

Über Condensationen von Phenylaceton mit aromatischen Aldehyden

von

Guido Goldschmiedt, w. M. k. Akad. und **Hans Krczmař**.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

In einer Reihe von Abhandlungen hat Goldschmiedt,¹ zuerst im Vereine mit Knöpfer, dann mit Krczmař, die Condensationsproducte behandelt, welche Phenylaceton und Diphenylaceton mit Benzaldehyd liefern.

Es wurde gezeigt, dass Diphenylaceton sich zunächst an der Methylgruppe verbinde, wenn die Reaction sich unter dem Einflusse verdünnter Alkalien vollzieht, und dass sich unter diesen Verhältnissen erst in zweiter Linie auch die Methylengruppe unter Bildung eines Tetrahydropyrronderivates betheiligt, während ausschließlich die Methylengruppe in Action tritt, wenn Salzsäure das condensierende Agens ist.

Wir haben nun die Versuche auch auf einige andere aromatische Aldehyde ausgedehnt.

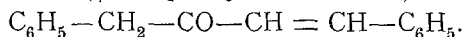
Wir bemerken, dass es uns bei keinem der benützten Aldehyde gelungen ist, bei der Condensation durch Salzsäure krystallisierbare Reactionsproducte zu gewinnen, obwohl wir die Versuchsbedingungen vielfach variiert haben. Wir haben bei gewöhnlicher Temperatur und unter starker Kühlung, mit verschiedenen relativen Mengen und auch unter Anwendung

¹ Monatshefte für Chemie, 1897, XVIII, 437; 1898, XIX, 406; 1899, XX, 734; 1901, XXII.

indifferenten Lösungsmittel gearbeitet; stets wurden unerquickliche Schmierer erzeugt, welche keine krystallisierenden Körper an Lösungsmittel abgaben.

Hingegen haben wir bei einer Reihe von Aldehyden schöne Condensationsproducte erhalten, als verdünnte Lauge zur Anwendung kam.

Die zu beschreibenden Verbindungen sind demnach sämtlich durch Wasserabspaltung zwischen der Methylgruppe des Phenylacetons und dem Aldehyde entstanden, daher, da substituierte Benzaldehyde verwendet wurden, Derivate des Cinnamylbenzylketon (1,4-Diphenyl-3-butenon-2)



Condensation mit *p*-Toluylaldehyd.

Wir haben bei der Reaction verschiedene Verhältnisse eingehalten, stets mit dem Erfolge, dass die Bildung zweier Körper constatirt werden konnte. Der eine entsteht aus 1 Molecül Keton und 1 Molecül Aldehyd, der zweite aus 1 Molecül Keton und 2 Molecülen Aldehyd. Von letzterem wird natürlich mehr erhalten, wenn ein Überschuss von Aldehyd angewendet wird. Die Reaction gelingt ohne Zusatz von Alkohol, verläuft aber rascher, wenn man der wässerigen Lösung Weingeist zufügt. Um Anhaltspunkte für die Art der Darstellung zu geben, soll eine Operation beschrieben werden.

10 g Phenylaceton, 20 g *p*-Toluylaldehyd, 500 g Wasser, 350 g Alkohol und 10 *cm*³ Kalilauge (8%) wurden in einer Flasche, im Schüttelapparate, in Bewegung erhalten. Nach 2 Tagen wurden noch 10 *cm*³ Kalilauge und nach abermals 2 Tagen wieder dieselbe Menge zugefügt.

Nach zehntägigem Schütteln — es hatte sich inzwischen eine gelbliche, halbweiche Masse abgeschieden — wurde filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, dann mit kaltem Alkohol verrieben, wobei 11·5 g einer weißen, krystallinischen Substanz gewonnen wurden. Sämtliche Flüssigkeiten wurden vereinigt, noch 5 *cm*³ Kalilauge und 4 g Phenylaceton zugefügt und abermals einige Tage geschüttelt. Es hatte sich wieder eine halbweiche Masse abgeschieden, welche, wie oben behandelt, noch 4·75 g krystallinische Substanz lieferte.

Die beiden Portionen wurden vereinigt und aus Weingeist umkrystallisiert.

Es zeigte sich bald, dass zwei Körper vorlagen, welche aber leicht voneinander geschieden werden konnten. Der eine ist in Alkohol und Methylalkohol viel leichter löslich, der andere in Chloroform. Durch zweckentsprechende Anwendung der genannten Lösungsmittel erhält man beide Verbindungen in reinem Zustande. Der erste ist, wie aus Nachstehendem hervorgeht, *p*-Methylcinnamerylbenzylketon, der zweite Diparatolylphenyltetrahydro- γ -Pyron.

***p*-Methylcinnamerylbenzylketon (1-Phenyl-4-*p*-Tolyl-3-Butenon-2).**



Aus Alkohol oder Holzgeist wurde die Substanz in kleinen Krystallkörnchen, aus Chloroform, bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels, in großen, bis $\frac{1}{2}$ cm^3 langen, dicken Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 115° unter vorhergehendem Erweichen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Keton mit feurigrother Farbe auf, wobei die Lösung grün fluoresciert. Wird die Substanz mit Kalilauge gekocht, so zersetzt sie sich in die Componenten, was an dem Aldehydgeruche sofort zu erkennen ist. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkali citronengelb.

Bei der Analyse gaben 0.2070 g Substanz 0.6552 g Kohlensäure und 0.1312 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$
C	86.32	86.43
H	7.00	6.79

Dibromid. Die Substanz addirt leicht zwei Atome Brom, wenn man die berechnete Menge desselben, in Chloroform gelöst, der Chloroformlösung des Ketons zusetzt. Es tritt rasch Entfärbung ein, und beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich das Dibromid in Gestalt eines schweren Öles aus,

das bald zu kleinen, weißen Nadeln erstarrt, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 106° beobachtet wurde.

I. 0·3143 g Substanz lieferten 0·3000 g Bromsilber.

II. 0·3628 g Substanz lieferten 0·3484 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{17}H_{16}Br_2O$
Br	40·56	40·73	40·40

Mehrere Versuche, bei diesem Dibromid ein Molecül Bromwasserstoff abzuspalten, führten wohl zur Zersetzung des Dibromids, aber nicht zur Bildung eines reinen Monobromderivates des ungesättigten Ketons. Hingegen wurden, als eine alkoholische Lösung kurz auf dem Wasserbade erwärmt worden war, beim Erkalten blendend weiße, glänzende Nadeln erhalten, welche nach Umkrystallisieren aus kaltem Äther-Alkohol schon bei 70° zu sintern beginnen und bei 89° vollkommen geschmolzen sind.

Die Analyse ergab dieselbe Zusammensetzung wie jene des oben beschriebenen Dibromides.

0·3750 g Substanz gaben 0·3574 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
	$C_{17}H_{16}Br_2O$	$C_{17}H_{16}Br_2O$
Br	40·56	40·40

Es liegt also hier jedenfalls geometrische Isomerie vor, und die beiden Verbindungen stehen in demselben Verhältnisse zu einander wie α - und β -Stilbendibromid.

Wir wollen die bei 105° schmelzende Substanz zur Unterscheidung ebenfalls als α -*p*-Methylcinnamylbenzylketondibromid, das niedriger schmelzende als β -Dibromid bezeichnen.¹

¹ Bei dieser Gelegenheit haben wir nachträglich versucht, auch aus dem Dibromid des Cinnamylbenzylketons sowohl ein Monobromid, als das analoge geometrische Isomere zu gewinnen, beides jedoch erfolglos. Die Substanz zersetzt sich unter Bromwasserstoffabgabe beim Kochen in alkalischer Lösung, wobei es uns aber nicht gelungen ist, ein homogenes Product zu erhalten.

Einwirkung von Hydroxylamin. Nach mehrstündigem Kochen der alkoholischen Lösung des Ketons mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat erhält man beim Eingießen der Flüssigkeit in viel Wasser eine milchig getrübbte Lösung, die sich über Nacht klärt, indem sich ein Krystallpulver abscheidet. Dasselbe wurde aus Weingeist umkrystallisiert, woraus die Verbindung sich in schönen, zarten, glänzenden Nadeln abscheidet, deren Schmelzpunkt bei 147° liegt.

0.1712 g Substanz gaben bei $B = 746 \text{ mm}$ und $t = 18^{\circ}$ 9.1 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
	<u>6.01</u>	<u>$C_{17}H_{17}NO$</u>
N	6.01	5.57

Die Substanz ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln beim Erwärmen leicht löslich. Verdünnte Säuren lösen sie nicht auf, auch von Alkalien wird sie nicht aufgenommen. Wenn man jedoch eine alkoholische Lösung mit Wasser fällt und der dadurch entstandenen Emulsion Kalilauge zufügt, so klärt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von Krystallen. Unter günstigen Verhältnissen gelingt es, die Lösung und Krystallisation zeitlich getrennt zu beobachten.

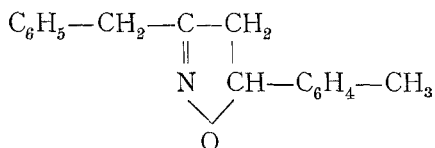
Bekanntlich hat Minnuni¹ durch die Beobachtung, dass das krystallinische Dibenzylaceton, das in Alkalien auch unlöslich ist, durch Fällung seiner alkoholischen Lösung mit Wasser emulsiert, von denselben leicht aufgenommen wird, veranlasst, seine frühere Ansicht, wonach das Product der Einwirkung von Hydroxylamin auf das genannte Keton wahrscheinlich ein Isoxazolin-Derivat wäre, aufzugeben und als ein echtes Oxim zu betrachten.

Das Verhalten unseres Hydroxylamin-Derivates ist ein von dem des Dibenzylacetons verschiedenes, insofern es aus der alkalischen Lösung sofort wieder ausfällt. Es erscheint also zum mindesten fraglich, ob man berechtigt ist, es als ein echtes Oxim anzusehen.

¹ Gaz. chim., 29, II, 391.

Wenn man die Verbindung einige Minuten mit Salzsäure kocht, so schmilzt sie darin zu einem Öle, das beim Erkalten zu einer harzigen, allmählich erhärtenden Masse erstarrt. Das wässrige Filtrat zeigt, alkalisch gemacht, kaum merkliche Reduction auf Zusatz von Fehling'scher Lösung.

Es kommt demnach für die Substanz außer der Formel eines Oxims noch die des α -*p*-Tolyl- γ -Benzylisoxazolins

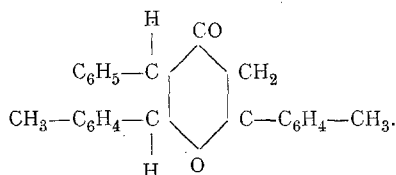


in Betracht.

In concentrirter kalter Schwefelsäure löst sich die Substanz nahezu farblos auf.

Wir haben nachträglich noch das Hydroxylaminderivat des Cinnamethylbenzylketons nochmals geprüft und constatieren können, dass diese Substanz, aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt, sich auf Zusatz von Kalilauge vollkommen klar löst, sich aber selbst im geschlossenen Gefäße in wenigen Minuten wieder krystallinisch ausscheidet. Diese Verbindung liefert, wie schon früher mitgetheilt, kein Acetylproduct, so dass wir trotz der vorübergehenden Löslichkeit in Alkali geneigt sind, sie doch eher für ein Isoxazolin zu halten.

Di-*p*-Tolylphenyltetrahydro- γ -Pyron.



Die Substanz stellt einen dichten Filz feiner, weißer Nadeln dar; sie schmilzt bei 153 bis 154° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer feurig rothen, violett fluorescierenden Flüssigkeit. Sie ist in Äthyl- und Methylalkohol, Benzol und Eisessig beim Erwärmen ziemlich leicht löslich.

Kocht man die alkoholische Lösung des Körpers, der man einige Tropfen Kalilauge zugesetzt hat, auf, so färbt sich die

Lösung gelb und es tritt sofort der Geruch des *p*-Toluyaldehydes auf; dasselbe, jedoch ohne Gelbfärbung, findet statt, wenn man eine mit etwas Salzsäure versetzte alkoholische Lösung kocht.

0·2000 g Substanz gaben 0·6216 g Kohlensäure und 0·1232 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{24}O_2$
C	84·26	84·30
H	6·74	6·85

Condensation mit Anisaldehyd.

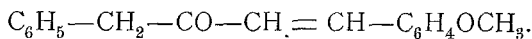
Es wurde in ähnlicher Weise verfahren wie bei Benzaldehyd und Toluylaldehyd.

Die Anwendung von Weingeist scheint hier keinen Vortheil zu bringen.

5 g Phenylaceton, 6 g Anisaldehyd, 400 g Wasser und 5 cm^3 Kalilauge (8%) wurden mehrere Tage im Schüttelapparate in Bewegung erhalten. Die dann erfolgte Ausscheidung wurde mit Wasser und kaltem Alkohol gewaschen und die so erhaltene krystallinische Substanz vom Schmelzpunkte 97 bis 99° aus Äther umkrystallisiert.

Es konnte bald constatirt werden, dass die Substanz homogen ist; in diesem Falle hatte sich also kein Tetrahydropyron-Derivat gebildet, sondern nur

p-Methoxycinnamerylbenzylketon.



Die aus Äther erhaltene Verbindung stellt bis $1\frac{1}{2}$ cm lange, glänzende, schmale Blätter dar, die bei 98 bis 100° schmelzen. Sie ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich sowohl auf Zusatz von Laugen, als von Salzsäure gelb. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Substanz zunächst rothgelb gefärbt und löst sich dann allmählich mit gelber Farbe auf.

- I. 0·2032 g Substanz gaben 0·4695 g Kohlensäure und 0·1176 g Wasser.
 II. 0·2995 g Substanz lieferten 0·2800 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{17}H_{16}O$
C	80·53	—	80·95
H	6·44	—	6·43
OCH_3	—	12·20	12·30

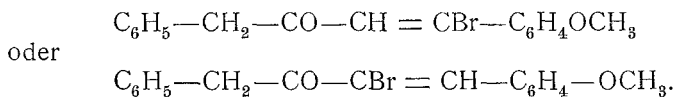
Dibromid. Dasselbe wird erhalten, wenn man die berechnete Menge Brom zu einer Lösung des Ketons in Chloroform zufließen lässt. Die Entfärbung erfolgt bald und als Verdunstungsrückstand erhält man ein aus mikroskopischen Tafeln bestehendes Pulver, welches nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 110° sintert und bei 116 bis 117° unter Zersetzung schmilzt. Auch beim Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol findet Zersetzung statt.

0·3669 g Substanz lieferten 0·3100 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
	$C_{17}H_{16}Br_2O_2$	
Br	39·14	38·83

Monobrom-*p*-Methoxycinnamylbenzylketon. Kocht man das beschriebene Dibromid einige Zeit in alkoholischer Lösung, so lässt sich bald Bromwasserstoffsäure im Alkohol nachweisen und beim Erkalten krystallisieren zarte, weiße Nadeln aus, die bei 85° schmelzen. Ihre Zusammensetzung entspricht jener eines Monobrom-*p*-Methoxycinnamylbenzylketons



- I. 0·2749 g Substanz gaben 0·1540 g Bromsilber.
 II. 0·2891 g Substanz gaben 0·1610 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{17}H_{15}BrO_2$
Br	23·82	23·69	20·01

Der Versuch, an das Monobromproduct noch zwei Atome Brom anzulagern, indem seiner Lösung in Chloroform die berechnete Brommenge zugefügt wurde, führte nicht zu dem erwarteten Ziele. Es fand keine Addition statt und das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückgewonnen.

Einwirkung von Hydroxylamin. Nach etwa einstündigem Kochen des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung wird die Flüssigkeit in Wasser gegossen. Die hiebei entstandene Emulsion klärte sich über Nacht unter Abscheidung von Krystallen, die bei 95°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 97 bis 98° schmelzen.

Die Substanz löst sich nicht in kalter Kalilauge; beim Kochen wohl ein wenig, doch scheidet sie sich beim Erkalten wieder aus.

Wird eine alkoholische Lösung des Oxims hingegen mit Wasser verdünnt, so löst sich die hiedurch hervorgerufene Emulsion auf Zusatz einer geringen Menge Kalilauge zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher bei kurzem Stehen in geschlossenem Gefäße die Substanz wieder krystallinisch ausfällt.

Das Verhalten ist demnach ein ähnliches wie bei den anderen analogen Substanzen, und gelten daher auch dieselben Erwägungen.

0·1889 g Substanz gaben bei $T = 17^\circ$, $B = 730 \text{ mm}$, $9\cdot5 \text{ cm}^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{17}H_{17}NO_2$
N	5·59	5·24

Condensation mit Piperonal.

Die Vereinigung von Piperonal mit Phenylacetone erfolgte nach stundenlangem Schütteln mit wässrigem, verdünnten

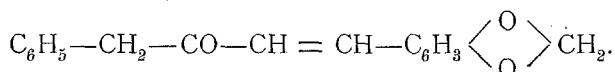
Alkali nicht in merklicher Weise, sondern erst, nachdem der Flüssigkeit Alkohol zugesetzt worden war, schieden sich Krystalle ab.

Nachstehende Vorschrift führt zum Ziele:

5 g Piperonal, 4 g Phenylacetone, 400 g Wasser, 5 cm³ Kalilauge (8⁰/₀) und 250 cm³ Alkohol wurden anhaltend geschüttelt. Nach einigen Stunden wurden noch 3 g Piperonal und 5 cm³ Kalilauge zugesetzt und weiter geschüttelt.

Die krystallinische Abscheidung (5 g) wurde abgesaugt und mit kaltem Alkohol verrieben. Die Substanz erwies sich als homogen. Ein Tetrahydropyron-Derivat gelangte demnach nicht zur Bildung, sondern nur

3, 4-Methylendioxycinnamenylbenzylketon.



Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol, aus welchem Lösungsmittel das Keton in nur schwach gelblich gefärbten, schönen, zarten Prismen, die bis centimeterlang sind, erhalten wird, schmilzt es bei 100 bis 102°.

Kalte concentrirte Schwefelsäure färbt es roth, wie Kaliumbichromat, und es löst sich in der Säure bei genügender Concentration zu einer blutrothen Flüssigkeit. Wasser fällt daraus violette Flocken.

0·2349 g Substanz gaben 0·6601 g Kohlensäure und 0·1185 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₇ H ₁₄ O ₃
C	76·62	76·69
H	5·57	5·26

Dibromid. Es entsteht wie die übrigen beschriebenen Dibromide leicht bei Einwirkung von 1 Molecül Brom auf 1 Molecül des ungesättigten Ketons in Chloroformlösung. Es wurde aus Äther umkrystallisiert. Die daraus erhaltenen, zarten, weißen Nadeln schmolzen bei 135°

0·3220 g Substanz gaben 0·2863 g Bromsilber.

In 100 Theilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_3Br_2$
Br.....	37·82	37·56

Eine glatte Abspaltung von 1 Molecul Bromwasserstoff erfolgt beim Kochen des Dibromids nicht. Die Zersetzung scheint eine weitergehende zu sein, indem zwar viel Bromwasserstoff in Alkohol nachweisbar ist, aber sonst nur ein unkrystallisierbares, zähes Öl aus demselben abgeschieden werden konnte.

Einwirkung von Hydroxylamin. Das Keton wurde mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat in Weingeistlösung gekocht und die Lösung in Wasser gegossen. Die hierbei zur Ausscheidung kommende Emulsion setzt allmählich unter Klärung der Flüssigkeit Kryställchen ab. Dieselben sind in Alkohol leicht löslich und werden am besten durch Umkrystallisieren aus 50% Alkohol gereinigt. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 137°.

Concentrierte Schwefelsäure färbt sich, indem sie die Substanz löst, blutroth.

In Kalilauge und verdünnten Säuren ist sie unlöslich, löslich dagegen, wenn man die alkoholische Lösung mit Wasser fällt und mit Kalilauge versetzt. Aus dieser Lösung scheiden sich jedoch sehr rasch beim Stehen in geschlossenem Gefäße Krystalle aus.

0·2118 g Substanz gaben bei $B = 738 \text{ mm}$ und $T = 21^\circ$ 10·1 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{15}O_3N$
N.....	5·26	4·98

Versuche, welche darauf abzielten, Phenylaceton mit Salicyl-, Methylsalicyl- und Zimmtaldehyd, sowie mit Cuminol durch verdünntes Alkali zu condensieren, führten zu zähen Ölen oder harzigen Massen, aus denen keine krystallinischen Substanzen gewonnen werden konnten.