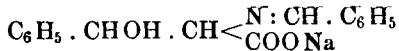


383. E. Erlenmeyer jun.: Ueber Isodiphenyloxäthylamin, ein Condensationsproduct von Benzaldehyd und Glycocoll.

(Eingeg. am 22. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Bei der Condensation von Benzaldehyd und Glycocoll durch Natronhydrat in der Kälte entstehen, wie früher ¹⁾ mitgetheilt, zwei Körper. Der eine davon ist das Natronsalz einer Säure von der Formel $C_{16}H_{14}NO_3Na$. Nach dieser Formel ist der Körper entstanden aus 1 Mol. Glycocoll und 2 Mol. Benzaldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser. Durch Säuren zersetzt sich das Natronsalz in Phenyl- α -amidomilchsäure und Benzaldehyd entsprechend der Gleichung $C_{16}H_{14}NO_3Na + HCl + H_2O = C_9H_{11}NO_3 + C_6H_5CHO + NaCl$.

Auf Grund dieser Zersetzung habe ich für das Natronsalz die Formel



aufgestellt. Das Vorhandensein der Hydroxylgruppe konnte ich durch die Darstellung der acetylrten Säure nachweisen.

Neben diesem Natronsalz entsteht nun ein anderer in Alkohol löslicher, in Wasser unlöslicher Körper, über dessen Constitution ich heute Mittheilung machen möchte.

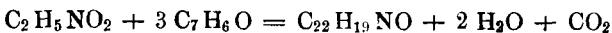
Dieser Körper entsteht nicht nur neben dem Natronsalz, sondern auch aus demselben, wenn man es mit Benzaldehyd und Natronhydrat in der Kälte stehen lässt, sodass wohl ein genetischer Zusammenhang zwischen beiden Körpern anzunehmen ist.

Eine Analogie dieses Körpers mit dem Natronsalz in Bezug auf die Atomverkettung macht sich durch die Gleichartigkeit in der Reactionsweise geltend. Wie das Natronsalz durch Säuren in die Amidosäure und Benzaldehyd zerfällt, so spaltet sich dieser Körper durch Salzsäure leicht in Benzaldehyd und eine Aminbase. Ebenso lässt er sich durch Essigsäureanhydrid in eine Monoacetylverbindung überführen. Hierdurch wird es wahrscheinlich, dass dieser Körper ebenfalls die Gruppe



enthält.

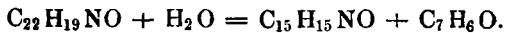
Auf Grund der Analysen, die zwischen 4—5 pCt. N und zwischen 83—84 pCt. C ergaben, hatte ich anfangs für den Körper die empirische Formel $C_{22}H_{19}NO$ annehmen und die Entstehung desselben aus Benzaldehyd und Glycocoll durch die Gleichung



ausdrücken zu müssen geglaubt, wenn auch die bei der Analyse ge-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3445 und Ann. d. Chem. 284, 36.

fundenen Zahlen hinter den von der Formel $C_{22}H_{19}NO$ verlangten stets zurückblieben. Aus einem Körper dieser Formel konnte sich dann unter Abspaltung von Benzaldehyd eine Base der Formel $C_{15}H_{15}NO$ bilden:



Aber auch die Analysen der Base gaben stets zu geringen Kohlenstoffgehalt, so dass diese Formel fallen gelassen wurde.

Die folgenden Beobachtungen führten nun zu dem sehr merkwürdigen Resultat, dass die vorliegende Base Isodiphenyloxäthylamin ist: $C_6H_5CHOH \cdot CHNH_2 \cdot C_6H_5$ und zu dem Diphenyloxäthylamin von Goldschmidt und N. Polonowska ¹⁾ in demselben Verhältniss steht wie das Isohydrobenzoïn zum Hydrobenzoïn, während das ursprüngliche Condensationsproduct die Benzylidenverbindung des Isodiphenyloxäthylamins vorstellt.

Bei dem Versuche, die Base durch Destillation mit Zinkstaub vom Sauerstoff zu befreien, bildete sich neben Ammoniak ein fester Körper, der sich durch Schmelzpunkt, Geruch, durch die Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol und Aether und durch seine Ueberführung in ein Dibromid vom Schmp. 237° als Stilben zu erkennen gab.

Bei der Verbrennung der Base hatte ich vorübergehend das Auftreten eines gelben Körpers beobachtet und dachte mir, dass derselbe, entsprechend der Stilbenbildung, Benzil sein könnte. Auf Grund dieser Annahme unterwarf ich die Base der Oxydation mit Salpetersäure und konnte in der That ohne Schwierigkeit Benzil gewinnen, welches sich leicht durch Krystallform und seine charakteristischen Reactionen identificiren liess. Daneben entstehen hier, ebenso wie Fittig und Ammann ²⁾ bei der Oxydation des Isohydrobenzoïns angegeben haben, besonders bei Verwendung sehr concentrirter Salpetersäure, viele harzige Producte.

Auf Grund der Bildung von Stilben und Benzil ist wohl für die Base die Atomgruppierung $C_6H_5 \cdot C \cdot C \cdot C_6H_5$ nachgewiesen, aber noch keine Entscheidung getroffen, ob die Base 15 oder nur 14 Kohlenstoffatome enthält.

Weiteren Aufschluss über die Constitution der Base suchte ich zu erhalten dadurch, dass ich dieselbe auf dem Wege der Diazotirung in das zugehörige Glycol verwandelte. Die auf diesem Wege erhaltene Verbindung zeigte sofort den Schmelzpunkt 119.5° . Sie gab bei der Analyse Zahlen, welche sehr gut auf die Formel $C_{14}H_{14}O_2$ stimmten. Schmelzpunkt wie Analyse führten zu der Annahme, dass der Körper Isohydrobenzoïn sei. Die aus Aether erhaltenen Krystalle zeigten

¹⁾ Diese Berichte 20, 492 und 21, 483.

²⁾ Ann. d. Chem. 168, 76.

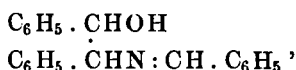
auch dieselbe merkwürdige Hemimorphie, wie sie von Bodewig ¹⁾ in der Abhandlung von Forst und Zincke erwähnt wird.

Durch Benzoylchlorid erhielt ich ein Benzoat, welches glatt bei 130° schmolz, wie das Monobenzoat des Isohydrobenzoïns.

Endlich hatte Hr. Privatdocent Dr. Bruhns die Freundlichkeit, meine Krystalle zu messen, und fand vollständige Uebereinstimmung mit den Messungen, die Bodewig an dem Isohydrobenzoïn von Forst und Zincke vorgenommen hat, so dass an einer Identität beider Körper nicht zu zweifeln ist.

Auf Grund der Bildung von Isohydrobenzoïn ergibt sich demnach für meine Base in ungezwungener Weise die Formel $C_{14}H_{15}NO$ oder aufgelöst $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHNH_2 \cdot C_6H_5$, womit auch die Analysen der Base und ihres salzsauren Salzes aufs beste übereinstimmen. Ferner lässt sich noch für die Richtigkeit dieser Formel die folgende Reaction anführen. Erhitzt man nämlich die Base, welche bei 128° schmilzt, nur wenig über 130°, so zersetzt sie sich unter Wasserabspaltung. Setzt man darauf Salzsäure zu, so scheidet sich Benzaldehyd ab, der mit Wasserdampf abgetrieben wird. Macht man nun die Lösung alkalisch und destillirt wieder mit Wasserdampf, so geht in einer dem Benzaldehyd entsprechenden Menge Benzylamin über. Die Base lässt sich also zersetzen in Benzaldehyd und Benzylamin.

Für das ursprüngliche Condensationsproduct ergibt sich dann die Formel $C_{21}H_{19}NO$ oder aufgelöst:



womit einerseits die leichte Zersetzlichkeit des Körpers in die Base und Benzaldehyd und andererseits die leichte Bildung desselben aus der Base und Benzaldehyd beim Kochen der beiden in alkoholischer Lösung aufs beste im Einklang steht.

Wie bereits erwähnt, ist mit der vorliegenden Base stereochemisch isomer die Base, welche Goldschmidt und Polonowska bei der Reduction von Benzoïnoxim oder Benzilmonoxim erhielten. Nach der Beobachtung von Polonowska entsteht neben dieser Base in sehr geringer Menge eine Base, die bei 128° schmilzt und die dem Schmelzpunkt nach zu urtheilen mit der von mir aufgefundenen Base identisch ist.

Die beiden Basen und die beiden Hydrobenzoïne stehen ja in demselben Verhältniss zu einander, wie Traubensäure zu Mesoweinsäure. Wenn es sich nun darum handelt, die Frage zu entscheiden, welche der beiden Basen und welches der beiden Hydrobenzoïne dem Typus der Traubensäure und welche dem Typus der Mesoweinsäure

¹⁾ Ann. d. Chem. 182, 279.

entspricht, so scheint mir die Antwort auf diese Frage bereits gegeben durch die Krystallbilder des Isohydrobenzoins, welche sich in der Abhandlung von Forst und Zincke¹⁾ vorfinden. Die dort abgebildeten Krystalle, welche zusammengewachsen erscheinen, stellen Bild und Spiegelbild zu einander dar, und es dürfte wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass man durch Krystallisation eine Trennung des Isohydrobenzoins in optisch active Componenten bewerkstelligen kann²⁾. Danach entspricht das Isohydrobenzoïn dem Traubensäuretypus und das Gleiche gilt von meiner Base, die in genetischem Zusammenhang mit Isohydrobenzoïn steht und gleichfalls bei der Krystallisation Hemimorphie zeigt. Die isomere Base aber vom Schmelzpunkt 161° sowie das Hydrobenzoïn müssen dem Mesoweinsäuretypus zugerechnet werden.

Wenn aus dem Vorstehenden auch die Atomverkettung der bei der Condensation von Benzaldehyd und Glycocoll entstehenden Körper erhellt, so lässt sich vorläufig doch noch kein endgültiges Urtheil fällen über den merkwürdigen Verlauf der Reaction.

Meine weitere Aufgabe wird es sein, den Zusammenhang zwischen dieser Reaction und der von Curtius und Lederer³⁾ beschriebenen, bei der aus Benzaldehyd und Glycocoll bei 130° Benzylamin entsteht, festzustellen, denn es ist ebenso möglich, dass die beiden Reactionen nur analog sind — d. h. ebenso gut wie aus Benzaldehyd und Glycocoll Benzylamin entsteht, könnte sich aus Phenyl- α -amidomilchsäure und Benzaldehyd Diphenyloxäthylamin bilden —, als vielmehr, dass die Bildung meiner Base der Bildung des Benzylamins vorausgeht.

Um einen besseren Einblick in das Wesen obiger Reactionen zu gewinnen, werde ich einerseits dieselbe auf andere Aldehyde und Ketone ausdehnen, andererseits habe ich das Methylamin und Benzylamin mit Benzaldehyd in Reaction gebracht und hoffe besonders durch die letzteren Reactionen meinem Ziele näher zu kommen.

Endlich habe ich das Studium des isomeren Diphenyloxäthylamins (Schmp. 161°) aufgenommen und werde dasselbe einer genauen Vergleichung mit der vorliegenden Diphenyloxäthylaminbase unterziehen.

Ausführliche Mittheilung folgt in den Annalen der Chemie.

Strassburg i. E., Universitätslaboratorium, Juli 1895.

¹⁾ Ann. d. Chem. 182, 279.

²⁾ Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

³⁾ Diese Berichte 19, 2462.