

Einwirkung von Natriumamalgam auf das bei 71° schmelzende Keton $C_{16}H_{14}O$.

15 g Keton wurden in 96% Weingeist gelöst und unter Einleiten von Kohlendioxyd bei einer Temperatur von circa 50° mit 3% Natriumamalgam behandelt.

Das Reductionsproduct wurde, wie bei dem isomeren Keton isoliert; es stellte ein gelbliches, ziemlich dickflüssiges, angenehm riechendes Öl dar, das mit gespanntem Wasserdampf über-

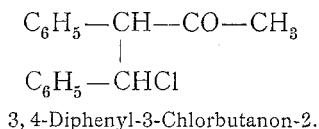
¹ Young, Soc. 59, 623.

getrieben wurde, wobei ein zäheres Öl zurückblieb. Bei gewöhnlichem Drucke siedet das Reductionsproduct über der Thermometergrenze, bei einem Drucke von 79 *mm* gieng es bei 234 bis 238° über. Das Öl wurde nun mit einem Überschusse von salzsaurem Hydroxylamin gekocht, die Flüssigkeit dann in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Product bis zur Constanz des Schmelzpunktes aus Weingeist umkrystallisiert. Es glich vollkommen dem bei 120° schmelzenden Oxim des 1,4-Diphenylbutanon (nur einmal wurden durch sehr langsame Krystallisation größere Prismen erhalten), das aus dem Destillationsproducte des Gemisches von hydrozimmtsaurem und phenylessigsurem Kalk erhalten wurde, und schmilzt bei derselben Temperatur. Ein inniges Gemenge der beiden Präparate zeigte ebenfalls die Schmelztemperatur 120°, während ein solches das aus dem Oxim des Reductionsproductes mit Dibenzylketoxim hergestellt war, sich schon bei 100° verflüssigte. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist wie bei den Oximen des Diphenylbutanon und Dibenzylketons smaragdgrün.

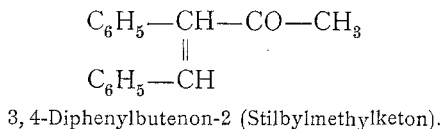
Somit ist sichergestellt, dass das Keton $C_{16}H_{16}O$, aus dem bei 71° schmelzenden Ketone durch Reduction erhalten, identisch ist mit 1,4-Diphenylbutanon-2.

Die Structur der Condensationsproducte von Phenylaceton mit Benzaldehyd kann nun endgiltig durch nachstehende Formeln ausgedrückt werden:

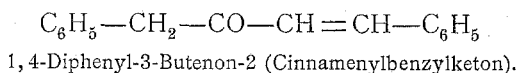
Durch Salzsäure erzeugtes Condensationsproduct:



Daraus durch Salzsäureabspaltung gebildetes Keton vom Schmelzpunkte 53°:

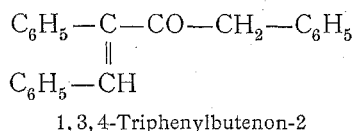


Condensationsproduct vom Schmelzpunkte 71° durch Vermittlung von Kalilauge entstehend:

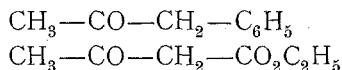


Es ist selbstverständlich, dass durch die mitgetheilten Beobachtungen auch für das aus Diphenylacetone, Benzaldehyd und Salzsäure und nachfolgende Zersetzung des hierbei gebildeten Ketons $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ClO}$ durch Kalilauge entstehende Keton $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}$ die von Goldschmiedt und Knöpfer¹ discutierte Möglichkeit eines Naphtenonderivates hinfällig wird.

Diesem bei 86° schmelzenden Keton kommt die Formel



zu. Die Condensation von Phenylacetone mit Benzaldehyd durch Salzsäure verläuft demnach in ganz analoger Weise wie jene von Acetessigester und Benzaldehyd durch das gleiche Reagens, d. h. in beiden Fällen reagiert die Methylengruppe, was bei der so ähnlichen Structur der beiden Substanzen



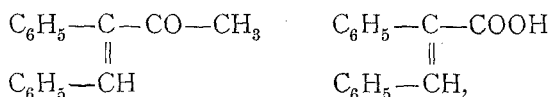
eigentlich a priori zu erwarten gewesen wäre.

Nur der Umstand, dass das Keton, welches durch Abspaltung von Salzsäure entsteht, Brom nicht addiert, und dass es gegen kochende Kalilauge beständig ist, ließ für diese Substanz die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheinen, dass das mit Chlor austretende Wasserstoffatom diesem nicht benachbart sei, wodurch ein gesättigter, cyklischer Körper entstehen müsste.

Die nun festgestellte Structur verträgt sich ganz gut mit der Thatsache, dass das Keton Brom nicht addiert; wie Müller² gefunden hat, verhält sich die α -Phenylzimmtsäure, welche unserem Keton in der Structur sehr ähnlich ist,

¹ Monatshefte für Chemie, 20, 734.

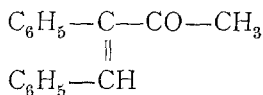
² B., 26, 659.



in dieser Beziehung ganz gleich, während ihr Ester Brom addiert, wie schon Cabella¹ nachgewiesen und Müller bestätigt hat. Es hängt dies jedenfalls von der stark sauren Natur des Restes CH_3-CO zusammen.

Dass anderseits bei der Condensation durch Kalilauge die CH_3 -Gruppe reactionsfähiger ist als die CH_2 -Gruppe, ist eine Thatsache, die der Analogie nicht entbehrt; so z. B. ist dies nach den Untersuchungen von Claissen und Ehrhardt² auch der Fall bei den Condensationen von Ketonen der Formel $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{R}$ mit Säureestern unter dem Einflusse von Natriumäthylat.

Bemerkenswert ist jedoch in unserem Falle, dass das Keton $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, wie bereits in einer früheren Abhandlung erwähnt wurde, sich mit einem zweiten Molecül Benzaldehyd unter Bildung eines Tetrahydropyronderivates zu condensieren vermag; die CH_2 -Gruppe wird also reactionsfähig, wenn die CH_3 -Gruppe nicht mehr vorhanden ist, dass aber anderseits das Keton



unter den gleichen Bedingungen mit Benzaldehyd nicht mehr zu reagieren vermag, wie wir uns neuerdings nochmals überzeugt haben.

¹ G., 14, 115.

² B., 22, 1009.