

## Condensationen von Dibenzylketon mit Benzaldehyd

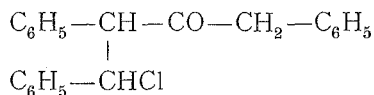
von

**Guido Goldschmiedt und Gustav Knöpfer.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1899.)

Wir haben vor Kurzem einen Körper beschrieben, welcher durch Einwirkung von trockener Salzsäure auf ein moleculares Gemenge von Dibenzylketon und Benzaldehyd entsteht, dem die Zusammensetzung  $C_{22}H_{19}ClO$  und die Structur eines Monochlorbenzylidibenzylketons



zukommt.

Die Substanz spaltet sich schon beim Erwärmen auf  $160^\circ$  glatt in Stilben und Phenylelessigsäurechlorid; dieselbe Zersetzung lässt sich durch Erhitzen mit Kalk herbeiführen.

Wir haben nun auch die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf die Substanz untersucht und hiebei Substanzen erhalten, welche zeigen, dass unter den eingehaltenen Bedingungen die Zersetzung der Verbindung in ganz anderer Weise erfolgt. Wir bemerken, dass der Gang der Reaction in hohem Grade von den Bedingungen des Versuches abhängig ist. Man erhält bei der Zersetzung stets zwei fassbare Körper, eine Säure von der Zusammensetzung  $C_{22}H_{20}O_2$  und eine Substanz von der Zusammensetzung  $C_{22}H_{18}O$ , je nach Umständen hat Letztere den Schmelzpunkt  $86^\circ$  oder  $162^\circ$ ; es handelt sich also um isomere oder polymere Verbindungen.

Chlorbenzyl-dibenzylketon wurde mit Alkohol übergossen und hochconcentrirte Kalilauge hinzugefügt. Die Substanz, die selbst in kochendem Alkohol sehr schwer löslich ist, löst sich bei mässigem Erwärmen sofort auf; die Flüssigkeit färbt sich gelb, wird dann dunkler bis roth; es ist nicht vortheilhaft, die Operation so zu leiten, dass die rothe Färbung allzu intensiv wird. Unter recht günstigen Verhältnissen, die uns allerdings nur einmal zu treffen gelang und bei welchen die rothe Färbung kaum aufgetreten war, entstand beim Eingiessen der alkalischen Lösung in Wasser ein flockiger gelber Niederschlag, der in Alkohol schwer löslich, beim Erkalten harzig ausfällt. Durch wiederholte Krystallisation dieses Niederschlages aus Alkohol erhält man eine weisse, in schönen Blättchen krystallisirende, bei 86° schmelzende Substanz.

Die alkalische Lösung scheidet beim Ansäuern einen flockigen Niederschlag aus, der am besten mit Äther aufgenommen und aus etwa 50% Alkohol krystallisirt wird.

Die Substanz ist eine Säure.

#### Untersuchung der bei 86° schmelzenden Verbindung.

Die Analyse ergab nachstehende Resultate:

0·2151 g Substanz lieferten 0·6953 g Kohlensäure und 0·1216 g Wasser.

In 100 Theilen:

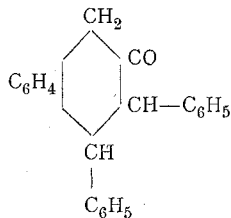
	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{18}O$
C.....	88·15	88·59
H.....	6·22	6·04

Die Substanz ist demnach aus dem Chlorbenzyl-dibenzylketon  $C_{22}H_{19}ClO$  durch Abspaltung eines Moleküles HCl entstanden. Die neue Verbindung addirt in Chloroformlösung kein Brom, auch nicht bei Anwesenheit einer Spur Jod; sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv grüner Farbe auf, eine Reaction, die sich am besten beobachten lässt, wenn man einige Kryställchen der Substanz mit Schwefelsäure auf einem

Uhrglas verreibt, wobei die Krystalle sich gelb färben und mit intensiv grüner Farbe in Lösung gehen; diese Lösung kann man dann mit verhältnissmässig viel Schwefelsäure verdünnen, ohne dass die Farbnuance sich wesentlich ändert; mehr braungrün wird die Lösung, wenn die Substanz in der Eprouvette auf einmal mit grösseren Mengen Schwefelsäure übergossen wird.

Der Umstand, dass die Substanz, ebenso wie das aus Chlorbenzylphenylaceton erhaltene, bei 53° schmelzende Keton  $C_{16}H_{15}O$  kein Brom addirt,<sup>1</sup> dass sie eine sehr ähnliche Schwefelsäurereaction gibt und beim Kochen mit Alkalien keinen Benzaldehyd abspaltet, macht es sehr wahrscheinlich, dass die Structur der beiden Substanzen eine analoge ist.

Wir haben nun für das Keton aus Phenylaceton die Vermuthung ausgesprochen, dass es die Structur eines (1,2,3,4)-Tetrahydro-1-Phenyl- $\beta$ -Naphtenons besitzen dürfte, dementsprechend wäre der in Frage stehenden Substanz die Formel eines (1,2,3,4(-Tetrahydro-(1,2)-Diphenyl- $\beta$ -Naphtenons zuzuschreiben.



Ringschliessungen unter Bildung von Naphtalin-, respective hydrirten Naphtalinderivaten, welche der Bildung von obigen Substanzen analog verlaufen, sind schon beobachtet worden; so haben Fittig und Erdmann<sup>2</sup> constatirt, dass Phenylisocrotonsäure beim Erhitzen  $\alpha$ -Naphtol liefert, und ebenso hat kürzlich J. Thiele<sup>3</sup> in seinen schönen Untersuchungen »Zur

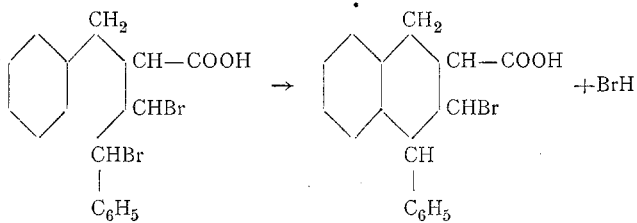
<sup>1</sup> Wir haben seither das bei 53° schmelzende Keton, da Brom nicht addirt wird, auch mit Hübel'scher Jodlösung geprüft und gefunden, dass diese auf dasselbe absolut nicht einwirkt.

<sup>2</sup> Liebig's Ann. 227, 242.

<sup>3</sup> Liebig's Ann. 306, 87.

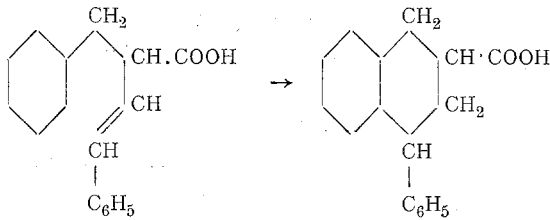
Kenntniss der ungesättigten Verbindungen« gezeigt, dass Benzylphenylisocrotonsäure bei der Behandlung mit Brom in Chloroformlösung bei 0° unter Bromwasserstoffentwicklung in eine Tetrahydronaphtalin-1-phenyl-2-Brom-3-Carbonsäure und dass Benzylphenylisocrotonsäure beim Kochen mit Schwefelsäure in Eisessiglösung in *ac*-Tetrahydronaphtalin-1-phenyl-3-carbonsäure übergeht.

Die Analogie dieser Reaction mit der von uns beobachteten ist bei Vergleich nachstehender Schemata in die Augen fallend:



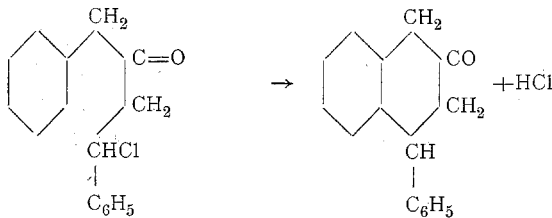
Benzylphenylisocroton-  
säuredibromid.

$\alpha$ -Phenylbromtetrahydro-  
naphtoësäure.



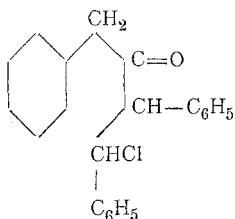
Benzylphenylisocroton-  
säure.

$\alpha$ -Phenyltetrahydro- $\beta$ -Naphtoë-  
säure.

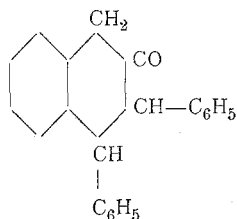


Chlorbenzylbenzyl-  
methylketon.

(1,2,3,4)-Tetrahydro-  
(1)-Phenyl- $\beta$ -Naphtenon-(3).



Chlorbenzoyldibenzylketon.

(1,2,3,4)-Tetrahydro-  
(1,2)-Diphenyl- $\beta$ -Naphtenon-(3).

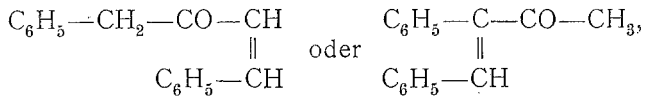
Naphtalinderivate, welche ein Phenyl in  $\alpha$ -Stellung substituiert haben, gehen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in *o*-Benzoylbenzoësäure über; es ist dies von Möhlau und Berger<sup>1</sup> am Phenylnaphtalin und neuerdings an obigen Verbindungen von Thiele festgestellt worden.

Wir sind bisher nicht in der Lage gewesen, das Verhalten des Ketons aus Chlorbenzoyldibenzylketon gegen Oxydationsmittel zu prüfen, da wir dasselbe noch nicht in hierzu genügender Menge erhalten konnten, hingegen haben zweimal ausgeführte Oxydationsversuche des Ketons vom Schmelzpunkte 53°, aus Chlorbenzylbenzylmethylketon durch Salzsäureabspaltung erhalten, in dieser Richtung nicht das erwartete Resultat geliefert. Wir sind bei der Ausführung der Vorschrift von Möhlau und Berger gefolgt, konnten aber als Oxydationsproduct nur Benzoësäure nachweisen. Auch bei der Behandlung dieses Ketons mit Salpetersäure (1.2) in der Wärme entsteht diese Säure reichlich. Dieser Umstand lässt es daher zweifelhaft erscheinen, ob den fraglichen Substanzen obige Structur zukommt, welche nach allen bisher an denselben gemachten Erfahrungen für in hohem Grade wahrscheinlich gehalten werden müsste.

Bei dieser Gelegenheit mag in Erinnerung gebracht werden, dass wir aus dem Oxim dieses Ketons aus Phenylaceton ein Acetat<sup>2</sup> erhalten haben, was auch gegen die Annahme einer doppelten Bindung spricht, da doch das Oxim eines Ketons von der Structur:

<sup>1</sup> Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, XXVI, 1198.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, XVII, 459.



welche Formeln sonst noch in Betracht kommen könnten, sich in ein Isoxazolinderivat umlagern würde, das kein Acetat liefern könnte; thatsächlich ist es, wie schon früher mitgetheilt worden ist, nicht möglich, aus dem isomeren Oxime des, alle Charaktere eines ungesättigten Ketons zeigenden Körpers, den wir seinerzeit aus Phenylacetone und Benzaldehyd unter dem Einflusse von Kalilauge erhalten haben, ein Acetat zu gewinnen.

Das Oxim des Ketons entsteht in gleicher Weise aus Chlorbenzylbenzylmethylketon, wie aus dem daraus dargestellten, bei 53° schmelzenden Keton, beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung; es schmilzt bei 153°; die Identität dieser beiden Oxime ist nun noch nachträglich dadurch bestätigt worden, dass das Acetat, das früher nur aus dem auf ersterem Wege erhaltenen Oxime bereitet war, nun auch aus dem auf letzterem Wege dargestellten Präparate gewonnen worden ist.

Die Analyse des Acetates lieferte nachstehende Zahlen:

0·2698 g Substanz gaben 0·7659 g Kohlensäure und 0·1598 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>
C . . . . .	77·39	77·42
H . . . . .	6·58	6·09

Bei der Darstellung des Oxims aus Chlorbenzylbenzylmethylketon hatten wir Gelegenheit zu folgender Beobachtung: wenn man das genannte Keton mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol kocht, so erhält man nur bei andauerndem Kochen (circa zwei Stunden) das Oxim, aus welchem obiges Acetat entsteht; wenn man jedoch kürzere Zeit, etwa 1/2 Stunde kocht und dann die alkoholische Lösung in Wasser giesst, so scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus, der, aus Weingeist umkrystallisirt, in derben Krystallen erhalten wird. Der Körper ist

in Alkohol schwerer löslich als das beschriebene Oxim und in Äther löslich; er enthält noch Chlor, sein Schmelzpunkt liegt bei 130°.

Die Analyse lieferte nachstehendes Resultat:

- I. 0·2604 g Substanz lieferten 0·6902 g Kohlensäure und 0·1427 g Wasser.
- II. 0·2762 g Substanz lieferten 0·1590 g AgCl.
- III. 0·2458 g Substanz lieferten bei 18° und  $B = 752 \text{ mm}$ ,  $6\cdot3 \text{ cm}^3$  Stickstoff.

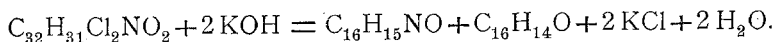
In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{NO}_2$
	I	II	III	
C.....	72·31	—	—	72·18
H.....	6·08	—	—	5·83
Cl.....	—	13·55	—	13·34
N.....	—	—	2·92	2·63

Hiernach stellt sich die neue Substanz in ihrer Zusammensetzung dar als ein Additionsproduct von 1 Molekül Chlorbenzylbenzylmethylketon und 1 Molekül seines Oxims. Dies wird bestätigt durch das Verhalten der Verbindung beim Kochen mit verdünntem alkoholischen Kaliumhydroxyd, wobei sich Chlorkalium abscheidet.

Gießt man die Lösung in Wasser, so scheidet sich eine weisse, allmählig krystallisirende Masse aus; durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol ist es leicht, zuerst das schwer lösliche, bei 153° schmelzende Oxim des bei 53° schmelzenden, durch HCl-Abspaltung aus Chlorbenzylbenzylmethylketon dargestellten Ketons und dann dieses leichter lösliche, bei 53° schmelzende Keton selbst zu isoliren.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumhydroxyd auf dieses chlorhaltige Oxim werden demnach zwei Moleküle Salzsäure abgespalten, und die Verbindung zerfällt dabei in zwei Moleküle nach der Gleichung



Ob es sich hier um eine Anlagerung von Keton an Oxim im Sinne der von Petrenko-Kritschenko und Rosenzweig<sup>1</sup> kürzlich mitgetheilten, interessanten Beobachtungen handelt oder um die Bildung des Oximes eines dimeren Ketones nach Art der von Knoevenagel und Reinecke<sup>2</sup> beschriebenen Fälle, kann vorläufig nicht entschieden worden, doch sind wir geneigt, die erstere Annahme für wahrscheinlicher zu halten, weil das Oxim auch schon bei weiterem Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung zerfällt, um unter Salzsäureabspaltung das bekannte Oxim des bei 53° schmelzenden Ketons zu bilden.

**Oxim des aus Chlorbenzyl dibenzylketon durch HCl-Abspaltung erhaltenen Ketons.**

Das Oxim entsteht leicht beim Kochen des Ketons in alkoholischer Lösung mit einem grossen Überschuße von salzsaurem Hydroxylamin; beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich das Oxim in Flocken aus; aus Alkohol, in dem die Verbindung in der Wärme leicht, in der Kälte wenig löslich ist, zweimal umkrystallisirt, wird die Substanz in schönen glasigen Prismen erhalten, die den constanten Schmelzpunkt 158° zeigen.

0.3156 g Substanz gaben bei 24° und  $B = 740.7 \text{ mm } 14.0 \text{ cm}^3$  Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{19}NO$
N.....	4.83	4.47

Bei dem Versuche, aus dem Oxime durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein Acetat zu erhalten, bildeten sich nur harzige Producte.

Es ist bereits Eingangs erwähnt worden, dass es nur einmal gelang, das Keton  $C_{22}H_{18}O$  vom Schmelzpunkte 86° in besserer Ausbeute zu erhalten; statt dieses Körpers entsteht

<sup>1</sup> Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, XXXII, 1744.

<sup>2</sup> Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, XXXII, 418.



bei der Reaction in der Regel eine dunkelviolette, zähe, unter Wasser erhärtende Masse, der sich der färbende Antheil durch Zerreiben mit Äther entziehen lässt. Es bleibt dann ein weisses Pulver zurück, das aus Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, in Nadeln ausfällt, die bei  $162-163^{\circ}$  schmelzen. Die Substanz löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit tief citronengelber Farbe.

Bei der Analyse gaben:

0·2554 g Substanz 0·8313 g Kohlensäure und 0·1477 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{18}O$
C.....	88·77	88·59
H.....	6·42	6·04

Hiernach ist der neue Körper, der noch weiter untersucht werden soll, isomer oder polymer dem vorstehend beschriebenen, bei  $86^{\circ}$  schmelzenden Keton.

#### Untersuchung der Säure aus Chlorbenzylidibenzylketon.

Die bei der Behandlung von Chlorbenzylidibenzylketon mit kochendem Alkali nach dem Ansäuern sich abscheidende Säure schmilzt in reinem Zustande bei  $154-155^{\circ}$ ; sie stellt schöne glänzende Blättchen dar, die in Wasser kaum, in Alkohol und Äther leicht löslich sind. Die Analyse ergab:

0·2062 g Substanz gaben 0·6280 g Kohlensäure und 0·1241 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2$
C.....	83·06	83·54
H.....	6·68	6·33

Bei der Titration wurden zur Neutralisation von 1·3277 g Säure  $42·3\text{ cm}^3$  zehntelnormale Alkalilösung verbraucht; daraus ergibt sich das Moleculargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2$
$M$ . . . . .	313·8	316

Die wässrige Lösung des Ammonsalzes der Säure gibt mit Schwermetallsalz-Lösungen nichtkrystallinische flockige Fällungen, so mit Silbernitrat eine weisse, mit Kupfersulfat eine hellblaue, mit Eisenchlorid eine gelbliche Fällung.

Die Säure nimmt in Chloroformlösung kein Brom auf.

Methylester. Die Säure, in Methylalkohol gelöst, wurde mit einem kleinen Überschusse von Kaliumhydroxyd und Jodmethyl circa drei Stunden gekocht, die neutrale Flüssigkeit dann in Wasser gegossen, wodurch ein schweres gelbes Öl zur Ausscheidung kommt; dasselbe wurde mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther hernach verdunstet. Der Rückstand, eine syropöse Masse, wollte lange nicht krystallisiren; er erstarrte jedoch sofort zu einer krümlichen Masse, als er mit Alkohol verrieben wurde. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man schöne weisse Krystalle, die unter dem Mikroskope rhombischen Querschnitt erkennen lassen. Die Substanz schmilzt bei  $107^\circ$ .

Bei der Methoxylbestimmung<sup>1</sup> lieferten 0·3305 g Substanz 0·2125 g Jodsilber.

<sup>1</sup> Die Methoxylbestimmung, ohne Anwendung von Essigsäureanhydrid ausgeführt, lieferte nicht viel mehr als die Hälfte (5·6%) des theoretischen Werthes, weil die Substanz unter der Einwirkung von Jodwasserstoff zu einem dicken Harze wird, das von der Säure nicht mehr angegriffen wird; setzt man, nachdem die Bildung von Jodmethyl ganz aufgehört hat, nicht zu wenig Essigsäureanhydrid zu, so entsteht beim Kochen abermals eine reichliche Ausscheidung von Jodsilber.

Bei einer Bestimmung gelangte ursprünglich ein Zusatz von 2  $cm^3$  Essigsäureanhydrid zur Verwendung, derselbe erwies sich jedoch als unzureichend, da wiederum Verharzung, welche eine vollständige Verlegung des  $CO_2$ -Zuleitungsrohres zur Folge hatte, eintrat. Erst nachdem durch Zusatz von weiteren 2  $cm^3$  Anhydrid dieser Übelstand beseitigt worden war, konnte die Bestimmung zu Ende geführt werden. Bei obiger Bestimmung hatte ein Zusatz von 5  $cm^3$  stattgefunden.

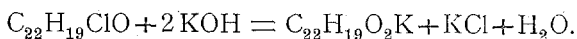
Bei genügendem Zusatze von Essigsäureanhydrid erhält man die Säure nach der Behandlung mit Jodwasserstoff in reinem krystallinischen Zustande wieder.

In 100 Theilen:

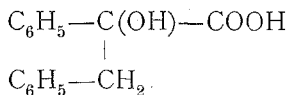
	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{19}O(OCH_3)_3$
OCH <sub>3</sub> . . . .	8·55	9·39

Äthylester. Er wurde in analoger Art dargestellt; das zunächst erhaltene Öl war schwer zum Erstarren zu bringen; dies gelang erst, als es mit einem Krystallsplitterchen des Methylsters geimpft worden war. Der Ester schmilzt nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol bei 50°.

Die beschriebene Säure bildet sich aus Chlorbenzylidibenzylketon nach folgender Gleichung:

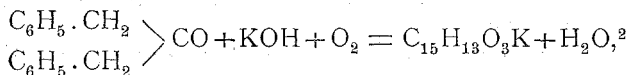


Es ist klar, dass die Säure nur durch eine Umlagerung entstehen kann. Vera Bogdanovska<sup>1</sup> hat gefunden, dass das Dibenzylketon, das unserem Keton doch sehr nahe steht, in 1% Kalilauge suspendirt, bei 60—70° unter dem Einflusse eines durchgesaugten Luftstromes, neben Benzoësäure, eine Oxysäure von der Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> gibt, welcher, da sie bei der Destillation Stilben liefert, die Structur



zugeschrieben wurde.

Bogdanovska formulirt die Bildung dieser Oxysäure folgendermassen:



ohne auf eine weitere Deutung des Vorganges einzugehen.

Der Umstand, dass sich neben der Oxysäure auch Benzoësäure bildet, deutet darauf hin, dass die CH<sub>2</sub>-Gruppe unter den

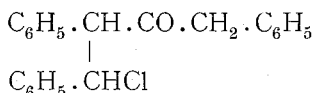
<sup>1</sup> Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, XXV, 1271.

<sup>2</sup> In der Originalabhandlung ist in der Gleichung durch ein Versehen das H<sub>2</sub>O weggelassen.

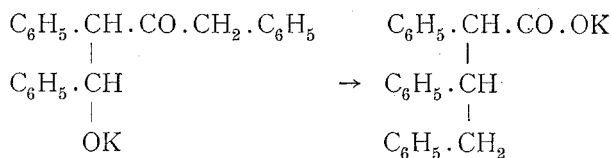
Versuchsbedingungen auch oxydiert werden könnte, ohne abgespalten zu werden. Dann wäre die Bildung dieser Säure jener von Benzylsäure aus Benzoin oder Benzil<sup>1</sup> vollkommen an die Seite zu stellen.

Eine Erklärung für die von uns beobachtete Reaction könnte sich etwa in folgender Weise geben lassen:

Dem Chlorbenzylidibenzylketon wurde, entsprechend der Annahme von Klages und Knoevenagel, dass das Chlor sich bei Condensationen an jenes Kohlenstoffatom anlagert, welches mit der geringsten Zahl negativer Gruppen verbunden ist, die Formel



zugeschrieben. Nimmt man an, dass die Kalilauge in der Weise wirkt, dass vorübergehend Chlor durch OH ersetzt wird, so würde durch Platzwechsel zwischen —OH und —CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



entstehen können, wodurch eine Säure von der Zusammensetzung C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> entstehen müsste, die als α,β,γ-Triphenylbuttersäure zu bezeichnen wäre.

Selbstverständlich ist dies eine Supposition, die noch der weiteren Bestätigung bedarf, und erscheint insbesondere auch die Bildung von Triphenylisobuttersäure nicht ausgeschlossen.

Sowohl die Triphenylbuttersäure, als die Isosäure müssten durch Kohlendioxydabspaltung symmetrisches Triphenylpropan liefern. Diese Verbindung ist von Claus und Mercklin<sup>2</sup> durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Trichlor- oder Tribromhydrin und Benzol dargestellt worden. Die genannten Autoren geben über die Substanz nur an, dass sie eine gelbe dicke

<sup>1</sup> Rec. 9, 225.

<sup>2</sup> Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, XVIII, 2932.

Flüssigkeit ist, die nur im luftverdünnten Raume unverändert destillirt werden kann. Trotzdem haben wir den Versuch, diesen Kohlenwasserstoff zu gewinnen, gemacht, indem wir die Säure mit der dreifachen Menge Kalk gemischt in einem langsamen Wasserstoffstrom destillirten; die Zersetzung erfolgt ohne Schwärzung, im Retortenhalse condensirt sich ein sehr rasch zu einer Krystallmasse erstarrendes Öl.

Die Krystalle wurden auf der Thonplatte von geringen Mengen eines anhaftenden gelben Öles befreit; mit kaltem Äther gewaschen, zeigten sie den Schmelzpunkt  $120^{\circ}$ . Die Chloroformlösung, mit Brom in Chloroform versetzt, scheidet sofort einen weissen Niederschlag aus, der bei  $234^{\circ}$  schmilzt; es kann also kein Zweifel obwalten, dass Stilben vorliegt. Ein zweiter Versuch, bei welchem die Destillation bei einem Drucke von 30 *mm* Quecksilber ausgeführt wurde, wobei die Erhitzung im Metallbade geschah, zeigte die ersten Spuren der Zersetzung bei circa  $340^{\circ}$  des Bades. Das Resultat war dem ersten durchaus ähnlich, nur dass hier etwas mehr von dem nicht erstarrenden Antheil gebildet worden war. Immerhin war auch in diesem Falle das Hauptproduct der Zersetzung Stilben.

### **Condensation von Dibenzylketon mit Benzaldehyd durch Kalihydrat.**

Es wurden zunächst annähernd moleculare Mengen Keton und Aldehyd, in ähnlicher Weise, wie es bei Phenylaceton<sup>1</sup> geschehen war, mit sehr verdünnter Kalilauge unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Die Flüssigkeit emulsionirt sich sofort, und allmählig scheiden sich krystallinische Massen aus, die nach mehreren Tagen abgesaugt wurden und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt von  $144$ — $147^{\circ}$  zeigten. Es ist die grösste Sorgfalt darauf zu verwenden, dass das Product, bevor es mit Alkohol gekocht wird, durch Waschen mit Wasser und kaltem Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, vollkommen von Alkali befreit werde, da sonst hiebei wieder vollständige Zersetzung in die Componenten erfolgt. Es ist überhaupt empfehlenswerth, in viel kochendem Alkohol

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XVI, 438.

möglichst rasch aufzulösen, da längeres Kochen mit Alkohol, auch bei Abwesenheit jeder Spur Alkalis, zersetzend wirkt, so dass erhebliche Verluste dabei unvermeidlich sind. Aus den Mutterlaugen konnte manchmal ein viel leichter löslicher, bei 97° schmelzender Körper erhalten werden, von dem später noch die Rede sein wird.

Bessere Ausbeuten an der hochschmelzenden Verbindung wurden erhalten, als auf 1 Molekül Keton etwas mehr als 2 Moleküle Benzaldehyd verwendet wurden. Eine zufällige Beobachtung führte uns aber zu einer Darstellungsmethode der neuen Verbindung, welche viel vortheilhafter ist, da sie in wenigen Stunden vollendet ist und viel bessere Ausbeuten liefert. Eine kleine Menge der Verbindung vom Schmelzpunkte 144—147° wurde in einer Eprouvette mit circa 8—10% Kalilauge einmal aufgekocht; dies genügt, um dieselbe vollständig in Dibenzylketon und Benzaldehyd zu zersetzen; es wurde nun nach kurzer Zeit beobachtet, dass der entstandene, auf der Kalilauge schwimmende Öltropfen erstarrt war und, auf der Thonplatte getrocknet, den Schmelzpunkt 144° zeigte.

Seither haben wir die Condensation stets mit concentrirter Kalilauge eingeleitet, indem wir z. B. 10 g Diphenylaceton, 11 g Benzaldehyd mit 25 *cm*<sup>3</sup> Kalilauge von 8% in einem weithalsigen kleinen Glase mit eingeriebenem Stöpsel schüttelten; es findet sofort Emulsion statt, und schon nach 10—15 Minuten fängt die Masse an, feste Ausscheidungen zu zeigen. Nach etwa 2—3 Stunden hat sich eine grosse Menge einer gelblichen krümligen Masse ausgeschieden,<sup>1</sup> die mit kaltem Wasser und dann mit kaltem Alkohol gründlich zerrieben und, nachdem sie ganz alkalifrei war, aus viel kochendem Alkohol umkrystallisirt wurde. Das Gewicht der sich dabei abscheidenden, bereits vollkommen reinen Substanz betrug bei dem beschriebenen Versuche circa 11 g, was mit Rücksicht auf den Umstand, dass beim Umkrystallisiren ein Theil wieder zersetzt wird, wohl ein sehr befriedigendes Resultat darstellt.

Bei Anwendung von 10% alkoholischer Kalilauge wurden nur harzige Schmierungen gebildet.

---

<sup>1</sup> Wir liessen in der Regel einen Tag stehen.

Das Condensationsproduct stellt sehr feine, wollige, äusserst leichte Nadeln dar, die in der Kälte in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Essigäther, Ligroin, Benzol, Toluol, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich sind, beim Erwärmen mehr oder weniger reichlich; nur Methylalkohol löst schon in der Kälte ziemlich gut.

Beim Übergiessen mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich die Substanz zunächst blaugrün, löst sich sodann unter Annahme einer schönen indigoblauen Farbe auf. Beim Stehen wird die Lösung allmählig violett, schliesslich roth. Es wurde bereits angegeben, dass der Schmelzpunkt bei  $144-147^{\circ}$  liegt, d. h. je nach der Art des Erhitzens schmilzt die Substanz, welche sich hierbei zersetzt, innerhalb des angegebenen Intervalles. Während des Schmelzens ist träges Aufsteigen von Gasbläschen zu bemerken.

Die Analyse dieser Substanz hat uns ausserordentliche Schwierigkeiten bereitet, ohne dass wir zu einem ganz befriedigenden Resultate hätten gelangen können. Die Verbindung ist so schwer verbrennlich, dass bei den sehr zahlreichen Analysen, die wir ausgeführt haben, stets so kleine Procentwerthe für Kohlenstoff erhalten worden sind, dass sich daraus keine Formel berechnen liess, welche der Reaction nach möglich gewesen wäre. Wir dachten, dass etwa durch den Eintritt von Alkohol in die Verbindung der Kohlenstoffgehalt herabgedrückt werden könnte und haben deshalb auch aus Eisessig, sowie aus Benzol umkrystallisirte Substanz analysirt, schliesslich auch aus einer kalt bereiteten Lösung in Methylalkohol durch freiwillige Verdunstung gewonnene. Die Substanz wurde exsiccator-trocken und, bei  $100^{\circ}$  getrocknet, verbrannt; stets wurden zu kleine Kohlenstoffzahlen erhalten, ohne dass sich irgend ein regelmässiger Einfluss der Behandlung auf das Resultat hätte constatiren lassen können.

Die gefundenen Werthe bei 17 Verbrennungen schwankten

für Kohlenstoff zwischen . . . . .  $78.9$  und  $81.0$ ,

für Wasserstoff zwischen . . . . .  $6.1$  und  $6.5$ .

Nur bei zwei Analysen, von welchen I im Bajonnettrohre, II in einem Rohre, welches die Länge zweier aneinander-

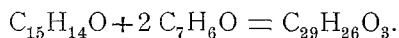
gestellter Verbrennungsöfen besass, ausgeführt worden ist, wurden höhere Werthe erhalten.

- I. 0·2101 g Substanz gaben 0·6279 g Kohlendioxyd und 0·1423 g Wasser.
- II. 0·2645 g Substanz gaben 0·7959 g Kohlensäure und 0·1542 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{29}H_{26}O_3$
C . . . . .	81·51	82·05	82·46
H . . . . .	8·05	6·48	6·16

Ist die aus diesen Zahlen berechnete Formel  $C_{29}H_{26}O_3$  richtig, was aus der Analyse allerdings nicht mit Sicherheit hervorgeht, aber auf anderem Wege mit grösster Wahrscheinlichkeit erwiesen werden kann, so bildet sich die Substanz aus 1 Molekül Dibenzylketon und 2 Molekülen Benzaldehyd durch directe Addition nach der Gleichung:



Eine Substanz von dieser Zusammensetzung hat das Moleculargewicht 422; die auf ebullioskopischem Wege nach Beckmann und nach Landsberger ausgeführten Bestimmungen führten zu den Zahlen 417, 408, 372, 334, 300. Die grösste Menge der Substanz war stets nach dem Erkalten der Lösungen durch Filtration wiederzugewinnen; beim freiwilligen Verdunsten des Filtrates blieb ein geringer Rückstand, der aus kleinen Mengen noch gelöst gewesener Substanz bestand, daneben aber auch, wenn auch sehr kleine Quantitäten des bereits erwähnten, bei 97° schmelzenden Körpers enthielt, und der auch, dem Geruche nach zu schliessen, etwas Benzaldehyd enthalten musste. Während des Siedens findet demnach, wie aus bereits bekannten Erfahrungen erwartet werden musste, Zersetzung eines, wenn auch nur kleinen Antheiles der Substanz statt, der die Resultate herabdrücken muss. Immerhin ist aus denselben mit Sicherheit zu entnehmen, dass das Condensationsproduct nicht aus 1 Molekül Keton und 1 Molekül



Aldehyd entstanden sein konnte. Dass das Verhältniss 1 Molekül Keton zu 2 Molekülen Aldehyd besteht, geht aus Folgendem hervor.

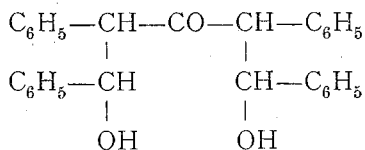
Ausgehend von der Beobachtung, dass die Substanz beim Schmelzen den Geruch nach Benzaldehyd erkennen lässt, haben wir nachstehenden Versuch ausgeführt. Eine gewogene Menge (3·2 g) Substanz wurde in einer mit seitlich eingeschmolzenem Rohre versehenen kleinen Eprouvette, die mit einer mit alkoholischer Phenylhydrazinlösung beschickten, gekühlten Vorlage in luftdichter Verbindung stand, auf 150° (Temperatur des Bades) erhitzt; gleichzeitig wurde evacuirt und durch ein capillares Thermometerrohr ein Wasserstoffstrom durch den Apparat geleitet. In der Eprouvette zeigt sich ein Wallen, als ob die Substanz sieden würde, und in der Phenylhydrazinlösung entsteht bald ein weisser krystallinischer Niederschlag. Als das Wallen nahezu aufgehört hatte, wurde der Versuch unterbrochen.

Der nach Benzaldehyd riechende Rückstand in der Eprouvette, eine dicke farblose Flüssigkeit, wog 2·3 g; er erstarrte zum grössten Theile in einer Mischung von Kochsalz und Eis. Auf der Thonplatte von den flüssigen Antheilen befreit, schmolz die Substanz bei 93°, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 97°; sie war identisch mit dem schon mehrfach erwähnten Körper von gleichem Schmelzpunkte. Der weisse Niederschlag aus der Vorlage wurde sammt der Flüssigkeit quantitativ herausgespült, in Wasser gegossen und mit Essigsäure angesäuert. Nach dem Waschen und Trocknen zeigte der Niederschlag den Schmelzpunkt 156°, er röthet sich an der Luft, ist also Benzaldehydphenylhydrazon. Seine Menge betrug 1·5 g, die berechnete Menge, welche 1 Molekül abgespaltenen Benzaldehydes liefern musste, beträgt 1·48 g. Die ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Rechnung beruht wohl auf einem Zufalle, da der Rückstand auch noch etwas Benzaldehyd enthielt.

Fügen wir vorgreifend hinzu, dass der bei 97° schmelzende Körper die Zusammensetzung  $C_{22}H_{20}O_2$  besitzt, dass er nicht nur beim Kochen mit Alkalien, sondern auch bei anhaltendem Kochen seiner Lösung in Benzol unter Abspaltung von Benz-

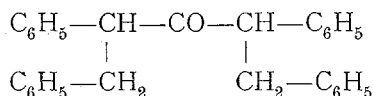
aldehyd zersetzt wird,<sup>1</sup> dass er ferner direct aus Dibenzylketon und Benzaldehyd erhalten werden kann, so ist damit mit allergrösster, an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit festgestellt, dass obige Bildungsgleichung für unseren Körper richtig sein muss.

Sonach käme dem Körper  $C_{29}H_{26}O_3$  nachstehende Strukturformel zu:



und er wäre als: Tetraphenyl-(1,2,4,5)-Pentanon-3-diol-(1,5) zu bezeichnen.

Das Keton vermag kein Oxim zu bilden; dies steht in Übereinstimmung mit einer Beobachtung von Rattner,<sup>2</sup> wonach es nicht gelingt, dibenzylirtes Dibenzylketon



in ein Oxim überzuführen. Eine analoge Beobachtung haben vor Kurzem Petrenko-Kritschenko und Rosenzweig<sup>3</sup> mitgetheilt: Hydropyrone mit Substituenten zu beiden Seiten des Carbonyles lassen ebenfalls keine Oxime entstehen.

Sehr auffallend erscheint, dass unsere Verbindung beim Kochen mit Acetanhydrid weder ein Tetrahydrotetraphenylpyron, noch ein Acetylderivat liefert; wenigstens ergab ein vorläufig ausgeführter Versuch, dass, abgesehen von der theilweisen Zersetzung, die unsere Verbindung beim Kochen ihrer Lösungen stets erfährt, dieselbe unverändert wiedergewonnen werden kann.

<sup>1</sup> 6 g des bei 147° schmelzenden Ketons waren nach 22 stündigem Kochen in Benzol vollkommen zersetzt. Nachdem das Benzol am Wasserbade abdestillirt war, blieb ein teigiger Rückstand, der durch Reiben und Abkühlung zur Krystallisation gebracht wurde; er hinterliess nach dem Absaugen an der Pumpe nur 1.5 g des Körpers vom Schmelzpunkte 97°, woraus hervorgeht, dass dieser selbst unter den gegebenen Umständen auch zersetzlich ist.

<sup>2</sup> Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, XXI, 1317.

<sup>3</sup> Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, XXXII, 1748.

Die eigenthümlichen Verhältnisse, die sich hier ergeben und den weittragenden Einfluss der Substituenten auf den Gang derartiger Condensationen erkennen lassen, worauf Petrenko-Kritschenko wiederholt hingewiesen hat, werden noch einem eingehenderen Studium zu unterziehen sein.

### Keton vom Schmelzpunkte 97°.

Diese Substanz ist, wie aus Vorstehendem ersichtlich, erhalten worden:

1. Aus den Mutterlaugen bei der Reinigung des höher schmelzenden Ketons,
2. beim Erhitzen dieses Ketons auf 150°, durch Abspaltung von Benzaldehyd,
3. durch die gleiche Reaction bei längerem Kochen der Benzollösung des Ketons.

Die Verbindung ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als das höher schmelzende Keton; aus Alkohol krystallisirt sie in zarten mikroskopischen Nadelchen; beim Kochen mit Lauge wird sie sofort unter Abscheidung von Benzaldehyd zersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit grüner Farbe auf, die Lösung wird bald braun.

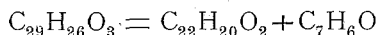
Die Analyse ergab:

- I. 0·2040 g Substanz lieferten 0·6220 g Kohlensäure und 0·1155 g Wasser.
- II. 0·2386 g Substanz lieferten 0·7275 g Kohlensäure und 0·1267 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{22}H_{20}O_2$
C.....	83·18	83·15	83·54
H.....	6·29	5·90	6·33

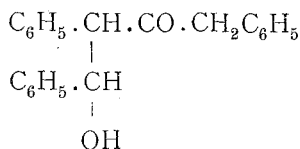
Der Körper hat demnach die Zusammensetzung  $C_{22}H_{20}O_2$ , und da er aus  $C_{29}H_{26}O_3$  unter Freiwerden von Benzaldehyd entsteht, so geschieht dies nach folgender Gleichung:



Die Formel  $C_{22}H_{20}O_2$  ist gleich der Summe jener des Dibenzylketons und Benzaldehydes; diese Spaltungsproducte liefert die Verbindung mit grösster Leichtigkeit, besonders beim Kochen mit Alkalien, aber auch beim anhaltenden Sieden seiner Benzollösung.

Wir haben auch festgestellt, dass sie sich direct aus diesen Componenten bildet, wenn man dieselben im Verhältniss gleicher Moleküle mit concentrirter Kalilauge stehen lässt. Nebenbei entsteht auch eine nicht unbeträchtliche Quantität des Condensationsproductes mit 2 Molekülen Benzaldehyd, während Dibenzylketon unangegriffen zurückbleibt. Es ist selbstverständlich, dass die Trennung der beiden Substanzen nur durch Behandlung mit kalten Lösungsmitteln bewerkstelligt werden musste, wenn das Auffinden des Ketons  $C_{22}H_{20}O_2$  dafür beweiskräftig sein sollte, dass es durch Aufbau und nicht durch Abbau entstanden war.

Die Substanz kann nach dem Vorausgeschickten nur die Structurformel:



haben, sie wäre hiernach Triphenyl-(1,2,4)-Butanon-3-ol-1.

Auch bei dieser Substanz erwies sich fünfminutenlanges Kochen mit Acetanhydrid ganz wirkungslos; hingegen war es sehr leicht, das Oxim durch Kochen der alkoholischen Lösung mit überschüssigem salzsauren Hydroxylamin zu gewinnen. Die Beseitigung des sterischen Hindernisses, welches die der Ketongruppe benachbarten Substituenten bewirken, macht das Keton sofort reactionsfähig.

Das durch Eingiessen der alkoholischen Lösung in Wasser abgeschiedene Oxim wird aus Alkohol umkrystallisirt; es scheidet sich sodann in schönen Prismen oder feinen Nadelchen ab, die bei  $140^\circ$  schmelzen.

Die Analyse ergab:

- I.  $0.2653 \text{ g}$  Substanz lieferten  $0.7753 \text{ g}$  Kohlensäure und  $0.1537 \text{ g}$  Wasser.

754 G. Goldschmidt u. G. Knöpfer, Condensation v. Dibenzylketon.

II. 0.3248 g gaben bei  $22.5^\circ$  und  $B = 747.4$   $12.5 \text{ cm}^3$  Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{21}NO_2$
	I	II	
C.....	79.69	—	79.75
H.....	6.43	—	6.34
N.....	—	4.44	4.22

---