

laugen mit tief violettbrauner Farbe. Für die Analyse musste das Präparat im Wasserstoffstrom getrocknet werden.

0.1900 g Sbst.: 0.4907 g CO₂, 0.0792 g H₂O. — 0.1916 g Sbst.: 0.4925 g CO₂, 0.0844 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₄. Ber. C 70.31, H 4.68.
Gef. • 70.43, 70.10, » 4.63, 4.88.

Die Arbeit über die Synthese von Pyranolderivaten mit Hilfe der verschiedenartigsten 1.3-Diketone soll nicht nur in der seither gekennzeichneten Weise durch synthetischen Aufbau und analytischen Abbau fortgesetzt, sondern auch den so charakteristischen Sauerstoffsalzen dieser Gruppe von Verbindungen besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden.

586. Hans Stobbe und Karl Niedenzu: Die beiden stereoisomeren Benzaldehydesoxybenzoïne.

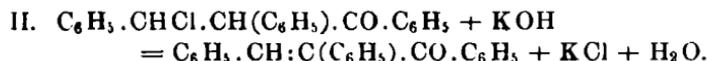
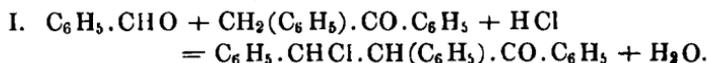
[Mittheilung aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 11. November 1901.)

Als Ausgangsmaterial für eine demnächst zu publicirende Untersuchung haben wir das Benzaldehydesoxybenzoïn,



nach dem Verfahren von Klages und Knoevenagel¹⁾ durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf ein Gemenge von Benzaldehyd und Desoxybenzoïn und nachfolgende Zersetzung des primär gebildeten Chlorbenzyldehydesoxybenzoïns dargestellt:



Da wir bei der Bereitung dieser Substanzen sehr bald constatiren konnten, dass unsere Beobachtungen in mehreren Punkten von denen der genannten Forscher abwichen, haben wir diesen Process etwas eingehender studirt.

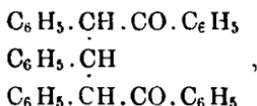
Condensation von Desoxybenzoïn und Benzaldehyd mit gasförmiger Salzsäure.

Klages und Knoevenagel leiten in ein Gemisch äquivalenter Mengen Desoxybenzoïn und Benzaldehyd unter Kühlung wiederholt Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Sie berichten, dass

¹⁾ Diese Berichte 26, 447 [1893].

die sich hierbei abscheidende feste Masse, das Chlorbenzyl-desoxybenzoïn, $C_6H_5.CHCl.CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$, nach dem Abpressen auf einem Thonteller und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig bei $180-182^\circ$ schmelze. In den Mutterlaugen seien andere chlorhaltige, zwischen 145° und 167° schmelzende Substanzen enthalten, aus denen sie jedoch trotz vieler Versuche und trotz oftmaligen Umkrystallisirens keine Körper von constantem Schmelzpunkt isoliren konnten. — Durch Eintragen des möglichst gereinigten Chlorbenzyl-desoxybenzoïns in heisse, concentrirte Kalilauge erhielten sie das bei 100° schmelzende Benzal-desoxybenzoïn.

Wir haben diesen Versuch mehrere Male genau nach dieser Vorschrift ausgeführt und die erhaltene, gelbe, pastenartige Masse zuerst in der oben beschriebenen, später in wesentlich anderer Weise verarbeitet. Wir erhielten dabei stets als Hauptproduct das Chlorbenzyl-desoxybenzoïn, welches aber nicht bei $180-182^\circ$, sondern nach dem Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln bei $172-172.5^\circ$ schmilzt. Ferner hatten sich in allen Fällen das Benzamaron,



und ein bei $88-89^\circ$ schmelzendes Keton gebildet. Das Letztere ist nach unseren umfangreichen Untersuchungen das Stereoisomere des Benzal-desoxybenzoïns. Wir bezeichnen es daher als **Isobenzal-desoxybenzoïn**.

Für die Trennung und Reindarstellung dieser drei Producte haben wir im Allgemeinen folgendes, nicht allzu umständliches Verfahren angewandt.

Nachdem aus dem Reactionsproducte der überschüssige Chlorwasserstoff durch Einleiten eines Luftstromes entfernt worden ist, wird die gelbe oder braune, halb feste Masse zunächst mit kaltem 90-procentigem Alkohol extrahirt.

Der ungelöste Antheil, ein körniges, fast farbloses Product, schmilzt zwischen 135° und 150° ; es besteht aus Benzamaron und Chlorbenzyl-desoxybenzoïn, die leicht getrennt werden können. Das Benzamaron bleibt beim Auskochen mit der 8-10-fachen Menge Benzol zum grössten Theile ungelöst und krystallisirt aus viel Alkohol in farblosen, bei $215-216^\circ$ schmelzenden Nadeln. Das Chlorbenzyl-desoxybenzoïn fällt aus der heissen Benzollösung in verfilzten Nadeln aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel bei $172-172.5^\circ$ ohne Zersetzung schmelzen. Sie sind in der Wärme leicht löslich in Benzol, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwer löslich in Aceton und Petroläther.

0.3251 g Sbst.: 0.1417 g AgCl. — 0.1971 g Sbst.: 0.0871 g AgCl.
 $C_{21}H_{17}OCl$. Ber. Cl 11.07. Gef. Cl 11.01, 10.93.

In den Benzolmutterlaugen befinden sich halogenhaltige Producte, auf die wir am Schlusse der Abhandlung zurückkommen werden.

Die ursprünglichen alkoholischen Extracte hinterlassen beim Eindunsten einen Syrup, der neben wenig Chlorbenzyldeoxybenzoïn und Benzaldehyd im Wesentlichen das Isobenzaldehyd benzoïn enthält. Man zieht mit kaltem Benzol aus (Chlorbenzyldeoxybenzoïn bleibt ungelöst) und entfernt den Aldehyd mit Kaliumbisulfid. Bei vorsichtigem Ueberschichten der vom Sulfidniederschlag abfiltrirten, getrockneten Benzollösung mit Petroläther krystallisiren die grossen, gelblichen Säulen des Isobenzaldehyd benzoïns¹⁾ aus, die leicht durch Auslesen von etwa noch vorhandenen farblosen Nadeln des Chlorbenzyldeoxybenzoïns zu trennen sind.

Die Ausbeute an reinem Chlorbenzyldeoxybenzoïn beträgt bei diesem Verfahren nie mehr als 55 pCt. des angewandten Desoxybenzoïns; das Benzamaron ist in beträchtlicher Menge vorhanden, dagegen nur wenig Isobenzaldehyd benzoïn.

Weitere Versuche zeigten uns, dass die Ausbeuten an diesen drei Substanzen wesentlich beeinflusst werden durch das Mengenverhältniss der Ingredientien und durch die Temperatur. Hierfür zwei Beispiele:

1. Verwendet man zur Condensation einen Ueberschuss von Benzaldehyd, so wird dadurch die Bildung des Benzamarons fast gänzlich vermieden, dagegen die des Chlorbenzyldeoxybenzoïns gesteigert. Wir erhielten z. B. aus 50 g Desoxybenzoïn (1 Molekül) und 55 g Benzaldehyd (etwas mehr als 2 Moleküle) bei einer Temperatur von 18—20° 67 g reines Chlorbenzyldeoxybenzoïn, also eine Ausbeute von 82 pCt.

2. Wir hatten beobachtet, dass eine kleine Temperaturerhöhung beim Einleiten des Chlorwasserstoffgases in das Gemenge der Ingredientien die Ausbeute an dem Chlorproduct herabsetzt, dagegen die des Isoketones vermehrt. In Folge dessen haben wir zur Gewinnung des Letzteren folgende Methode angewandt:

Man leitet in ein auf 60° vorgewärmtes Gemenge von Desoxybenzoïn (1 Molekül) und Benzaldehyd (2 Moleküle) Salzsäuregas. Die Temperatur steigt auf 75—80° und wird etwa zwei Stunden auf dieser Höhe gehalten. Wassertropfen scheiden sich ab. Die Reaktionsmasse ist in diesem Falle schon in dem gleichen Volumen heissen Benzols löslich. Ihre Verarbeitung kann auf zweifache Weise geschehen.

¹⁾ Lässt man, wie Klages und Knoevenagel angeben, den anfangs syrupösen Antheil der Reactionsproducte von Thontellern aufsaugen, so kann man das Isobenzaldehyd benzoïn aus diesen durch geeignete Lösungsmittel extrahiren.

Entweder lässt man nach der Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds aus der langsam verdampfenden bezw. mit Petroläther vermischten Benzollösung die charakteristischen Nadeln des Chlorbenzyl-desoxybenzoïns und die gelben Säulen des Isobenzal-desoxybenzoïns auskrystallisiren. Oder man zersetzt das Reactions-gemisch direct mit concentrirter wässriger Kalilauge und trennt die beiden stereoisomeren Benzal-desoxybenzoïne in der gleich zu beschreibenden Weise. Das Isobenzal-desoxybenzoïn ist in diesem Falle das Hauptproduct; die Ausbeute beträgt etwa 60—70 pCt.

Die Eigenschaften
der beiden stereoisomeren Benzal-desoxybenzoïne.

A. Das Benzal-desoxybenzoïn.

Dieses Keton wurde aus dem Chlorbenzyl-desoxybenzoïn in der von Klages und Knoevenagel¹⁾ angegebenen Weise bereitet. Es krystallisirt aus Petroläther in farblosen, monoklinen, zu Drusen vereinigten Nadeln, die bei 101—102° schmelzen.

0.1611 g Subst.: 0.5231 g CO₂, 0.0338 g H₂O.

C₂₁H₁₆O. Ber. C 88.74, H 5.63.

Gef. » 88.53, » 5.79.

Unsere Beobachtungen über dessen Eigenschaften (Löslichkeit, Krystallform u. s. w.) stimmen genau überein mit denen der genannten Forscher und mit denen F. Klingemann's²⁾, der dieses Keton (von ihm zuerst als » α -C₂₁H₁₆O« bezeichnet), ausser auf anderen Wegen, auch durch Destillation des Benzamarons erhalten hat.

Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe, die sich in mehreren Tagen nicht verändert; auf Zusatz von Wasser entsteht nach dieser Zeit keine Fällung, die Lösung wird farblos. Diese sehr scharfe und charakteristische Reaction ermöglicht die Erkennung geringster Mengen des Ketons. Wir haben auf diese Weise feststellen können, dass es mit Benzol- und Petroläther-Dämpfen flüchtig ist; man braucht nur die von den Ketonlösungen abdestillirten Flüssigkeiten mit Schwefelsäure zu schütteln, um die Färbung zu erhalten.

Obwohl das Molekulargewicht bereits von F. Klingemann durch die Gefrierpunktserniedrigung einer Benzollösung ermittelt worden ist, haben wir trotzdem noch eine Bestimmung nach der Beckmann'schen Siedemethode, ebenfalls in Benzol, ausgeführt.

0.7153 g in 20.28 g Benzol: Beobachtete Erhöhung 0.31°.

0.9959 g » 20.28 g » » » 0.43°.

Ber. Mol.-Gew. 284. Gef. Mol.-Gew. 304, 305.

¹⁾ loc. cit. S. 449 [1893].

²⁾ Ann. d. Chem. 275, 59 [1893]; vergl. auch diese Berichte 26, 818 [1893].

Die auf verschiedenen Wegen gewonnenen Resultate stimmen also überein.

B. Das Isobenzaldesoxybenzoïn.

Dieses Keton ist identisch mit derjenigen Verbindung, die Klingemann¹⁾ ebenfalls bei der Destillation des Benzamarons neben Benzaldesoxybenzoïn erhalten hat. Er hat sie vorläufig bis zur Aufklärung ihrer Constitution mit » β -C₂₁H₁₆O« bezeichnet.

Sämmtliche Angaben Klingemann's über die Eigenschaften dieses Ketons können wir bestätigen, möchten sie nur noch in einigen Punkten ergänzen.

Es krystallisirt aus Alkohol, aus Petroläther und aus anderen Flüssigkeiten meist in gelben Säulen, zuweilen auch, besonders bei schnellem Erkalten der Lösungen, in farblosen Nadeln, die sich aber nach längerem Stehen in die gelben Säulen verwandeln. Man kann also je nach der Art des Abkühlens die eine in die andere Form überführen. Beide schmelzen bei 88—89°.

0.1925 g Sbst.: 0.6247 CO₂, 0.0971 g H₂O. — 0.1652 g Sbst.: 0.5352 g CO₂, 0.0832 g H₂O.

C₂₁H₁₆O. Ber. C 88.74, H 5.63.
Gef. » 88.51, 88.30, » 5.60, 5.83.

Das Isobenzaldesoxybenzoïn ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, besonders in Benzol, leichter löslich als das Benzaldesoxybenzoïn; die Differenzen sind jedoch meist nicht so gross, als [dass man eine Scheidung der beiden Isomeren durch fractionirte Krystallisation bewirken könnte. Ihre Trennung haben wir daher fast immer auf folgendem Wege erzielt. Man löst das Gemenge in hochsiedendem Petroläther oder Alkohol, lässt langsam erkalten und sondert durch Auslesen die farblosen Krystalldrusen von den gelben Säulen. Durch Wiederholung dieser Operationen und durch nachheriges Umkrystallisiren der verschiedenen Formen erhält man die reinen Verbindungen.

Das Isoketon verhält sich gegen concentrirte Schwefelsäure ganz anders als das Benzaldesoxybenzoïn. Es löst sich mit purpurrother Farbe, die nach wenigen Secunden in Violet, später in Dunkelgrün umschlägt. Diese Farbe bleibt tagelang bestehen; auf Zusatz von Wasser wird sie orangeroth. Das Keton ist ebenfalls mit Benzol-, Alkohol- und Petroläther-Dämpfen flüchtig; die Destillate zeigen obige Reactionen beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure.

¹⁾ loc. cit. S. 59.

Auch von dieser Verbindung hat F. Klingemann das Molekulargewicht durch Gefrierpunktserniedrigung der Benzollösung bestimmt. Wir erhielten nach der Siedemethode die gleichen Resultate.

0.2920 g in 22.83 g Benzol: Beobachtete Erhöhung 0.12°.

0.5531 g » 22.83 g » » » 0.23°.

0.7484 g » 22.83 g » » » 0.30°.

Ber. Mol.-Gew. 284. Gef. Mol.-Gew. 232, 287, 292.

Verhalten

der beiden Benzaldesoxybenzoïne gegen Phenylhydrazin.

A. Benzaldesoxybenzoïn.

Zur Darstellung des Phenylhydrazons verfahren wir nach der Methode von Knoevenagel und Weissgerber¹⁾; wir können deren Angaben in allen Punkten bestätigen.

Eine Lösung von 1 g Keton und 2 g Phenylhydrazin in 20 g 90-procentigem Alkohol wird 6 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Beim Erkalten scheiden sich die hellgelben, verfilzten Nadeln des Phenylhydrazons aus. Sie lösen sich in Alkohol mit blaugelber Fluorescenz und schmelzen nach mehrmaligem Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle bei 163—164°.

Klingemann erhält dieselbe Substanz bei einstündigem Erhitzen des » α -C₂₁H₁₆O« mit Phenylhydrazin im geschlossenen Rohre auf 100°.

B. Das Isobenzaldesoxybenzoïn.

Als Klingemann das » β -C₂₁H₁₆O« mit Phenylhydrazin unter denselben Bedingungen, d. h. durch kurzes Erhitzen auf 100°, reagiren liess, erhielt er ein harziges Product, aus dem er nur minimale Mengen einer festen Substanz isoliren konnte. Diese zeigte dieselben Farbreactionen, wie das Phenylhydrazon der α -Verbindung. Er vermuthet, dass deren Entstehung einer geringen Beimengung der α -Verbindung zuzuschreiben sei, und folgert, dass das » β -C₂₁H₁₆O« kein Keton sei.

Wir haben Folgendes beobachtet: Lässt man eine Lösung von 2 g Isoketon und 6 g Phenylhydrazin in 30 g 90-procentigem Alkohol nach 12-stündigem Kochen auf dem Wasserbade erkalten, so scheiden sich gelbbraune, etwas verharzte, feste Massen aus.

werden aus Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt. Gelbe, flache Nadeln; Schmp. 163—164°.

0.1451 g Sbst.: 0.4581 g CO₂, 0.0768 g H₂O. — 0.1315 g Sbst.: 0.4162 g CO₂, 0.0740 g H₂O. — 0.1764 g Sbst.: 11.9 ccm N (18°, 751 mm).

C₂₇H₂₂N₂. Ber. C 86.62, H 5.89, N 7.49.

Gef. » 86.10, 86.32, » 5.89, 6.25, » 7.76.

¹⁾ Diese Berichte 26, 443 [1893].

Diese Substanz zeigt alle Eigenschaften des Phenylhydrazons des Benzaldesoxybenzoïns, ist also mit diesem identisch. Die Ausbeute ist schlechter als bei dem ersten Keton; sie beträgt nur etwa 25 pCt. der theoretischen. Bei kürzerer Dauer der Einwirkung der Ingredientien ist sie noch geringer. —

Aus beiden Ketonen entsteht also das gleiche Phenylhydrazon; aus dem hoch schmelzenden glatter und schneller als aus dem niedrig schmelzenden.

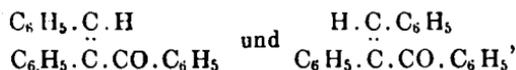
Man ist daher zu der Annahme berechtigt, dass dieses Hydrazon dasjenige des Benzaldesoxybenzoïns ist, und dass das Isobenzaldesoxybenzoïn entweder zuerst in das Benzaldesoxybenzoïn umgelagert wird, oder dass es intermediär ein selbstständiges Hydrazon liefert, welches dann erst die Umlagerung erfährt.

Ein exacter Beweis für die Ketonnatur der Isoverbindung ist also hierdurch nicht erbracht; denn es ist wohl denkbar, dass auch eine anders constituirte Verbindung $C_{21}H_{16}O$ unter den obwaltenden Bedingungen in ein Keton umgelagert werden kann.

Erst die folgenden Versuche werden die Structuridentität beider Verbindungen darthun.

Oxydation der stereoisomeren Ketone.

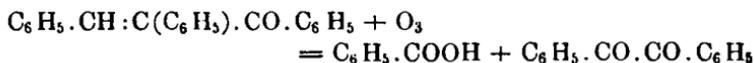
Sind die beiden Verbindungen structuridentisch, d. h. stereoisomer im Sinne der beiden Formeln



so müssen sie die gleichen Oxydationsproducte liefern.

Die Versuche haben diese Voraussetzung bestätigt.

Salpetersäure oxydirt beide Ketone im Wesentlichen zu Benzoëssäure, *p*-Nitrobenzoëssäure und *p*-Nitrobenzil. Die Entstehung dieser Verbindungen ist leicht zu erklären. Die Ketone werden nach der Gleichung



an der Doppelbindung in Benzoëssäure und Benzil gespalten und dann die beiden Spaltungsstücke unter der weiteren Einwirkung der Salpetersäure theilweise in *p*-Nitrobenzoëssäure und *p*-Nitrobenzil verwandelt.

A. Benzaldesoxybenzoïn.

Man kocht 2 g Benzaldesoxybenzoïn mit 20 g Salpetersäure (spec. Gew. 1.2) eine Stunde auf dem Sandbade am Rückflusskühler. Das Keton schmilzt unter gleichzeitiger Entwicklung rother Dämpfe zu einem gelben Oele, das beim Erkalten zu einem Harz erstarrt, in

welches gelbe Nadeln eingebettet sind. Beides wird möglichst zerkleinert und mit Natronlauge überschichtet

a) Die indifferenten, in Natronlauge unlöslichen Stoffe werden mit Aether extrahirt. Man erhält eine gelbe Lösung und eine geringe Menge eines in Aether unlöslichen, stickstofffreien Körpers, der nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 159–160° unter Zersetzung schmilzt.

Aus der gelben Lösung scheidet sich bei langsamem Eindunsten im trocknen Luftstrome zuerst das von Hausmann¹⁾ näher untersuchte *p*-Mononitrobenzil ab, das aus Alkohol in hellgelben, verfilzten Nadeln krystallisirt. Schmp. 138–139°.

0.1305 g Sbst.: 0.3108 g CO₂, 0.0442 g H₂O. — 0.0716 g Sbst.: 3.9 ccm N (20.5°, 751.5 mm).

C₁₄H₉NO₄. Ber. C 65.39, H 3.53, N 5.49.

Gef. » 64.95, » 3.76, » 6.20.

Die alkoholischen Mutterlaugen des Nitrobenzils hinterlassen beim Eindunsten ein Harz.

b) Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destillirt.

Das Destillat enthielt die Benzoësäure, die aus Wasser in den bekannten Blättchen (Schmp. 120°) krystallisirte.

Im Destillirkolben hinterblieben die nicht flüchtigen Säuren. Der Verdampfungsrückstand ihrer ätherischen Lösung war eine geringe Menge einer festen Masse, aus der durch Umkrystallisiren eine gelbe, zwischen 225–230° schmelzende Säure isclirt wurde. Sie hat die Eigenschaften der *p*-Nitrobenzoësäure. Die Differenzen in den Schmelzpunkten (238°) sind wahrscheinlich bedingt durch geringe Beimengungen der gleichzeitig gebildeten *o*-Nitrobenzoësäure (vergl. Stobbe, Ann. d. Chem. 314, 137).

B. Das Isobenzaldehydoxybenzoïn.

Die Beobachtungen, die wir bei der Oxydation dieses Ketones machten, waren genau die gleichen, wie bei dem Isomeren, nur mit dem einen Unterschiede, dass wir in diesem Falle an Stelle des nicht näher charakterisirten Nebenproductes (Schmp. 159–160°) ein solches vom Schmp. 145–146° isolirten. Ob die beiden Producte wirklich verschieden sind, können wir bei den geringen, zur weiteren Reinigung ungenügenden Mengen nicht entscheiden.

Gegenseitige Umlagerung der stereoisomeren Ketone.

Stereoisomere Verbindungen werden sehr häufig durch blosses Erhitzen, durch Kochen oder Belichten ihrer Lösungen, besonders

¹⁾ Diese Berichte 23, 532 [1890].

nach Zusatz geringer Mengen eines Halogens, einer Halogenwasserstoffsäure oder anderer Substanzen gegenseitig umgelagert.

Wir haben eine Reihe solcher Prozesse mit den beiden Benzaldehydesoxybenzoinen verfolgt und in allen Fällen eine theilweise Umlagerung, sowohl des hoch schmelzenden in das niedrig schmelzende, als auch umgekehrt, constatiren können.

a) Umlagerung durch blosses Erhitzen. Je 1 g der beiden Ketone wurde in einem Luftbade auf 160° erhitzt. Die anfangs hellgelbe, leicht bewegliche Schmelze wird im Verlaufe mehrerer Tage immer dunkler und zäher. Wir verarbeiteten sie in der auf S. 3901 angegebenen Weise und konnten in beiden Fällen die farblosen Nadeln des Benzaldehydesoxybenzoin (Schmp. 101—102°) und die gelben Säulen des Isobenzaldehydesoxybenzoin (Schmp. 88—89°) durch Auslesen gewinnen.

Einige vorher angestellten Versuche hatten ergeben, dass das Isoketon bei viertägigem Erhitzen auf 100° keine erkennbare Veränderung erlitten hatte, dass dagegen in gleichem Zeitraum bei 140° bereits eine Umlagerung erfolgt war.

Diese Resultate erklären in befriedigender Weise die Thatsache, dass bei der Destillation des Benzamarons neben Desoxybenzoin immer das Gemisch der beiden stereoisomeren Ketone entstehen muss¹⁾.

b) Umlagerung in siedender Benzollösung bei Gegenwart von Jod. Je 1 g der beiden Ketone wurde mit 6 g Benzol, welches 0.1 pCt. Jod enthielt, 12 Stunden gekocht. Da sich beim Erkalten nichts ausschied, wurde die Lösung mit Thiosulfat entfärbt und nach dem Trocknen eingedampft. Der Rückstand war ein gelber, allmählich erstarrender Syrup. Er enthielt in beiden Fällen ein Gemisch der beiden Ketone.

c) Belichtung der Benzollösungen bei Gegenwart von Jod. Diese Versuche sind bisher nur mit dem niedrig schmelzenden Keton ausgeführt worden.

1 g Isobenzaldehydesoxybenzoin in 2 g 0.1 pCt. Jod enthaltender Benzollösung wurde 7 Wochen lang möglichst viel dem Sonnenlichte ausgesetzt. Das Resultat war das gleiche wie bei a und b.

Die Reaction erfolgt übrigens schon in gleicher Zeit im diffusen Tageslichte; die Ausbeute an hoch schmelzendem Keton war jedoch in diesem Falle weit geringer.

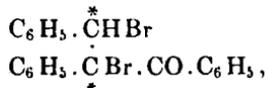
Ueber den umlagernden Einfluss der Chlorwasserstoffsäure berichten wir am Schlusse der Abhandlung.

¹⁾ F. Klingemann, loc. cit.

Verhalten der beiden Ketone gegen Brom.

Knoevenagel¹⁾, Klages und Weissgerber haben beobachtet, dass sich das Benzaldehydbenzoin unter den gewöhnlichen Bedingungen schwer oder garnicht mit Brom verbindet, dass aber die Anlagerung leicht erfolgt bei Gegenwart von etwas Jod. Das erhaltene Dibromid schmilzt bei 135° unter stürmischer Zersetzung.

Man durfte daher erwarten, dass auch das isomere Keton unter denselben Bedingungen mit Brom reagiren würde und dass man ein Dibromid,



erhalten würde, das verschieden sein musste von dem bereits bekannten. (* zwei asymmetrische Kohlenstoffatome.)

Eine Lösung von 5 g Isobenzaldehydbenzoin (1 Mol.) in 90 g Schwefelkohlenstoff wurde mit 1.8 g Brom (2 Atome) und einer geringen Menge Jod versetzt. Nach eintägigem Stehen im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur war fast völlige Entfärbung eingetreten. Beim theilweisen Verdampfen des Lösungsmittels im trocknen Luftstrom schied sich eine bromhaltige Substanz aus, die aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Sie schmilzt bei 134–135° unter lebhafter Zersetzung und Rothfärbung. Ein krystallographischer Vergleich mit dem aus Benzaldehydbenzoin bereiteten Dibromide ergab deren Identität. Beide bilden Schuppen ohne scharfe Conturen; sie zeigen nur gerade Auslöschung, sind optisch zweiaxig und gehören daher sehr wahrscheinlich dem rhombischen Systeme an.

Die ursprüngliche Schwefelkohlenstoffmutterlauge hinterliess beim völligen Abdunsten einen Syrup, der durch geeignete Behandlung mit einem Benzol-Petroläther-Gemisch (1 Th. Benzol und 2 Th. Petroläther) in die beiden halogenfreien Ketone und ein halogenhaltiges Harz zerlegt wurde.

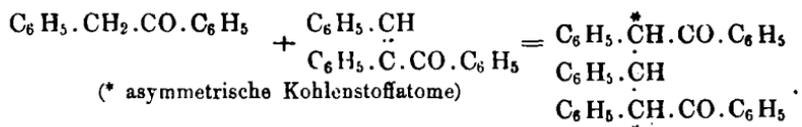
Die Thatsache, dass die beiden Ketone aufgefunden wurden, beweist erstens, dass die Addition des Broms eine unvollständige war, und zweitens, dass eine theilweise Umlagerung des Isoketons in das Benzaldehydbenzoin, wahrscheinlich unter Mitwirkung des Jods, stattgefunden hat. Hierdurch wird auch erklärt, weshalb in beiden Fällen dasselbe Dibromid entsteht. Ob etwa in dem halogenhaltigen Harz ein zweites, dem Isoketon zugehöriges Dibromid enthalten ist, können wir nicht entscheiden.

¹⁾ loc. cit. S. 444 u. 450.

Verhalten der beiden Benzaldesoxybenzoïne zu Desoxybenzoïn.

Nachdem in dem vorigen Abschnitte gezeigt worden ist, dass die beiden Ketone dasselbe Dibromid liefern, sollte deren Verhalten zu Desoxybenzoïn studirt werden.

Das Benzaldesoxybenzoïn verbindet sich unter Mitwirkung von Natriumalkoholat bei niedriger Temperatur (Weissgerber und Knoevenagel, loc. cit. S. 441) mit Desoxybenzoïn in kurzer Zeit zu Benzamaron (Schmp. 217—218°).



Es war daher wahrscheinlich, dass aus Isobenzaldesoxybenzoïn das stereoisomere Isobenzamaron (Schmp. 180°) entstehen würde, zumal bei dieser Reaction die gewöhnlichen umlagernden Agentien nicht zugegen waren.

Die beiden folgenden Parallelversuche haben in entgegengesetztem Sinne entschieden.

A. Das Benzaldesoxybenzoïn.

Eine Lösung von 1 g Keton und 0.7 g Desoxybenzoïn in 75 g kaltem, absolutem Alkohol (der eben ausreichenden Menge) wird mit 20 Tropfen einer concentrirten Natriumäthylatlösung versetzt. Schwache Gelbfärbung. Nach 4 Stunden beginnt die Ausscheidung von Krystallen, deren Menge sich nach 20 Stunden sehr beträchtlich vermehrt. Sie lösten sich zum Theil in kaltem Benzol (unverändertes Keton). Ungelöst blieben farblose Nadeln des Benzamarons (Schmp. 215—216°). Ausbeute 0.5 g = 30 pCt. der theoretischen.

B. Das Isobenzaldesoxybenzoïn.

Eine Lösung von 1 g Keton und 0.7 g Desoxybenzoïn in 20 g kaltem, absolutem Alkohol wurde auf Zusatz von 20 Tropfen einer concentrirten Natriumäthylatlösung sofort orange gelb. Sie schied aber nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur trotz der weit grösseren Concentration nichts ab. Erst nach zweistündigem Kochen bildeten sich einige, farblose, verfilzte, bei 216—217° schmelzende Nadeln des Benzamarons. Das Isobenzamaron wurde nicht aufgefunden.

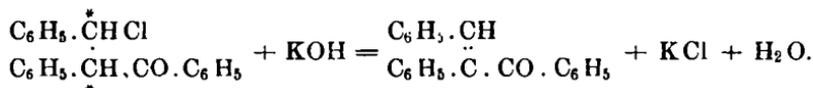
Diese Resultate zeigen also wieder, dass das Isobenzaldesoxybenzoïn erstens viel langsamer und schwerer mit Desoxybenzoïn reagirt, und dass zweitens das gleiche Product gebildet wird, gleichgültig, von welchem der beiden isomeren Ketone man ausgeht.

Unsere Untersuchungen sind ferner eine Ergänzung derjenigen F. Klingemann's, der schon früher seine beiden Verbindungen »C₂₁H₁₆O« auf Desoxybenzoïn bei Gegenwart alkoholischen Kalis hat einwirken lassen. Er berichtet, dass aus der α-Verbindung (Benzaldesoxybenzoïn) im Einklang mit unseren Beobachtungen nach wenigen Minuten reichliche Mengen von Benzamaron gebildet werden, dass dagegen die Lösung der »β-Verbindung« (Isobenzaldesoxybenzoïn) lange Zeit ganz klar bleibt und erst später einige Nadelchen abscheidet. Diese seien vielleicht Benzamaron; ihre Entstehung sei aber jedenfalls einer Verunreinigung des »β C₂₁H₁₆O« mit »α-C₂₁H₁₆O« zuzuschreiben.

Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf die beiden Benzaldesoxybenzoïne.

A. Benzaldesoxybenzoïn.

Wie bereits erwähnt, wird das reine Chlorbenzyl-desoxybenzoïn (Schmp. 172—172.5°) durch Kalilauge glatt in Salzsäure und Benzaldesoxybenzoïn (Schmp. 101—102°) gespalten:



Es war daher von Wichtigkeit festzustellen, ob durch den umgekehrten Process, d. h. durch Addition von Salzsäure an Benzaldesoxybenzoïn dasselbe oder etwa ein stereoisomeres Chlorbenzyl-desoxybenzoïn (* zwei asymmetrische Kohlenstoffatome) entstehen würde.

Zu diesem Zwecke wurde in eine kalt gesättigte Lösung von 2 g Keton in 22 g Benzol während anderthalb Stunden ein langsamer Strom gut getrockneten Salzsäuregases eingeleitet.

Da sich im Laufe eines Tages ausser einigen Flocken kein weiterer Niederschlag gebildet hatte, wurde das Benzol im trocknen Luftstrome abgedunstet. Es hinterblieb ein harzähnliches, chlorhaltiges Product (2.3 g), das mit kaltem 90-procentigem Alkohol extrahirt wurde.

Der grössere, in Alkohol ungelöste Antheil lieferte beim Umkrystallisiren aus Benzol die verfilzten, bei 172—172.5° schmelzenden Nadeln des Chlorbenzyl-desoxybenzoïns.

0.1682 g Subst.: 0.0743 g AgCl.

C₂₁H₁₇OCl. Ber. Cl 11.07. Gef. Cl 10.93.

Die alkoholische Lösung wurde partiell eingedunstet. Zuerst fielen einige gelbe Säulen des bei 88—89° schmelzenden Isobenzaldesoxybenzoïns aus. Der Trockenrückstand der Lösung war ein

halogenhaltiges Harz, welches durch siedende Kalilauge zersetzt wurde. Man erhielt einen hellgelben Krystallkuchen, der sich in der üblichen Weise in die beiden stereoisomeren, halogenfreien Ketone zerlegen liess.

Dieser Versuch hat also Folgendes ergeben:

1. Das Benzaldesoxybenzoïn liefert dasselbe Chlorbenzyldeoxybenzoïn, aus dem es selbst bei der Zersetzung entsteht.

2. Dieses Chlorwasserstoffadditionsproduct ist identisch mit dem direct bei der Synthese aus Benzaldehyd und Desoxybenzoïn gebildeten.

3. Ein zweites Chlorbenzyldeoxybenzoïn wurde nicht isolirt.

4. Unter dem Einfluss der Salzsäure wird ein Theil des hochschmelzenden Ketons in das Iso-Keton umgelagert.

B. Das Isobenzaldesoxybenzoïn.

Bei den unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführten Condensationen von Benzaldehyd und Desoxybenzoïn hatten wir, ausser Benzamaron, keine anderen einheitlichen Substanzen als das Chlorbenzyldeoxybenzoïn (Schmp. 172—172.5°) und das Isobenzaldesoxybenzoïn isoliren können — also immer das freie, niedrig schmelzende Keton neben der Chlorwasserstoffverbindung des hoch schmelzenden Ketons.

Man durfte daher auf das Verhalten des Isoketons zu Salzsäure gespannt sein. Es galt zu prüfen, ob überhaupt ein beständiges Chlorwasserstoffadditionsproduct entstehen würde, und ob dieses im bejahenden Falle das Stereoisomere des bekannten Chlorbenzyldeoxybenzoïns sein würde.

Zur Entscheidung dieser Frage haben wir die folgenden Versuche angestellt:

Erster Versuch: 4 g Keton (Schmp. 88—89°) wurden in der eben ausreichenden Menge (5 g) kalten Benzols gelöst. Beim Einleiten von getrocknetem Chlorwasserstoff färbte sich die Flüssigkeit intensiv gelb; sie wurde sehr bald getrübt durch Kryställchen, deren Menge sich langsam vermehrte und die nach zweistündigem Einleiten die ganze Lösung breiartig erfüllten.

Das Rohproduct (1.2 g), durch Waschen mit Benzol gereinigt, schmolz bei 150—160°; nach einmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel bei 172—172.5°.

0.1972 g Sbst.: 0.0874 g AgCl.

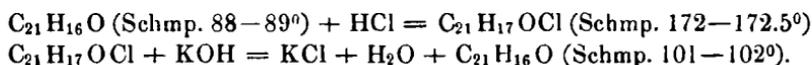
$C_{21}H_{17}OCl$. Ber. Cl 11.07. Gef. Cl 10.96.

Das entstandene Product ist identisch mit dem bekannten Chlorbenzyldeoxybenzoïn; es krystallisirt, wie dieses, in flachen, monoklinen Nadeln, deren Auslöschung sich nicht genau bestimmen liess, und liefert bei der Zersetzung von Kalilauge das hoch schmelzende Benzaldesoxybenzoïn.

Da wir uns nun durch eine Vorprobe überzeugt hatten, dass in der Benzollösung, d. h. in dem Filtrat des rohen Chlorproductes, noch der grösste Theil des Isoketons unverändert vorhanden war, wurde in mehreren, je anderthalbstündigen Absätzen so lange Salzsäuregas eingeleitet, bis keine Fällung mehr erfolgte. Aus dem jedesmal gesondert abfiltrirten Product wurde immer wieder nur das bekannte Chlorbenzyldeoxybenzoïn gewonnen. Die letzte Benzolmutterlauge wurde zur Trockne verdampft; es hinterblieb ein harzähnlicher Rückstand, welcher mit Schwefelkohlenstoff extrahirt wurde. Der ungelöste Antheil schmolz anfänglich zwischen 135° und 145°, gab aber beim Umkrystallisiren wieder das Chlorbenzyldeoxybenzoïn; der gelöste Antheil enthielt noch unverändertes Isoketon.

Die Resultate dieses Versuches sind also folgende:

1. Aus dem Isobenzaldehyd benzoïn entsteht dasselbe Chlorwasserstoffadditionsproduct wie aus dem Benzaldehyd benzoïn.
2. Die Reaction vollzieht sich bei dem Isoketon viel langsamer als bei dem Isomeren.
3. Ein zweites einheitliches Chlorproduct wurde nicht aufgefunden.
4. Das niedrigschmelzende Keton lässt sich also auf indirectem Wege nach folgenden Gleichungen in das hochschmelzende verwandeln:



Zweiter Versuch. Da bei dem eben beschriebenen Versuche stets überschüssiger Chlorwasserstoff vorhanden war, musste schliesslich experimentell geprüft werden, ob nicht etwa durch geringe Mengen des Gases eine directe Umlagerung des Isoketons in das hochschmelzende Keton erzielt werden könnte:

In eine Lösung von 2 g Isobenzaldehyd benzoïn in 4 g Benzol wurde nur fünf Minuten lang Salzsäuregas eingeleitet. Das Gefäss blieb wohlverkorkt vierzehn Tage stehen. Während dieser Zeit war die Salzsäure verschwunden; Kryställchen des Chlorbenzyldeoxybenzoïns waren ausgefallen; in der Lösung wurden mit aller Schärfe die beiden Ketone nachgewiesen.

Dieser Versuch hat unsere Voraussetzung bestätigt und beweist Folgendes:

1. Das niedrigschmelzende Keton wird durch geringe Mengen Salzsäuregas in das hochschmelzende umgelagert.
2. Die Thatsache, dass aus beiden Ketonen dasselbe Chlorbenzyldeoxybenzoïn entsteht, wird hierdurch leicht verständlich; das Isobenzaldehyd benzoïn wird eben zuerst umgelagert, und dann erfolgt die Chlorwasserstoffaddition an das Benzaldehyd benzoïn.

3. Auch die wechselnden Ausbeuten der Reactionsproducte bei den verschiedenen Verfahren der ursprünglichen Synthese finden durch diese Versuche ihre Erklärung. Wenn das Salzsäuregas andauernd und wiederholt in das gekühlte Gemisch von Benzaldehyd und Desoxybenzoïn geleitet wird, entsteht zur Hauptsache das Chlorbenzyl-desoxybenzoïn. Tritt das Gas dagegen in das heisse Gemisch, welches also weit weniger absorbiren kann, so findet man vornehmlich das Isobenzaldehydesoxybenzoïn und weniger des Chlorproductes. Das Isoketon ist demnach das primäre Condensationsproduct.

4. Schliesslich wird hierdurch begründet, weshalb wir in dem synthetischen Producte nach unserer Bereitungsweise niemals das freie Benzaldehydesoxybenzoïn gefunden haben. Das zuerst entstandene Isoketon wird in Benzaldehydesoxybenzoïn umgelagert. Und da nun das Letztere nach den obigen Versuchen viel schneller in das Chlorbenzyl-desoxybenzoïn übergeführt wird als das Isoketon, so wird es natürlich bei stets überschüssiger Salzsäure dem Gemenge der beiden Ketone entzogen.

Erst nach dem Abschluss dieser Untersuchung fanden wir, dass F. Klingemann¹⁾ Desoxybenzoïn und Benzaldehyd ebenfalls mit gasförmiger Salzsäure condensirt hat, und dass er neben Chlorbenzyl-desoxybenzoïn, dessen Schmelzpunkt er übrigens auch, abweichend von Klages und Knoevenagel, bei 172° beobachtet hat, noch eine zweite Chlorverbindung, $C_{21}H_{17}OCl$ (Schmp. 135°), ferner Benzaldehydesoxybenzoïn und eine Verbindung $C_{21}H_{16}O$ (Schmp. 88–89°) gewonnen hat. Leider sind in diesem kurzen Berichte keine genauen Angaben über die Ausführung dieser Synthese und über die Trennung dieser vier Substanzen gemacht.

Die Abweichungen unserer beiderseitigen Befunde bestehen darin, dass Klingemann kein Benzamaron beobachtet hat, und dass wir kein Benzaldehydesoxybenzoïn und keine »einheitliche« Chlorverbindung (Schmp. 135°) aufgefunden haben.

Wir sehen uns daher geöthigt, etwas genauer auf diese Punkte einzugehen. Ueber die Gründe des Fehlens des Benzaldehydesoxybenzoïns bei unseren Versuchen haben wir oben ausführlich berichtet.

Eine dem Chlorbenzyl-desoxybenzoïn isomere »einheitliche« Verbindung $C_{21}H_{17}OCl$ haben wir nicht isolirt, trotzdem wir gerade hierauf viel Zeit und Mühe verwandt haben. Wir haben sowohl die Benzol- als auch die Eisessig-Mutterlaugen des unter den verschiedensten Bedingungen gebildeten Chlorbenzyl-desoxybenzoïns sorgfältig aufgearbeitet.

¹⁾ Diese Berichte 26, 818 [1893].

Die Benzolmutterlaugen des vorher mit kaltem Alkohol extrahirten Productes wurden zunächst partiell eingedampft und später mit Petroläther überschichtet. Die hierbei gefällten Producte waren halogenhaltig und schmolzen in der Regel zwischen 128° und 150°, stets aber unter starker Zersetzung. Sie wurden gesondert umkrystallisirt und lieferten immer wieder das bei 172° ohne Zersetzung schmelzende Chlorbenzyldeoxybenzoïn. Die schliesslich restirenden, syrupösen oder harzigen Antheile schieden nach wochenlangem Stehen keine krystallinischen Producte ab; sie gaben bei der Zersetzung mit Kalilauge das Gemenge der beiden halogenfreien, ungesättigten Ketone.

Aehnlich waren die Resultate, als wir das bei der Synthese entstandene Reactionsproduct nach der Angabe von Klages und Knoevenagel direct aus Eisessig umkrystallisirten. Man erhält hierbei nur relativ kleine Mengen des reinen, bei 172° ohne Zersetzung schmelzenden Chlorbenzyldeoxybenzoïns. In den Mutterlaugen sind die niedriger und unter Zersetzung schmelzenden Producte enthalten. Wie stark z. B. ein solches, bereits bei 170—171° unter Zersetzung schmelzendes Product verunreinigt sein kann, wird durch folgende Chlorbestimmungen bewiesen.

0.3844 g Sbst.: 0.1624 g AgCl. — 0.3157 g Sbst.: 0.1311 g AgCl. —
0.2404 g Sbst.: 0.0996 g AgCl.

$C_{21}H_{17}OCl$. Ber. Cl 11.07. Gef. Cl 10.45, 10.28, 10.25.

Wir glauben daher, dass die niedriger schmelzenden, chlorhaltigen Producte Gemische sind, die zum grössten Theile aus Chlorbenzyldeoxybenzoïn, zum kleineren Theile aus Benzamaron, dem Isobenzaldehyddeoxybenzoïn und vielleicht auch aus Benzaldehyddeoxybenzoïn bestehen. Wir haben künstlich solche Gemenge bereitet und uns überzeugt, dass diese stets unter Zersetzung schmelzen.

Ein Gemenge von 9 Theilen Chlorbenzyldeoxybenzoïn und 1 Theil Benzamaron schmolz unter lebhafter Zersetzung bei 164—171°.

9 Theile Chlorbenzyldeoxybenzoïn, 1 Theil Benzaldehyddeoxybenzoïn; Beginn des Schmelzens bei 133°, starke Zersetzung bei 163°.

9 Theile Chlorbenzyldeoxybenzoïn, 1 Theil Isobenzaldehyddeoxybenzoïn; schmolz zwischen 163—171° unter starker Zersetzung.

Aus diesen eingehenden Untersuchungen folgt, dass in unseren Reactionsgemischen ein niedriger schmelzendes Chlorproduct $C_{21}H_{17}OCl$ in nennenswerther Menge nicht vorhanden gewesen sein kann, und dass die beiden Benzaldehyddeoxybenzoïne zum allergrössten Theile das gleiche Chlorwasserstoffadditionsproduct liefern. Die Abweichungen zwischen Klingemann's und unseren Beobachtungen sind daher unseres Erachtens nur durch verschiedene Versuchsbedingungen bei der Synthese zu erklären.

Die auffallende Thatsache, dass in allen bisher untersuchten Fällen beide Benzaldehyd-oxime stets identische Derivate liefern, und dass sie gleichzeitig eine wechselseitige Umlagerung erfahren, wird zu weiteren Studien die Veranlassung geben. Man wird zu erforschen haben, ob sich auch andere stereoisomere α - β -ungesättigte Ketone auf analoge Weise darstellen lassen und ob diese Verbindungs-paare ein ähnliches Verhalten zeigen werden.

**587. Arthur Rosenheim und Ernst Huldshinsky:
Eine Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Zink.**

(Eingegangen am 21. November 1901.)

Vor einigen Monaten haben wir eine neue Methode zur quantitativen Trennung des Kobalts vom Nickel veröffentlicht¹⁾, die auf der Löslichkeit des complexen Kobaltoammoniumrhodanides in einem Amylalkohol-Aether-Gemische beruhte und bei schneller Ausführbarkeit sehr genaue Resultate ergab. Wir untersuchten nunmehr die Anwendbarkeit desselben Verfahrens zur quantitativen Trennung des Zinks vom Nickel oder Kobalt, indem wir anfangs von der Voraussetzung ausgingen, dass das Zinkdoppelrhodanid dem nicht complexen Nickelsalze in seinen Eigenschaften entsprechen würde und dadurch eine Scheidung des Zinks vom Kobalt sich ermöglichen würde.

Zunächst haben wir, um die Reaction der bisher noch unbekanntem Zinkdoppelrhodanide kennen zu lernen, das Ammonium-zinkrhodanid dargestellt. Durch Lösen von reinem Zinkcarbonat in frisch bereiteter, 10-procentiger Rhodanwasserstoffsäure und Einengen der Lösung nach Zusatz von 2 Mol.-Gew. Ammoniumrhodanid über Schwefelsäure, wurde die Verbindung leicht als ein in weissen Nadeln krystallisirendes, in kaltem Wasser leicht lösliches Salz erhalten. Die Zusammensetzung der Verbindung ist genau analog dem Kobaltoammoniumrhodanid²⁾: $(\text{NH}_4)_2 \text{Zn}(\text{SCN})_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$.

Ber. NH_4	8.89,	Zn	16.08,	SCN	57.28,	H_2O	17.75.
Gef. »	8.62, 8.72,	»	15.89, 15.97,	»	57.22, 57.38,	»	18.10 (aus Diff.).

In seinen Eigenschaften entspricht das Salz ganz der complexen Kobaltverbindung und verhält sich abweichend von der nicht complexen Nickelverbindung; es ist leicht löslich in Aceton, Alkoholen, Aether,³⁾sowie in dem zur Kobalt- und Nickel-Trennung angewendeten Amylalkohol-Aether-Gemisch (1 : 25).

¹⁾ Diese Berichte 34, 2050 [1901].

²⁾ Vergl. Zeitschr. für anorgan. Chem. 27, 290 [1901].