

156. Felix Klingemann: Die Condensation von Benzaldehyd mit Desoxybenzoïn.

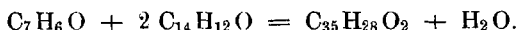
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. März.)

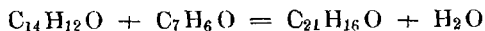
Vor kurzer Zeit hat Knoevenagel gemeinschaftlich mit Weissgerber und Klages in diesen Berichten (26, S. 436, 441 und 447) einige Mittheilungen über die Condensation von Desoxybenzoïn mit Benzaldehyd veröffentlicht. Mehrere Wochen vor dem Erscheinen dieser Arbeiten hatte ich bereits eine »Ueber die Condensation von Desoxybenzoïn mit Aldehyden und Ketonen« betitelte Abhandlung an die Redaction von Liebig's Annalen gesandt, in der einige der von den oben erwähnten Forschern beschriebene Reactionen ebenfalls erörtert werden. Im Anschluss an diese Abhandlung habe ich seitdem noch weitere Untersuchungen auf demselben Gebiet ausgeführt. Ich fühle mich nun veranlasst, über diejenigen Punkte, in denen sich die beiderseitigen Arbeiten berühren, hier kurz einige Mittheilungen zu machen. Ich verzichte darauf, an dieser Stelle auf die Einzelheiten einzugehen; dieselben finden sich zum Theil in meiner an die Annalen eingesandten Abhandlung, zum Theil werde ich sie später in derselben Zeitschrift mittheilen.

Condensation von Desoxybenzoïn und Benzaldehyd durch alkalische Condensationsmittel. Bildung von Benzamaron.

Wie Japp und ich¹⁾ vor mehreren Jahren gezeigt haben, werden Desoxybenzoïn und Benzaldehyd durch die Einwirkung von alkoholischem Kali im Sinne der folgenden Gleichung condensirt:



Knoevenagel und Weissgerber finden, dass der Körper $C_{35}H_{28}O_2$, das sogenannte Benzamaron, bei dieser Reaction in zwei isomeren Modificationen entsteht, die sie als geometrisch isomer auffassen. Es erinnert dies an die Isomerie der Bidesyle. Sie finden ferner, dass bei gemässigter Einwirkung von alkoholischem Kali die Reaction im Sinne des Schemas:



verläuft, und dass dem Körper $C_{21}H_{16}O$ die Constitution eines Benzylidendesoxybenzoïns zukommt.

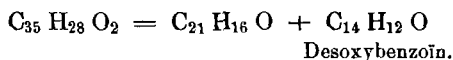
Meine Beobachtungen über diese Condensation sind die folgenden: Als Condensationsmittel bediente ich mich mit Vortheil in der letzten Zeit des Natriumäthylats. Je nach den Versuchsbedingungen können so vier Producte aus Desoxybenzoïn und Benzaldehyd erhalten werden. Dies sind: 1) Benzamaron, 2) Benzylidendesoxybenzoïn $C_{21}H_{16}O$,

¹⁾ Diese Berichte 21, 2934.

3) eine Verbindung $C_{21}H_{16}O$ von noch unbekannter Constitution vom Schmelzpunkt $88-89^{\circ}$, 4) Amarsäure $C_{23}H_{22}O_3$, resp. deren Anhydrid $C_{23}H_{20}O_2$.

Destillation des Benzamarons.

Das Benzamaron zerfällt bei der Destillation glatt im Sinne der Gleichung:



Hierbei entstehen gleichzeitig die isomeren Verbindungen $C_{21}H_{16}O$, nämlich das bei 101° schmelzende Benzylidendesoxybenzoïn und der eben erwähnte bei $88-89^{\circ}$ schmelzende Körper. Das erste wurde als ungesättigtes Keton erkannt: 1) Durch die Reduction, die zu einem bei 118° schmelzenden Dihydroproducte führte, das wohl mit dem im reinen Zustand bei 120° schmelzenden Benzylidesoxybenzoïn¹⁾ identisch ist; diese Reduction auszuführen, war *Knoevenagel* und *Weissgerber* nicht gelungen. 2) Durch die Darstellung eines bei $166-167^{\circ}$ schmelzenden Hydrazons (Schmelzpunkt nach *Knoevenagel* und *Weissgerber* $163-164^{\circ}$). Dass dies Keton mit dem Benzamaron noch in nahem Zusammenhang steht, wurde dadurch bewiesen, dass es gelang, es mit Hülfe von Natriumäthylat wieder mit Desoxybenzoïn zum Benzamaron zu vereinigen. Der andere Körper ist weder ein Keton, noch ein Alkohol, denn er reagirt weder mit Phenylhydrazin, noch mit Essigsäureanhydrid. Es gelingt nicht, aus ihm Benzamaron zu regeneriren. Er enthält aber noch dasselbe Kohlenstoffskelett, wie das Benzylidendesoxybenzoïn; denn er kann, wie unten beschrieben wird, in dies übergeführt werden.

Condensation von Desoxybenzoïn und Benzaldehyd durch Salzsäure.

Um auch durch die Synthese zu beweisen, dass in dem bei 101° schmelzenden Keton Benzylidendesoxybenzoïn vorliegt, stellte ich es durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Desoxybenzoïn und Benzaldehyd dar. Auf demselben Wege haben *Klages* und *Knoevenagel* den Körper erhalten. Sie finden, dass das Hauptproduct der Reaction eine bei $180-182^{\circ}$ schmelzende Verbindung der Formel $C_{21}H_{17}OCl$ ist, aus der durch die Einwirkung von Alkali Benzylidendesoxybenzoïn gebildet wird. Es gelang ihnen nicht, die niedriger schmelzenden Nebenproducte der Reaction in reinem Zustande zu isoliren, denn sie fanden, dass deren Schmelzpunkt zwischen $145-167^{\circ}$ schwankten.

Meine Beobachtungen weichen von denen von *Klages* und *Knoevenagel* in mehreren Punkten ab. Ich konnte vier Körper

¹⁾ V. Meyer und Oelkers, diese Berichte 21, 1296.

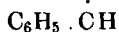
von constantem Schmelzpunkt aus dem Einwirkungsproduct von Salzsäure auf Desoxybenzoïn und Benzaldehyd isoliren, nämlich: 1) eine Verbindung $C_{21}H_{17}OCl$, die stets scharf bei 172° schmolz, 2) eine ebenso scharf bei 135° schmelzende Verbindung der Formel $C_{21}H_{17}OCl$, 3) Benzylidendesoxybenzoïn, 4) die damit isomere Verbindung $C_{21}H_{16}O$.

Einwirkung von Salzsäure auf die beiden Verbindungen
 $C_{21}H_{16}O$.

Beide Verbindungen $C_{21}H_{16}O$ werden, wenn man ihre Lösungen in Eisessig mit Salzsäure sättigt, in Chlorwasserstoffadditionsproducte übergeführt. Hierbei liefert das Benzylidendesoxybenzoïn zum grössten Theil den bei 172° , zum geringeren Theil den bei 135° schmelzenden Körper, die isomere Verbindung $C_{21}H_{16}O$ dagegen fast nur den bei 172° schmelzenden. Da aus diesem das ungesättigte Keton erhalten wird, kann so die bei $88-89^{\circ}$ schmelzende Verbindung in das Keton übergeführt werden.

Constitution des Benzamarons.

Weder durch die von Japp und mir aufgefundene Bildungsweise des Benzamarons, noch durch sein Verhalten Hydroxylamin gegenüber, das Knoevenagel und Weissgerber beschreiben, halte ich die Constitution des Benzamarons für bewiesen. Auch der Umstand, dass die von diesen Forschern angenommene Formel:



mit dem Auftreten von Raumisomeren nicht im Widerspruch steht, scheint mir nicht überzeugend. Andere Reactionen des Benzamarons, so namentlich sein Verhalten beim Erhitzen, lassen sich weniger gut durch diese Formel deuten. Ich hoffe bald durch weitere Untersuchungen, die schon ziemlich weit gefördert sind, die bisher noch offene Frage nach der Constitution des Benzamarons zu lösen.

157. Adolph Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.
[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Lab. d. Akademie d. Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 30. März.)

Das Studium der Terpene und ihrer Derivate hat Wallach und andere Chemiker zu der Ansicht geführt, dass eine Klasse derselben aus Reductionsproducten des Cymols sowie aus Substitutionsproducten dieser Kohlenwasserstoffe besteht. Als Hauptrepräsentanten mögen folgende Substanzen aufgeführt werden: