

Über die Kondensation von Dibenzylketon mit Aldehyden unter dem Einfluß von Salzsäure

von

phil. stud. **Richard Hertzka.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Dezember 1904.)

Im Anschluß an die Untersuchungen von Goldschmiedt und Knöpfer über die Kondensation von Dibenzylketon mit Benzaldehyd habe ich nun auf Veranlassung Prof. Goldschmiedt's die Verbindungen dargestellt und untersucht, welche entstehen, wenn man das genannte Keton mit Anisaldehyd und Piperonal bei Anwendung von gasförmiger Salzsäure als kondensierendem Mittel reagieren läßt. Hierbei konnte ich beobachten, daß zwar die Reaktion in ganz analoger Weise verläuft, wie bei der Kondensation des Ketons mit Benzaldehyd, daß aber die entstehenden chlorhaltigen Ketone (*p*-Methoxychlorbenzylidibenzylketon $C_{23}H_{21}O_2Cl$ und *m-p*-Methylendioxychlorbenzylidibenzylketon $C_{23}H_{19}O_3Cl$) in mancherlei Beziehung ein anderes Verhalten zeigen als das Chlorbenzylidibenzylketon ($C_{22}H_{19}ClO$); insbesondere gilt dies von der Zersetzung beim Erhitzen. Während das von Goldschmiedt und Knöpfer beschriebene Keton bei 160° sich glatt in Stilben und Phenylessigsäurechlorid spaltet, sich demnach so verhält wie es von Klages und Knoevenagel¹ sowie von Klages und Tetzner² bei den Kondensationsprodukten des Desoxybenzoins mit Benzaldehyd und mehreren substi-

¹ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XXVI, 447 (1893).

² Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XXXV, 3970 (1902).

tuierten Benzaldehyden festgestellt worden ist, wird bei den von mir studierten Ketonen glatt Salzsäure abgespalten und ein ungesättigtes Keton gebildet; die Bildung von Spuren von Phenyllessigsäurechlorid ist hier nur an dem charakteristischen Geruche desselben zu erkennen. Das *p*-Methoxychlorbenzyl-dibenzylketon und *m-p*-Methylendioxychlorbenzyl-dibenzylketon reihen sich daher in dieser Beziehung den durch Salzsäure aus Benzaldehyd mit Phenylaceton¹, Acetessigester² und Malonsäureester³, aus Paraoxybenzaldehyd und Desoxybenzoin⁴ gebildeten chlorhaltigen Kondensationsprodukten an, die beim Erhitzen ebenfalls Salzsäure abspalten. Von Interesse ist ferner das Verhalten der neuen Kondensationsprodukte gegen Alkohole, es genügt kurzes Erwärmen mit Methyl- oder Äthylalkohol, um das Chlor zu entziehen. Dieses wird aber nicht als Salzsäure abgespalten, sondern durch $-\text{OCH}_3$ beziehungsweise $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ersetzt. Bei keinem anderen der beschriebenen chlorhaltigen Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Ketonen konnte ein ähnlicher Vorgang beobachtet werden und auch bei Chlorsubstitutionsprodukten anderer Körperklassen ist eine derartige Bildung eines Äthers nur selten konstatiert worden.

***p*-Methoxychlorbenzyl-dibenzylketon.**

(1, 3-Diphenyl-4-*p*-Methoxy-4-chlorbutanon-2.)

In das Gemisch von Dibenzylketon (3 g) und Anisaldehyd (2·5 g), welches vorher geschmolzen war, wurde unter Eiskühlung langsam trockenes Salzsäuregas eingeleitet, bis eine Zunahme von etwas mehr wie ein Molekül Salzsäure konstatiert werden konnte. Während des Einleitens trübt sich das Reaktionsgemisch zunächst und färbt sich dann rotbraun. Nach eintägigem Stehen über Kalk (zur Entfernung der mechanisch anhaftenden Salzsäure) erstarrt das Gemisch zu einer festen,

¹ Goldschmiedt und Knöpfer, Monatshefte für Chemie, 18, 444 (1897).

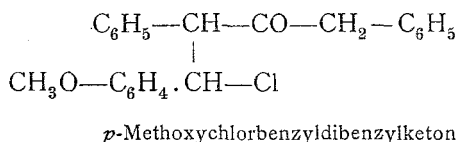
² Claisen und Mathews, Liebig's Ann., 218, 180 (1883).

³ Claisen und Crismer, Liebig's Ann., 218, 131 (1883).

⁴ Klages und Tetzner, Berl. Ber., XXXV, 3970 (1902).

gelben Masse, welche, mit Alkohol verrieben, die färbende Substanz an diesen abgibt, worauf das nun ganz weiße Reaktionsprodukt abgesaugt¹ und nochmals mit kaltem Alkohol nachgewaschen wurde. Das Rohprodukt ergab den Schmelzpunkt 115°. Nach dem Umkristallisieren aus einer heiß bereiteten Lösung von Äther, der beim Erkalten einige Tropfen Alkohol zugesetzt wurden, ergaben die Kristalle (rhombische Plättchen) den Schmelzpunkt 120 bis 121°.

Die Ausbeute an reinem Produkt betrug etwa 50% der Theorie. Die Substanz ist in der Kälte in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, in der Wärme in Äther, Eisessig und Ligroin leicht löslich. Unter der Annahme², daß das Chlor sich an jenes Kohlenstoffatom anlagert, welches die wenigsten elektronegativen Gruppen enthält, oder am weitesten von der Carbonylgruppe entfernt ist, ergibt sich für das Kondensationsprodukt folgende Formel:



0·3020 g Substanz gaben 0·1188 g Chlorsilber;

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₃ H ₂₁ O ₂ Cl
Cl	9·71	9·73

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt der Körper eine dunkelrote Färbung, welche beim Verdünnen mit Wasser unter gleichzeitiger Ausscheidung weißer Flocken wieder verschwindet.

¹ In der Mutterlauge schieden sich nach einiger Zeit Kristalle vom Schmelzpunkt 183° aus (Anissäure).

² Klages und Knoevenagel, Berl. Ber. XXIV, 246 (1881) und XXVI, 448 (1883).

Verhalten des *p*-Methoxychlorbenzylidibenzylketon
beim Erhitzen.

Untersuchungen an analog gebauten Ketonen ergaben, daß diese beim Erhitzen nach zwei Richtungen zerfallen können. Entweder tritt Salzsäureabspaltung ein, unter Eintritt doppelter Bindung, wie dies von Claisen und Claparède¹ an der Salzsäureverbindung des Benzylidenacetophenons, von Klages und Tetzner² beim *p*-Methoxychlorbenzyldeoxybenzoin, von Goldschmiedt und Knöpfer³ am Chlorbenzylphenylacetone beobachtet worden ist, oder es findet die Aufspaltung in ein Stilbenderivat und ein Säurechlorid statt, wie beim Chlorbenzyldeoxybenzoin⁴, Chlorbenzylidibenzylketon⁵ und beim Dichlorbenzyldeoxybenzoin⁶. In unserem Falle müßte demnach entweder unter Abspaltung von Salzsäure ein ungesättigtes Keton oder Methoxystilben (Schmelzpunkt 136°) und Phenyllessigsäurechlorid entstehen.

3 g Substanz wurden in einem Retörtchen bei einem Druck von 12 mm im Metallbad auf 140° bis 160° erhitzt. Nachdem die Zersetzung vollendet war, was daran erkannt wurde, daß die beim Erhitzen eingetretene Gasentwicklung (Salzsäure) aufgehört hatte, wurde unterbrochen. Es hinterblieb eine braune, durchsichtige, zähe, flüssige Masse, welche erkalten gelassen wurde. Nach einiger Zeit erstarrte sie, mit Äther versetzt und gerieben, zu einem gelben Kristallbrei. Dieser wurde vollständig in Äther gelöst und mit verdünnter Sodalösung geschüttelt. Der ätherische Auszug wurde abdunsten gelassen und es hinterblieben am Boden der Schale weiße Kristalle und am Rande eine braune Schmiere. Die Kristalle waren chlorfrei (Kupferperle), während die Schmiere noch Chlorreaktion zeigte. Einer nochmaligen Destillation unterzogen, lieferte sie eine neue Menge des kristallisierten Körpers. Dieser schießt aus Alkohol

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., XIV, 2463 (1881).

² Ber. der Deutschen chem. Ges., XXXV, 3971 (1902).

³ Monatshefte für Chemie, 18, 44 (1897).

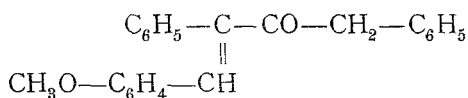
⁴ Klages und Knoevenagel, Berl. Ber. XXVI, 447 (1893).

⁵ Goldschmiedt und Knöpfer, Monatshefte für Chemie, 19, 421 (1898).

⁶ Klages und Tetzner, Berl. Ber. XXXV, 3970 (1902).

in schönen, weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 98° an. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt ungefähr 30% der Theorie. Es ist in der Kälte leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, in der Wärme in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Ligroin löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt der Körper eine grüne Färbung.

Die Sodalösung wurde mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und einige Stunden stehen gelassen. Es entstand nur eine minimale Trübung, wahrscheinlich von Spuren von Phenylessigsäure. Da nach Beendigung des Erhitzens in der Retorte wohl der charakteristische Geruch von Phenylessigsäurechlorid wahrnehmbar war, ohne daß Methoxystilben nachweisbar gewesen wäre, so kann man behaupten, daß hauptsächlich nur Salzsäure abgespalten wurde, während die Reaktion im andern Sinne nur in sehr untergeordnetem Maße stattfindet¹. Dies wurde auch durch die Analyse des entstandenen Körpers bestätigt, die für die neue Verbindung zur Formel $C_{23}H_{20}O_2$ führte, welche daher als *p*-Methoxybenzaldibenzylketon (1, 3-Diphenyl-4-*p*-methoxybuten-3-on) zu bezeichnen ist:



- I. 0·2032 g Substanz gaben 0·6284 g Kohlendioxyd und 0·1112 g Wasser;
 II. 0·2300 g Substanz lieferten bei der Methoxylbestimmung 0·1586 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{23}H_{20}O_2$
	I.	II.	
C.....	83·85	—	84·17
H.....	6·05	—	6·09
OCH ₃	—	9·09	9·47

¹ Auch Klages und Tetzner (Berl. Ber. XXXV, 3971 [1892]) konnten beim Erhitzen von *p*-Methoxychlorbenzyldeoxybenzoin, Benzoylchlorid als Nebenprodukt nachweisen, während der Hauptsache nach Salzsäure abgespalten wurde.

Die Darstellung eines kristallisierten Dibromids dieses ungesättigten Ketons gelang nicht. Das Keton wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und im Sonnenlicht die berechnete Menge Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst, zufließen gelassen. Die Flüssigkeit wurde entfärbt, doch hinterblieb beim Abdunsten der Lösung eine Schmiere, welche nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte.

Das Chlor im *p*-Methoxychlorbenzyldibenzylketon kann mit alkoholischer Kalilauge schon in der Kälte abgespalten werden, wie aus nachstehendem Versuche hervorgeht. Eine abgewogene Menge chlorhaltigen Ketons wurde in der Kälte in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge 24 Stunden stehen gelassen, dann mit Wasser verdünnt. Nach einiger Zeit hatte sich die milchig getrübe Flüssigkeit geklärt, der abgesetzte Niederschlag wurde durch Filtration entfernt. Schon der Umstand, daß das klare Filtrat neutral reagierte, beweist, daß die Abspaltung von Chlor quantitativ erfolgt ist, was bei der Titration mit $\frac{1}{100}$ normaler Silbernitratlösung seine Bestätigung fand. Die Substanz verhält sich daher in dieser Beziehung genau so, wie es von Goldschmidt und Spitzauer¹ für das Chlorbenzyldibenzylketon nachgewiesen worden ist.

0·0453 g Substanz gaben 0·0041 g Chlor.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{21}O_2Cl$
Cl	9·09	9·7%

Verhalten des *p*-Methoxychlorbenzyldibenzylketons gegen Methyl- und Äthylalkohol.

Bei dem Versuche, das *p*-Methoxychlorbenzyldibenzylketon aus Alkohol umzukristallisieren, zeigte es sich, daß das Verhalten dieses Körpers von dem anderer analogen chlor-

¹ Monatshefte für Chemie, 24, 727 (1903).

hältigen Ketone¹ wesentlich abweiche. Während es in der Regel² möglich ist, solche Ketone aus Methyl- oder Äthylalkohol unverändert umzukristallisieren, scheidet sich in meinem Falle schon nach ganz kurzem, nicht länger als zur Lösung erforderlichem Kochen mit den genannten Alkoholen, ein vom ursprünglichen Keton verschiedener Körper aus, und zwar je nach dem angewendeten Alkohol ein anderer. In beiden Fällen war die entstehende Verbindung chlorfrei und in beiden verschieden von dem bereits beschriebenen ungesättigten Keton. Es konnten nun für die Erklärung des Vorganges folgende Erwägungen in Betracht kommen:

1. Es konnte Abspaltung von Salzsäure eingetreten sein, wie es von Klages und Tetzner in den oben zitierten Fällen beobachtet worden ist; dem widerspricht jedoch unter Berücksichtigung des Umstandes, daß für das ungesättigte Keton zwei isomere Formen möglich sind, daß keiner der beiden erhaltenen Körper mit dem durch Destillation gewonnenen ungesättigten Keton identisch ist.

2. Es konnte Abspaltung von Salzsäure und gleichzeitig Methyl- beziehungsweise Äthylalkohol als Kristallalkohol addiert worden sein. Auch diese Annahme kann nicht zutreffend sein, weil der durch Äthylalkohol erhaltene Körper beim Kochen mit Methylalkohol und umgekehrt, wie durch besondere Versuche festgestellt worden ist, keine Veränderung erleidet. Auch können beide Körper über konzentrierter Schwefelsäure längere Zeit stehen und sogar auf 100 bis 110° erhitzt werden, ohne daß ein Gewichtsverlust eintritt, was bei Kristallalkohol wohl zu erwarten wäre.

3. Es wird Chlor gegen Methoxyl, beziehungsweise Äthoxyl ausgetauscht unter Bildung eines ätherartigen Körpers. Wie aus nachstehendem hervorgeht, entspricht die letzte Annahme den tatsächlichen Verhältnissen.

¹ Goldschmiedt und Knöpfer, Monatshefte für Chemie, 18, 443 (1897) und 19, 421 (1898).

² *p*-Methoxychlorbenzyldeoxybenzoin und *p*-Methylchlorbenzyldeoxybenzoin spalten nach Klages und Tetzner (Berl. Ber. XXXV, 3966 [1902]) beim Kochen mit Alkohol Salzsäure ab, ohne daß Oxyalkyl in das Molekül eintritt.

(1-3-Diphenyl-4-*p*-Methoxy-4-Methoxy-butanon-2.)

Wird *p*-Methoxychlorbenzylidibenzylketon mit Methylalkohol bis zur erfolgten Lösung gekocht, so scheiden sich beim Erkalten kleine, rhombische, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 118 bis 120° aus, der sich bei weiterem Umkristallisieren aus Holzgeist nicht ändert, aber auch bei mehrstündigem Kochen in Äthylalkohol keine Veränderung ergibt. Die Substanz gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine rot gefärbte Lösung und ist in der Kälte in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, in der Wärme in Eisessig, Alkohol und Ligroin leicht löslich.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

- I. 0·1703 g Substanz lieferten 0·4963 g Kohlensäure und 0·1045 g Wasser.
 II. 0·2560 g Substanz gaben bei der Methoxybestimmung 0·3317 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{24}H_{24}O_3$
	I.	II.	
C	79·45	—	80·00
H	6·80	—	6·67
OCH ₃	—	17·10 ¹	17·23

1-3-Diphenyl-4-*p*-Methoxy-4-Äthoxy-butanon-2.

Nach kurzem Kochen des *p*-Methoxychlorbenzylidibenzylketons mit Äthylalkohol fielen beim Erkalten schöne Kristalle in der Form rhombischer Plättchen aus, welche den konstanten Schmelzpunkt 92° hatten. Der Körper konnte nach mehrstündigem Kochen mit Methylalkohol unverändert wieder gewonnen werden. Er ist in der Kälte in Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, in der Wärme in Alkohol, Eisessig und Ligroin leicht löslich.

¹ Bei der Methoxybestimmung ist wegen der raschen Entwicklung des Jodmethyls ein Aufsatz anzuwenden, wie er bei der Methylimidbestimmung gebräuchlich ist, überdies wurde wegen Verharzung der Substanz Essigsäureanhydrid zugesetzt.

I. 0·1785 g Substanz gaben 0·5235 g Kohlensäure und 0·1128 g Wasser;

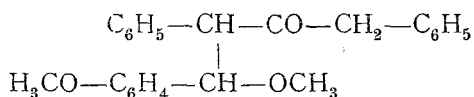
II. 0·3440 g Substanz gaben bei der Alkoxybestimmung 0·4245 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

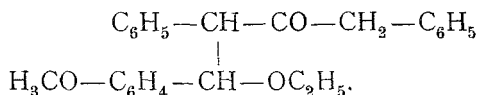
	Gefunden		Berechnet für
			$C_{25}H_{26}O_3$
	I.	II.	
C.....	79·99	—	80·23
H.....	7·01	—	6·99
OCH ₃ }	—	19·97	20·33
OC ₂ H ₅ }			

Auf Grund der Analysenresultate sowie der oben dargelegten Erwägungen muß daher beiden Ketonen folgende Struktur gegeben werden:

Bei 120° schmelzendes Keton:



Bei 92° schmelzendes Keton:



Es findet also eine Substitution von Chlor durch den Alkoholrest unter Bildung von Salzsäure und eines ätherartigen Körpers statt. Ich fand in der Literatur nur wenige Fälle, welche dem hier geschilderten Vorgange entsprechen:

Beim Erhitzen von *p*-Nitrobenzylchlorid mit einem großen Überschuß von Äthylalkohol im Rohre auf die Temperatur des kochenden Salzbadens (110°) erhält man den Äthyläther des *p*-Nitrobenzylalkohols. Ebenso verhält sich die Ortho-Verbindung.¹ Triphenylchlor- und Brommethan geben beim

¹ Erera, Gaz. chem. 18232 (1881).

Kochen mit Äthylalkohol Triphenylcarbinoläthyläther unter Abspaltung des bezüglichen Halogenwasserstoffes.¹ Widmann² teilt mit, daß er einen schön kristallisierten Körper bei der Bromierung von Acetoluid erhalten habe, der unzweifelhaft nach der Formel $C_6H_2Br_2(NH_2)CH_2Br$ zusammengesetzt gewesen sei und beim Erwärmen mit Alkohol Dibromamidobenzyläthyläther geliefert habe. Wenn auch, wie der Autor nachträglich fand, das angewandte *o*-Toluidin stets mit *p*-Toluidin verunreinigt gewesen ist, somit hier reine Körper nicht vorgelegen haben, so dürfte doch dieser Fall als Beispiel für den in Rede stehenden Austausch von Halogen gegen Alkoxy gelten. Beim Umkristallisieren von Halogenpinakanon mit Methyl-, bzw. Äthylalkohol erhielt Beckmann³ die entsprechenden Methoxy- und Äthoxyverbindungen. Bromdibenzylanthracen gibt in kochender Benzollösung beim Zutropfen von einigen Tropfen Methyl- oder Äthylalkohol nach Beobachtungen von Lippmann und seinen Schülern Pollack und Fritsch⁴ unter Bildung von Bromwasserstoffsäure die entsprechenden Alkoxydibenzylanthracene. Trotzdem sowohl Chlorbenzylidibenzylketon als auch Chlorbenzylphenylaceton von Goldschmiedt und Knöpfer aus Alkohol umkristallisiert worden sind, ohne daß eine Veränderung bemerkt worden wäre, habe ich doch Kontrollversuche über die Einwirkung von Alkoholen auf die obgenannten Körper angestellt und gefunden, daß eine Abspaltung von Chlor beim Kochen der chlorhaltigen Ketone mit Alkohol nicht nachweisbar war:

Chlorbenzylphenylaceton wurde mit Äthyl und mit Methylalkohol ungefähr zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es fiel beim Erkalten der Lösung unverändert aus und in der Mutterlauge konnte nach dem Abscheiden der organischen Substanz durch Verdünnen mit Wasser kein Chlor nachgewiesen werden. Bei längerem Kochen mit Amylalkohol

¹ Hemilian, Berichte, VII, 1208 (1874).

² J. pr. A., 38, 285 (1881).

³ Ann. 292, 8 (1896).

⁴ Lippmann u. Pollack, Monatshefte, 23, 678 (1902); Lippmann u. Fritsch, Monatshefte, 25, 802 (1904).

hinterblieben allerdings beim Abdunsten große Kristalle, welche nach einmaligem Umkristallisieren chlorfrei waren und den Schmelzpunkt 53—54° des durch Salzsäureabspaltung entstehenden ungesättigten Ketons hatten, das wohl nur infolge der höheren Siedetemperatur des Amylalkohols entsteht. Auch das Chlorbenzylidibenzylketon zeigte bei zweistündigem Kochen mit Methyl- bzw. Äthylalkohol keine Chlorabspaltung. Bei einer methylalkoholischen Lösung konnte sogar nach zweistündigem Erhitzen im Einschlußrohr auf 115° keine Zersetzung erzielt werden, das chlorhaltige Keton konnte unverändert und wieder isoliert werden.

Ein Versuch, das aus dem Chlormethoxybenzylidibenzylketon durch Äthylalkohol erhaltene, bei 92° schmelzende Keton zu oximieren, blieb erfolglos. 1 g Substanz wurde in Äthylalkohol gelöst, 0·6 g salzsaures Hydroxylamin zugesetzt und fünf Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dieser Zeit wurde mit einer neuen Menge Hydroxylaminchlorhydrat weiter gekocht. Beim Eingießen in Wasser entstand eine milchige Trübung. Die Suspension wurde mit Äther ausgeschüttelt und im Vakuum stehen gelassen. Es hinterblieb ein gelbes Öl, welches nach mehrtägigem Stehen beim Versetzen mit Alkohol Kristalle abschied, welche den Schmelzpunkt 92° der Ausgangssubstanz zeigten. Der Rest verblieb ölförmig.

***m-p*-Methylenedioxychlorbenzylidibenzylketon.**

(1-3-Diphenyl-4-*p*-Methylenedioxy-4-chlor-butanon-2.)

In ganz ähnlicher Weise wie das Kondensationsprodukt mit Anisaldehyd kann ein solches aus Dibenzylketon und Piperonal dargestellt werden. In das flüssige Gemisch von Dibenzylketon und etwas mehr als der molekularen Menge Piperonal wurde unter Eiskühlung so lange trockene Salzsäure eingeleitet, bis etwas mehr wie ein Molekül Salzsäure aufgenommen war. Die dickflüssige und braune Reaktionsmasse erstarrte nach längerem Stehen (über Kalk im Exsiccator) zu einer weißen, kristallinischen Masse; diese wurde mit kaltem

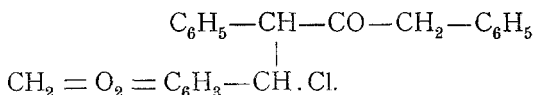
Alkohol gewaschen und aus Äther umkristallisiert. Der Körper schmilzt bei 106° unter Zersetzung, er ist in Chloroform in der Kälte, in Äther, Eisessig, Ligroin und Schwefelkohlenstoff beim Erwärmen leicht löslich. Die Rohausbeute war quantitativ, von reinem Kondensationsprodukt 75 % der Theorie. Beim Versetzen mit konzentrierter Schwefelsäure tritt eine dunkelbraune Färbung ein, die beim Verdünnen mit Wasser tief violett wird.

0·1640 g Substanz ergaben 0·0591 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₃ H ₁₉ O ₃ Cl
Cl.....	8·89	9·35

Dem Körper *m-p*-Methylenedioxychlorbenzylidibenzylketon kommt folgende Strukturformel zu:



Verhalten beim Erhitzen.

2—3 g Rohprodukt wurden in einem Retörtchen unter einem Drucke von 12 mm erhitzt. Die Zersetzung begann bei 130° und es wurde die Temperatur des Metallbades bei 150° so lange gehalten, bis die Gasentwicklung aufgehört hatte. Auch hier war beim Öffnen des Gefäßes der Geruch nach Phenyl-essigsäurechlorid wahrnehmbar. Der Retortenrückstand bestand aus einer zähen, braunen Masse, welche nach einiger Zeit harzig erstarrte. In Äther wurde sie kristallinisch. Aus Alkohol umkristallisiert, ergab sie gelbe Nadelchen vom Schmelzpunkte 120°, die in der Kälte in Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, in der Wärme in Eisessig, Alkohol und Ligroin leicht löslich sind. Sie zeigen mit konzentrierter Schwefelsäure eine braunrote Färbung.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{24}H_{22}O_4$
C.....	77·11	—	77·00
H.....	5·55	—	5·90
OCH ₃	—	8·30	8·30

Keton vom Schmelzpunkte 87°:

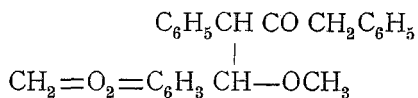
- I. 0·1821 g Substanz gaben 0·5176 g Kohlensäure und 0·0993 g Wasser;
 II. 0·1338 g Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung 0·1812 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

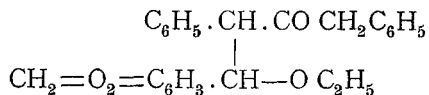
	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{25}H_{24}O_4$
C.....	77·50	—	77·26
H.....	6·06	—	6·19
OC ₂ H ₅	—	11·06	11·60

Man muß also den beiden Körpern folgende Formeln geben:

Keton vom Schmelzpunkte 97° (*m-p*-Methylenedioxy-methoxybenzylidibenzylketon):



Keton vom Schmelzpunkte 87° (*m-p*-Methylenedioxy-äthoxybenzylidibenzylketon):



Die Untersuchung der beschriebenen Verbindungen soll, da ich an der Fortsetzung der Arbeit verhindert bin, von

anderer Seite im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden, namentlich in der Richtung der Darstellung der möglichen stereo-isomeren ungesättigten Ketone.

Im Anschluß an vorstehendes seien die Kondensationsprodukte des Dibenzylketons mit Zimmtaldehyd und mit Normalbutyraldehyd kurz beschrieben, deren Darstellung mir zwar gelungen ist, die aber stets in so schlechter Ausbeute erhalten worden sind, daß eine eingehende Untersuchung bisher unterbleiben mußte.

Cl-Cinnamenyldibenzylketon.

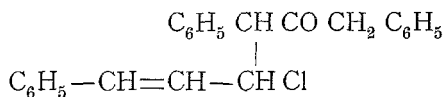
Die Darstellung geschah genau nach dem für die anderen analogen Kondensationen angegebenen Verfahren. Aus der dickflüssigen, grünlich-gelben Reaktionsmasse schieden sich beim Versetzen mit Alkohol sofort Kristalle aus; da dieselben in Alkohol sehr leicht löslich sind, ist derselbe in nicht zu großen Mengen anzuwenden. Ich erhielt aus 5 g des angewendeten Gemisches 0·5 g reines Produkt vom Schmelzpunkte 107°.

0·2004 g Substanz ergaben 0·0835 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{21}OCl$
Cl.	10·30	9·83

Dem neuen Körper kommt folgende Formel zu:



n-Chlorbutyldibenzylketon.

Durch Kondensation von Dibenzylketon mit *n*-Butyraldehyd in der früher angegebenen Weise erhielt ich aus der entstandenen Schmiere durch Äther schöne, weiße Kristalle vom Schmelzpunkte 76°, aber in so geringer Ausbeute, daß eine Analyse unmöglich war.

Versuche, Dibenzylketon mit Toluylaldehyd und Salicylaldehyd unter dem Einfluß von Salzsäure zu kondensieren, blieben erfolglos, da sie zu Schmierem führten, aus denen keine kristallisierten Körper gewonnen werden konnten.

Am Schlusse meiner Arbeit fühle ich mich verpflichtet, Herrn Prof. Goldschmiedt für die werktätige Unterstützung, die er mir dabei angedeihen ließ, meinen herzlichsten Dank abzustatten.
