

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.

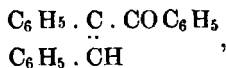
Zum Schluss seien noch die Umlagerungsversuche mit beiden Benzamaronen erwähnt, die bis jetzt nur negative Resultate ergeben haben. So hatte ein 5 Stunden langes Kochen des niedrig schmelzenden Benzamarons mit Eisessig keine Schmelzpunkterhöhung zur Folge, sondern war von einer Schmelzpunkterniedrigung 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.

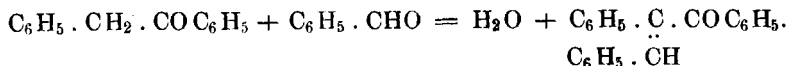
91. E. Knoevenagel und R. Weissgerber: Ueber
Benzylidendesoxybenzoïn.

[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:



das bei der Darstellung des Benzamarons stets in geringer Menge nach folgender Gleichung entstand:



Um den Körper in reichlicherer Ausbeute zu gewinnen, mussten wir die in der vorstehenden Abhandlung zur Darstellung der Benzamarone angegebenen Bedingungen dahin abändern, dass wir die Condensation bei einem grossen Ueberschusse von Benzaldehyd vornahmen. Am besten erhielten wir ihn unter Einhaltung folgender Versuchsbedingungen: Je 5 g Desoxybenzoïn wurden in 25 g Benzaldehyd und einer dem Volumen nach etwa gleichen Menge Alkohol gelöst und die durch Eiswasser abgekühlte Lösung mit einer erkalteten Auflösung von 2 g Kali in 5 cbm Alkohol und 5 cbm Wasser versetzt. Die Condensation geht sehr langsam, innerhalb 2—3 Tagen, von statten; in den ersten Stunden lässt man sie zweckmässig unter Eiskühlung, für die übrige Zeit bei Zimmertemperatur vor sich gehen. Der abgeschiedene Krystallbrei wird abgepresst, mit verdünntem Alkohol, später mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das so gewonnene Product enthält noch verhältnissmässig grosse Mengen der Benzamarone, von denen es aber leicht getrennt werden kann, da die Benzamarone in Alkohol sehr schwer löslich sind, während das Benzylidendesoxybenzoïn darin äusserst leicht löslich ist. Reibt man daher ein solches Gemenge mit wenig Alkohol zu einem Brei an und digerirt ganz kurze Zeit, etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde, auf dem Wasserbade, so geht fast nur das Benzylidendesoxybenzoïn in Lösung und scheidet sich aus dem Filtrat beim Erkalten oft in centimeterlangen glänzenden Nadeln ab, die zur vollständigen Reinigung noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt werden. Die Ausbeute fiel trotz sorgfältigen Arbeitens nicht immer gleich gross aus. Sie sinkt jedoch kaum unter 20 pCt. und übersteigt nicht 40 pCt. vom angewandten Desoxybenzoïn. Der Rest des Desoxybenzoïns wird fast ausschliesslich zur Bildung der Benzamarone verwandt¹⁾. Das Benzylidendesoxybenzoïn ist sehr leicht löslich in kaltem Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und heissem Alkohol, löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn; es krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, welche scharf bei 100° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

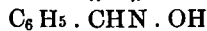
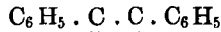
Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$ Proc.: C 88,73, H 5,63; gef. Proc: C 88,50, 88,87; H 5,83, 5,88.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzylidendesoxybenzoin.

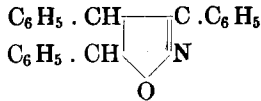
Unter denselben Bedingungen, unter welchen die Benzamarone bei der Einwirkung von Hydroxylamin glatt zum Pentaphenylpyridin führen, brachten wir das Benzylidendesoxybenzoin mit Hydroxylamin in Wechselwirkung: Das Keton wurde mit der gleichen Gewichtsmenge salzsaurem Hydroxylamin und wenig Alkohol 5—6 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte die alkoholische Lösung eine Substanz abgeschieden, welche bei 208—209° schmolz und in Alkalien und Säuren unlöslich war. In Aether erwies sie sich als leicht löslich; in heissem Alkohol und Eisessig ist sie gleichfalls leicht löslich und scheidet sich aus beiden beim Erkalten in feinen seidenglänzenden Nadeln aus. Bei der Stickstoffbestimmung ergab sich Folgendes:

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{17}ON$: Proc. N 4,68; gef. Proc.: N 4,95.

Wahrscheinlich liegt in dem Körper ein normales Oxim des Benzylidendesoxybenzoin's vor:



vielleicht aber auch — wegen seiner Unlöslichkeit in Alkalien — ein Körper vor der Formel:



Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzylidendesoxybenzoin.

Phenylhydrazin reagiert mit Benzylidendesoxybenzoin schon im offenen Gefäße beim Erhitzen auf dem Wasserbade. Benzylidendesoxybenzoin wurde mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung 5—6 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung schied alsdann beim Erkalten warzenförmige Krystalle des Phenylhydrazons ab, welches nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol den Schmelzpunkt 163—164° zeigte. Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Eisessig und heissem Alkohol, sowie in Aether und Benzol. Ihre Lösungen in Alkohol, Aether und Benzol zeigen eine tief himmelblaue Fluorescenz.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{17}ON$ Proc.: N 7,48; gef. Proc.: N 7,74.

¹⁾ Im späteren Verlaufe der Untersuchung ergab sich noch eine ergiebigere Darstellungsmethode des Benzylidendesoxybenzoin's, welche in der folgenden Mittheilung beschrieben ist.

Um das Benzylidendesoxybenzoïn als eine ungesättigte Verbindung zu charakterisiren, versuchten wir es durch Reduction in das von V. Meyer und Oelkers¹⁾ beschriebene Benzylidesoxybenzoïn überzuführen, hatten hierbei indessen keinen Erfolg, trotzdem wir die verschiedensten Reductionsmittel zur Anwendung brachten.

Ebenso bereitete die Anlagerung von Brom an das Benzylidendesoxybenzoïn Schwierigkeiten. Einmal erhielten wir in geringer Ausbeute eine Substanz, welche bei 131° unter lebhafter Zersetzung schmolz, und welche bei der Analyse annähernd den für ein Dibromadditionsproduct verlangten theoretischen Bromgehalt ergab. Bei fortgesetzten Versuchen wollte es aber nicht gelingen, die Verbindung wieder zu erhalten²⁾.

Die ungesättigte Natur des Körpers konnte dagegen leicht durch

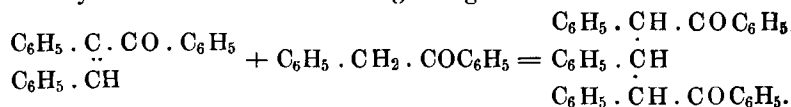
Anlagerung von Desoxybenzoïn an Benzylidendesoxybenzoïn

bei Gegenwart von Natriumalkoholat dargestellt werden. 0.45 g Benzylidendesoxybenzoïn wurden mit einem Ueberschuss (0.6 g) Desoxybenzoïn und einer Lösung von 0.2 g Natrium in Alkohol bei niederer Temperatur zusammen gegeben. Nach kurzer Zeit begann die klare Lösung eine reichliche Menge feiner Krystallnadeln abzuscheiden, welche aus Eisessig umkrystallisirt wurden und sowohl ihrem Schmelzpunkte (217—218°) als auch ihren übrigen Eigenschaften nach sich mit Benzamaron identisch erwiesen.

Analyse: Ber. für C₃₅H₂₈O₂ Proc.: C 87.50, H 5.83; gef. Proc.: C 87.47, H 5.95.

Beim Behandeln der Verbindung mit salzsaurem Hydroxylamin unter den in der vorigen Abhandlung angegebenen Bedingungen wurde auch hier Pentaphenylpyridin vom Schmelzpunkte 239° erhalten.

Es hatte also eine Vereinigung des Benzylidendesoxybenzoïns mit Desoxybenzoïn nach der Gleichung stattgefunden:



Derartige Condensationen von ungesättigten Verbindungen mit Körpern, welche saure Wasserstoffatome enthalten, wurden schon früher und zwar von Michaël³⁾ ausgeführt, der die Einwirkung von Zimmtsäureester auf Malonsäureester und Acetessigester beziehungsweise ihrer Natriumverbindungen studirte. Ein ähnliches

¹⁾ Diese Berichte 21, 1296.

²⁾ Erst später gelang es diesen Körper unter Zuhülfenahme eines Halogenüberträgers darzustellen. (Siehe folgende Abhandlung.)

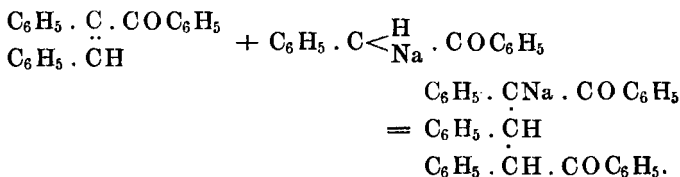
³⁾ Journ. für prakt. Chem. (2) 35, 349.

Verhalten ungesättigter Säureester wurde später von Auwers¹⁾ und seinen Schülern an Säureestern der Fettreihe beobachtet.

Auch in unserem Falle erfolgt die Anlagerung von Desoxybenzoïn an das ungesättigte Keton im Sinne des sogenannten »positiv-negativen« Satzes von Michaël²⁾, welcher aussagt, dass bei der Anlagerung einer Natriumverbindung an einen ungesättigten Körper das Natriumatom bezw. ein Wasserstoffatom der sauren Methylengruppe, sich an das Kohlenstoffatom begiebt, welches den stärksten negativen Charakter besitzt, in diesem Falle also an das mit der Phenylgruppe einerseits und mit der Benzoylgruppe andererseits verbundene (gerne) Kohlenstoffatom:



Darnach kann man sich folgendes Bild von der Reaction machen:



Die so entstandene Natriumverbindung wird dann vermuthlich durch Alkohol unter Regeneration des Natriumalkoholats zersetzt.

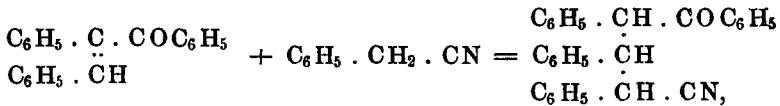
Ebenso wie sich Desoxybenzoïn an Benzylidendesoxybenzoïn anlagert, gelingt die

Anlagerung von Benzylcyanid an Benzylidendesoxybenzoïn.

Fügt man zu der Lösung von Benzylidendesoxybenzoïn und etwas mehr als der berechneten Menge Benzylcyanid in Alkohol, eine kleine Menge Natriumalkoholat, so beginnt nach kurzer Zeit eine lebhaftere Krystallisation, die nach etwa einer Stunde ihr Ende erreicht. Die fast völlig erstarrte Masse wird abfiltrirt und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Der Schmelzpunkt liegt bei 205—210°. Die Verbindung zeigt in mancher Hinsicht, namentlich in ihren Löslichkeitsverhältnissen, grosse Aehnlichkeit mit Benzamaron. Sie ist wie dieses leicht löslich in heissem Benzol und Eisessig und krystallisirt aus letzterem in prächtigen concentrisch gruppirten Nadeln; wenig löslich ist sie dagegen in Alkohol und fast unlöslich in Aether. Von verdünnten Mineralsäuren wird sie selbst bei hoher Temperatur nur schwer angegriffen; Alkalien zersetzen sie indessen bei längerem Kochen unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung harziger Substanzen. Es war von vorn herein wahrscheinlich, dass das Benzylidendesoxybenzoïn mit Benzylcyanid entsprechend der Gleichung reagirt hatte:

¹⁾ Diese Berichte 24, 307.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. (2) 37, 522.



das heisst, es musste ein α - β -Triphenyl- γ -Benzoylbuttersäurenitril entstanden sein, eine Anschauung, welche durch die Stickstoffbestimmung bestätigt wurde:

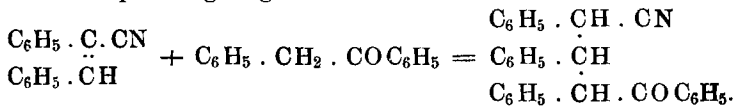
Analyse. Ber für $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{NO}$ Proc.: N 3.49; gef. Proc.: N 3.79.

Da der Körper dem Benzamaron völlig analog constituirte ist, konnte man auch hier zwei Raumisomere desselben erwarten. In der That gelang es auch, das Product (Schmp. 205—210°) durch fractionirte Krystallisation zu zerlegen in eine Fraction, die bei 183—184° schmolz, und eine solche, welche den Schmelzpunkt 219 bis 220° zeigte, doch waren die Mengen dieser Körper so gering, dass von der näheren Untersuchung in Anbetracht der verhältnissmässig umständlichen Bereitung des Benzylidendesoxybenzoïns abgesehen werden musste.

Wir suchten daher auf einem einfacheren Wege durch

Anlagerung von Desoxybenzoïn an α -Phenylzimmtsäurenitril

zu dem Körper zu gelangen:



Gleiche Theile von α -Phenylzimmtsäurenitril und Desoxybenzoïn wurden in Alkohol gelöst und eine Lösung von 1 Atom Natrium in Alkohol hinzugefügt. Nach wenigen Minuten fand eine Abscheidung glänzender concentrisch gruppirter Nadeln statt, die den Inhalt des Gefässes nach ca. 12 Stunden zu einem festen Krystallbrei erstarrten liessen. Die nähere Untersuchung der meist zwischen 218 bis 219° schmelzenden Producte erwies eine völlige Identität derselben mit dem aus Benzylidendesoxybenzoïn und Benzylcyanid erhaltenen Benzoyltriphenylbuttersäurenitril. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{NO}$ Proc.: N 3.49; gef. Proc.: N 3.74.

Die Ausbeute an Nitril ist bei dieser Synthese fast quantitativ. Auch lässt sich die Condensation anstatt mit Natriumalkoholat, mit der gleichen Leichtigkeit durch alkoholisches Kali herbeiführen. Sämmtliche Versuche aber, die auf eine Trennung vorhandener Stereoisomerer abzielten, scheiterten selbst bei Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel, und einerlei, ob die Condensation bei höherer oder niederer Temperatur erfolgt war. Es bleibt daher zweifelhaft, ob es gelingen wird, auf diesem Wege zu raumisomeren Nitrilen zu gelangen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.