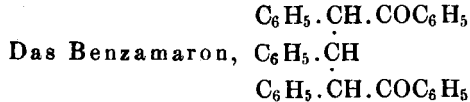


90. E. Knoevenagel und R. Weissgerber: Ueber raum-
isomere Benzamarone.

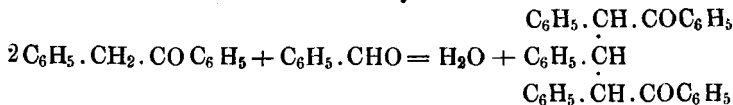
(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)



wurde zuerst von Zinin¹⁾ durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Desoxybenzoïn unter Zutritt von Luft dargestellt und ihm die verdoppelte Formel $\text{C}_{70}\text{H}_{56}\text{O}_4$ ertheilt.

Später erhielt der Eine von uns²⁾ durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf ein Gemisch von Benzoïn und Desoxybenzoïn unter Ausschluss der Luft wahrscheinlich den gleichen Körper und fand seinen Schmelzpunkt bei $220\text{--}221^\circ$, während Zinin 225° dafür angegeben hatte.

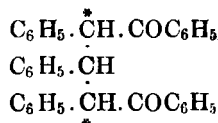
Japp und Klingemann³⁾ endlich erhielten dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Kalilauge auf ein Gemenge von Benzil und Desoxybenzoïn, schrieben ihr aber die Formel $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{O}_2$ zu. Es gelang ihnen, diese Formel durch eine äusserst glatt verlaufende Synthese zu beweisen, die auf der Condensation von Desoxybenzoïn und Benzaldehyd mit alkoholischem Kali beruht; 2 Mol. Desoxybenzoïn wirken danach auf 1 Mol. Benzaldehyd unter Wasseraustritt:



Als der Eine von uns früher den Körper von $220\text{--}221^\circ$ Schmp. erhielt, lag ihm die nähere Untersuchung desselben zu fern, und so wurde damals die geringe Differenz in den Schmelzpunktangaben nicht weiter beachtet.

Erst nachdem Japp und Klingemann für ihre Verbindung einen noch weit mehr abweichenden Schmelzpunkt ($214\text{--}217^\circ$) fanden — einerlei, ob sie das Benzamaron nach der Zinin'schen Vorschrift, oder aus Desoxybenzoïn und Benzil resp. Benzaldehyd bereiteten — wurde unsere Aufmerksamkeit von Neuem auf diese Erscheinung gelenkt.

Fasste man die von Japp und Klingemann für das Benzamaron wahrscheinlich gemachte Constitution



¹⁾ Zinin, Zeitschr. f. Chem. 1871, 127.

²⁾ Diese Berichte 21, 1357.

³⁾ Japp und Klingemann, diese Berichte 21, 2934.

näher ins Auge, nach der der Körper zwei (gestern) asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, so lag die Vermuthung nahe, dass in den obigen Fällen überall ein Gemenge zweier Stereoisomere vorlag, dass dieses Gemenge, wie häufig in derartigen Fällen, durch blosses Umkrystallisiren sich nicht trennen liess, und dass dadurch die Abweichungen in den Schmelzpunktangaben bedingt wurden. In der That zeigte sich im Laufe der Versuche, dass es nicht nur gelingt, diese Producte in zwei isomere Modificationen von verschiedenem Schmelzpunkt und verschiedener Löslichkeit, aber fast gleichen chemischen Eigenschaften zu zerlegen, sondern dass sich auch durch Abänderung der Versuchsbedingungen bei der Darstellung des Körpers die relativen Ausbeuten dieser Modificationen sehr variiren lassen.

Darstellung des Benzamarons.

Die Darstellung des Benzamarons geschah nach der Vorschrift von Japp und Klingemann, nach welcher auf 5 g Desoxybenzoin, 5 g Benzaldehyd und 2 g Kali in Alkohol gelöst zur Anwendung gelangen.

Die Reaction wurde zunächst bei gewöhnlicher Temperatur vollzogen und war in etwa 12 Stunden vollendet. Die Ausbeute entsprach meist der von Japp und Klingemann angegebenen; doch liess sich dieselbe durch Verlängerung der Reaktionsdauer bis zu 93 pCt. der von der Theorie geforderten Menge erhöhen. Das so gewonnene Benzamaron war von rein weisser kryptokrystallinischer Beschaffenheit und zeigte den Schmp. 207—209°.

Trennung der Isomeren.

Die Methode, welche zur Trennung der Isomeren diente, war die in ähnlichen Fällen schon öfter angewandte der fractionirten Krystallisation, die auch diesmal zum Ziele führte. Als Krystallisationsmittel wurde zunächst Benzol angewandt, in welchem besonders in der Wärme das Benzamaron sehr leicht löslich ist. Hierbei ergaben die ersten acht Krystallisationsfractionen Producte, deren Schmelzpunkte nur wenig abnahmen und auch die neue, noch dazu etwas harzig ausfallende Krystallisation zeigte einen verhältnissmässig wenig erniedrigten Schmelzpunkt von 195°.

Weit günstiger gestalteten sich die Resultate, als statt Benzol Alkohol angewandt wurde, in welchem Benzamaron nur wenig löslich ist. 5 g rohes Benzamaron wurden mit etwa der 10fachen Menge Alkohol von 97 pCt. während 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht; es wurde heiss abfiltrirt und der Schmelzpunkt des Rückstandes, wie derjenige des beim Erkalten auskrystallisirenden Productes zu 217 bis 218° bestimmt.

In diesem Körper vom Schmelzpunkt 217—218° liegt fast völlig reines hochschmelzendes Benzamaron vor, welches stets in weitaus

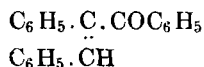
grösster Menge erhalten wird. Es lässt sich in ganz reinem Zustande nur durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol oder Eisessig erhalten.

Erst wenn der Schmelzpunkt, auf 218—219° gestiegen ist, lässt sich derselbe durch weiteres Behandeln mit den genannten Lösungsmitteln nicht mehr erhöhen. Den Schmelzpunkt auf 225° (nach Zinin) zu bringen, gelang uns nicht; ebenso erwies sich der von den Einem von uns früher angegebene Schmelzpunkt 220—221° als etwas zu hoch.

Um das zweite isomere Benzamaron aufzufinden, wurde die Mutterlauge von dem obenerwähnten, bei 217—218° schmelzenden Producte zur Hälfte eingedampft. Beim Erkalten schieden sich alsdann weisse Krystalle ab, die den Schmelzpunkt 193—195° zeigten. Als die Krystalle noch einmal mit Alkohol ausgekocht wurden, zeigte das aus der Lösung ausgeschiedene Product den Schmelzpunkt 175—177° und aus den allerletzten Mutterlaugen schieden sich schliesslich beim Abkühlen neben einer relativ grossen Menge kugelig weisser Aggregate, glänzende durchsichtige Nadeln gruppenförmig angeordnet aus. Da eine mechanische Trennung beider Substanzen theilweise möglich war, so liessen sich die Schmelzpunkte derselben bestimmen.

Der Schmelzpunkt der kugeligen Aggregate lag bei 177° und war wie der des oben erwähnten Productes (Schmp. 175—177°) nicht scharf; der Schmelzpunkt der nadelförmigen Krystalle dagegen lag bei 100° und zeigte grosse Schärfe.

Die Untersuchung des Körpers von 100° Schmelzpunkt ergab wie in den beiden folgenden Abhandlungen dargelegt ist, dass in ihm ein Benzylidendesoxybenzoin:



vorlag.

Wir wandten daher unsere Aufmerksamkeit den von 175 bis hinauf zu 190° schmelzenden Producten zu. Nach vielen vergeblichen Versuchen konnte aus ihnen ein von 179—180° schmelzender Körper isolirt werden, der sich bei näherer Untersuchung als ein isomeres Benzamaron erwies.

Das anfangs erwähnte Trennungsverfahren mit Alkohol führte allerdings nur mühsam zum Ziele, da die so gewonnenen, niedrig schmelzenden Antheile (175—190°) neben dem Isobenzamaron erhebliche Mengen hochschmelzendes Benzamaron und viele harzige Substanzen enthielten, so dass durch Umkrystallisiren jener Producte der Schmelzpunkt derselben stets wieder bedeutend erhöht wurde.

Dagegen gelang es, das Isobenzamaron ziemlich leicht vom Benzamaron zu trennen, dadurch, dass das fein zerriebene Rohbenzamaron

zunächst mit Alkohol zu einem dünnen Brei angerieben und nur etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade digerirt wurde. Die harzigen Bestandtheile und das in Alkohol ausserordentlich leicht lösliche Benzylidendesoxybenzoin wurden dadurch aus den Rohproducten entfernt. Wurde das zurückbleibende Gemenge der Benzamarone nun mit ca. 85procentiger Essigsäure 3—4 Stunden unter Rückfluss gekocht, so ging fast nur Isobenzamaron in Lösung. Wird alsdann heiss abfiltrirt, so scheidet das Filtrat beim Erkalten direct verhältnissmässig grosse Mengen des von 179—180° schmelzenden Isobenzamarons ab, welches aus Amylal¹⁾ — einem für die Benzamarone besonders geeigneten Krystallisationsmittel — wiederholt umkrystallisirt werden konnte, ohne seinen Schmelzpunkt dadurch zu ändern.

Das Isobenzamaron hat äusserlich mit dem Benzamaron viel Aehnlichkeit; es krystallisirt wie dieses in kleinen Nadeln, die sich häufig zu nierenförmigen Gebilden vereinigen. Seine Löslichkeit in Alkohol, Eisessig und Benzol ist dagegen grösser als diejenige des Benzamarons:

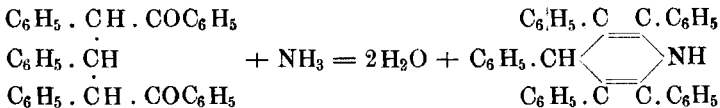
Bei 12° C. lösen sich in 100 g Benzol 1.6 g Benzamaron und 4.1 g Isobenzamaron.

Bei der Kohlenwasserstoffbestimmung ergab sich:

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{28}O_2$ Proc.: C 87.50, H 5.83; gef. Proc.: C 87.81, 87.25, H 6.02, 6.09.

Einwirkung von Ammoniak auf Benzamaron (F. P. 218—219°).

Um die Structuridentität der zwei Benzamarone zu beweisen, sollte die Einwirkung von Ammoniak auf beide studirt werden, in der Hoffnung aus beiden Benzamaronen ein und dasselbe Pyridinderivat zu erhalten.



1 g des bei 218—219° schmelzenden Benzamarons wurde mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak 5 Stunden im Einschmelzrohr auf 150° erbitzt. Wurde der Bombeninhalte alsdann mit Wasser ausgefällt, so lieferte er einen harzigen gelben Körper, aus dem in ganz geringer Menge farblose Krystalle von 239—240° Schmelzpunkt erhalten werden konnten. Dieselben waren sehr schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Aether und leicht löslich in kochendem Eisessig, aus welchem sie beim Erkalten in kurzen glänzenden Säulen krystallisirten.

¹⁾ Amylal wird von der Firma Merklin & Lösekann in Seelze bei Hannover in den Handel gebracht und zu Krystallisationszwecken empfohlen.

Bei einer Stickstoffbestimmung wurde gefunden:

Analyse: Ber. für $C_{35}H_{27}N$ Proc.: N 3.03; gef. Proc. 3.22.

Dem Stickstoffgehalt nach konnte in dem Körper ein Pentaphenyldihydropyridin vorliegen. In Anbetracht der bei der Darstellung des Körpers regelmässig stattfindenden starken Verharzung konnten hier jedoch auch ähnliche Verhältnisse eingetreten sein, wie sie nach Michael¹⁾ bei der Bildung des α - γ -Lutidin- β -carbonsäureesters aus Acetessigester, Acetaldehyd und Aldehydammoniak stattfinden. Es entsteht dort durch Abspaltung von Wasser kein hydrirtes Pyridinderivat, wie man erwarten sollte, sondern unter gleichzeitigem Freiwerden von Wasserstoff und dadurch bedingtem Auftreten von viel Nebenproducten direct der α - γ -Lutidin- β -carbonsäureester.

Analogs dieser Thatsache konnte im vorliegenden Falle eine Oxydation des hydrirten Pyridinkernes eingetreten sein, in welchem Falle in dem bei 239—240° schmelzenden Körper ein Pentaphenylpyridin (mit 3.05 pCt. Stickstoffgehalt) vorliegen müsste. Diese Annahme wurde zur Gewissheit, als wir in der Absicht, Oxime der Benzamarone darzustellen, salzsaures Hydroxylamin auf Benzamaron einwirken liessen. Dadurch entstand in vorzüglicher Ausbeute ein Körper von 239—240° Schmelzpunkt, der genau die gleichen Eigenschaften zeigte, wie das aus Benzamaron und Ammoniak gewonnene Product.

Aus diesem Grunde verfolgten wir die Einwirkung des Ammoniaks auf die Benzamarone nicht weiter, sondern studirten nunmehr die viel glatter verlaufende

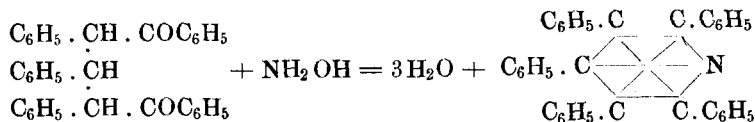
Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzamaron (F. P. 218—219°).

Erhitzt man 1 g Benzamaron mit 1 g salzsaurem Hydroxylamin in alkoholisch-wässriger Lösung 6 Stunden im Bombenrohr auf 180°, so scheiden sich beim Erkalten direct prachtvolle Krystalle des oben beschriebenen, bei 239—240° schmelzenden Körpers in vorzüglicher Ausbeute aus.²⁾

Die Analyse der Substanz ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{35}H_{25}N$ Proc.: C 91.50, H 5.44, N 3.05; gef. Proc.: C 91.22, H 5.75, N 3.17.

Das Hydroxylamin hat also glatt nach der Gleichung gewirkt:



¹⁾ Michael, diese Berichte 18, 2021.

²⁾ Die Beobachtung dieser Bildungsweise von Pyridinderivaten hat mich veranlasst, das Studium von 1,5-Diketonen und ihr Verhalten gegen Hydroxylamin aufzunehmen.
Knoevenagel.

Das Pentaphenylpyridin zeigt die schon oben besprochenen Löslichkeitsverhältnisse. Die basischen Eigenschaften des Pyridins hat der Körper in Folge der vielen Phenylgruppen im Moleküle vollständig eingebüsst; er vermag sich mit Säuren nicht zu Salzen zu vereinigen.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Isobenzamaron
(F. P. 179—180°).

Auf Isobenzamaron wirkt Hydroxylamin in genau der gleichen Weise wie auf das Benzamaron. Als 0.5 g Isobenzamaron mit der gleichen Gewichtsmenge salzsaurem Hydroxylamin im Bombenrohr 6 Stunden auf 180° erhitzt wurden, resultirte auch diesmal der Körper von 239—240° Schmelzpunkt, welcher sich völlig identisch mit dem oben beschriebenen Pentaphenylpyridin erwies.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{35}H_{25}N$ Proc.: N 3.05; gef. Proc.: N 3.18.

Das gleiche Verhalten beider Benzamarone gegen Hydroxylamin ist wohl Beweis genug dafür, dass ihnen dieselbe Structurformel zukommt und ihre Isomerie auf verschiedene Configuration der Moleküle zurückzuführen ist.

Zum Schluss seien noch die Umlagerungsversuche mit beiden Benzamaronen erwähnt, die bis jetzt nur negative Resultate ergeben haben. So hatte ein 5 Stunden langes Kochen des niedrig schmelzenden Benzamarons mit Eisessig keine Schmelzpunkterhöhung zur Folge, sondern war von einer Schmelzpunkterniedrigung des mit Wasser wieder ausgefallten Productes um 3—4° begleitet, welche sich als eine Folge theilweise eingetretener Zersetzung erwies. Auch ein Erhitzen beider Benzamarone mit Benzol auf 160° während 6 Stunden und in gleicher Weise auf 200° während 10 Stunden zeigte im ersten Falle keine merkliche Schmelzpunktsänderung, im zweiten Falle dagegen eine mehr oder weniger vorgeschrittene Zersetzung der Substanzen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

91. E. Knoevenagel und R. Weissgerber: Ueber
Benzylidendesoxybenzoïn.

[Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.]

In der vorstehenden Arbeit über isomere Benzamarone wurde erwähnt, dass durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Desoxybenzoïn bei Gegenwart von Alkalien ausser zwei isomeren Benzamaronen noch ein ausgezeichnet krystallisirender Körper erhalten wurde, welcher scharf bei 100° schmolz. Dieser Körper erwies sich als Benzylidendesoxybenzoïn: