

leichtesten in heissem Eisessig und Chloroform löslich, aus welchem letzteren Lösungsmitteln er sich beim Erkalten in glänzenden, oft mehrere Centimeter langen Prismen von gelber Farbe abscheidet. In Alkalien, in Kalilauge leichter wie in Natronlauge, löst er sich mit gelber Färbung und wird durch Säuren wieder abgetrennt; beim Kochen der alkalischen Lösung wird er allmählich unter Rückbildung von Acetophenon zersetzt. Mit alkoholischem Eisenchlorid giebt er eine intensiv dunkelbraunrothe Färbung.

## 202. L. Claisen und L. Fischer: Ueber den Benzoylaldehyd.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. März.)

Vor einiger Zeit <sup>1)</sup> theilten wir mit, dass der aus Acetaldehyd und Benzöäther, wie es scheint, nicht darstellbare Benzoylaldehyd  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COH$  ziemlich leicht aus Ameisenäther und Acetophenon erhalten werden kann, wenn man diese Körper bei Gegenwart alkoholischen Natriumäthylats auf einander einwirken lässt, wobei sich nach einiger Zeit das Natriumsalz des Ketoaldehyds



als weisse körnig-krySTALLINISCHE Masse abscheidet.

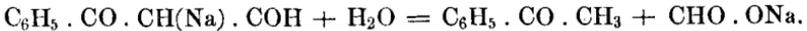
Der damals gegebenen Vorschrift zur Darstellung dieses Salzes haben wir nur noch beizufügen, dass man, da die Abscheidung ziemlich langsam erfolgt, die unter Eiskühlung bereitete Mischung zweckmässig einige (2—3) Tage an einem kühlen Orte stehen lässt, dann absaugt und die Mutterlauge durch Auswaschen erst mit Alkohol und darauf mit Aether verdrängt. Die Ausbeute ist eine ziemlich gute und beträgt circa 90 pCt. vom Gewichte des angewandten Acetophenons <sup>2)</sup>.

In trockenem Zustande ist dieses Salz ziemlich beständig und kann in gutverschlossenen Gefässen lange Zeit ohne Zersetzung auf-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2191.

<sup>2)</sup> Viel rascher und fast augenblicklich erfolgt die Bildung dieses Salzes, wenn alkoholfreies Natriumäthylat mit trockenem Aether übergossen und unter sorgfältiger Abkühlung die Mischung von Acetophenon und Ameisenäther zugefügt wird. Dieses Salz ist indessen nicht so rein wie das auf obige Weise bereitete und enthält stets ameisen-saures Natrium beigemischt.

bewahrt werden; an der Luft färbt es sich allmählich gelblich. In kaltem Wasser ist es ohne Zersetzung löslich; erst bei längerem Erwärmen dieser Lösung auf  $100^{\circ}$  findet Trübung und Ausscheidung eines Oeles statt, indem der Aldehyd wieder in seine Componenten Acetophenon und Ameisensäure zerfällt:



Die Lösung des Salzes, mit Essigsäure angesäuert und (bis zur Wiederauflösung des ausgeschiedenen Aldehyds) mit Alkohol versetzt, giebt mit Eisenchlorid, wie schon erwähnt, eine intensiv dunkelgelbrothe Färbung. Viel charakteristischer noch ist das Verhalten der mit viel Alkohol verdünnten wässrigen Salzlösung gegen Eisenvitriol, wodurch zunächst eine schön dunkelviolettrothe Färbung, bei weiterem Zusatz eine bordeauxrothe, stark blautichige Fällung bewirkt wird, die unter dem Mikroskop als ein Haufwerk feiner Nadelchen erscheint. Calcium-, Strontium- und Magnesiumchlorid, nicht aber Chlorbaryum, erzeugen in der mässig concentrirten Lösung des Natriumsalzes weisse Niederschläge; Quecksilberchlorid liefert eine weisse, rasch gelb werdende Fällung, Mercuronitrat sofort einen schwarzen Niederschlag von metallischem Quecksilber. Das Silbersalz ist ein weisser oder gelblichweisser Niederschlag, der in der Flüssigkeit ziemlich beständig ist und selbst beim Erwärmen nur wenig reducirt wird, während er sich in trockenem Zustande rasch schwärzt. Zink- und Cadmiumsulfat, sowie Bleinitrat erzeugen eine weisse, Nickelchlorid eine hellgrüne, Kobaltchlorid eine röthliche, Mangansulfat eine gelbe, Eisenchlorid eine ziegelrothe Fällung.

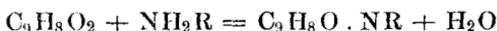
Die Kupferverbindung  $(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Cu}$  erhält man am schönsten durch Zufügen von Kupferacetat zu einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes, welcher zuvor so viel Alkohol zugesetzt wurde, dass nicht direct, sondern erst nach ein paar Minuten die Abscheidung des Salzes erfolgt. Auf solche Weise dargestellt, bildet das Kupfersalz kleine, dunkelolivengrüne, glänzende Prismen, die sich übrigens bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit zu zersetzen scheinen, indem kleine Gasblasen (Kohlenoxyd?) aus dem Niederschlage aufsteigen. Diesem Umstande mag es wohl zuzuschreiben sein, dass die Analysen von Präparaten verschiedener Darstellungen Zahlen ergaben, die zwar annähernd, aber nicht ganz scharf mit der obigen Formel übereinstimmen:

	Gefunden			Berechnet
C	60.00	59.78	59.60	60.47 pCt.
H	4.18	4.24	4.06	3.92 »
Cu	17.96	17.37	17.24	17.69 »

Der freie Benzoylaldehyd scheidet sich aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes auf Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure

als schwach gelb gefärbtes Oel ab. Man kann ihn mit Aether ausschütteln, und diese ätherische Lösung erstarrt, wenn man sie einige Zeit mit concentrirter Natriumbisulfidlösung durchschüttelt, zu einer weissen krystallinischen Doppelverbindung. Aus dem verdunsteten Aether hinterbleibt der Aldehyd als eine ölige Flüssigkeit, welche beim Aufbewahren immer dicklicher wird und sich schliesslich in einen zähen Syrup, zweifellos ein Condensationsproduct, umwandelt.

Wie schon mitgetheilt, wirken primäre aromatische Amine (Anilin, Toluidin, Naphtylamin) sehr leicht und schon in der Kälte auf den Aldehyd ein, indem nach der Gleichung



gelbgefärbte, krystallinische Verbindungen entstehen, die sehr beständig und weder in Säuren noch in Alkalien löslich sind. Da wiederholte Versuche, diese Verbindungen durch wasserentziehende Mittel in Chinolinbasen umzuwandeln, erfolglos blieben, scheint es uns zweifelhaft, ob diese Körper wirklich die Constitution



besitzen, die wir ihnen in unserer ersten Mittheilung beilegte. In diesem Zweifel sind wir noch dadurch bestärkt worden, dass auch secundäre Basen wie Methyl- und Benzylanilin, obwohl langsamer, mit dem Aldehyd zu ganz entsprechend zusammengesetzten Verbindungen zusammentreten.

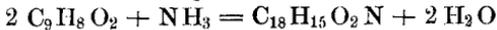
Methylanilid des Benzoylaldehyds  $C_9H_7O \cdot N < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{smallmatrix}$ . Diese Verbindung scheidet sich in weissen blätterigen Krystallen ab, wenn man der wässrig-alkoholischen Lösung des Natriumsalzes erst Essigsäure und dann Methylanilin zusetzt und die Mischung einige Zeit stehen lässt. Die anfänglich bei ca.  $93^\circ$  schmelzenden Blättchen verwandeln sich bei öfterem Umkrystallisiren (namentlich aus langsam verdunstenden Lösungsmitteln) in compacte, bei  $103^\circ$  schmelzende Krystalle, deren Analyse folgende mit der Formel  $C_{16}H_{15}ON$  übereinstimmende Zahlen ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	80.87	81.01 pCt.
H	6.45	6.33 »
N	6.35	5.91 »

Benzylanilid des Benzoylaldehyds  $C_9H_7O \cdot N < \begin{smallmatrix} C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{smallmatrix}$ , in ähnlicher Weise bereitet wie die vorige Verbindung, bildet gelblich-weiße, bei  $130^\circ$  schmelzende Krystalle.

	Gefunden	Berechnet
C	84.79	84.35 pCt.
H	6.47	6.07 »
N	4.91	4.47 »

Ammoniakverbindung des Benzoylaldehyds  $C_{18}H_{15}O_2N$ . Die ätherische Lösung des Aldehyds scheidet, wenn sie mit einer Lösung von Ammoniumacetat in Eisessig vermischt und ein paar Tage stehen gelassen wird, eine gelbe krystallinische Verbindung ab, die in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist und am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Toluol oder Xylol gereinigt wird; beim Erkalten krystallisirt sie in haarfeinen, hellgelben Prismen, welche bei  $219-220^{\circ}$  schmelzen und die Zusammensetzung  $C_{18}H_{15}O_2N$  besitzen. Der Körper scheint also nach folgender Gleichung



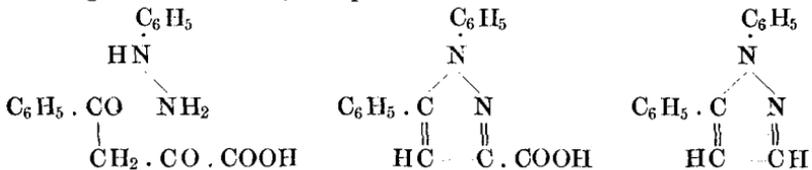
entstanden zu sein; seine Constitution muss vorläufig dahingestellt bleiben.

	Gefunden	Berechnet
C	77.86	77.97 pCt.
H	5.60	5.42 »
N	5.20	5.06 »

Die Benzolazoverbindung des Benzoylaldehyds  $C_6H_5 \cdot \begin{matrix} CO \\ COH \end{matrix} > CH \cdot N = N \cdot C_6H_5$ , gelbrothe, bei  $103^{\circ}$  schmelzende Prismen, wurde von Claisen und Beyer dargestellt und findet sich in einer der folgenden Abhandlungen ausführlicher beschrieben. Da ihre Zusammensetzung diejenige des Benzoylaldehyds in willkommener Weise bestätigt, haben wir sie nochmals dargestellt und analysirt und dabei folgende Zahlen erhalten:

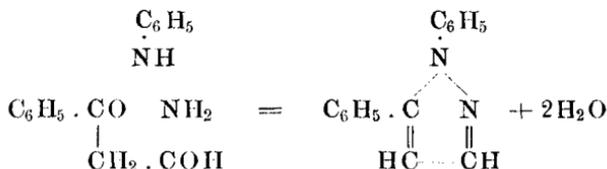
	Gefunden	Berechnet
C	71.73	71.43 pCt.
H	5.06	4.76 »
N	11.14	11.11 »

Um die Moleculargrösse des Benzoylaldehyds festzustellen und mit Sicherheit nachzuweisen, dass wirklich die Verbindung  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COH$  und nicht etwa ein Polymeres oder ein Condensationsproduct derselben vorlag, haben wir sie durch Einwirkung von Phenylhydrazin in das zugehörige Pyrazol (Diphenylpyrazol) übergeführt. Ein Diphenylpyrazol, dessen Bildung sehr wahrscheinlich folgendem Schema <sup>1)</sup> entspricht:



<sup>1)</sup> Diese Formulirung halten wir für die wahrscheinlichere, weil von den in der Benzoylbrenztraubensäure enthaltenen beiden Carbonylgruppen die der Carboxylgruppe benachbarte weitaus die reactionsfähigste ist und man also annehmen darf, dass der erste Eingriff der Amidogruppe des Phenylhydrazins an dieser Stelle stattfindet.

ist bereits von Beyer und Claisen<sup>1)</sup> von der Benzoylbrenztraubensäure aus erhalten worden, und mit diesem bei 335° siedenden und bei 56° schmelzenden Diphenylpyrazol hat sich das aus dem Benzoylaldehyd nach folgender Gleichung



entstehende als vollkommen identisch erwiesen. Die ätherische Lösung des Benzoylaldehyds erstarrt auf Zufügen von Phenylhydrazin sehr bald zu einer bei 118—120° schmelzenden, weissen, krystallinischen Masse, die jedenfalls das Phenylhydrazid des Benzoylaldehyds



darstellt. Dieser Körper, wenn er destillirt wird, spaltet zunächst Wasser ab und verwandelt sich in ein dickflüssiges Oel, welches ganz constant bei 334—336° übergang und nach Zufügen eines Kryställchens des früher erhaltenen Diphenylpyrazols sofort zu einer krystallinischen, bei 55—56° schmelzenden Masse erstarrte. Diese Eigenschaften des Körpers und eine Stickstoffbestimmung liesssen keinen Zweifel, dass in ihm wirklich das von Beyer und Claisen erhaltene Diphenylpyrazol vorlag.

	Gefunden	Berechnet
N	13.01	12.73 pCt.

Durch diesen Nachweis der Identität beider Pyrazole darf man wohl als nachgewiesen betrachten, dass die aus Acetophenon und Ameisensäureäther in der Form ihres Natriumsalzes entstehende Verbindung wirklich ein in der Methylgruppe formylirtes Acetophenon darstellt. Die weitere Frage, ob hier die normale Verbindung



oder ihre Pseudoform

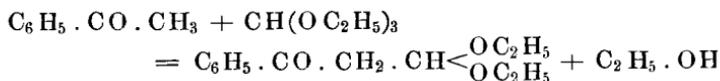


vorliegt, kann erst später und im Zusammenhang mit anderen Arbeiten entschieden werden.

Da der Benzoylaldehyd selbst wenig beständig ist, haben wir versucht, ob sich aus Orthoameisensäureäther und Aceto-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2186.

phenon das wahrscheinlich beständigere Acetal desselben würde bereiten lassen:



Beide Körper wurden zunächst für sich, dann mit Essigsäureanhydrid auf 140° im geschlossenen Rohr erhitzt, aber in keinem von beiden Fällen eine Einwirkung beobachtet. Erst als wir statt des Essigsäureanhydrids Acetylchlorid zufügten, fand schon in der Kälte eine sehr lebhaft, selbst durch starkes Abkühlen kaum zu mässige Reaction statt, die weder durch die Einwirkung des Acetylchlorids auf das Acetophenon, noch auf den Orthoameisensäureäther bedingt sein konnte, da auf keinen dieser beiden Körper Acetylchlorid in irgendwie lebhafterer Weise einwirkt. Aus der stark braungefärbten Flüssigkeit schied sich beim Erkalten in reichlicher Menge ein krystallinischer Körper ab, welcher in Alkohol äusserst schwierig, in heissem Essigäther etwas leichter löslich war und aus letzterem beim Erkalten in schönen, glänzenden, farblosen Prismen auskrystallisirte, die den Schmelzpunkt 169—170° zeigten. Diese Eigenschaften des Körpers sowie seine Analyse liessen sofort erkennen, dass hier Triphenylbenzol vorlag, das sich in schon bekannter Weise aus dem Acetophenon durch Zusammentritt dreier Moleküle gebildet hatte.

	Gefunden	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>18</sub>
C	93.71	94.12 pCt.
H	5.96	5.88 »

Wodurch eigentlich hier die leichte Umwandlung des Acetophenons zu Triphenylbenzol bewirkt wird, vermögen wir nicht zu sagen. Weder Orthoameisensäureäther allein noch Acetylchlorid wirken in solcher Weise auf Acetophenon ein, ebensowenig ein Gemenge von Acetylchlorid und gewöhnlichem Ameisensäureäther. Es scheint also diese kräftige condensirende Wirkung in der That durch die gleichzeitige Anwesenheit beider Agentien bedingt zu sein und wir wollen versuchen, ob andere aromatische Ketone, wie Desoxybenzoin u. s. w. sich unter denselben Bedingungen mit gleicher Leichtigkeit in Kohlenwasserstoffe umwandeln lassen.