

# Über Kondensationen von Terephtalaldehyd mit Ketonen

von

stud. phil. **Hans v. Lendenfeld.**

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

*Ausgeführt mit Unterstützung der »Gesellschaft zur Förderung deutscher  
Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen«.*

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

Da Kondensationen aromatischer Dialdehyde mit Ketonen wegen der Schwierigkeit ihrer Beschaffung noch nicht ausgeführt worden waren, versuchte ich, auf Veranlassung Professor Goldschmiedt's, Terephtalaldehyd, für dessen Darstellung wir Thiele und Winter<sup>1</sup> eine verhältnismäßig bequeme Methode verdanken, mit einigen Ketonen zu kondensieren. Der Terephtalaldehyd wurde hienach dargestellt durch Verseifen des aus dem p-Xylol hergestellten Terephtalaldehyd-tetraacetates. Die vor kurzem von Thiele und Günther<sup>2</sup> publizierte bessere Methode der Herstellung konnte ich nicht mehr benützen, da bei deren Erscheinen nachstehende Versuche nahezu abgeschlossen waren. Inzwischen haben I. Thiele und K. G. Falk<sup>3</sup> Kondensationen mit o-Phtalaldehyd veröffentlicht. Die Produkte, welche diese erhielten, entstanden meistens unter Ringschlußbildung in der Weise, daß beide Aldehydgruppen mit einem Molekül des Ketons reagierten.

<sup>1</sup> Annalen v. 311, p. 358 (1900).

<sup>2</sup> Annalen v. 347, p. 110 (1906).

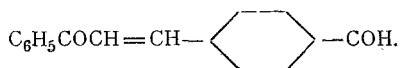
<sup>3</sup> Annalen v. 347, p. 112 (1906).

Bei meinen Versuchen bekam ich immer ungesättigte Ketone oder deren Salzsäureadditionsprodukte; eine aldolartige Kondensation, wie sie v. Baeyer<sup>1</sup>, Claisen und Ponder<sup>2</sup>, Goldschmiedt<sup>3</sup> beobachteten, wurde nicht erhalten.

### Kondensation von Terephtalaldehyd und Acetophenon mittels Kalihydrat.

7·8 g Aldehyd und 14·4 g Acetophenon (1 : 2 Mol.) wurden in 78 g 96prozentigem Alkohol unter gelinder Erwärmung gelöst, nach dem Erkalten 120 g Wasser hinzugefügt, wobei eine leichte Trübung entsteht, und hierauf mit 12 g 10prozentiger Kalilauge versetzt, welche die Bildung einer gelb gefärbten Emulsion veranlaßt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden geschüttelt, wobei sich ein flockiger, gelber Niederschlag abscheidet, in welchem man unter dem Mikroskope neben amorphen Massen auch Täfelchen erkennen konnte. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und das Filtrat weiter geschüttelt, wodurch weitere Mengen gewonnen wurden. Nun wurde der gesamte Niederschlag mit 700 g Methylalkohol gekocht, welcher beiläufig die Hälfte aufnimmt. Aus der Lösung fällt beim Erkalten ein hellgelb gefärbter, kristallinischer Körper aus.

#### *p*-Phenyl-1-propenon-1-benzaldehyd.



Die durch Schmierer und den weiter unten zu beschreibenden Körper stark verunreinigte Substanz ist nach siebenmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol rein; sie bildet schwachgelb gefärbte Nadeln, deren Schmelzpunkt konstant bei 125°, unter vorhergehendem Erweichen, liegt.

- I. 0·2083 g Substanz gaben 0·6175 g Kohlendioxyd und 0·0853 g Wasser.
- II. 0·1982 g Substanz gaben 0·5880 g Kohlendioxyd und 0·0965 g Wasser.

<sup>1</sup> Berl. Ber. v. 15, p. 2856 (1882).

<sup>2</sup> Annalen v. 223, p. 144 (1884).

<sup>3</sup> Monatshefte v. 20, p. 750 (1899).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{16}H_{12}O_2$
C.....	80·84	80·91	81·36
H.....	4·6	5·4	5·1

Ausbeute an reinem Produkt zirka 30% der Theorie. Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe. Er ist leicht löslich in heißem Alkohol, heißem Äther, Benzol, Eisessig, schwer in kaltem Wasser und Äther.

### Phenylen-1-4-di-phenyl-1-propenon-1.



Der im Methylalkohol nicht aufgenommene Teil des Reaktionsproduktes bestand aus einer gelben, kristallinischen Masse, die in der Mehrzahl der gewöhnlichen Lösungsmittel schwer löslich ist. Aus Chloroform oder Eisessig läßt sich dieser Körper umkristallisieren. Nach zweimaligem Umkristallisieren bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 200°—201°. Der Körper bildet schön ausgebildete, sechsseitige, gelbe Tafeln.

0·2078 g Substanz lieferten 0·6508 g Kohlendioxyd und 0·1058 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{24}H_{18}O_2$
C.....	85·4	85·2
H.....	5·6	5·3

Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 25% der Theorie. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelber Farbe.

Einwirkung von Phenylhydrazin. 0·5 g Kondensationsprodukt wurden in möglichst wenig heißem Eisessig gelöst und Phenylhydrazin in geringem Überschuß hinzugefügt. Beim Kochen scheiden sich bereits nach einer Viertelstunde



allmählich heller wird. Der trocken gewordene Rückstand wurde zur Entfernung von verunreinigenden Schmieren wiederholt mit Methylalkohol verrieben und schließlich aus Nitrobenzol, welches aber nicht bis zum Sieden erhitzt werden darf, umkristallisiert. In den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Substanz nahezu unlöslich. Nach zweimaligem Umkristallisieren bildet der Körper farblose Nadeln, welche bei  $194^{\circ}$ — $195^{\circ}$  schmelzen. Bereits über  $160^{\circ}$  beginnt der Körper gelb zu werden. Wird er durch 4 Stunden einer Temperatur von  $160^{\circ}$ — $170^{\circ}$  ausgesetzt, so entweicht Salzsäure und es bleibt ein Rückstand, der, aus Chloroform umkristallisiert, sechsseitige Blättchen liefert, welche mit dem Phenylen-1, 4-di-phenyl-1-, propenon-1 identisch sind, wie durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt nachgewiesen wurde.

0·2127 g Substanz gaben 0·5486 g Kohlendioxyd und 0·0897 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{20}Cl_2O_2$
C . . . . .	70·3	70·1
H . . . . .	4·7	4·9

Ein Versuch, das Kondensationsprodukt darzustellen, bei welchem die eine Aldehydgruppe unverändert ist, mißlang, da bei der Kondensation von 1 Molekül Aldehyd und 1 Molekül Keton auch der oben beschriebene Körper entsteht, während aus dem Reaktionsprodukt der überschüssige Terephtalaldehyd durch Sublimation im Vakuum zurückgewonnen werden konnte.

0·2090 g Substanz gaben 0·5361 g Kohlendioxyd und 0·0892 g Wasser.

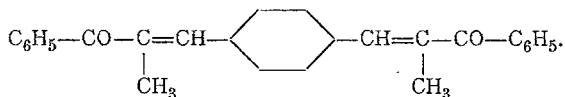
0·1595 g Substanz gaben 0·1068 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{24}H_{20}Cl_2O_2$
	I	II	
C . . . . .	70·0		70·1
H . . . . .	4·7		4·9
Cl . . . . .		16·5	17·3

## Kondensation von Terephtalaldehyd mit Äthylphenylketon durch Kalihydrat.

### Phenylen-1-4-di-phenyl-1-methyl-2-propenon-1.



1 g Aldehyd und 2 g Keton (zirka 1 zu 2 Mol.) wurden in 13 g 96 prozentigem Alkohol gelöst, 20 g Wasser hinzugefügt, wobei eine schwache Emulsion entsteht, die dann, bei Zugabe von 2 g zehnprometiger Kalilauge, unter Gelbfärbung zunimmt. Nach etwa fünfstündigem Schütteln scheidet sich ein Öl ab, das, durch vier Wochen sich selbst überlassen, opak und zäh wurde; auf Zusatz von etwas Alkohol löste sich das Öl beim Schütteln bald auf und es blieben farblose, sechsseitige Blättchen ungelöst zurück. Diese wurden aus Alkohol so lange umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant bei 162° lag. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 0·3 g.

0·2050 g Substanz gaben 0·6373 g Kohlendioxyd und 0·1284 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2$
C .....	84·8	85·2
H .....	6·9	6·0

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die alkoholisch-essigsäure Lösung des Körpers fällt in der Wärme ein gelber Körper aus, der aus Pyridin umkristallisiert, gelbe Nadeln bildet, die bei 245° sintern, bei steigender Temperatur sich zersetzen und bei 254° eine klare Schmelze bilden.

## Kondensation von Terephtalaldehyd mit Äthylphenylketon durch Salzsäure.

### Phenylen-1-4-di-phenyl-1-methyl-2-chlor-3-propenon-1.



In ein Gemisch von 1 g Aldehyd, 2 g Keton (1 zu 2 Mol.) und 5 g Eisessig wird, unter Kühlung, trockene Salzsäure ein-

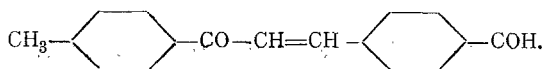
geleitet. Die Masse färbt sich dunkler, und der Aldehyd geht in Lösung. Nach 2 Stunden ist die Flüssigkeit dunkelgrün, und die Gewichtszunahme beträgt 0·7 g entsprechend der Theorie für  $(C_6H_5-CO\cdot CH-CH_3-CHCl)_2C_6H_4$ . Nach etwa 12 Stunden war ein hellgelb gefärbter, kristallinischer Niederschlag zur Ausscheidung gekommen. Der Körper wurde mit Methylalkohol gewaschen und mehrmals aus Benzol umkristallisiert und bildete, so behandelt, längliche rhombische Täfelchen, deren Zersetzungspunkt bei 240° lag. Solange der Körper unrein ist, fällt er sehr langsam aus der Benzollösung aus, während der reine Körper rasch auskristallisiert. Die Kondensation wurde noch zweimal wiederholt; so daß im ganzen 9 g des Gemisches verarbeitet worden sind. Dennoch erhielt ich nur 0·19 g an reinem Produkt. Um die Substanz zu identifizieren, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen.

Der Körper (0·1848 g) wurde im Vakuum bis nahe auf den Zersetzungspunkt erhitzt und ein Luftstrom durchgeleitet, welcher die Dämpfe in eine Vorlage führte, in der sich 30 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n. Kalilauge befanden. Ich benötigte 22·2 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n. Schwefelsäure zum Zurücktitrieren. Also entsprachen 7·8 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n. Kalilauge der entwichenen Salzsäuremenge oder 0·02872 g HCl. Auf 100 Teile sind dies 15·5 Teile. Der Körper  $C_{26}H_{24}Cl_2O_2$  hat in 100 Teilen 16·5 Teile Salzsäure.

Der Rückstand wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Der so gewonnene Körper erwies sich als identisch mit dem Phenylen-1, 4-di-phenyl-1, methyl-2, propenon-1.

### Kondensation von Terephtalaldehyd und *p*-Tolylmethylketon mittels Kalihydrat.

#### *p-p*-Tolyl-1-propenon-1-benzaldehyd.



1 g Aldehyd und 1 g Keton (1 : 1 Mol.) wurden in 13 g 96prozentigem Alkohol gelöst, 20 g Wasser hinzugefügt und hierauf 2 g zehnpromtente Kalilauge zugesetzt, wobei sich beim Schütteln eine gelbe Emulsion bildet. Nach zweistündigem

Schütteln war ein gelber Körper in sehr guter Ausbeute ausgefallen, der nach dem Abfiltrieren gut mit kaltem Alkohol gewaschen und dann aus Alkohol umkristallisiert wurde. Hierbei kann ein schwerlöslicher Körper in geringer Menge abgeschieden werden, welcher sich als das weiter unten beschriebene symmetrische Kondensationsprodukt erwies. Nach mehrmaligem Umkristallisieren bestand der Körper aus kleinen, verfilzten, gelben Nadeln, die bei  $130^\circ$  unter vorausgehendem Sintern schmolzen. Er ist leicht löslich in Benzol, Eisessig, heißem Alkohol und heißem Äther.

0·2001 g Substanz gaben 0·5958 g Kohlendioxyd und 0·1010 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2$
C .....	81·24	81·6
H .....	5·6	5·6

Hydrazon. Bei der Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung, unter Zusatz von Essigsäure, bildet sich nach zweistündigem Kochen ein roter Körper. Dieser wird aus einem Benzol-Xylolgemisch umkristallisiert; er besteht aus roten Nadeln und schmilzt unscharf bei  $224^\circ$ .

0·1611 g Substanz gaben bei 744 mm Barometerstand und einer Temperatur von  $23^\circ$   $12\cdot3\text{ cm}^3$  Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{20}N_2O$
N .....	8·1	8·0

### Phenylen-1-4-di-*p*-Tolyl-1-propenon-1.



3 g Aldehyd und 6 g Keton (1:2 Mol.) wurden in 39 g 96prozentigem Alkohol gelöst, 60 g Wasser hinzugefügt und



hierauf 12 g zehnpromzentige Kalilauge zugesetzt, wobei sich eine gelbe Emulsion bildete. Nach fünfstündigem Schütteln färbt sich die Flüssigkeit dunkler und es scheidet sich ein Niederschlag ab. Das Reaktionsgemisch wurde stehen gelassen, abfiltriert und abwechselnd aus Eisessig und viel Alkohol umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt bei  $236^{\circ}$ — $238^{\circ}$  lag. Der Körper besteht aus Nadeln, die sich auf dem Filter zu einem Filz zusammenlegen. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter Farbe auf und ist leicht löslich in heißem Benzol, heißem Eisessig, heißem Alkohol, nicht löslich in Äther.

0·1873 g Substanz gaben 0·5873 g Kohlendioxyd und 0·0976 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{32}O_2$
C .....	85·5	85·23
H .....	5·8	6·0

Beim Einengen der Mutterlaugen fallen reichliche Mengen des unsymmetrischen Produktes aus.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin in Eisessiglösung erhielt ich gelbe, nicht kristallisierte Massen, welche die Pyrazolinreaktion zeigten.

### Kondensation von Terephtaldehyd und *p*-Tolylmethylketon mittels Salzsäure.

#### Phenylen-1-4-di-*p*-Tolyl-1-chlor-3-propanon-1.



1 g Aldehyd und 2 g Keton (1 : 2 Mol.) wurden in Eisessig suspendiert und unter Kühlung trockene Salzsäure eingeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, später dunkler und nach eineinhalb Stunden scheidet sich ein rötlichgelber Körper ab, während das Gemisch um 1·2 g zunimmt, hat (theoretisch

0·7 g für  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CHCl})_2\text{C}_6\text{H}_4$ ). Beim Stehenlassen wird die ganze Masse breiartig. Die überschüssige Säure wurde über Kalk im Exsikkator entfernt, das Produkt mit Methylalkohol gewaschen und schließlich solange aus Xylol umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 228—230° konstant blieb. Bereits über 170° wird der Körper gelb. Er bildet farblose Nadeln, die in Äther, Alkohol und Benzol nicht löslich sind.

0·2245 g Substanz gaben 0·1443 g Chlorsilber.

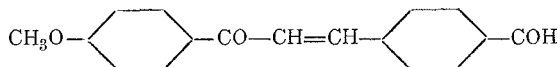
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Cl}_2$
Cl . . . . .	15·9	16·17

Der Körper wurde im Vakuum eine Stunde auf 170° erhitzt, worauf der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert, und der neue Körper mit dem Phenylen-1-4-di-*p*-tolyl-1-propenon-1 identifiziert wurde.

### Kondensation von Terephtalaldehyd und Anisylmethylketon<sup>1</sup> mittels Kalihydrat.

#### *p-p*-Methoxyphenyl-1-propenon-1-benzaldehyd.



1 g Aldehyd und 1 g Keton (zirka 1 : 1 Mol.) wurden in 13 g 96prozentigem Alkohol gelöst, 20 g Wasser und 2 g zehnpromzentige Kalilauge hinzugefügt und dann stehen gelassen. Bereits nach einigen Minuten fällt ein reichlicher Niederschlag aus, welcher nach 15stündigem Schütteln breiartig wird. Der Körper wurde aus Alkohol umkristallisiert, wobei ein kleiner Teil ungelöst blieb, der aus dem symmetrischen Produkt besteht. Nach zweimaligem Umkristallisieren bleibt der Schmelzpunkt konstant

<sup>1</sup>Das Keton wurde dargestellt nach Charon und Zamanos, C. r., 133, 742 (1901). Die Reinigung geschah durch Destillation.

bei 121°. Der Körper bildet große, gelbe Nadeln, die auf dem Filter eine Art Filz bilden und ist leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, heißem Äther und Benzol.

0·2035 g Substanz gaben 0·5724 g Kohlendioxyd und 0·0929 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_3$
C .....	76·4	76·7
H .....	5·1	5·2

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin bei Gegenwart von Essigsäure in alkoholischer Lösung, erhielt ich beim Kochen einen rötlichgelben Körper, der, aus verdünntem Pyridin umkristallisiert, bei 208° unter Zersetzung schmolz und rhombische, rötlichgelbe Nadeln bildete.

0·0957 g Substanz gaben bei 21° Temperatur und 743 mm Barometerstand 7  $cm^3$  Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{20}O_2N_2$
N .....	8·1	7·9

### Phenylen-1-4-di-*p*-methoxyphenyl-1-propenon-1.



1 g Aldehyd und 2·5 g Keton (1 auf 2 Mol.) wurden in 13 g 96prozentigem Alkohol gelöst, 20 g Wasser und 2 g zehnpromtente Kalilauge hinzugefügt. Im Verlaufe einiger Minuten zeigte sich eine gelbe, flockige Ausscheidung, die, sich vermehrend, nach dreistündigem Schütteln das ganze Gemisch in einen Brei umwandelte. Nach dem Absaugen wurde das Produkt aus Eisessig umkristallisiert und bestand dann aus großen, gelben Blättchen, die bei 250° schmelzen. Der Körper ist schwer löslich in Benzol, Alkohol, Äther und kaltem Eisessig. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit roter Farbe.

0·2293 g Substanz gaben 0·6577 g Kohlendioxyd und 0·1077 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{22}O_4$
C .....	78·23	78·37
H .....	5·23	5·5

### Kondensation von Terephthalaldehyd und Anisylmethylketon mittels Salzsäure.

1 g Aldehyd und 2·5 g Keton (1 auf 2 Mol.) wurden in 5 g Eisessig suspendiert und trockene Salzsäure unter Kühlung eingeleitet. Nach zwei Stunden betrug die Gewichtszunahme 2·5 g; das Reaktionsgemisch wurde dunkelrot. Die überschüssige Säure wurde über Kalk entfernt, worauf der Körper kurz mit Benzol gekocht und der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert wurde. Das resultierende Produkt besteht aus roten Blättchen, welche bei 250° schmelzen. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Phenylen-*p*-di-methoxyphenylpropenon zeigt keine Depression. Die rote Färbung kann man zum Verschwinden bringen, wenn man den Körper mehrmals aus Nitrobenzol unter Zugabe von etwas Tierkohle umkristallisiert. Der so gewonnene Körper ist identisch mit dem symmetrischen Kondensationsprodukt, das mittels Kalilauge erhalten wird.

Ich versuchte auch Dibenzylketon und Azeton mit Terephthalaldehyd zu kondensieren, allein ich konnte keinen kristallisierten Körper erhalten, obwohl ich die Versuchsbedingungen auf das mannigfachste variierte.

---

Zum Schlusse sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Goldschmiedt, für die Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit im vollsten Maße zu teil werden ließ, sowie der »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Literatur und Kunst in Böhmen« für die mir gewährte Subvention meinen innigsten Dank auszusprechen.

---