

241. E. Knoevenagel: Ueber Bidesyle.

(Eingegangen am 3. April.)

Im Anschluss an die mitgetheilten Untersuchungen über eine Reihe einbasischer Säuren, die sich vom Desoxybenzoïn ableiten, studirte ich die Einwirkung von Monobromdesoxybenzoïn (Desylbromid) auf Natriummalonsäureester einerseits und von Natriumdesoxybenzoïn auf Monobrommalonsäureester andererseits. Bevor ich jedoch die diesbezüglichen Versuche anführe, möchte ich einiges über die Darstellung des Desylbromides und des Monobrommalonsäureesters mittheilen.

Das Desylbromid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot COC_6H_5$, wurde aus Desoxybenzoïn und Brom erhalten, nach der von W. Staedel und Fr. Kleinschmidt¹⁾ für die Darstellung des Bromoacetophenons (Phenacylbromids) aus Acetophenon angegebenen Methode. Nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs erstarrte das Desylbromid zu einer krystallinischen Masse, welche abgepresst wurde und aus wenig heissem Alkohol in concentrisch gruppirten Nadelchen krystallisirte. Ich erhielt auf diese Weise das Desylbromid in fast quantitativer Ausbeute vom Schmelzpunkt $54-55^{\circ}$, der auch bei mehrmaligem Umkrystallisiren constant blieb, während Limpricht und Schwanert²⁾ den Schmelzpunkt bei 50° fanden. Im übrigen zeigte das Desylbromid genau die von den genannten Forschern angegebenen Eigenschaften.

Bei einer Brombestimmung gaben:

0.2501 g Substanz 0.1778 g Bromsilber.

Ber. für $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot COC_6H_5$

Br 29.09

Gefunden

30.25 pCt.

Der zu hoch gefundene Gehalt an Brom rührt wohl von einer geringen Verunreinigung durch das Dibromid her, von dem das Desylbromid sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol kaum trennen lässt. Es ist daher gut, bei der Bromirung einen Ueberschuss des Broms möglichst zu vermeiden.

$COOC_2H_5$

Der Monobrommalonsäureester $CHBr$ wird erhalten,

$COOC_2H_5$

wenn man ein Molekül Brom allmählich zu einem Molekül Malonsäureester fließen lässt. Die Reaction wird durch gelindes Erwärmen eingeleitet und geht alsdann in der Kälte von selbst weiter. Ist alles Brom zugesetzt, so wird die Masse fractionirt und dabei das von

¹⁾ Diese Berichte XIII, 837.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 68.

230—236° übergehende Product für sich aufgefangen. Die grösste Menge siedet von 233—235°. Das Sieden findet jedoch unter theilweiser Zersetzung statt, und das erhaltene, wenig gelb gefärbte Oel raucht an der Luft in Folge eines Gehalts an freier Bromwasserstoffsäure. Es dürfte sich deshalb empfehlen, bei Bereitung grösserer Mengen, entsprechend der Reinigung des Dibrommalonsäureesters nach Wislicenus¹⁾, die Destillation im Vacuum vorzunehmen. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Natron und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und analysirt:

0.2622 g Substanz gaben 0.2087 g Bromsilber.

$\begin{array}{c} \diagup \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{Ber. für CHBr} \\ \diagdown \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	Gefunden
Br 33.47	33.87 pCt.

Bei der Einwirkung von einem Molekül Desylbromid auf ein Molekül Natriummalonsäureester in alkoholischer Lösung, darauf folgendes Verseifen, Eingiessen des verseiften Productes in Wasser, Ausschütteln mit Aether und Ansäuern mit Salzsäure wurde bei einer grossen Reihe vielfach modificirter Versuche stets die Desylmalonsäure in sehr geringer Ausbeute als ein braunes Oel erhalten, das auch bei längerem Stehen nicht fest wurde. Auch nach der Ueberführung in ihr Natriumsalz und Wiederabscheidung aus demselben nahm die Säure keine besseren Eigenschaften an.

Aehnlich gestaltete sich die Wechselwirkung von gleichen Molekülen Natriumdesoxybenzoïn und Monobrommalonsäureester in alkoholischer Lösung. Es ward auch hier, doch in noch geringerer Menge, die Desylmalonsäure von den angeführten Eigenschaften erhalten. Daneben bildete sich jedoch, im Gegensatz zu der vorigen Versuchsreihe, ein in Aether, Alkohol, Wasser, Alkalien und Säuren unlöslicher Körper, der aus heissem Benzol in schönen Nadeln gewonnen wurde, die bei 254—255° schmolzen²⁾.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 76.

²⁾ Ich vermuthete anfangs, der Körper sei identisch mit dem von Zinin (Zeitschrift f. Chemie 1871, 127) beschriebenen Benzamaron, welches aus Desoxybenzoïn durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft entsteht und bei 225° schmilzt. Die unten mitgetheilte Analyse des bei 254—255° schmelzenden Körpers belehrte mich aber eines anderen.

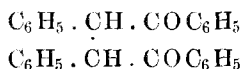
Die gehegte Vermuthung führte mich indessen dazu, auch die Einwirkung des Desoxybenzoïns und alkoholischer Kalilauge in der Kälte auf sauerstoffhaltige Körper, die dem Desoxybenzoïn nahe stehen, unter Ausschluss von Luft, zu untersuchen.

1 g Desoxybenzoïn, 0.9 g Benzoïn und 2 g Aetzkali wurden in 20 g Alkohol gelöst; genau die von Zinin zur Darstellung des Benzamarons ein-

- I. 0.1807 g Substanz gaben 0.5703 g Kohlensäure und 0.0980 g Wasser.
 II. 0.1561 g Substanz gaben 0.4937 g Kohlensäure und 0.0811 g Wasser.

Ber. für $C_{28}H_{22}O_2$	Gefunden	
	I.	II.
C 86.15	86.07	86.25 pCt.
H 5.64	6.03	5.77 »

Die gefundenen Zahlen liessen vermuthen, dass in der Substanz ein Bidesyl von der Formel:



vorlag, eine Vermuthung, welche durch die directe Synthese des Bidesyls vollkommen bestätigt wurde.

Lässt man auf Natriumalkoholat (1 Mol.) und Desoxybenzoïn (1 Mol.) Desylbromid (1 Mol.) in alkoholischer Lösung einwirken, so erhält man beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser ein Product, welches nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen mit Alkohol

gehaltenen Mengenverhältnisse. Nach eintägigem Stehen schied sich ein weisser Körper in feinen Nadelchen ab, dessen Menge sich am zweiten Tage noch vermehrte, am dritten Tage aber constant zu bleiben schien. Der Körper erwies sich nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen als fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, schwer löslich in heissem Alkohol, löslich in kaltem Benzol und leicht löslich in heissem Benzol. Als Nebenproduct konnte aus der Flüssigkeit, in der sich der Körper bildete, Benzoesäure isolirt werden, die nach Zinin auch bei der Bildung des Benzamaron entsteht. Die weissen Nadelchen wurden aus heissem Benzol umkrystallisirt und zeigten einen Schmelzpunkt von $220 - 221^\circ$. Zwei Kohlenwasserstoffbestimmungen führten zu folgenden Werthen:

- I. 0.1666 g Substanz gaben 0.5344 g Kohlensäure und 0.0903 g Wasser.
 II. 0.1792 g Substanz gaben 0.5733 g Kohlensäure und 0.0948 g Wasser.

Ber. für $C_{70}H_{56}O_4$	Gefunden	
	I.	II.
C 87.50	87.48	87.24 pCt.
H 5.83	6.02	5.88 »

Der Körper ist nach alle dem wahrscheinlich identisch mit Benzamaron $C_{70}H_{56}O_4$ oder er ist mindestens demselben nahe verwandt.

Sowohl Benzoïn, als auch Desoxybenzoïn, für sich allein, zeigten beim Stehen lassen mit alkoholischer Kalilauge unter denselben Bedingungen keine Abscheidung eines derartigen Körpers. Ebenso lieferte auch Benzyl nur bei Gegenwart von Desoxybenzoïn einen schön krystallinischen Körper.

Wahrscheinlich werden in gleicher Weise auch viele sauerstoffhaltige Körper, die dem Desoxybenzoïn ferner stehen, unter den angegebenen Bedingungen, ein ähnliches Verhalten dem Desoxybenzoïn gegenüber zeigen, Verhältnisse, die noch eines näheren Studiums bedürfen.

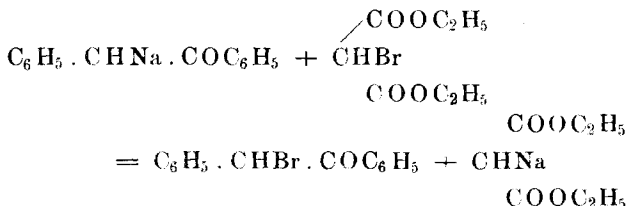
ausgekocht einen Körper vom Schmelzpunkt 250—252° hinterlässt; durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol wird der Schmelzpunkt auf 254—255° erhöht.

0.1436 g Substanz gaben 0.4531 g Kohlensäure und 0.0754 g Wasser.

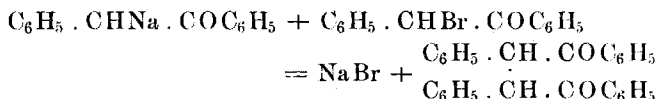
Ber. für	$C_6H_5 \cdot CH \cdot COC_6H_5$	Gefunden
	$C_6H_5 \cdot \dot{C}H \cdot COC_6H_5$	
	C 86.15	86.03 pCt.
	H 5.64	5.83

Auch seinem ganzen übrigen Verhalten nach stimmt dieses Bidesyl mit dem früher erhaltenen Einwirkungsproduct von Natriumdesoxybenzoïn auf Brommalonsäureester überein.

Darnach ist es wahrscheinlich, dass sich bei der eben erwähnten Reaction ein Theil des Natriumdesoxybenzoïns mit einem Theil des Brommalonsäureesters im Sinne nachstehender Gleichung umsetzt:



Das so entstandene Desylbromid liefert dann mit dem Rest des Natriumdesoxybenzoïns Bidesyl nach der Gleichung:



Zur Darstellung grösserer Mengen ist die beschriebene Synthese nicht besonders geeignet, da nach ihr nur eine schlechte Ausbeute mit Hilfe des auch etwas umständlich zu bereitenden Desylbromides erzielt wird. Ein Versuch, aus Desylbromid in Benzollösung durch Einwirkung metallischen Natriums Bidesyl zu erhalten, schlug gänzlich fehl. Ich prüfte nun die Einwirkung von Jod auf Natriumdesoxybenzoïn, ein Verfahren, das bereits lange mit Erfolg in analogen Fällen, wie z. B. für die Gewinnung des Diacetbernsteinsäureesters, des Acetylentetracarbonsäureesters u. s. w., angewandt wird.

Zu 2 At. Natrium in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols setzt man ein Molekül Desoxybenzoïn und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade, bis alles Desoxybenzoïn gelöst ist. Nach dem Erkalten giebt man ungefähr das ein- bis zweifache Volumen Aether hinzu und lässt in der Kälte unter stetem Umschütteln genau die berechnete Menge Jod ($\frac{1}{2}$ Mol.) in ätherischer Lösung langsam zutropfen. Das so erhaltene Product befreit man zweckmässig durch heftiges Schütteln

mit etwas Quecksilber von dem überschüssigen Jod und erwärmt dann erst auf dem Wasserbade bis zur Verflüchtigung der Hauptmenge des Aethers. Beim Eingiessen der eingeeigneten Lösung in Wasser gewinnt man ein Product, welches, wie früher behandelt, nach dem Auskochen mit Alkohol das Bidesyl von den angegebenen Eigenschaften liefert. Auch bei diesem Verfahren ist die Ausbeute an Bidesyl keine gute; dennoch dürfte diese Darstellungsweise den Vorzug verdienen.

Bei der erstbeschriebenen Methode — Wechselwirkung gleicher Moleküle Desylbromid und Desoxybenzoïnatrium — entsteht ausser dem Bidesyl noch ein zweiter Körper, der beim Auskochen des Rohproductes mit Alkohol in Lösung geht und sich beim Eindampfen des Alkohols in schönen farblosen Säulen abscheidet. Die Substanz schmilzt bei $160-161^{\circ}$ und ist in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn schwer löslich, in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich.

Derselbe Körper bildet sich auch bei dem an zweiter Stelle beschriebenen Verfahren; er entsteht sogar bei diesem in weit grösserer Menge als das Bidesyl. Der Körper wird in diesem Falle durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol von einer geringen Menge Jodoform befreit, das bei der Reaction stets gebildet wird, dessen Bildung man übrigens vermeiden kann, wenn man mit Methyl- anstatt mit Aethylalkoholat arbeitet.

Bei der Elementaranalyse der beschriebenen Substanz wurden Werthe erhalten, die gleichfalls genau auf die Formel eines Bidesyls stimmten.

I. 0.1750 g Substanz gaben 0.5517 g Kohlensäure und 0.0921 g Wasser.

II. 0.1803 g Substanz gaben 0.5674 g Kohlensäure und 0.0925 g Wasser.

Ber. für	$C_6H_5 \cdot CH \cdot COC_6H_5$	Gefunden	
	$C_6H_5 \cdot CH \cdot COC_6H_5$	I.	II.
C	86.15	85.97	85.82 pCt.
H	5.64	5.85	5.70 »

Dieses auffallende Resultat lässt ein genaueres Studium der beiden Körper wünschenswerth erscheinen. Es werden mit grosser Wahrscheinlichkeit bei einem Körper von der Constitution des Bidesyls, mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, ähnliche Isomerieverhältnisse obwalten, wie sie bei Körpern von analoger Constitution, den Weinsäuren, Hydrobenzoïnen u. s. w., sich zeigen. Es sei mir deshalb gestattet, zur vorläufigen Unterscheidung der beiden Körper den höher schmelzenden (Schmelzpunkt $254-255^{\circ}$) als Bidesyl und den niedriger schmelzenden (Schmelzpunkt $160-161^{\circ}$) als Isobidesyl, entsprechend der Nomenclatur der Hydrobenzoïne, zu bezeichnen.

Beide Bidesyle drehen nach optischer Untersuchung, wie die Hydrobenzoïne, die Polarisationssebene des Lichtes nicht.

Bei der grossen Schmelzpunktdifferenz, welche den Bidesylen zukommt, ist auch die Annahme, dass dieselben verschiedenes Moleculargewicht besitzen, nicht ganz von der Hand zu weisen. Doch spricht

dagegen die Thatsache, dass beide Körper bei gleichzeitigem, langsamem Erhitzen im Luftbade fast gleichzeitig zu sieden beginnen (über 340°). Das Sieden findet bei beiden Verbindungen unter theilweiser Zersetzung statt, indem unter anderen Benzaldehyd, kenntlich am Geruch, und Desoxybenzoin, kenntlich an seinem Schmelzpunkte, als Zersetzungsproducte auftreten.

Zur weiteren Charakterisirung der Bidesyle wurde die

Einwirkung von Hydroxylamin

auf beide studirt.

Ein Mol. Isobidesyl wurde mit 3—4 Mol. salzsauren Hydroxylamins und 2 Mol. Kalihydrat in wässrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Als das erkaltete Reactionsproduct in Wasser gegossen wurde, schied sich ein Körper in weissen Flocken ab, der abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wurde. Derselbe war in kaltem Alkohol, Aether und Benzol ausserordentlich leicht löslich, fast unlöslich dagegen in Ligroin. Versuche, ihn aus irgend einem der Lösungsmittel umzukristallisiren, scheiterten stets: der Körper schied sich beim allmählichen Verdunsten der Flüssigkeit immer amorph ab. Im rohen Zustande schmolz der Körper von 110—120°. Die Substanz wurde schliesslich dadurch gereinigt, dass man dieselbe in wenig kaltem Alkohol löste, die trübe Flüssigkeit filtrirte und aus dem Filtrat die Verbindung mit Wasser wieder ausfällte. Der Schmelzpunkt des Körpers wurde jedoch dadurch in keiner Weise geändert.

Durch Erhitzen des Körpers mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100° liess sich aus ihm kein Isobidesyl zurückgewinnen.

Für die einzelnen Analysen wurde Substanz aus drei verschiedenen Darstellungen verwandt (I, II und III, IV und V), die jedesmal besonders gereinigt wurden.

I. 0.1807 g Substanz gaben 7.35 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 751 mm Druck.

II. 0.1961 g Substanz gaben 8.0 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 750 mm Druck.

0.1874 g Substanz gaben 0.5546 g Kohlensäure und 0.0988 g Wasser.

III. 0.2131 g Substanz gaben 9.2 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 739 mm Druck.

0.1605 g Substanz gaben 0.4777 g Kohlensäure und 0.0865 g Wasser.

Berechnet für $C_{56}H_{47}N_3O_4$	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C 81.45	—	80.70	—	81.16	— pCt.
H 5.70	—	5.86	—	5.99	— »
N 5.09	4.75	—	4.71	—	4.96 »

Aus den Analysen geht hervor, dass in zwei Moleküle Bidesyl drei Atome Stickstoff eingetreten sind; in welcher Form dies aber geschehen ist, und auf welche Weise die beiden Bidesylmoleküle mit einander verknüpft sind, müssen erst weitere Untersuchungen lehren¹⁾.

Auf das Bidesyl wirkt Hydroxylamin unter den oben angegebenen Bedingungen nicht ein. Es wurde vielmehr bei den Versuchen stets unverändertes Bidesyl wiedergewonnen. Als indessen Bidesyl mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung auf 150 — 160° im Rohr erhitzt wurde, entstand ein Körper, der aus siedendem Alkohol in glänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 171 — 172° erhalten wurde. Mit Kalium geglüht erwies sich der Körper als stickstofffrei, was überdies durch eine regelrechte Verbrennung nach der Dumas'schen Methode bestätigt wurde. Ueber die Natur dieser Substanz müssen weitere Versuche entscheiden.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Das abnorme Verhalten der Bidesyle gegen Hydroxylamin hat mich veranlasst, die Einwirkung dieser Base auf Diacetylbernsteinsäureäther einer erneuten Untersuchung zu unterziehen, da über den Verlauf derselben sehr verschiedenartige Beobachtungen vorliegen. Während Knorr neben einer bei 190° verpuffenden Säure von 14.3 pCt. Stickstoffgehalt hauptsächlich ein Pyrrolderivat mit nur einem Stickstoffatom und vom Schmelzpunkt 98—100° erhielt, beschreibt Münchmeyer ein normales Dioxim des Diacetylbernsteinsäureäthers, und zwar ebenfalls eine bei 190° verpuffende Säure. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse hat Dr. Demuth auf meinen Wunsch den Versuch mehrfach angestellt und, neben einem langsam erstarrenden Oele (das wohl mit dem Knorr'schen Pyrrolderivate identisch sein dürfte), eine bei 190° verpuffende Säure erhalten, die in ihren Eigenschaften mit der von Knorr und Münchmeyer angegebenen übereinstimmt, und deren Stickstoffgehalt in zwei Bestimmungen zu 14.4 und 14.35 pCt. gefunden wurde. Knorr fand 14.2 und 14.3 pCt. Stickstoff. Das normale Dioxim verlangt 9.7 pCt. -- Auch das von Münchmeyer dargestellte Bleisalz wurde bei diesem Anlass neu dargestellt und analysirt. Bei verschiedenen Darstellungen wurden Präparate, die 71.7 und 74.2 pCt. Blei enthielten, gewonnen.

Wie man sieht, nimmt die Einwirkung von Hydroxylamin auf Diketone nicht unter allen Umständen einen so einfachen Verlauf, dass man hoffen dürfte, die Structur der Bidesyle sicher durch das Studium ihrer Oximierung entscheiden zu können.

Victor Meyer.