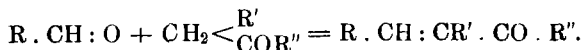


44. A. Cornelson und St. v. Kostanecki: Zur Einwirkung der Aldehyde auf Ketone.

(Eingegangen am 24. Januar.)

Nach den Untersuchungen von Schmidt¹⁾ und von Claisen und Ponder²⁾ reagiren die Aldehyde auf Ketone bei Gegenwart von sehr verdünnter Natronlauge unter Bildung von ungesättigten Ketonen nach der allgemeinen Gleichung:



Von beiden Seiten wurde die Leichtigkeit betont, mit welcher diese Art der Condensation eintritt. Die Reaction braucht nicht durch Wärmezufuhr unterstützt zu werden, und es genügen schon sehr kleine Mengen von Natronlauge, um sehr gute Ausbeuten an ungesättigten Ketonen zu erhalten.

Hingegen haben wir in den citirten Arbeiten keine Angaben darüber gefunden, ob ein stärkerer Zusatz von Natronlauge irgend welchen Einfluss auf den Verlauf der Reaction ausübt.

Die Resultate, die wir bei der Paarung des Salicylaldehyds mit Acetophenon erhalten haben, lassen es aber als erwünscht erscheinen, das Studium der Einwirkung von Aldehyden auf Ketone wieder aufzunehmen, indem wir bei Gegenwart von concentrirtem Alkali ein ganz anderes Product als das 2-Oxybenzalacetophenon erhielten.

Bei der Condensation von Salicylaldehyd mit Aceton³⁾ oder mit Acetophenon⁴⁾ zu den entsprechenden ungesättigten Ketonen muss die Natronlauge bedeutend concentrirter als allgemein üblich genommen werden. Dabei haben wir stets neben dem 2-Oxybenzalacetophenon das Auftreten noch eines anderen Körpers beobachtet, dessen Menge um so grösser wurde je mehr Alkali man zu der alkoholischen Lösung der beiden Componenten hinzusetzte. Der neue Körper musste durch Condensation des Salicylaldehyds mit Acetophenon entstanden sein, das bewies seine glatte Spaltung beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in Salicylaldehyd und Acetophenon. Von dem 2-Oxybenzalacetophenon war er aber völlig verschieden. Er krystallisirte aus Alkohol in weissen Nadeln (das 2-Oxybenzalacetophenon bildet gelbe Tafeln) und war in Alkali vollständig unlöslich, während das 2-Oxybenzalacetophenon in verdünnter Natronlauge mit orangerother Farbe leicht löslich ist. Wegen der letzteren Eigenschaft waren wir anfangs geneigt anzunehmen, dass das Hydroxyl des Salicylaldehyds bei der

¹⁾ Diese Berichte 13, 2342, 14, 557 und 1459.

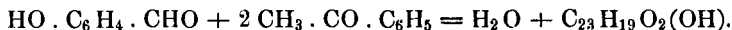
²⁾ Ann. d. Chem. 223, 137.

³⁾ cfr. Harries, Diese Berichte 24, 3180.

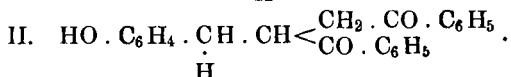
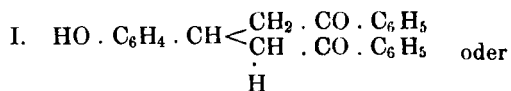
⁴⁾ cfr. die vorstehende Mittheilung von Bablich und Kostanecki.

Reaction betheiligte sei. Dies trifft aber nicht zu; der Körper enthält, trotzdem er in Alkalien unlöslich ist, eine freie Hydroxylgruppe, da er eine Acetylverbindung liefert. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmten im Kohlenstoffgehalt genau auf die Formel eines *o*-Oxybenzalacetophenons.

Erst das Studium der weiter unten beschriebenen Derivate stellte fest, dass dem Körper die Formel $C_{23}H_{20}O_3$ zukommt, und dass er somit nach folgender Gleichung entstanden ist:



Hierdurch waren die Darstellungsbedingungen des neuen Körpers gegeben; er entsteht in sehr guter Ausbeute, wenn man zwei Moleküle Acetophenon auf 1 Mol. Salicylaldehyd bei Gegenwart von starker Natronlauge einwirken lässt. Da nun mit weniger concentrirtem Alkali das 2-Oxybenzalacetophenon durch Zusammentritt von je einem Molekül der beiden Ausgangssubstanzen erhalten wird, so lag die Vermuthung nahe, der Körper $C_{23}H_{20}O_3$ könnte aus der letzteren Verbindung durch Aufnahme von noch einem Mol. Acetophenon entstanden sein. Der Versuch bestätigte dies; wir haben durch Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von 2-Oxybenzalacetophenon mit Acetophenon bei Gegenwart von conc. Natronlauge denselben Körper mit allen charakteristischen Eigenschaften erhalten. Die Addition von Acetophenon kann hier theoretisch zu zwei Verbindungen führen:



Nach dem was wir über die Anlagerungen an ungesättigte Verbindungen wissen¹⁾, ist die zweite Formel so gut wie ausgeschlossen, und die erste Formel muss als die richtige angesehen werden. Hiernach würde der Körper *o*-Oxybenzaldiacetophenon zu nennen sein und in die Klasse der 1.5-Diketone gehören.

Bisher sind für die Darstellung der 1.5-Diketone nur solche Ketone verwerthet worden, »die saure Methylenwasserstoffatome« enthielten, wie die Körper vom Acetessigestertypus²⁾ und das Desoxy-

¹⁾ Michael, Journ. f. prakt. Chem. 35, 349 und 37, 522. Auwers, Diese Berichte 24, 307. Knoevenagel und Weissgerber, Diese Berichte 26, 436. Knoevenagel, Ann. d. Chem. 281, 24. Michael, Diese Berichte 27, 2126. Vorländer, Diese Berichte 27, 2053. Knoevenagel, Diese Berichte 27, 2337.

²⁾ Hantzsch, Diese Berichte 18, 2585. Engelmann, Ann. d. Chem. 231, 67. Knoevenagel, Ann. d. Chem. 281, 24.

benzoïn¹⁾. Man hat diese Ketone entweder direct auf einen Aldehyd oder auf ein ungesättigtes Keton²⁾ einwirken lassen. Der vorliegende Fall, wo ein nach dem Typus $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}'$ zusammengesetztes Keton — das Acetophenon — mit einem Aldehyd bei Gegenwart eines passenden Condensationsmittels zu einem 1.5-Diketon zusammentritt, stellt zahlreiche Synthesen dieser interessanten Körperklasse in Aussicht. Ob sich nun überall die 1.5-Diketone mit derselben Leichtigkeit erhalten lassen werden, darüber möchten wir uns heute noch nicht aussprechen. Jedenfalls müssen ganz allgemein die Ketone nach dieser Richtung untersucht werden, denn schon jetzt scheint es uns keinem Zweifel zu unterliegen, dass sich die Synthesen der 1.5-Diketone auf eine viel breitere Basis stellen lassen werden, als man dies bisher angenommen hat.

2-Oxybenzaldiacetophenon, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : (\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Zu seiner Darstellung werden Salicylaldehyd (1 Th.) und Acetophenon (2 Th.) in 10 Th. Alkohol gelöst und hierzu eine Lösung von 2 Th. Natronhydrat in 2 Th. Wasser hinzugesetzt. Man lässt 24 Std. stehen und giesst das Ganze in viel Wasser, wobei das 2-Oxybenzaldiacetophenon ausfällt, während geringe Mengen des o-Oxybenzalacetophenons in Lösung bleiben. Der Niederschlag wird nun auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und mehrmals aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt. Man erhält so weisse, dünne Säulen vom Schmp. 131° , die in Alkohol, Benzol, Chloroform leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff ziemlich schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_3$.

Procente: C 80.23, H 5.81,

Gef. » » 80.06, 80.32, 80.02, » 5.99, 5.69, 5.96.

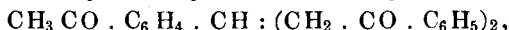
Das 2-Oxybenzaldiacetophenon ist selbst in warmer verdünnter Natronlauge vollständig unlöslich. Bringt man es aber in 15procentige Kalilauge und kocht die Lauge ein, so wird es, wenn die Kalilauge genügende Concentration erlangt hat, von derselben angegriffen. Mit dem Wasserdämpfen destillirt alsdann das Acetophenon, während der Salicylaldehyd, an Kali gebunden, im Kolben zurückbleibt. Die Spaltung erfolgt glatt. Wie bereits erwähnt, bildet sich auch das 2-Oxybenzaldiacetophenon, wenn man das 2-Oxybenzalacetophenon (1 Th.) und Acetophenon (1 Th.) in Alkohol löst und hierzu eine Lösung von 2 Th. Natronhydrat in wenig Wasser hinzusetzt³⁾. Nach

¹⁾ Japp und Klingemann, Diese Berichte **21**, 2934. Knoevenagel und Weissgerber, Diese Berichte **26**, 44. Knoevenagel, Ann. d. Chem. **281**, 24. ²⁾ Knoevenagel, l. c.

³⁾ Beim Stehenlassen von 2-Oxybenzalacetophenon allein mit alkoholischer Natronlauge entstand der Körper nicht. Wir erwähnen den Versuch ausdrücklich, weil wir inzwischen die Beobachtung gemacht haben, dass einige

24stündigem Stehen fällt man das entstandene 2-Oxybenzalacetophenon mit Wasser und reinigt es wie oben angegeben.

Acetyl-2-Oxybenzalacetophenon,



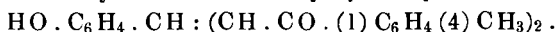
wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Prismen, die bei 83—84° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_4$.

Procente: C 77.72, H 5.70,

Gef. » » 77.85, 77.79, 77.30, 77.46, » 5.44, 6.08, 5.80, 5.83.

2-Oxybenzal-di-Methyl-*p*-Tolylketon,



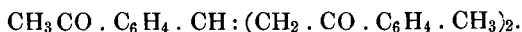
Diese Verbindung wurde als Nebenproduct bei der Darstellung des 2-Oxybenzal-Methyl-*p*-Tolylketons¹⁾ erhalten. Sie krystallisirt aus Alkohol in weissen Prismen, die bei 131—132° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_3$.

Procente: C 80.64, H 6.45,

Gef. » » 80.86, 80.69, 80.65, » 6.88, 6.74, 6.55.

Das Acetyl-2-oxybenzal-di-Methyl-*p*-Tolylketon,



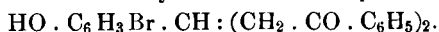
Weisse Prismen, die bei 95° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_4$.

Procente: C 78.26, H 6.28.

Gef. » » 77.84, » 6.21.

5-Brom-2-Oxybenzalacetophenon,



Auch diese Verbindung bildet sich als Nebenproduct bei der Darstellung des entsprechenden ungesättigten Ketons, des 5-Brom-2-Oxybenzalacetophenons²⁾. Sie krystallisirt aus Alkohol in weissen, rosettenförmig gruppirten Nadeln, die bei 158—159° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{BrO}_3$.

Procente: C 65.25, H 4.49, Br 18.91.

Gef. » » 65.04, 64.91. » 4.48, 4.35, » 18.51.

ungesättigte Ketone durch alkalische Agentien verändert werden und dieselben Körper liefern, die wir aus dem Reactionsproducte der Aldehyde auf Ketone bei Gegenwart von concentrirter Natronlauge in besserer Ausbeute ebenfalls erhalten haben. Die Untersuchung dieser merkwürdiger Weise bisher übersehenen Verbindungen ist bereits so weit vorgeschritten, dass recht bald weitere Mittheilungen aus meinem Laboratorium erfolgen werden.

Kostanecki.

¹⁾ cfr. Die vorstehende Mittheilung von Kostanecki und Tambor.

²⁾ cfr. die folgende Abhandlung.

5-Brom-Acetyl-2-Oxybenzaldiacetophenon,



Bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, weisse, dicke Säulen. Schmp. 107°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{BrO}_4$.

Procente: C 64.52, H 4.52.

Gef. » » 64.49, » 4.62.

Bern, Universitätslaboratorium.

45. St. v. Kostanecki und E. Oppelt: Ueber einige Derivate des 2-Oxybenzalacetophenons.

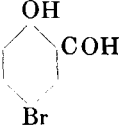
(Eingegangen am 24. Januar.)

Im weiteren Verlaufe der Studien über die Umwandlungsproducte des 2-Oxybenzalacetophenons interessirte uns sein Aethyläther, zu dem wir durch Alkylierung des 2-Oxybenzalacetophenons mit Aethyljodid zu gelangen hofften. Da wir hierbei indessen keinen krystallisirten Aether erhalten konnten, so versuchten wir, denselben durch Paarung des Aethylsalicylaldehyds mit Acetophenon bei Gegenwart von Natronlauge darzustellen. Aber auch auf diesem Wege resultirte nur ein ölarziges Product, das trotz wiederholter Versuche nicht zum Erstarren zu bringen war. Dass aber dieses Oel zum grössten Theile aus dem gesuchten Aethyläther bestand, bewies die Zusammensetzung des Bromproductes, welches wir durch Eintragen von Brom in das in Schwefelkohlenstoff gelöste Oel erhielten. Dasselbe erwies sich nämlich als ein Brom-2-Aethoxybenzalacetophenondibromid,



welches beim Kochen mit fein vertheiltem Kupfer unter Abspaltung des addirten Broms in ein sehr schön krystallisirendes Brom-2-Aethoxybenzalacetophenon überging.

Da hier ein Bromsubstitutionsproduct der von uns gewünschten Verbindung vorlag, so haben wir sowohl, um eine bessere Darstellungsmethode für dasselbe aufzufinden, als auch um die Stellung des Bromatoms in dem Reste des Salicylaldehyds zu ermitteln, die Einwirkung

des Bromsalicylaldehyds ¹⁾, , und des Bromsalicylaldehyd-

¹⁾ Piria, Ann. d. Chem. 30, 171, Löwig, Poggendorffs Ann. 46, 57, Heerlein, Berz. Jahresb. 25, 484, Bradley, diese Berichte 22, 1134.