

Bei der Ausführung der beschriebenen Versuche bin ich nach einander von den HH. Dr. A. Salomon, Dr. P. Ferchland und J. Chwoles mit Sorgfalt und Geschick unterstützt worden.

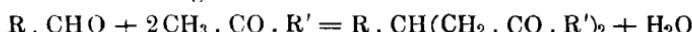
Den Höchster Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning bin ich für freundliche Ueberlassung eines Theils des benutzten Ausgangsmaterials zu Dank verpflichtet.

Berlin, im Mai 1896.

271. St. v. Kostanecki und G. Rossbach: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetophenon.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Vor Kurzem haben Cornelson und der Eine von uns mitgetheilt¹⁾, dass bei der Einwirkung von Salicylaldehyd auf Acetophenon bei Gegenwart von concentrirter Natronlauge ein 1.5-Diketon, das 2-Oxybenzaldiacetophenon, entsteht. Schon damals wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass auch andere Aldehyde mit den nach dem Typus $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ zusammengesetzten Ketonen im Sinne der allgemeinen Gleichung:



unter Bildung von 1.5-Deketonen reagiren würden.

Wir haben nun die Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetophenon näher studirt und nach einigem Suchen die Bedingungen für die Gewinnung des Benzaldiacetophenons festgestellt. Es zeigte sich aber, dass hier die Reaction noch viel complicirter verlaufen kann, als es bei Auwendung von Salicylaldehyd der Fall ist. Wir haben je nach den Bedingungen noch zwei andere Körper erhalten, die wir ihrem gesammten Verhalten nach als isomere Dibenzaltriacetophenone ansehen müssen. Die letzteren Producte bilden sich sogar mit so grosser Leichtigkeit, dass dadurch die Auffindung des Benzaldiacetophenons bedeutend erschwert wurde.

Wir haben zunächst den Benzaldehyd unter ganz denselben Bedingungen auf das Acetophenon einwirken lassen, wie sie früher von Cornelson und dem Einen von uns bei der Darstellung des 2-Oxybenzaldiacetophenons aus Salicylaldehyd und Acetophenon eingehalten waren. 1 Mol. Benzaldehyd (1 Theil) und 2 Mol. Acetophenon wurden in 10 Theilen Alkohol gelöst und hierzu eine Lösung von 2 Theilen Natronhydrat in 2.5 Theilen Wasser hinzugesetzt. Die Mischung trübte sich bald und es schied sich ein Oel ab, welches viel Benzalacetophenon enthielt. Nach einigem Stehen begann an den

¹⁾ Diese Berichte 29, 237.

Glaswänden ein weisser Körper auszukristallisiren, dessen Menge bei 2-tägigem Stehen sich allmählich vermehrte. Um ihn zu isoliren, wurde das Ganze mit Wasser gefällt, filtrirt und der mit Oel durchtränkte Niederschlag in einer geringen Menge warmen Eisessigs gelöst. Beim Erkalten krystallisirte der weisse, bei 198° schmelzende Körper aus, während alle öligen Beimengungen in Lösung blieben.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen ergaben stets einen um 1 pCt. höheren Koblenstoffgehalt als es die Formel für das Benzal-diacetophenon verlangt. Hingegen stimmen die Analysenresultate sehr gut auf die Formel $C_{38}H_{32}O_3$, woraus folgt, dass dieser Körper durch Zusammentritt von 2 Mol. Benzaldehyd mit 3 Mol. Acetophenon unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser entstanden ist:

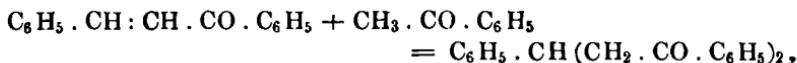


Dass diese Verbindung wirklich ein Condensationsproduct des Benzaldehyds mit Acetophenon ist, beweist ihr Verhalten bei der Destillation. Sie zerfällt hierbei glatt in Benzalacetophenon und Acetophenon.

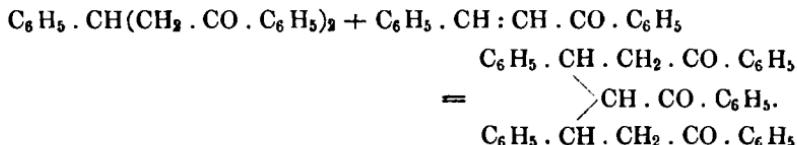
Die Bildung eines nach der Formel $C_{38}H_{32}O_3$ zusammengesetzten Condensationsproductes lässt sich mit der Theorie gut in Einklang bringen. Durch Einwirkung von Alkali auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Acetophenon bildet sich im ersten Stadium der Reaction das Benzalacetophenon:



Dieses ungesättigte Keton addirt nun 1 Mol. Acetophenon unter Bildung von Benzaldiacetophenon:



und das letztere kann sich wiederum am Benzalacetophenon anlagern, da es noch Methylengruppen neben Carbonylen enthält.



Diese Art der Interpretation hat sich im Laufe der Untersuchung durchweg bewährt, wenn auch ein strenger Constitutionsnachweis sich bisher noch nicht erbringen liess.

In diesem Stadium unserer Untersuchung erschien uns die Auf-
findung des Benzalacetophenons, das wir als Zwischenproduct bei
der Bildung des Dibenzaltriacetophenons annehmen mussten, von um
so grösserem Interesse. Um die Eigenschaften einer dem Benzal-
acetophenon analogen Verbindung kennen zu lernen, wurde das

2-Oxybenzaldiacetophenon äthylirt¹⁾) und nach einem dem 2-Aethoxybenzaldiacetophenon ähnlichen Körper in dem Reactionsproducte des Benzaldehyds auf Acetophenon gesucht. Dennoch schlugen alle Versuche fehl. Es mussten erst die Ausbeuten an den in Rede stehenden Condensationsproducten erhöht werden, da nach unserem bisherigen Verfahren der grösste Theil des Benzalacetophenons wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol der Reaction entzogen wurde. Um diesem Umstande vorzubeugen, haben wir Versuche in der Wärme angestellt und hierbei ganz vorzügliche Resultate erhalten.

Löst man nämlich (2 Mol.) Benzaldehyd und (3 Mol.) Acetophenon in Alkohol auf, setzt hierzu concentrirte Natronlauge hinzu und lässt 24 Stunden bei 40—50° stehen, so bildet sich das oben erwähnte Dibenzaltriacetophenon in ganz guter Ausbeute. Erwärmst man aber dasselbe Gemisch im kochenden Wasserbade, so bildet sich ein neuer Körper, der mit dem vorigen grosse Aehnlichkeit besitzt, sich aber dennoch deutlich von ihm unterscheidet. Er ist bedeutend schwerer löslich in Benzol, krystallisiert im Gegensatz zu dem bei 198° schmelzenden Dibenzaltriacetophenon mit Krystallbenzol und schmilzt erst bei 256°. Da der Körper bei der Analyse genau dieselben Zahlen wie das bei 198° schmelzende Dibenzaltriacetophenon lieferte und bei der Destillation ebenfalls in Benzalacetophenon und Acetophenon zerfiel, so glauben wir es als ein isomeres Dibenzaltriacetophenon ansehen zu müssen, um so mehr, als sich die Existenz isomerer Dibenzaltriacetophenone theoretisch sehr wohl erklären lässt.

¹⁾ Zu dem in Alkohol gelösten 2-Oxybenzaldiacetophenon wurde die äquimolekulare Menge Kalihydrat und etwas überschüssiges Aethylbromid zugegeben und das Gemisch auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction erhitzt. Der nach dem Verjagen des Alkohols zurückgebliebene Rückstand muss durch Krystallisation von dem etwa unangegriffenen 2-Oxybenzaldiacetophenon befreit werden, da das letztere ebenfalls in Alkali unlöslich ist. Das 2-Aethoxybenzaldiacetophenon ist in Alkohol etwas schwerer löslich als das 2-Oxybenzaldiacetophenon. Ersteres krystallisiert in langen, dicken, weissen Prismen, letzteres bildet flache Prismen oder Blättchen. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure erscheint zuerst gelb, wird aber schon nach kurzer Zeit farblos und erst nach sehr langem Stehen wiederum schwach gelb und zeigt eine schwach grüne Fluorescenz, während diejenige des 2-Oxybenzaldiacetophenons sofort intensiv bläulich fluorescirt.

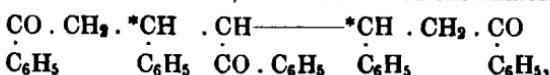
Analyse: Ber. für C₂₅H₂₄O₃.

Procente: C 80.64, H 6.45.

Gef. » » 80.76, » 6.49.

Das 2-Aethoxybenzaldiacetophenon schmilzt bei 95° und lässt sich auch aus Aethylsalicylaldehyd und Acetophenon erhalten, wenn man die beiden Körper unter ganz analogen Bedingungen mit einander paart, wie sie bei der Darstellung des Benzalacetophenons beschrieben sind. Auch die Reinigung des Reactionsproductes wird ganz ebenso wie beim Benzalacetophenon vorgenommen, da sich hier auch ein Triketon als Nebenproduct bilden kann.

Die dem Dibenzaltriacetophenon oben zugewiesene Constitutionssformel besitzt nämlich zwei asymmetrische Kohlenstoffatome:



weswegen zwei stereoisomere Dibenzaltriacetophenone theoretisch zu erwarten sind. Wenn wir diese Erklärung als die einfachste hier anführen, so müssen wir aber doch betonen, dass die Structuridentität der beiden Dibenzaltriacetophenone bisher nicht erwiesen ist. Wir haben bei der Entwicklung der Formel für das Dibenzaltriacetophenon, gestützt auf die Erfahrungen, die Michael¹⁾ und Auwers²⁾ bei Anlagerungen an Ester ungesättigter Säuren, Knoevenagel³⁾ bei Anlagerungen an ungesättigte Ketone gemacht haben, angenommen, dass die Additionen des Acetophenons an Benzalacetophenon zu Benzaldiacetophenon und des Benzalacetophenons an Benzalacetophenon zu Dibenzaltriacetophenon in dem Sinne erfolgt sind, das ein Wasserstoffatom an die neben dem Carbonyl stehende und der Ketonrest an die andere Methingruppe des Benzalacetophenons getreten ist. Nimmt man hingegen an, dass die erwähnten Anlagerungen im umgekehrten Sinne stattfinden können, so lassen sich für die Dibenzaltriacetophenone structurverschiedene Formeln aufstellen, die den Zerfall der beiden Körper bei der Destillation ebenso gut erläutern.

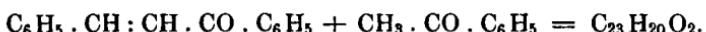
Das bei 256° schmelzende Dibenzaltriacetophenon ist ebenso wie sein Isomeres in Alkohol schwer löslich und scheidet sich somit beim Erhitzen der alkoholischen Lösung von Benzaldehyd und Acetophenon mit concentrirter Natronlauge zum grössten Theile ab. Wir haben nun den in Alkohol gelösten Theil daraufhin untersucht, ob darin noch ein leicht löslicher Körper — das Benzaldiacetophenon — enthalten ist. Es gelang uns zunächst nur, die Anwesenheit einer niedrig schmelzenden Verbindung zu constatiren, die mit dem oben erwähnten *o*-Aethoxybenzaldiacetophenon grosse Aehnlichkeit besass. Die Ausbeute an dem neuen Condensationsproducte liess sich sehr bedeutend erhöhen, als wir die der Bildung des Benzalacetophenons entsprechenden Mengenverhältnisse der beiden Componenten (1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. Acetophenon) nahmen und nur kurze Zeit im Wasserbade erhitzten. Noch glatter entstand die in Rede stehende Verbindung, als wir einen Ueberschuss an Acetophenon anwandten. Beim Erhitzen von 1 Mol. Benzaldehyd mit 3 Mol. Acetophenon war das gesammte Reactionsproduct in warmem Alkohol leicht löslich; das Dibenzaltriacetophenon vom Schmp. 256° bildete sich in diesem Falle nur in ganz geringer Menge. Es gelang nun leicht, nach ein bis zweimaligem Umkristallisiren aus Alkohol, das Präparat auf einen

¹⁾ Joarn. prakt. Chem. 535, 349 und 37, 522.

²⁾ Diese Berichte 24, 307. ³⁾ Ann. d. Chem. 281, 24.

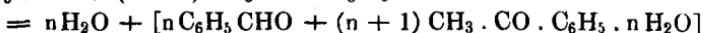
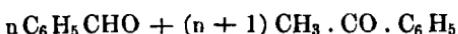
constanten Schmelzpunkt (85°) zu bringen, indessen zeigte seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure noch deutlich die Anwesenheit des Dibenzaltriacetophenons an. Als bestes Trennungsverfahren erwies sich mehrmaliges Umkristallisiren aus einem Gemisch gleicher Mengen Eisessig und Alkohol. Das Dibenzaltriacetophenon krystallisierte aus diesem Gemisch langsamer aus und blieb in der Mutterlauge zurück.

Der neue, bei 85° schmelzende Körper besitzt die der Formel $C_{23}H_{20}O_2$ entsprechende Zusammensetzung, zerfällt beim Destilliren glatt in Benzalacetophenon und Acetophenon und lässt sich auch durch kurzes Kochen einer alkoholischen Lösung von Benzalacetophenon mit Acetophenon und concentrirter Natronlauge darstellen:



Die letztere Bildungsweise zeigt an, dass der Körper als ein 1,5-Diketon, das Benzaldiacetophenon, $C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ aufzufassen ist.

Somit haben wir durch Anwendung von concentrirter Natronlauge drei neue Condensationsproducte des Benzaldehyds mit Acetophenon isolirt, die nach der allgemeinen Gleichung:



entstanden sind, sodass nun im Ganzen vier Körper (Benzalacetophenon, Benzaldiacetophenon und zwei isomere Dibenzaltriacetophenone) aus den genannten Componenten leicht und mit guter Ausbeute erhalten werden können.



Zur Darstellung dieser schon öfters gewonnenen Verbindung hat sich folgende Vorschrift als praktisch erwiesen:

21 g Benzaldehyd und 24 g Acetophenon werden in 200 g Alkohol gelöst und 20 g 10procentige Natronlauge hinzugesetzt. Nach 24 stündigem Stehen wird das auskrystallisierte Benzalacetophenon abfiltrirt und aus Alkohol umkristallisiert. Das Benzalacetophenon unterscheidet sich durch die gelbe Farbe seiner Krystalle von den übrigen Condensationsproducten des Benzaldehyds mit Acetophenon, die alle rein weiss erscheinen. Die Thatsache ist um so auffallender, als das Benzalacetophenon nur eine, das Benzaldiacetophenon hingegen zwei und die Dibenzaltriacetophenone sogar drei Carbonylgruppen enthalten. Bei den ungesättigten Ketonen scheint deshalb die Atomgruppierung $.CH : CH.$ als Chromophor zu functioniren; wird die doppelte Bindung gelöst, so resultieren farblose Verbindungen.

In conc. Schwefelsäure löst sich das Benzalacetophenon mit intensiv gelber Farbe, die Kryställchen färben sich vor dem Auflösen orange.

Benzaldiacetophenon, $C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$.

10 g Benzaldehyd und 30 g Acetophenon werden in 100 g Alkohol gelöst und die Lösung nach dem Hinzufügen von 25 g 40 prozentiger Natronlauge $\frac{1}{4}$ Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten setzt man Wasser zu und krystallisiert den so ausgefällten Niederschlag zunächst aus Alkohol, dann so lange aus einem Gemisch gleicher Theile Eisessig und Alkohol um, bis sich die Substanz in conc. Schwefelsäure ganz farblos löst.

Wie bereits erwähnt, lässt sich das Benzaldiacetophenon auch durch Paarung von Benzalacetophenon mit Acetophenon darstellen. Man löst 10 g Benzalacetophenon und 15—20 g Acetophenon in 100 g Alkohol, setzt 20 g 40 prozentiger Natronlauge hinzu und erwärmt das Gemisch $\frac{1}{4}$ Stunde im Wasserbade. Die Reinigung des Reactionsproduktes wird dann wie oben beschrieben vorgenommen.

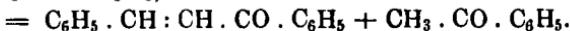
Das Benzaldiacetophenon krystallisiert aus Alkohol in dicken, weissen Prismen, die bei 85° schmelzen. Es löst sich in reiner conc. Schwefelsäure vollständig farblos auf, nach einigem Stehen kommt eine bläuliche Fluorescenz zum Vorschein, und nach 1—2 Tagen erscheint die Lösung schwach gelblich gefärbt und fluorescirt dann intensiv grün.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{20}O_2$.

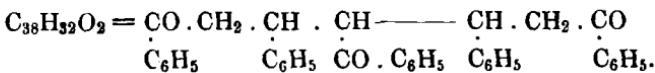
Procente: C 84.14, H 6.09.

Gef. » » 84.39, » 6.25.

Beim Destilliren spaltet das Benzaldiacetophenon Acetophenon ab und geht glatt in Benzalacetophenon über:



Dibenzaltriacetophenon vom Schmp. 198° ,



Ein Gemisch von 21 g Benzaldehyd, 36 g Acetophenon, 200 g Alkohol und 50 g 40 prozentiger Natronlauge erwärmt man 12—24 Stunden lang auf $40—50^{\circ}$, fällt das Ganze mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag zuerst aus Eisessig, dann aus Benzol-Alkohol um.

Das Dibenzaltriacetophenon ist in Alkohol sehr schwer löslich, leicht löslich in Eisessig und sehr leicht löslich in warmem Benzol. At dem letzteren Lösungsmittel krystallisiert es in weissen Krystallkrusten, die unter dem Mikroskop als ein Conglomerat von Prismen erscheinen.

Analyse: Ber. für $C_{38}H_{32}O_2$.

Procente: C 85.07.

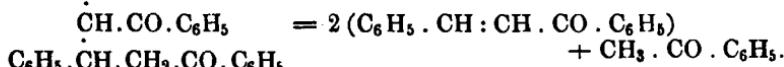
Gef. » » 84.81, 85.18, 85.04, 84.74, 85.04, 85.16.

Ber. Procente: H 5.97.

Gef. • » 6.07, 6.06, 6.39, 6.19, 6.12, 6.30.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Dibenzaltriacetophenon langsam auf. Erst nach einem Stehen erscheint die Schwefelsäure roth gefärbt und besitzt eine zinnoberrothe Fluorescenz, die nach längerem Stehen wieder verschwindet.

Beim Destilliren werden glatt Benzalacetophenon und Acetophenon erhalten:



Suspendirt man das Dibenzaltriacetophenon in Alkohol und erhitzt nach Zusatz von concentrirter Natronlauge einige Stunden im Wasserbade, so geht es in das bei 256° schmelzende Isomere über.

Dibenzaltriacetophenon vom Schmp. 256°.

Bei der Darstellung dieses Isomeren wird das bei der Darstellung des bei 198° schmelzenden Dibenzaltriacetophenons angegebene Gemisch am Rückflusskühler im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach einiger Zeit macht sich durch starkes Stossen die Ausscheidung von Krystallkrusten bemerkbar. Dieselben werden abfiltrirt und das Filtrat von Neuem eine Stunde lang erhitzt. Der nach dem Erkalten ausgeschiedene Niederschlag wird mit dem ersten vereinigt, mit Alkohol nachgewaschen, auf Porzellan getrocknet und aus Benzol krystallisiert. Beim Erkalten der Benzollösung scheiden sich dünne, glänzende Prismen aus, die beim Erhitzen matt werden unter Abgabe von 12 pCt. Benzol (Ber. für $(\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_3 + \text{C}_6\text{H}_6)$ 12.7 pCt. Benzol). Die aus Toluol umkrystallisierte Substanz verlor beim Erhitzen 14 pCt. Toluol (Ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_3 + \text{C}_7\text{H}_8$) 14.6 pCt.).

Ein sehr schönes Präparat erhält man, wenn man diese Verbindung trotz ihrer Schwerlöslichkeit aus viel Alkohol umkrystallisiert. Es resultiren alsdann lange, dünne, rosettenförmig gruppierte, glänzende Prismen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_3$.

Procente: C 85.07, H 5.97.

Gef. » » 85.22, 84.97, 85.30, 85.01, » 5.80, 6.04, 6.08, 5.94.

Beim Eintragen der Krüppelchen in reine concentrirte Schwefelsäure gehen dieselben langsam in Lösung. Die Flüssigkeit färbt sich fuchsinsroth und besitzt eine zinnoberrothe Fluorescenz, die aber nach längerem Stehen verschwindet.

Bei der Destillation zerfällt auch dieses Isomere in Benzalacetophenon und Acetophenon.

Bern, Universitätslaboratorium.