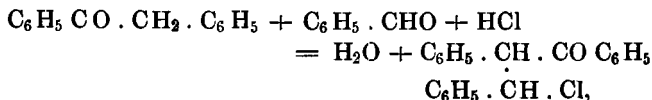


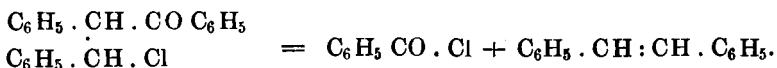
92. A. Klages und E. Knoevenagel: Ueber eine Bildungsweise des Stilbens.

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

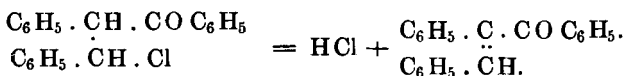
Nach der vorstehenden Abhandlung entsteht Benzylidendesoxybenzoïn durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Desoxybenzoïn bei Gegenwart von alkoholischem Kali nur in äusserst geringer Menge neben viel Benzamaron. Wir versuchten daher die Bildung des Benzylidendesoxybenzoïns durch andere wasserabspaltende Mittel zu bewerkstelligen und haben gefunden, dass sie sich sehr leicht herbeiführen lässt, wenn man mit Salzsäuregas condensirt, wie dies nach Claisen bei der Condensation von Acetessigester mit Benzaldehyd und in ähnlichen Fällen geschieht. Es bildet sich in unserem Falle, analog den Claisen'schen Beobachtungen, zunächst ein Salzsäureadditionsproduct des Benzylidendesoxybenzoïns:



welches aber, wie weiter unten ausgeführt wird, bei der Destillation unter vermindertem Druck, nicht, wie beispielsweise das Salzsäureadditionsproduct des Benzalacetessigesters, Salzsäure abspaltet, sondern merkwürdigerweise dabei glatt in Stilben und Benzoylchlorid zerfällt; dasselbe findet auch beim Destilliren unter Atmosphärendruck statt:



Behandelt man indessen das Chlorbenzylidendesoxybenzoïn (das Salzsäureadditionsproduct des Benzylidendesoxybenzoïns) unter bestimmten Bedingungen mit Alkalien, so zerfällt es glatt in Salzsäure und das gewünschte Keton:



Chlorbenzylidendesoxybenzoïn.

Um Chlorbenzylidendesoxybenzoïn darzustellen, bringt man äquivalente Mengen Desoxybenzoïn und Benzaldehyd durch gelindes Erwärmen zur Lösung und leitet unter Kühlung wiederholt Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Die anfangs klare Flüssigkeit trübt sich nach kurzer Zeit: es scheidet sich eine wässrige Schicht ab und die ganze Masse erstarrt krystallinisch. Man presst dieselbe auf einem Thonteller ab und krystallisirt sie aus Alkohol um. Das Chlorbenzylidendesoxybenzoïn krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, die bei

175—176° schmelzen. Nochmals aus Eisessig umkrystallisirt, schmilzt der Körper bei 180—182°. Er ist in Eisessig leicht, in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol schwerer löslich.

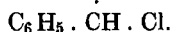
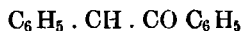
Es gelang uns aus den Mutterlaugen der Verbindung in geringer Menge noch einen niedrig schmelzenden Körper vom Schmelzpunkt 153° zu isoliren, welcher sich als chlorhaltig erwies und wie die hochschmelzenden Producte beim Erhitzen in Benzylchlorid und Stilben zerfiel. Wir vermutheten, dass in dem Körper ein Stereoisomeres des hochschmelzenden Chlorbenzyldeoxybenzoïns vorlag und suchten ihn in besserer Ausbeute zu gewinnen. Die Versuche ergaben, dass niedrig schmelzende Chlorwasserstoffadditionsproducte fast ausschliesslich entstehen, wenn man die Condensation mit Salzsäuregas unter starker Kühlung ausführt. Die Schmelzpunkte der so dargestellten Körper waren aber nie scharf und schwankten innerhalb der Temperaturen 145 bis 167°. Trotz vieler Versuche gelang es uns bisher nicht, aus diesen Producten durch oftmaliges Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln Körper von constantem Schmelzpunkte zu isoliren. Wir führten die Chlorbestimmung eines Productes vom Schmelzpunkt 165—167° aus und erhielten folgende Werthe:

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{17}OCl$ Proc.: 11.11; gef. Proc.: 11.10.

Durch Zersetzung dieses niedrig schmelzenden Productes beim Erhitzen erhielten wir noch leichter als aus dem hochschmelzenden Chlorbenzyldeoxybenzoïn (F. P. 180—182°) Benzoylchlorid und Stilben. Die Producte von 146—167° Schmelzpunkt schmelzen bereits unter Zersetzung, oder zerfallen nur wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, während bei dem hochschmelzenden Producte die Zersetzung schwieriger eintritt.

Versuche, die niedrig schmelzenden Producte durch Kochen mit Mineralsäuren oder Eisessig in die hochschmelzenden umzulagern, hatten keinen durchschlagenden Erfolg. Es fand wohl Erhöhung des Schmelzpunktes um einige Grade statt, dabei aber wurden infolge tief eingreifender Processe viel harzige Substanzen gebildet.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass in dem Chlorbenzyldeoxybenzoïn das Chlor an demjenigen Kohlenstoffatom sich befindet, welches am wenigsten negative Atomgruppen enthält, dass ihm also die Structurformel zukommt:



An der Hand dieser Structurformel ist auch der Zerfall der Verbindung bei höherer Temperatur in Stilben und Benzoylchlorid am leichtesten, ohne Annahme einer Atomwanderung zu verstehen.

Zerlegung des Chlorbenzyldeoxybenzoïns in der Hitze.

Beim Erhitzen schmolz das Chlorbenzyldeoxybenzoïn zunächst bei ca. 176° unzersetzt; bei 190—200° jedoch trat Zersetzung ein,

welche durch aufsteigende Gasbläschen kenntlich war. Wider Erwarten erwies sich das Gas jedoch nicht als Salzsäure, sondern zeigte den charakteristischen Geruch des Benzoylchlorides. Wir hielten die Temperatur nun so lange auf $190 - 200^{\circ}$, bis die Gasentwicklung aufhörte. Das zurückbleibende Oel erstarrte, auf ein Uhrgläschen gegossen, sehr bald krystallinisch und schmolz wie das Stilben bei 124° .

Um die Spaltungsproducte des Chlorbenzyldeoxybenzoïns mit Sicherheit festzustellen, nahmen wir die Zersetzung in einem kleinen Fractionirkolben vor. Beim Erhitzen auf $190 - 200^{\circ}$ ging eine Flüssigkeit über, die den charakteristischen Geruch und die Reactionen des Benzoylchlorides zeigte.

Beim weiteren Erhitzen ging bei ca. 300° ein Oel über, welches erstarrte und aus Alkohol in weissen Blättchen krystallisirte. Der Schmelzpunkt des Körpers, sowie die übrigen Eigenschaften liessen denselben als Stilben erkennen.

Ueberdies gab er mit Brom Krystalle, welche den Schmelzp. 237° und die Eigenschaften des Stilbendibromides zeigten.

2 g Chlorbenzyldeoxybenzoïn lieferten beim Destilliren 1.2 g rohes Stilben, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein zu erhalten war.

Die Reaction geht so glatt und leicht vor sich, dass sie wohl zur Darstellung von Stilben dienen kann. Vielleicht lassen sich auf diese Weise auch substituirte Stilbene, welche bisher schwer zugänglich sind, gewinnen. Versuche in dieser Richtung sind bereits in Angriff genommen.

Darstellung des Benzylidendesoxybenzoïns.

Da es nicht gelingen wollte, durch Erhitzen aus dem Chlorbenzyldeoxybenzoïn, weder bei gewöhnlichem, noch unter vermindertem Druck, Salzsäure abzuspalten und Benzylidendesoxybenzoïn zu gewinnen, versuchten wir die Salzsäure durch Alkalien zu entfernen und machten die Beobachtung, dass bei Anwendung von verdünntem wässrigem Alkohol ausschliesslich Benzamaron vom circa 208° Schmelzpunkt entsteht, während durch Eintragen des Chlorbenzyldeoxybenzoïns in heisse concentrirte wässrige Kalilauge, Salzsäureabspaltung eintritt und fast ausschliesslich Benzylidendesoxybenzoïn gebildet wird. Um gute Ausbeuten zu erhalten, ist es jedoch nothwendig von annähernd reinem Chlorbenzyldeoxybenzoïn auszugehen.

Am besten verfährt man folgendermaassen: Das Condensationsproduct, welches man beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Desoxybenzoïn in Benzaldehyd erhält, wird auf einem Thonteller gut abgepresst, mit Ligroïn in einer Reibschale zerrieben und abfiltrirt. Das zurückbleibende Pulver krystallisirt man aus Eisessig um und trägt die fein zerriebenen Krystalle in concentrirte heisse Kalilauge (1:2) ein. Sofort verwandelt sich das Pulver in ein hellgelbes Oel, welches nach dem

Erkalten erstarrt und als feste Masse leicht von der Kalilauge getrennt werden kann. Man krystallisirt dieselbe aus Alkohol um und erhält so schöne lange Nadeln vom Schmelzpunkte 100° . Die Verbindung erwies sich als chlorfrei und zeigte die Eigenschaften und den Schmelzpunkt des Benzylidendesoxybenzoins (100°). Nachdem sich nunmehr das Benzylidendesoxybenzoïn leicht in grösserer Menge darstellen liess, konnten wir von Neuem versuchen, durch

Anlagerung von Brom an Benzylidendesoxybenzoïn das Dibromid des Körpers zu gewinnen (siehe vorige Abhandlung).

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang uns dies leicht, als wir dem Brom eine kleine Menge Jod hinzufügten. Wir brachten Benzylidendesoxybenzoïn mit der äquivalenten Menge Brom in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von etwas Jod in der Kälte zusammen und liessen die Lösung nur kurze Zeit stehen; dann verdampften wir den Schwefelkohlenstoff in einer flachen Schale durch Aufblasen von Luft, ohne dabei zu erwärmen, und krystallisirten die erhaltene Krystallmasse aus heissem Alkohol um.

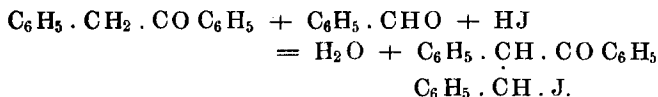
Der Körper ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in grossen perlmutterglänzenden Blättchen oder Nadeln, welche bei 135° unter stürmischer Zersetzung schmelzen. Er ist in Benzol, Chloroform und Eisessig sehr leicht löslich, schwer löslich dagegen in Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Aether.

Die Halogenbestimmung ergab Zahlen, die dem verlangten Bromgehalte eines Dibromadditionsproductes entsprachen.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{16}Br_2O$ Proc.: 38.65; gef. Proc.: 38.50.

Jodbenzylidesoxybenzoïn.

Wie Salzsäure wirkt auch Jodwasserstoffsäure in der Kälte auf eine Lösung äquivalenter Mengen Desoxybenzoïn und Benzaldehyd ein. Es entsteht ohne erhebliche Erwärmung das Jodwasserstoffadditionsproduct des Benzylidendesoxybenzoins:



Dasselbe wurde mit wenig Alkohol ausgewaschen und das zurückbleibende weisse Pulver aus Ligroïn umkrystallisirt, aus dem es in weissen atlasglänzenden Nadeln sich abschied. Der Körper ist in Chloroform, Eisessig und Ligroïn leicht, in Alkohol, Aether und Benzol schwerer löslich. Krystallisirt man ihn aus verschiedenen Lösungsmitteln um, so schmilzt er unter lebhafter Zersetzung bei Temperaturen, die je nach dem angewandten Lösungsmittel innerhalb der Grenzen 155° und 170° schwanken. Die erhebliche Schwankung in den Schmelzpunkten ist auch hier vielleicht auf ein Gemenge Stereoisomerer zurückzuführen. Das Jodbenzylidesoxybenzoïn

giebt bei der Destillation Stilben, jedoch verläuft die Spaltung nicht so glatt, wie bei dem entsprechenden Salzsäureadditionsproducte. Beim Behandeln mit concentrirter Kalilauge spaltet es mit besonderer Leichtigkeit Jodwasserstoff ab und giebt Benzylidendesoxybenzoïn.

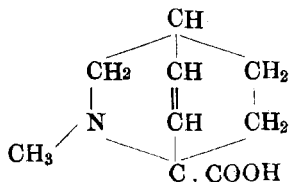
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

93. Alfred Einhorn: Ueber die Dihydrobenzaldehyd-Reaction.

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

(Eingegangen am 28. Februar.)

Als ich vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit A. Eichengrün¹⁾ zeigte, dass sich bei der Einwirkung von Soda auf das Dibromid des Anhydroecgonins in reichlicher Menge Dihydrobenzaldehyd bildet, wurde, allerdings unter Vorbehalt, schon versucht, den Mechanismus dieser merkwürdigen Reaction zu erklären. Damals fassten wir das Anhydroecgonin auf als Methyltetrahydropyridylacrylsäure, während nach den Resultaten einer im letzten Heft dieser Berichte von Y. Tahara und mir²⁾ veröffentlichten Arbeit, dem Anhydroecgonin die folgende Constitutionsformel zukommt:



Gemäss dieser Erkenntniss muss die früher gegebene Erklärung der Dihydrobenzaldehydreaction durch eine andere ersetzt werden, insbesondere kommen auch den bei der Reaction auftretenden und isolirten Zwischenproducten, nämlich dem nach der empirischen Formel $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}\text{O}_2\text{Br}$ zusammengesetzten β -Lacton, dem daraus durch Abspaltung von Kohlensäure entstehenden Körper $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NBr}$ und endlich der noch um die Elemente der Bromwasserstoffsäure ärmeren Substanz $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$, andere Formeln zu.

In Zusammenhang mit diesen Fragen habe ich auch diejenige nach der Constitution des Dihydrobenzaldehyds einer experimentellen Prüfung zu unterziehen versucht. Wenn dieselbe auch noch nicht abgeschlossen ist, so hat sie doch schon zu einigen bemerkenswerthen Resultaten geführt, dass nämlich die dem Aldehyd zugehörige Dihydro-

¹⁾ Diese Berichte 23, 2870.

²⁾ Diese Berichte 26, 324.