

**163. D. Vorländer, Johannes Osterburg und Otto Meyer:  
Über  $\beta$ -Phenyl-benzal-acetophenon.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 14. März 1923.)

Die folgenden Versuche wurden unternommen, um mit Hilfe eines di-  
tertiären Alkohols von der Zusammensetzung  $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2.C(OH)(C_6H_5)_2$   
zum Tetraphenyl-allen<sup>1)</sup>,  $(C_6H_5)_2C:C:C(C_6H_5)_2$  zu gelangen. Zur  
Darstellung des Alkohols haben wir Phenyl-magnesiumbromid auf Di-  
benzoyl-methan einwirken lassen, erhielten aber nur das  $\beta, \beta$ -Diphe-  
nyl- $\beta$ -oxy-propio-phenon (Diphenyl-phenacyl-carbinol),  $(C_6H_5)_2C(OH).$   
 $CH_2.CO.C_6H_5$ , dessen Carbonyl sich nicht weiter mit einem zweiten Mol.  
Phenyl-magnesiumbromid verbinden ließ. Auch die Reaktion zwischen Malon-  
säure-äthyl- oder -methylester ging in Übereinstimmung mit den Angaben  
von Dilthey und Last<sup>2)</sup> trotz eines großen Überschusses von Phenyl-  
magnesiumbromid nicht weiter als bis zum  $\beta, \beta$ -Diphenyl- $\beta$ -oxy-propio-phenon.  
Dieses wird durch Kalilauge gespalten in Acetophenon und Benzo-  
phenon, läßt sich aber durch Kochen mit verd. Säuren in Kohlers  
 $\beta$ -Phenyl-benzal-acetophenon,  $(C_6H_5)_2C:CH.CO.C_6H_5$ , verwandeln,  
welches nun nach Vorländer und Osterburg<sup>3)</sup> mit Phenyl-magnesium-  
bromid am Carbonyl reagiert und über den  $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -Tetraphenyl-  
 $\beta$ -propylenalkohol,  $(C_6H_5)_2C:CH.C(OH)(C_6H_5)_2$ , in Tetraphenyl-  
allen übergeht. Die Strukturformel dieses Kohlenwasserstoffs erhält so-  
mit eine weitere Stütze durch den neuen Weg zur Darstellung des Phenyl-  
benzal-acetophenons.

Im Gegensatz zum Benzal-acetophenon selbst vermag sich das an  $\beta$ -Stelle  
phenylierte Derivat weder nach der Art *A*<sup>4)</sup> noch nach der Art *B* mit  
Säuren zu greifbaren Addukten zu verbinden<sup>5)</sup>. Besonders ein *B*-Hydro-  
chlorid, welches beim Benzal-acetophenon so leicht durch Überleiten  
von Chlorwasserstoff entsteht, läßt sich beim Phenyl-benzal-acetophenon  
überhaupt nicht nachweisen. *A*-Verbindungen mit Chlorwasserstoff und  
mit Schwefelsäure scheinen sich in geringer Menge zu bilden, was man  
aus den Farbünderungen schließen darf. Unter den gleichen Bedingungen

<sup>1)</sup> Vorländer und Siebert, B. 39, 1024 [1906].

<sup>2)</sup> B. 37, 2639 [1904].      <sup>3)</sup> B. 39, 1034 [1906].

<sup>4)</sup> Wir nennen diejenigen Molekülverbindungen, welche den Doppel-  
salzen entsprechen, Addukte *A* und die anderen, den Komplexsalzen zu ver-  
gleichenden Addukte *B*. Bei den ersteren *A* bewahren ungesättigte Verbindung  
und Säure (bzw. Halogen, Salz u. a.) ihren wesentlichen Charakter; das Kraftlinienfeld  
zwischen den Addenden (Additionsspannung) erstreckt sich über die ganzen Moleküle,  
doch liegen Maxima der Dichte über Kohlenstoff-Doppelbindung und Carbonyl. Die an-  
deren Addukte *B* sind völlig veränderte Verbindungen meist mit bestimmtem Schmelz-  
punkt; bei ihnen ist die Additionsspannung auf einzelne wenige Stellen des Mole-  
küls der ungesättigten Verbindung örtlich beschränkt und das Kraftlinienfeld zwi-  
schen den Addenden bis auf ein Minimum gesunken. Von der Säure wirken nicht  
die Wasserstoff-Ionen allein, sondern die ganzen Säure-Moleküle, so daß jede Säure  
ihr spezifisches Additionsvermögen aufweisen kann. Ebenso wie bei Doppelsalzen  
und Komplexsalzen besteht keine scharfe Grenze zwischen den verschiedenen Arten  
von Addukten. Vorländer, B. 36, 1485 [1903]; A. 341, 1 [1905], 345, 155 [1906].

<sup>5)</sup> vgl.  $\beta$ -Phenyl-benzal-aceton, Klages, B. 32, 1433 [1899].

wie bei Benzal- oder Anisal-acetophenon kann man jedoch bei Phenyl-benzal-acetophenon keine Addukte der Art *A* abscheiden. Entsprechend diesem verminderten Additionsvermögen gegen Säuren bleibt Phenyl-benzal-acetophenon auch mit Natrium-malonester größtenteils unverändert.

Andererseits wird durch 2 Carbonyle in Nachbarstellung zur Kohlenstoff-Doppelbindung im Benzal-acetyl-aceton und Benzal-benzoyl-aceton,  $C_6H_5 \cdot CH:C(COR)_2$ , das Additionsvermögen der Art *B* weniger beeinflusst. Das Benzal-acetyl-aceton-Hydrochlorid *B* von Knoevenagel und Faber<sup>6)</sup> gehört zu den beständigsten Addukten seiner Art. Sogar vom Anisal-acetyl-aceton konnten wir ein Hydrochlorid *B* gewinnen, welches gegen kaltes Wasser sehr beständig ist, obgleich die Anisalverbindungen sonst zu Addukten der Art *A* besonders befähigt sind. Eine weitere wesentliche Aufnahme von Chlorwasserstoff erfolgte trotz der vorhandenen 2 Carbonyle erst bei tieferen Temperaturen in einer Kohlendioxyd-Äther-Kältemischung. Beim Benzal-benzoyl-aceton scheint sich ein Gleichgewichtszustand zwischen ungesättigtem Keton, *B*-Hydrochlorid und Chlorwasserstoff einzustellen. Natrium-malonester wird glatt addiert.

### Beschreibung der Versuche.

#### Dibenzoyl-methan und Phenyl-magnesiumbromid.

Das aus Acetophenon und Benzoesäure-äthylester nach Claisen<sup>7)</sup> dargestellte Dibenzoyl-methan wurde in ätherischer Lösung (5 g in 12 ccm wasserfreiem Äther) tropfenweise zu einer ätherischen Lösung von 2 Mol. Phenyl-magnesiumbromid (7.5 g Brom-benzol, 1.2 g Magnesium in 400 ccm wasserfreiem Äther) zugesetzt. Jeder Tropfen gibt einen weißen, flockigen Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird dann  $\frac{3}{4}$  Stdn. im Wasserbade erwärmt, abgekühlt und in eiskalte verd. Schwefelsäure eingegossen. Der Äther hinterläßt beim Abdunsten ein Öl, aus welchem sich im Exsiccator allmählich Krystalle abscheiden. Das so erhaltene  $\beta, \beta$ -Diphenyl- $\beta$ -oxy-propio-phenon krystallisiert aus Alkohol in weißen Prismen, schmilzt bei 119° und stimmt in allen Eigenschaften mit dem aus Malonester gewonnenen Präparat überein.

$C_{21}H_{18}O_2$ . Ber. C 83.4, H 6.0.

Gef. » 83.2, 83.7, » 6.7, 6.6.

Das Dibenzoyl-methan ist eine der schwächsten Säuren unter den  $\beta$ -Diketonen und scheint demnach verhältnismäßig leichter am Carbonyl mit Phenyl-magnesiumbromid zu reagieren. Acetyl-aceton und Benzoyl-aceton gaben bei einigen vorläufigen Versuchen minder günstige Resultate, und das saure Dimethyl-hydroresorcin bleibt größtenteils unverändert.

#### Malonsäure-äthylester und Phenyl-magnesiumbromid.

1 Mol. Malonester wurde mit 1—8 Mol. Phenyl-magnesiumbromid behandelt, da es anfangs fraglich war, wieviel Mol. miteinander reagieren. Man fügt zu dem in ätherischer Lösung befindlichen Phenyl-magnesiumbromid die berechnete Menge Malonsäure-äthylester in ätherischer Lösung portionsweise unter Eiskühlung hinzu. Der Äther war gereinigt und getrocknet. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde ca. 5 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht, dann das Reaktionsgemisch unter

<sup>6)</sup> B. 29, 172 [1896], 31, 730 [1898].

<sup>7)</sup> B. 20, 655 [1887].

Eiskühlung mit verd. Schwefelsäure versetzt, mit Äther geschüttelt, der Äther bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen und abgedunstet.

Bei weniger als 3 Mol. Phenyl-magnesiumbromid blieb der Rückstand beim Stehen im Exsiccator ölig, bei 3 und mehr Mol. wurde der Rückstand nach einigen Tagen teilweise krystallinisch; im günstigsten Falle entstand 14.9 g krystallinischer Rückstand aus 20 g Malonester in 60 ccm Äther und 79 g Brom-benzol (4 Mol.).

Nach dem Abpressen auf Ton und nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol gewinnt man bei allen Versuchen das gleiche Diphenyl-oxy-propio-phenon; weiße, prismatische Krystalle, Schmp. 118—119°, unzersetzt; leicht löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, weniger löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Petroläther. Konz. Schwefelsäure gibt eine rötlich-gelbe Lösung.

$C_{21}H_{18}O_2$ . Ber. C 83.4, H 6.0.  
Gef. » 82.9, 83.7, 83.4, » 6.3, 6.2, 5.9.

#### Malonsäure-methylester und Phenyl-magnesiumbromid.

Unter den gleichen Bedingungen wie beim Äthylester gaben 20 g Malonsäure-methylester und 70 g Brom-benzol (etwa  $3\frac{1}{2}$  Mol.) einen krystallinischen Rückstand von 15 g rohem Diphenyl-oxy-propio-phenon.

$C_{21}H_{18}O_2$ . Ber. C 83.4, H 6.0.  
Gef. » 83.1, 83.6, » 6.0, 5.6.

Beide Produkte aus Methyl- und Äthylester sind identisch. Bei der Untersuchung mit kochender Jodwasserstoffsäure gaben sie nur Spuren von Jodalkyl (Trübung bis 0.02 %  $CH_3$ ), welches vom Umkrystallisieren herrühren mag.

Man könnte annehmen, daß lediglich die Zwischenprodukte der Reaktion mit Phenyl-magnesiumbromid unzugänglich sind für die weitere Umsetzung mit Phenyl-magnesiumbromid. Doch hat auch das fertige, freie Diphenyl-oxy-propio-phenon beim Zusammenbringen mit frischem Phenyl-magnesiumbromid bis jetzt Widerstand geleistet.

#### Spaltung des Diphenyl-oxy-propio-phenons mit Kalilauge.

Durch 8-stündiges Kochen von Diphenyl-oxy-propio-phenon mit 10 Tln. 20-proz. Kalilauge entsteht ein gelbliches Öl, aus welchem durch Destillation das bei 200—205° siedende Acetophenon abgeschieden wurde (identifiziert durch Verhalten gegen Semicarbazid<sup>8)</sup>). Das höher siedende Öl erstarrte beim Impfen zu krystallisiertem Benzophenon, welches außer durch den Schmelzpunkt noch durch das Oxim und dessen Umlagerung zu Benzanilid nachgewiesen wurde: die Spaltung verläuft sehr glatt. Das Diphenyl-oxy-propio-phenon ließ sich jedoch durch direkte Zusammenlagerung von Benzophenon und Acetophenon nicht wieder aufbauen.

Durch Erwärmen mit Hydroxylamin in alkoholisch-alkalischer Lösung entstehen die Oxime des Acetophenons und Benzophenons aus dem Diphenyl-oxy-propio-phenon.

#### Überführung des Diphenyl-oxy-propio-phenons in Phenyl-benzal-acetophenon.

Am leichtesten vollzieht sich die Umwandlung durch Kochen mit der 10-fachen Menge 20-proz. wäßriger Salzsäure während 3—5 Stdn. am Rückflußkühler. Das mit Äther abgetrennte gelbliche Phenyl-benzal-acetophenon erstarrt bald krystallinisch, während unterkühlte Öltropfen zwischen den Krystallen flüssig bleiben. Etwas Acetophenon wird durch den Geruch

<sup>8)</sup> A. 308, 124 [1899]; B. 34, 4301 [1901].

bemerkbar. Das Phenyl-benzal-acetophenon bildet nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbliche Prismen und schmilzt bei 88—89°; bei weiterem Umkrystallisieren: Schmp. 91°.

$C_{21}H_{16}O$ . Ber. C 88.7, H 5.7.

Gef. » 88.9, » 5.7.

Es wurde ferner dargestellt durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die kochende alkoholische Lösung oder Eisessig-Lösung des Oxy-propiophenons, auch durch Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessig in der Kälte. Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht es ebenfalls, während mit kochendem Essigsäureanhydrid eine teilweise Spaltung des Oxy-propiophenons unter Bildung von Acetophenon erfolgte.

Verhalten des geschmolzenen, unterkühlten Phenyl-benzal-acetophenons.

Das Phenyl-benzal-acetophenon vom Schmp. 91° und mehrere andere nahestehende Verbindungen (Tetraphenyl-propylen, Tetraphenyl-allen u. a.) haben die bemerkenswerte Eigenschaft, im unterkühlten Zustand bei Zimmertemperatur lange dauernd, für Wochen und Monate zähflüssig bleiben zu können und sogar beim Impfen mit Krystallen nicht alsbald zu erstarren. Beginnt die Krystallisation, so schreitet sie mitunter in der Kälte nicht fort, so daß man den Eindruck gewinnen muß, Krystalle und Schmelze sind zwei verschiedene Stoffe. Die feste Krystallisation beginnt erst dann, wenn man die dickflüssige Schmelze gelinde erwärmt, eine Erscheinung, die ebenso bei vielen krystallinen Flüssigkeiten zu sehen ist. Wenn auch durch Erwärmung die innere Reibung des Öles vermindert und die Krystallisation dadurch erleichtert werden mag, so ist andererseits möglich, daß das Keton im amorphen, flüssigen Zustand beim Erwärmen energetische Umlagerung erleidet, so daß die Impfwirkung erst dann erfolgt, wenn Schmelze und Krystalle stofflich gleich oder ähnlich geworden sind.

Die Erscheinung ist bei dem Phenyl-benzal-acetophenon unabhängig von dessen Herkunft aus Diphenyl-oxy-propiophenon, aus  $\alpha$ -Brom-diphenyl-propiophenon und alkohol. Kalilauge oder aus demselben durch 10-stündiges Kochen mit Pyridin.

Außer durch Erwärmung läßt sich die Krystallisation des geschmolzenen Ketons auch chemisch anregen. Beim Abdunsten aus ätherischer Lösung bleibt es regelmäßig als Öl zurück, zumal wenn man glaubt, durch Kühlung mit Eis die Krystallisation beschleunigen zu können. Fügt man jedoch einige Tropfen verd. Schwefelsäure zur ätherischen Lösung oder schichtet man die Ätherlösung auf verd. Schwefelsäure und läßt dann den Äther abdunsten, so erfolgt sehr leicht die Abscheidung der festen Krystalle. Die bekannte Erscheinung, daß ölige Stoffe erst dann erstarren, wenn man sie mit einer kleinen Menge Lösungsmittel, Alkohol u. a. anreibt, läßt sich durch Verminderung der inneren Reibung des Öles erklären; die Moleküle werden dadurch beweglicher und geeigneter, sich zum Raumgitter zu ordnen. Für die Reizwirkung durch die Säure fehlt einstweilen eine Erklärung.

Im allgemeinen hat sich ergeben, daß diejenigen Stoffe zur Unterkühlung der amorphen Schmelze besonders leicht und häufig befähigt sind, deren Molekül unsymmetrisch, verzweigt oder winkelförmig gebaut ist. Während sich im krystallinen-flüssigen Zustande eine Neigung zur molekularen Ordnung kundgibt, bilden umgekehrt die unterkühlten, amorphen Schmelzen

ein Kennzeichen für molekulare Unordnung. Die unterkühlten Schmelzen werden somit durch alle jene Faktoren begünstigt, die antikristallinisch-flüssig wirksam sind.

#### Diphenyl-oxy-propiofenon und Phenyl-hydrazin.

Die Lösung von 1 g Diphenyl-oxy-propiofenon in 10 ccm Eisessig wurde mit 0.6 g Phenyl-hydrazin in 3 ccm Eisessig ca. 8 Stdn. im kochenden Wasserbade erhitzt. Es scheidet sich ein schwach gelb gefärbter Körper aus, der nach 2-maligem Umkrystallisieren aus einer Mischung aus gleichen Teilen Alkohol und Benzol glänzende, gelbe Blättchen bildet und bei 222—223° schmilzt. Er ist leicht löslich in Benzol, Amylalkohol, Aceton, schwer löslich in Alkohol, Äther, Petroläther.

$C_{27}H_{22}N_2$ . Ber. C 86.6, H 5.9, N 7.5.  
Gef. » 86.6, » 6.4, » 7.3.

Nicht das Phenyl-hydrazin-Derivat des Oxy-propiofenons, sondern das des Phenyl-benzal-acetophenons ist hier entstanden. Übergießt man die Verbindung mit konz. Schwefelsäure und bringt einige Körnchen Natriumnitrit hinzu, so entsteht eine himmelblaue Lösung. Die Verbindung ist demnach ein Pyrazolin-Derivat, wahrscheinlich Tetraphenylpyrazolin.

#### Phenyl-benzal-acetophenon und Phenyl-hydrazin.

Die nämliche Verbindung wie aus dem Oxy-propiofenon erhält man unter denselben Bedingungen aus Phenyl-benzal-acetophenon. Die Krystallabscheidung vollzieht sich aber beim Erwärmen der Eisessig-Lösung viel schneller als beim Oxy-propiofenon, was durch die allmähliche Umwandlung desselben in das  $\alpha$ -ungesättigte Keton erklärlich ist. Die sich abscheidende, bei 222° schmelzende Verbindung bildet gelbe Blättchen und gibt die Knorr'sche Pyrazolin-Reaktion<sup>9)</sup>.

$C_{27}H_{22}N_2$ . Ber. N 7.5. Gef. N 7.7.

#### Phenyl-benzal-acetophenon und Hydroxylamin.

Zur Identifizierung des aus dem Oxy-propiofenon gewonnenen Phenyl-benzal-acetophenons mit der nach Kohler aus Diphenyl-propiofenon<sup>10)</sup> durch Bromierung und Bromwasserstoff-Abspaltung dargestellten Verbindung haben wir einige Derivate dargestellt und miteinander verglichen.

Bei Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf das Keton im Verhältnis von  $1\frac{1}{2}$  Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. Phenyl-benzal-acetophenon erhält man nach 2-stündigem Kochen in alkohol. Lösung und Abscheiden mit Wasser eine Verbindung, welche das normale Oxim zu sein scheint. Das rohe Produkt ist braun gefärbt, zähe, und wird durch Umkrystallisieren aus Petroläther in weißen, durchsichtigen Blättchen rein erhalten, Schmp. 146°. Die Verbindung reduziert Fehling'sche Lösung weder in der Kälte noch in der Wärme; in Kalilauge löst sie sich ziemlich schwer, hingegen ist sie in Salzsäure leicht löslich.

$C_{21}H_{17}ON$ . Ber. C 84.3, H 5.7, N 4.7.  
Gef. » 83.6, » 6.0, » 4.8.

<sup>9)</sup> B. 26, 101 [1893].

<sup>10)</sup> Am. 29, 358 [1903], 31, 652 [1904], 33, 41 [1905]; C. 1905, I 523.

### Bromierung des Phenyl-benzal-acetophenons.

Man löst 5.7 g (1 Mol.) Keton in Chloroform und gibt hierzu allmählich eine 1.6 g (1 Mol.) Brom enthaltende Chloroform-Lösung. Beim Umschütteln erwärmt sich die Lösung, und es tritt starke Bromwasserstoff-Entwicklung ein. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum-Exsiccator über Paraffin hinterbleibt eine zähe, braune Masse, aus der sich mit Alkohol ein weißer, bromhaltiger Körper abscheidet; 4-mal aus Alkohol umkrystallisiert, prismatische Krystalle, Schmp. 168° (nach vorhergehendem Sintern bei 155°); beim Aufbewahren bräunt sich das Präparat nach einigen Wochen und schmilzt niedriger, bei etwa 121°; leicht löslich in Chloroform, Äther, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und heißem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol und Petroläther. Beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure löst sich das Bromid mit ziegelroter Farbe auf. Obgleich das Brom in diesem Monobrom-phenyl-benzal-acetophenon,  $(C_6H_5)_2C:C(Br).CO.C_6H_5$ , tertiär gebunden ist, läßt es sich durch mehrstündiges Kochen mit alkohol. wäßriger Natronlauge nach Versuchen von J. Osterburg vollständig abspalten (gef. 22.1 u. 22.3% Br), vielleicht infolge der Zerlegung des Bromids in Benzophenon und Brom-acetophenon. Doch scheinen noch andere Umsetzungsprodukte vorhanden zu sein: die harzige Masse, welche nach 6-stündigem Kochen mit alkohol. Lauge entsteht, löst sich in Aceton mit grün-violetter, in Alkohol mit rot-violetter Fluorescenz auf.

### Reduktion des Phenyl-benzal-acetophenons mit Zinkstaub und Eisessig.

Die Lösung des Ketons (5 g) in Eisessig (70 g) wird mit Zinkstaub 15 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Auf Zusatz von Wasser zur Lösung scheidet sich ein harziger Körper aus, der nach Abstumpfen der Essigsäure mit Soda mit Äther aufgenommen wird. Der Äther hinterläßt ein Öl, das nicht erstarrt. Auch die Anwesenheit von wenigen ausgeschiedenen Krystallen bringt das zähe Öl nicht zum Erstarren, selbst nicht nach tagelangem Stehen. Ebenso wenig wird das Öl krystallinisch mit Alkohol oder Äther. Es erstarrt jedoch sofort beim Anrühren mit wenig Eisessig zu weißen, nadelförmigen Krystallen, Schmp. 192° (nach dem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Alkohol und Chloroform).

$C_{12}H_{18}O_2$	Ber. C 87.8,	H 6.6,	Mol.-Gew.	574.
	Gef. » 87.9, 87.7,	» 6.8, 6.8,	»	(in Benzol) 519.

Die Verbindung ist das Pinakon des Diphenyl-propiophenons,  $(C_{21}H_{19}O)_2$ , denn sie entsteht leicht auch aus diesem durch Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Eisessig.

### Verhalten des Phenyl-benzal-acetophenons gegen Addenden.

Versuche mit Chlorwasserstoff: Über trocknes und fein zerriebenes Phenyl-benzal-acetophenon wurde 6—8 Stdn. trocknes  $HCl$ -Gas bei Zimmertemperatur, 0° und —18° geleitet. Die gelbe Farbe des Ketons vertiefte sich hierbei etwas, doch blieb das trockne Produkt unverändert. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ließ sich mit der Kupferoxyd-Perle kein Halogen nachweisen, auch war der Schmp. 90—92° unverändert.

In Lösungen des Ketons in Chloroform, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Essigester oder Tetrachlorkohlenstoff wurde bei Zimmertemperatur, 0° oder —18° bis zur Sättigung Chlorwasserstoff eingeleitet. Am anderen Tage oder nach 8-tägigem Stehen ließen wir das Lösungsmittel im Vakuum-Exsiccator abdunsten oder gaben

Wasser hinzu. Sämtliche Versuche ergaben keine Anlagerung von Chlorwasserstoff. Bei anderen länger dauernden Versuchen blieb die mit HCl-Gas gesättigte Petroläther-Lösung des Ketons 14 Tage bei Zimmertemperatur oder Winterkälte im verstopften Kolben stehen. Alsdann wurde das überschüssige HCl-Gas durch Durchsaugen von trockner Luft entfernt, und der Petroläther im Vakuum-Exsiccator abgedunstet. Es hinterblieb in allen Fällen halogenfreies, unverändertes Keton.

Versuche mit Bromwasserstoff: Das ungesättigte Keton wurde in einem Überschuß von Eisessig, der mit Bromwasserstoff gesättigt war, gelöst und 1–2 Tage sich selbst überlassen. Es trat keine Anlagerung ein. Versucht man die Addition zu erzwingen, indem man 1 g Phenyl-benzal-acetophenon mit 50 ccm des mit HBr gesättigten Eisessigs im Rohr 6 Stdn. auf 100° erhitzt, so färbt sich die Lösung braun und gibt mit Wasser ein Bromid, das aus heißem Alkohol scheinbar in gelblichen Nadeln krystallisiert; Schmp. unscharf gegen 135–137° (gef. Br 21,5°/o). Es ist fraglich, ob hier ein einfaches Addukt des ungesättigten Ketons ( $\beta$ -Brom-diphenyl-propioiphenon?) vorliegt, denn die Lösungen des Bromprodukts in Benzol zeigen gelb- oder grün-violette Fluorescenz.  $\alpha$ -Brom-diphenyl-propioiphenon<sup>11)</sup> schmilzt bei 162–163°.

Versuche mit Pikrinsäure Aus konz. Lösungen des Ketons in Alkohol oder Toluol mit überschüssiger Pikrinsäure entstand nach 14-tägigem Stehen in der Kälte keine Abscheidung von Pikrat, und beim Abdunsten blieb eine Mischung von freier Pikrinsäure und unverändertem Keton zurück. Benzal-acetophenon addiert unter den gleichen Bedingungen 2 Mol. Pikrinsäure<sup>12)</sup>.

Verbindung mit Malonester: Man gibt zu einer Lösung von 0.23 g Natrium in 10 ccm absol. Alkohol 1.6 g Malonsäure-äthylester und 2.84 g Phenyl-benzal-acetophenon und kocht die Mischung 5 Stdn. auf dem Wasserbade. Die anfangs gelbe Farbe der Lösung geht allmählich in Rot über. Nach dem Erkalten gibt man etwas mehr als die berechnete Menge Kalilauge, ca. 1.5 g festes KOH, hinzu und läßt die Mischung 14 Tage bei Zimmertemperatur in geschlossenem Gefäß stehen. Es hinterbleibt nach dem Abdunsten des Alkohols in der alkalischen Flüssigkeit ein gelblich-brauner Körper, der nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Wasser eine gelbe Farbe annimmt und sich als unverändertes Keton erweist; 2.5 g; Schmp. 90°.

Das alkalische Filtrat ergibt beim Ansäuern mit verd. Salzsäure einen weißen, flockigen Niederschlag, der sich leicht in einer reichlichen Menge kalter Soda auflöst. Aus Äther krystallisiert der Körper in langen, weißen Nadeln. Er ist höchst wahrscheinlich die durch Anlagerung entstandene zweibasische Säure.

Erhitzt man das trockne Produkt im Schwefelsäurebade auf ca. 200°, so tritt Kohlendioxyd-Abspaltung ein. Die durch wenig Harz braun gefärbte Masse wird mit Soda ausgezogen. Beim Ansäuern mit verd. Salzsäure erhält man einen weißen Körper, der aus Äther gleichfalls in langen Nadeln krystallisiert. Die Annahme, daß sich durch die Kohlensäure-Abspaltung die einbasische Säure  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$  gebildet hat, wurde durch Titration bestätigt, die Menge der Säure war jedoch zur weiteren Untersuchung zu gering. Dasselbe Resultat hatte ein Versuch, die Addenden in Toluol-Lösung zu verbinden. Benzal-acetophenon reagiert unter den gleichen Bedingungen sehr leicht und glatt mit Natrium-malonester.

Versuche mit konz. Schwefelsäure wurden, wie unten beim Benzal-acetophenon beschrieben, ausgeführt und führten zu keiner Abscheidung von Sulfat;

<sup>11)</sup> Kohler, Am. 31, 562, 642.

<sup>12)</sup> Vorländer, A. 341, 34 [1905].

die Lösung in konz. Schwefelsäure ist jedoch orange bis rot gefärbt. Kleine Mengen von A-Addukten sind also vorhanden.

#### Benzal-acetophenon-Bis-hydrosulfat A.

Die neue Verbindung entsteht, wenn man 10 g Benzal-acetophenon, 10 g konz. Schwefelsäure (90-proz. oder Monohydrat) und 100 g Benzol miteinander schüttelt. Nach 4–6-tägigem Schütteln auf der Maschine bei Winterkälte befindet sich schwimmend in der Benzolschicht ein braun gefärbtes Sulfat, welches sich an den Glaswänden in orange-braunen Nadeln abgesetzt hat. Es wurde rasch vom Benzol getrennt, im Vakuum über Paraffin möglichst bis zur Gewichtskonstanz einige Stunden aufbewahrt, und dann sogleich durch Zerlegen mit Wasser analysiert. Durch Wägung des Ketons und durch Titration der Schwefelsäure ergaben sich auf 1 Keton 2 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ : ber. 45.5 %, gef. 45.6 %). Zum Vergleich diente ferner das

#### Anisal-acetophenon-Bis-hydrosulfat A.

10 g konz. Schwefelsäure, 13 g Anisal-acetophenon und 100 g Benzol wurden 4 Tage geschüttelt. Das Sulfat scheidet sich als rotviolette Krystallmasse und auch an den Glaswänden in jodähnlichen Blättchen ab.

Anisal-acetophenon +  $2\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ber.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  45.2. Gef.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  45.2, 45.0.

Diese Bis-hydrosulfate entsprechen den Bis-hydrochloriden A<sup>13)</sup>; denn die Schwefelsäure fungiert in 1. Stufe als einbasische Säure.

#### Überführung des Phenyl-benzal-acetophenons in Tetraphenyl-allen.

Beim Zusammengießen der ätherischen Lösungen von Phenyl-magnesiumbromid und Phenyl-benzal-acetophenon (aus Diphenyl-oxy-propiophenon) erwärmt sich die Mischung und färbt sich rosa. Nach 15-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Lösung mit verd. Salzsäure durchgeschüttelt. Der Äther hinterläßt ein braunes Öl, aus dem sich nach 1-tägigem Stehen Krystalle von Tetraphenyl-propylenalkohol (Schmp. 138° nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol) abscheiden; dieser geht bei 4-stündigem Kochen mit Essigsäure-anhydrid glatt in Tetraphenyl-allen (Schmp. 164°) über.

#### Benzal-acetyl-aceton-Hydrochlorid B und Chlorwasserstoff.

Das Hydrochlorid wurde nach den Angaben von Knoevenagel und Faber dargestellt. Das braune Rohprodukt verwandelt sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol in weiße Nadeln, Schmp. 105°. Es ändert sich bei 5-stündigem Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff bei 18° seine Farbe nicht; schüttet man das Produkt in Wasser bei Zimmertemperatur und läßt die Mischung 12 Stdn. stehen, so verbraucht das Filtrat für 0.50 g Substanz nur 0.4 ccm  $n_{10}$ -Barytwasser; bei 0° mit Chlorwasserstoff unter ähnlichen Bedingungen 0.6 ccm  $n_{10}$ -Lauge; bei –16° 0.9 ccm  $n_{10}$ -Lauge; bei –80° färbt sich das weiße Hydrochlorid mit Chlorwasserstoff braun und erfordert 24.2 ccm  $n_{10}$ -Barytwasser für 0.5 g Substanz<sup>14)</sup>. Die Lösungen des Hydrochlorids in Chloroform und Petroläther erleiden durch trocknen Chlorwasserstoff keine Änderung.

Benzal-acetyl-aceton und Natrium-malonsäure-äthylester reagieren in der üblichen Weise miteinander. Das Hydroresorcin-Derivat läßt sich mit Sodalösung und Ätherlösung entziehen. Mit Salzsäure gefällt, bleibt es leicht ölig oder klebrig. Aus Benzol-Petroläther weiße Krystalle, Schmp. 128–130°; einbasische Säure. Es entsteht auch durch Umsetzung des Hydrochlorids mit Natrium-malonester.

<sup>13)</sup> Anisal-acetophenon-Bis-hydrochlorid A, A. 341, 36 [1905].

<sup>14)</sup> vergl. Vorländer und Tubandt, B. 37, 1644 [1904].



**Anisal-acetyl-aceton-Hydrochlorid B und Chlorwasserstoff.**

Aus einem unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigten Gemenge von 34 g Anisaldehyd und 25 g Acetyl-aceton erhielten wir durch Abscheidung mit Petroläther ca. 6 g rohes, wenig rötlich gefärbtes Hydrochlorid; weiße, feine Nadeln aus Petroläther, Schmp. 48–50°; leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform.

$C_{13}H_{15}O_3Cl$ . Ber. C 61.3, H 5.9, Cl 13.9.

Gef. » 61.1, » 6.3, » 13.9, 13.7.

Beim Schütteln mit Wasser von Zimmertemperatur werden kaum Spuren von Chlorwasserstoff abgespalten. Beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff färbt es sich rötlich; 0.5 g Substanz erforderten etwa 1 ccm  $n_{10}$ -Barytwasser, dessen Menge bei  $-18^\circ$  auf 1.5 ccm anstieg.

**Benzal-benzoyl-aceton<sup>15)</sup> und Chlorwasserstoff**

reagieren miteinander, doch läßt sich das Hydrochlorid nicht fassen; das bei etwa 71° sehr unscharf schmelzende Gemisch der Benzalverbindung mit seinem Hydrochlorid enthielt zwischen  $+18^\circ$  und  $-16^\circ$  4–5% Cl, beim Einleiten von Chlor in die Eisessig-Lösung 5–6% Cl.

Benzal-benzoyl-aceton und Natrium-malonsäure-äthylester geben ein bei 54° schmelzendes Hydroresorcin-Derivat; einbasische Säure; die wäßrig-alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelrot gefärbt; leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther.

$C_{22}H_{20}O_5$ . Ber. C 72.5, H 5.5.

Gef. » 72.3, 72.4, » 6.2, 6.1.

**164. D. Vorländer und Alexander Friedberg:****Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone und deren Halogen-Abkömmlinge.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 14. März 1923.)

Um  $\beta,\beta$ -Diphenyl-propioiphenon darzustellen, läßt man nach Kohler<sup>1)</sup> Phenyl-magnesiumbromid auf Benzal-acetophenon einwirken. Ein anderes Verfahren, Schütteln von Benzal-acetophenon mit Benzol und konz. Schwefelsäure<sup>2)</sup>, gibt sehr schlechte Ausbeuten. Wir haben gefunden, daß die Grignardsche Mischung durch eine Mischung von Benzol und Aluminiumchlorid ersetzt werden kann, was bei der Synthese größerer Mengen von Diphenyl-propioiphenon für die Darstellung von Tetraphenyl-allen von Bedeutung ist. Allerdings verwandelt sich bei der Reaktion ein Teil des ungesättigten Ketons in harzige Produkte und ein anderer Teil wird gespalten, so daß aus Benzal-acetophenon etwas Acetophenon hervorgeht. Durch Zuleiten von Chlorwasserstoff bzw. durch Anwendung von Benzal-acetophenon-Hydrochlorid B kann man diesen Nebenreaktionen leicht entgegenwirken.

Beim Vergleich verschiedener ungesättigter Ketone ergeben sich charakteristische Unterschiede: Benzal-acetophenon<sup>3)</sup> und Ben-

<sup>15)</sup> Knoevenagel, B. 36, 2134 [1903].

<sup>1)</sup> Am. 29, 352, 392, 33, 41 [1905], 38, 511 [1907]; C. 1903, I 1180, 1904, II 444, 1905, I 523, 1908, I 225.

<sup>2)</sup> Kohler, Am. 31, 642; C. 1904, II 445.

<sup>3)</sup> Claisen, B. 20, 657 [1887].