

405. D. Vorländer:

Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Ketone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a./S.]

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Der Benzaldehyd ist in jüngster Zeit öfters zur Charakterisirung von Ketonen verwandt worden unter der Voraussetzung, dass nur das mit CO benachbarte Methylen mit dem Aldehyd zu reagiren vermag. Diese Regel darf als wohl begründet angesehen werden.

Um die Benzaldehydreaction zu einem brauchbaren Hilfsmittel der Constitutionsbestimmung zu gestalten, ist es jedoch nothwendig, weitere Erfahrungen zu sammeln. In der vorliegenden Abhandlung habe ich einige Beobachtungen zusammengestellt, welche auf das verschiedene Verhalten einander nahestehender Ketone und auf scheinbare Abweichungen von der Regel hinweisen.

Vergleich aliphatischer und hydrocyklischer Ketone.

Dass Diäthylketon und Ketopentamethylen



mit 2 Mol. Benzaldehyd keine analogen Verbindungen liefern, haben Vorländer und Hobohm¹⁾ nachgewiesen. Aus dem aliphatischen Keton entsteht, in Gegenwart von Alkohol und Natronlauge, ein gesättigtes Hydropyronderivat, aus dem hydrocyklischen Keton eine ungesättigte Dibenzalverbindung.

Ein ähnliches Resultat hat auch der Vergleich von Di-*n*-propylketon und Suberon



ergeben. Fünf-, sechs- und siebengliedrige, ringförmige, symmetrisch dialkylierte Acetone unterscheiden sich von den nicht ringförmigen, wie Acetondicarbonsäureester²⁾, Diäthylketon, Dipropylketon, und die Benzaldehydreaction wird vielleicht zur Beantwortung³⁾ der Frage beitragen können, ob der Rest CH₂.CO.CH₂ in einem Keton als ringbildender Bestandtheil enthalten ist oder nicht.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1352 und 1836.

²⁾ Petrenko-Kritschenko, Stanischewsky, Arzibascheff, diese Berichte 29, 994, 2051.

³⁾ Vorher muss die Abwesenheit von CH₂.CO durch besondere Versuche anderer Art erwiesen werden.

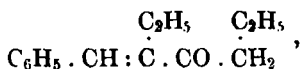
Dipropylketon und Benzaldehyd.

Eine Lösung von 40 g Dipropylketon und 37 g Benzaldehyd in 300 ccm Alkohol, 200 ccm Wasser und 40 ccm 10-procentiger Natronlauge blieb etwa 30 Tage im verschlossenen Gefäß stehen. Durch öfteres Schütteln wurde für innige Berührung des sich ausscheidenden Oeles mit der alkoholischen Lösung gesorgt. Das in Aether aufgenommene und getrocknete Oel lieferte bei der Destillation unter 40 mm Druck die folgenden Fractionen:

I. 100—147° : 14.8 g. Ein Tropfen des Oels, mit einem Tropfen Ketopentamethylen, Alkohol und Natronlauge in Berührung gebracht, erstarrt zu einem Krystallbrei von Dibenzalketopentamethylen; beim Stehen an der Luft scheiden sich allmählich Krystalle von Benzoëssäure aus; die Fraction besteht demnach hauptsächlich aus Benzaldehyd.

II. 150—170° : 4 g; enthält wenig Benzaldehyd.

III. 170—190° : 13.7 g. Aus dieser Fraction wurde ein bei 176—178° siedendes, mit Alkohol, Aether u. A. mischbares Oel von der Zusammensetzung des Benzaldipropylketons,



gewonnen.

Analyse: Ber. Procente: C 83.16, H 8.91.
Gef. » » 83.32, 82.90, » 9.58, 9.47.

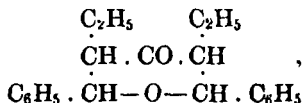
Das Keton vereinigt sich mit Malonsäureester zu einem Hydroresorcylsäureester (s. unten), woraus die Constitution desselben folgt.

IV. 200—235° : 8 g. Bei 200° wird das Destillat zähflüssig und oberhalb 220° bei einer äusseren Temperatur des Luftbades von etwa 270° geht der gesammte im Fractionskolben gebliebene Rückstand als dickes, beim Erkalten kaum noch flüssiges Oel unzersetzt über, welches bisher keine Neigung zum Krystallisiren zeigte.

Analyse: Ber. Procente: C 81.81, H 7.79.
Gef. » » 81.98, 81.55, » 7.85, 7.86.

Molekulargewicht in Naphtalinlösung gef. 292,
ber. 308.

Die Zahlen weisen auf ein Hydropropynderivat hin,



entstanden in ähnlicher Weise aus Dipropylketon, wie das Dimethyldiphenylhydropyron¹⁾ aus Diäthylketon. Brom, in Chloroform gelöst, wirkt substituierend ein.

¹⁾ Als Molekulargewicht desselben fand ich 273, ber. 280 für C₁₉H₂₀O₂...

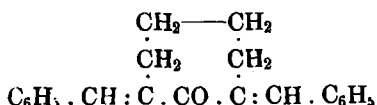
In einer alkalischen Mischung von 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Dipropylketon bleibt etwa die Hälfte des Aldehyds unverändert und lässt sich bei der Destillation im Vacuum aus den zuerst übergehenden Theilen abscheiden. Die übrigen Destillate verhalten sich ähnlich wie die oben beschriebenen.

Verwendet man an Stelle von Natronlauge eine absolut-alkoholische Lösung von Natriumäthylat als Condensationsmittel, so findet man ausser Benzaldehyd noch Benzoësäureester.

Suberon und Benzaldehyd.

Das dem Dipropylketon in der Zusammensetzung so nahestehende Suberon reagirt leicht mit 2 Mol. Benzaldehyd.

Das Dibenzalsuberon,



ist bereits von Wallach¹⁾ dargestellt worden, welcher Aldehyd und Keton mit Hilfe von Natriumäthylat vereinigte. Da das Condensationsmittel mitunter auf den Verlauf der Reaction von Einfluss ist, und da die Entstehung eines Pyronderivates aus Suberon wohl möglich war, so musste der Versuch unter den bisher eingehaltenen Bedingungen mit Alkalilauge wiederholt werden. Es ergab sich, dass Dibenzalsuberon auch in verdünnter wässrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Kali- oder Natron-Lauge entsteht.

Schmp. 107°. Krystallisirt leicht aus wasserhaltigem Methylalkohol; löslich in Chloroform, Alkohol und Aether. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist orangeroth gefärbt.

Analyse: Ber. Procente: C 87.50, H 6.94.

Gef. » » 87.48, » 7.44.

Tetrabromid. In einer Lösung von Chloroform nimmt das Dibenzalsuberon 2 Mol. Brom auf (ohne Bromwasserstoffentwicklung), und nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bleibt das anfangs ölige, beim Verreiben mit Alkohol bald erstarrende Additionsproduct zurück.

Schmp., nach vorhergehender Zersetzung, gegen 185° unter Gasentwicklung; fällt aus einer heissen Lösung in Eisessig auf Zusatz von etwas Wasser farblos krystallinisch aus; löslich in Aether und Benzol, weniger in Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: Br 52.62.

Gef. » » 52.42.

Hiermit sind die beiden Doppelbindungen im Dibenzalsuberon festgestellt.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1600.

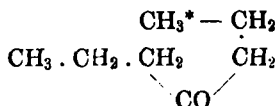
Für die Existenz eines siebengliedrigen Ringes im Suberon ist das Verhalten gegen Benzaldehyd im Verein mit der Thatsache entscheidend, dass durch Oxydation Normalpimelinsäure¹⁾ entsteht.

Vergleich von Dipropylketon und Diäthylketon.

Die Reaction zwischen Benzaldehyd und Dipropylketon verläuft sehr träge und bleibt unvollständig, denn nach den eben angeführten Versuchen liess sich bei Verwendung von 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Keton etwa ein Drittheil des Aldehyds und in Gegenwart eines zweiten Moleküls Benzaldehyd die Hälfte desselben unverändert abdestilliren.²⁾

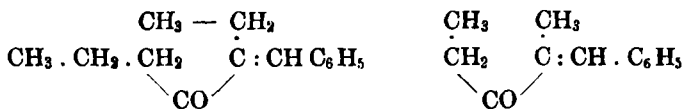
Dagegen ist unter denselben Umständen bei der Einwirkung von 1 oder 2 Mol. Benzaldehyd auf Diäthylketon nach etwa 3-wöchigem Stehen die Gesamtmenge des Aldehyds verschwunden, und man erhält bei 2 Mol. Benzaldehyd, neben Benzaldiäthylketon³⁾, 70 pCt. der theoretischen Ausbeute an Hydroxyronderivat (C₁₉H₂₀O₂).

Diesen Unterschied im Verhalten der beiden Ketone kann man veranschaulichen, wenn man dem Dipropylketon eine ringähnliche Formel zuertheilt:



Das mit dem Stern bezeichnete Methyl könnte die Addition von Benzaldehyd an das nahestehende Methylene erschweren; als ringförmiges Analogon des Dipropylketons würde ein α -Aethylketopentamethylen anzusehen sein.

Nicht nur die Ketone selbst, sondern auch ihre Monobenzalverbindungen:



zeigen den erwähnten Unterschied in der Reactionsfähigkeit des mit CO benachbarten Methylens: Benzaldipropylketon vereinigt sich mit Benzaldehyd weniger leicht, als Benzaldiäthylketon.

Diese Differenz hoffte ich auch bei der Condensation mit einem Säureester wiederzufinden und liess deshalb auf die beiden unge-

¹⁾ J. Wislicenus und Mager, Ann. d. Chem. 275, 359; Markownikoff, diese Berichte 27, Ref. 48.

²⁾ Man muss annehmen, dass diese Mengen wegen der unvermeidlichen Verluste noch zu gering angegeben sind.

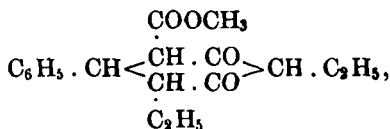
³⁾ Ann. d. Chem. 294, 296.

sättigten Ketone Malonsäuremethylester unter gleichen Bedingungen einwirken; ein wesentlicher Unterschied war jedoch nicht nachzuweisen.

Die Lösung von 0.30 g (0.36) Natrium, 1.70 g (2.10) Malonsäureester und 2.60 g Benzaldipropylketon (2.70 Benzaldiäthylketon) in 20 — 22 ccm wasserfreiem Methylalkohol wurde 7 Stunden im Wasserbade gekocht und nach dem Erkalten in 150 ccm Wasser gegossen. Den unveränderten Ester und das Keton entfernte ich durch fünfmaliges Ausschütteln mit Aether, verjagte den im Wasser gelösten Theil des Aethers durch Einblasen von Luft und fällte den Hydroresorcylsäureester mit verdünnter Schwefelsäure aus.

Aus Benzaldiäthylketon erhielt ich 2.10 g, aus Benzaldipropylketon 1.95 g Hydroresorcylsäureester.

Der Methylester der Phenyl-diäthylhydroresorcylsäure,



krystallisirt aus wasserhaltigem Methylalkohol in Prismen.

Schmp. 139⁰; einbasische Säure; die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine bräunliche Färbung.

Analysen: Ber. Procente:	C 71.53,	H 7.29.
Gef. » »	71.08, 71.29,	» 7.92, 7.95.
Aequiv. durch Titr. gef.	294,	
	ber. 302.	

Der Methylester der Phenyl-dimethylhydroresorcylsäure ist bereits früher beschrieben¹⁾ worden.

Nachträglich erwähne ich, dass es gelungen ist, auch die zweibasische Hydroresorcylsäure selbst rein darzustellen. Man lässt die Lösung des Esters in überschüssiger alkoholisch-wässriger Kalilauge etwa 10 Tage stehen, verdunstet den Alkohol und fällt die Säure aus der mit Wasser verdünnten eiskalten Lauge mit verdünnter Schwefelsäure aus. Die zuerst entstehende bräunliche Fällung wird entfernt, und beim Reiben mit dem Glasstabe erhält man kleine, vollständig farblose Krystalle.

Ber. Procente:	C 69.23,	H 6.15.
Gef. » »	69.21,	» 6.23.
Aequiv. durch Titr. gef.	133,	
	ber. 130.	

Die frisch bereitete, im Exsiccator getrocknete Säure schmilzt bei etwa 124⁰ unter Kohlensäureentwicklung, erstarrt dann und verwandelt sich in Phenyl-dimethylhydroresorcin; sie löst sich leicht in Alkohol und Aceton, wenig in Benzol, Chloroform, Petroläther und Wasser. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel braun und auf Zusatz von Wasser blauviolett gefärbt. Die reinsten Präparate erleiden nach monatelangem Aufbewahren dem Aussehen nach keine Veränderung und verlieren keine Kohlen-

¹⁾ Ann. d. Chem. 294, 297 u. 311.

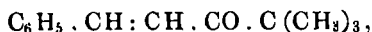
säure (Aequiv. gef. 132), der Zersetzungspunkt aber steigt allmählich auf 135—140°. Aus allen Präparaten geht durch Kohlensäureabspaltung ein und dasselbe Hydroresorcin hervor.

Das Phenyl dimethylhydroresorcin, $C_{14}H_{16}O_2$, zeigt die violette Eisenchloridreaction nicht mehr, nur eine schwach bräunliche. Es erweicht beim raschen Erhitzen bei etwa 170° und schmilzt ohne vorhergehende Rothfärbung bei 190—192° zu einer gelben Flüssigkeit. Die Verbindung ist beim Aufbewahren unter Alkohol im verschlossenen Gefäß einige Zeit haltbar, sonst zerfließt sie allmählich.

Analysen: Ber. Procente: C 77.76, H 7.41.
 Gef. » » 77.67, 77.57, » 7.87, 7.82.
 Aequiv. durch Titr. gef. 211,
 ber. 216.

Pinakolin und Pinakon.

Leicht und quantitativ vereinigt sich Pinakolin mit Benzaldehyd zu dem schön krystallisirenden Benzalpinakolin,



von welchem unten in einer besonderen Abhandlung ausführlicher die Rede ist. Das Pinakolin lässt sich mit Hilfe dieser Verbindung genau definiren.

Das Benzalpinakolin und sein Dibromid haben denselben Schmelzpunkt wie Benzalaceton und Benzalacetondibromid. Das Pinakolin reagirt jedoch nicht mit einem zweiten Mol. Benzaldehyd wie Aceton, und die beiden Benzalverbindungen unterscheiden sich scharf durch ihr Verhalten gegen Malonsäureester.

Pinakon und Benzaldehyd treten in Gegenwart von Alkohol und 10-procentiger Natronlauge nicht mit einander in Verbindung. Der Aldehyd wurde nach mehrwöchigem Stehen in Benzalacetopentamethylen übergeführt und in dieser Form wiedergewonnen; das Pinakon kam als Hydrat zur Wägung. Benzalpinakolin war nicht vorhanden: die Natronlauge veranlasst bei Zimmertemperatur keine Umlagerung von Pinakon in Pinakolin.

5 g Pinakon bleiben ferner unverändert:

bei 4-stündigem Kochen mit 70 g krystallisirter Soda und 25 ccm Wasser am Rückflusskühler;

bei 12-stündigem Erhitzen mit 10 ccm Wasser im Rohr auf 120—130°.

Dagegen findet die Umlagerung in Pinakolin statt:

bei 12-stündigem Erhitzen mit 10 ccm Wasser und 0.5 g Oxalsäure;

bei 3—4-stündigem Kochen mit etwa 50-procentigen Lösungen von Weinsäure, Phosphorsäure und Oxalsäure.

Ueber complexe Benzaldehydverbindungen.

Hochmolekulare Benzaldehydverbindungen, die in keiner einfachen Beziehung zum Keton stehen, werden für die Constitutionsbestimmung nicht brauchbar sein. Ueber ihren Bau und die Ursache ihrer Entstehung lässt sich in den meisten Fällen wenig sagen, es sei denn, dass die Verhältnisse so durchsichtig erscheinen, wie beim Benzalacetophenon und Dibenzaltriacetophenon ¹⁾.

Von den hochmolekularen Substanzen, die mir begegnet sind, führe ich hier einige an.

Aus Benzaldehyd und Methyl-*n*-propylketon bildet sich, neben öligen Benzalverbindungen, ein bei 197° schmelzender, aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirender Körper, welcher weder die Zusammensetzung einer einfachen Dibenzalverbindung, noch eines Hydroxynderivates hat.

Gef. Procente: C 83.4, 83.8, H 8.5, 8.6 ²⁾.

Die bei 233° schmelzende Benzaldehydverbindung ³⁾ eines unbekanntes Körpers im Acetonöl ⁴⁾ (Sdp. 65—80°) ist von Hrn. Hobböhm analysirt worden; sie enthält weder Stickstoff noch Schwefel.

Gef. Procente: C 85.3, 85.8, 85.2, 85.5, 85.6.

H 6.8, 6.5, 6.7, 6.9, 6.8.

Zu amorphen, complexen Verbindungen führt die Reaction zwischen Benzaldehyd und Phoron oder Mesityloxyd in Gegenwart von Natronlauge.

Das Phoron, welches sich bekanntlich mit dem Aldehyd beim Einleiten von Chlorwasserstoff nicht vereinigt ⁵⁾, verhält sich wie eine Verbindung mit CO.CH₂ ⁶⁾, und zwar nimmt 1 Mol. Phoron in wässrig-alkoholischer Lösung 2 Mol. Benzaldehyd auf.

Das Mesityloxyd sollte der Regel zu Folge nur mit 1 Mol. Aldehyd reagiren. Lässt man aber 1 Mol. Mesityloxyd und 2 Mol. Aldehyd in wässrig-alkoholischer Lösung mit Natronlauge stehen, so verschwindet der Aldehyd, indem eine harzige Masse sich abscheidet. Diese erstarrt allmählich unter Wasser, lässt sich verreiben und durch Auflösen in Chloroform und Wiederausfällen mit Petroläther einiger-

¹⁾ v. Kostanecki und Rossbach, diese Berichte 29, 1488.

²⁾ Berechnet für $(3 C_5 H_{10} O + 2 C_7 H_6 O - 3 H_2 O) C_{29} H_{36} O_2$:
C 83.7, H 8.7.

» » $(4 C_5 H_{10} O + 3 C_7 H_6 O - 4 H_2 O) C_{41} H_{60} O_3$:
C 83.4, H 8.5.

³⁾ Diese Berichte 29, 1841.

⁴⁾ Es entstammte der trocknen Destillation von amerikanischem, holzessigsaurem Kalk.

⁵⁾ Claisen und Claparède, diese Berichte 14, 349.

⁶⁾ Diese Beobachtung ist, wie Hr. Prof. Brecht mir mittheilt, bereits von Gillet gemacht worden. Bull. Acad. royale de Belgique, [3] 27, 121.

maassen reinigen. Das Gewicht des gelblichen amorphen Körpers ist ungefähr gleich der Summe der angewandten Mengen Keton und Aldehyd. Er schmilzt zwischen 100° und 110° . Die Molekulargewichtsbestimmungen in Naphtalinlösung ergaben 694 und 629, die Analysen von 2 durch fractionirtes Fällen gewonnenen Proben Folgendes:

I. C 82.0, 81.9, 82.6. II. 82.2, 81.8, 82.0.

H 7.0, 7.0, 6.9. 6.7, 6.9, 6.9.

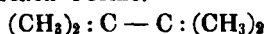
Auf eine weitere Untersuchung dieser Substanz und des ähnlichen Körpers aus Phoron wurde verzichtet, da die Bromirung, die Einwirkung von Essigsäureanhydrid u. A. ebenfalls zu amorphen Producten führen. Der im Phoron und Mesityloxyd enthaltene Rest $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CO}$ nimmt wahrscheinlich unter dem Einfluss der Natronlauge Wasser auf, verwandelt sich, wenn auch nur vorübergehend, in $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CO}$ und ermöglicht hierdurch die Verbindung mit Benzaldehyd. Nachweisbar ist die Existenz eines solchen Additionsproductes mit Wasser nicht, denn Phoron bleibt beim Stehen mit wässrig-alkoholischer Natronlauge fast unverändert und wird beim Erwärmen der alkalischen Lösung im Wasserbad zersetzt.

406. D. Vorländer und F. Kalkow: Ueber Benzalpinakolin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Im vergangenen Jahr hat Delacre ¹⁾ die Ansicht geäußert, dass die bisher allgemein angenommene Constitution des Pinakolins als Methyl-tertiärbutyl-keton nicht die richtige sei; er glaubt vielmehr, Gründe zu Gunsten der von Friedel und Silva aufgestellten, aber in Vergessenheit gerathenen Formel



O

anführen zu können. Ueberraschend ist es, dass nach Delacre das von Butlerow aus Trimethyllessigsäurechlorid und Zinkmethyl ²⁾

¹⁾ Compt. rend. 122, 1202; 123, 245.

²⁾ Zinkalkylsynthesen sind zur Constitutionsbestimmung nicht in dem Umfang verwendbar, wie häufig angenommen wird. Man findet in der Literatur die Angabe, dass die unsymmetrische Constitution des Succinylchlorids dadurch erwiesen wird, dass es mit Zinkäthyl γ -Diäthoxybuttersäure entstehen lässt. Wenn aber das Succinylchlorid symmetrisch gebaut ist, so kann aus 2 Mol. Zinkäthyl und der einen der beiden COCl -Gruppen kaum etwas anderes, als ein tertiärer Alkohol sich bilden, d. h. Diäthoxybuttersäure oder ihr Anhydrid. — Nichts sagend ist in diesem Fall