

# Über die Condensation des Benzaldehyds mit Acetessigester mittelst aromatischer Amine

von

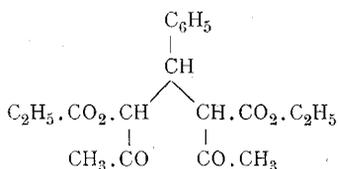
**Br. Lachowicz.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität Lemberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1896.)

Bekanntlich condensiren sich die Aldehyde mit Acetessigester in Gegenwart wasserentziehender Mittel nach L. Claisen<sup>1</sup> in der Weise, dass beide Methylenwasserstoffe des Acetessigesters mit Aldehydsauerstoff als Wasser austreten.

Bei seinen Untersuchungen über die Pyridinabkömmlinge hat A. Hantzsch beobachtet, dass bei der Einwirkung der primären oder secundären Alkylamine auf Benzaldehyd und Acetessigester ein stickstofffreies Condensationsproduct entstehe, in welchem zwei Moleküle Acetessigester mit einem Molekül Benzaldehyd unter Austritt von einem Molekül Wasser sich verbinden. Es bildet sich nämlich das bei 153° schmelzende Benzylidendiacetessigester



Diese neue Art der Condensation der Aldehyde mit Acetessigester mittelst eines Alkylamins wurde durch umfassende Untersuchungen von E. Knoevenagel<sup>2</sup> (mit A. Klages,

<sup>1</sup> Berl. Ber., XIV, 345.

<sup>2</sup> Berl. Ber., XXVI, 1084, 1951. — Ann. d. Ch. u. Ph., 281, 25.

H. Schmidt, H. Vieth und R. Werner) auch an anderen Diketonen durchgeführt, wobei sich herausstellte, dass die Gewinnung der 1,5-Diketone sich sehr leicht bewerkstelligen lässt durch die Einwirkung sehr kleiner Mengen eines primären oder secundären Alkylamins — bei Fettaldehyden auch zum Theil durch aromatische Amine — auf ein entsprechendes Gemisch der Aldehyde mit Ketoverbindungen.

Anders verläuft dagegen die Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigester und Aldehyde, indem dasselbe selbst in das Condensationsproduct eingreift und eine stickstoffhaltige Verbindung bildet. Es wurden auf diese Weise mit verschiedenen Aldehyden der Hydrocollidindicarbonsäureester,<sup>1</sup> der Phenylhydrolutidindicarbonsäureester<sup>2</sup> und andere ähnliche Condensationsproducte erhalten.

Versuche, um mittelst Aminen stickstoffhaltige, den obigen ähnliche Verbindungen zu erhalten, führten nicht zu dem gewünschten Resultate, indem sie bloss condensirend wirken und selbst unangegriffen bleiben.

Um einen Einblick in den Chemismus der erwähnten Reactionen, welcher zur Erkenntniss der Ursachen der verschiedenen Einwirkung der Amine und des Ammoniaks auf Acetessigester und Aldehyde führen könnte, zu gewinnen, habe ich Versuche angestellt, die zum Zwecke hatten, die Reactionen bei verschiedenen Bedingungen zu untersuchen, damit wo möglich Zwischenproducte erhalten werden könnten.

Für denselben Zweck habe ich auch die condensirende Wirkung der Amine auf andere Körper anzuwenden gesucht, wobei sich herausstellte, dass die Alkylamine vielfach mit bestem Erfolge die condensirende Wirkung der Alkalilaugen vertreten können.

Wird z. B. ein Molekül Phenathrenchinon mit zwei Molekülen Acetessigester und 2—3 Volumen Alkohol übergossen, auf dem Wasserbade erwärmt und mit einigen Tropfen Piperidin versetzt, so geht nach einigen Minuten alles Phenanthrenchinon in Lösung; es tritt Entfärbung ein und nach dem Er-

---

<sup>1</sup> Lieb. Ann., 215, 74.

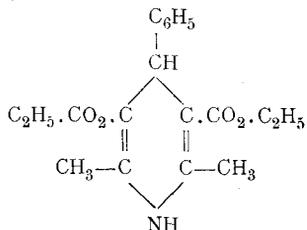
<sup>2</sup> Berl. Ber., XVI, 1607.

kalten erstarrt die ganze Masse zu einem Magma farbloser dünner Nadeln. Die Verbindung schmilzt bei 188° und ist mit dem durch Fr. Japp und F. Streatfeild<sup>1</sup> mittelst Kalilauge dargestellten Phenanthroxylacetessigester identisch.

Charakteristisch für diese Darstellungsweise ist der Umstand, dass mittelst Piperidins in der Wärme nur ein Molekül des Acetessigesters sich mit Phenanthrenchinon condensirt.

### Die Einwirkung von Ammoniak.

Nach R. Schiff und J. Puliti<sup>2</sup> bildet sich, wenn zwei Moleküle Acetessigester mit einem Molekül Benzaldehyd und dem gleichen Volumen alkoholischen Ammoniaks versetzt und erwärmt werden, der bei 157° schmelzende Hydrophenyllutidin-dicarbonsäureester:



Wird diese Reaction bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt, so bildet sich neben dem oben genannten Körper auch eine andere krystallinische Verbindung, aus der sich erst beim Erwärmen mit Acetessigester das obige Pyridinderivat bildet. In der Hoffnung, auf diesem Wege möglicherweise ein Zwischenproduct gewinnen zu können, habe ich die Einwirkung des Ammoniaks auf das Gemisch von Acetessigester und Benzaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur untersucht.

Die abgewogenen Mengen von Acetessigester (2 Mol.) und Benzaldehyd (1 Mol.) wurden mit einem Überschuss von concentrirtem wässerigen Ammoniak übergossen, das Gemisch in Alkohol gelöst und einige Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Gewöhnlich schon nach 12 Stunden scheiden sich

<sup>1</sup> Berl. Ber., XVI, 275.

<sup>2</sup> Berl. Ber., XVI, 1607.

lange farblose Nadeln aus, welche, mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt, bei 126° schmelzen.

Da keine Anhaltspunkte in Betreff der Constitution des Körpers vorlagen, musste zuerst sein Verhalten gegen andere Verbindungen ermittelt werden.

Der ausgeschiedene Körper ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Aus Äther krystallisirt er in dicken Prismen, deren Schmelzpunkt bei 129° liegt. Dieser letztere Schmelzpunkt lässt sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol nicht erreichen, und zwar aus dem Grunde, weil beim längeren Kochen der Substanz mit Alkohol diese theilweise zersetzt wird.

In wässerigen kalten Säuren löst sich die Verbindung leicht und wird durch Ammoniak oder Kalilauge unverändert ausgefällt. Durch Kochen seiner chlorwasserstoffsäuren Lösung wird der Körper zersetzt, indem sich Benzaldehyd und Salmiak bilden. Gegen Kalilauge verhält sich der Körper indifferent; erst bei längerem Kochen in alkoholischer Lösung zersetzt er sich, ohne jedoch Ammoniak auszuscheiden.

Wird der Körper in Alkohollösung mit Phenylhydrazin oder Anilin erwärmt, so entweicht Ammoniak, und in der Lösung kann das Benzylidenhydrazon, beziehungsweise das Benzylidenanilid nachgewiesen werden.

In alkoholischer Lösung mit einem Überschusse von Acetessigester circa zwei Stunden erwärmt, verwandelt sich der Körper in den Schiff'schen Hydrophenyllutidindicarbonsäure-ester vom Schmelzpunkt 157°, während kleine Mengen von Ammoniak entweichen.

Dieses Verhalten des Körpers erlaubt anzunehmen, dass hier 1. eine hydrobenzamidartige Verbindung vorliegt, da sie mit Aminen erwärmt Ammoniak<sup>1</sup> ausscheidet und sich Benzylidenamine bilden; 2. dass an der Bildung dieser Verbindung auch der Acetessigester betheiligt ist, da bei der Einwirkung von Ammoniak auf Benzaldehyd kein derartiger Körper gefunden worden ist; 3. dass endlich die Verbindung, welche sich in Säuren auflöst und durch Alkalien gefällt wird, eine Base sein muss.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1888, 695.

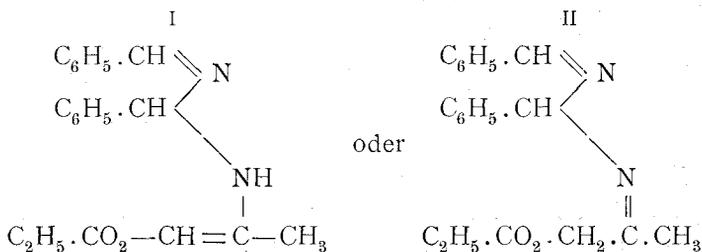
Die Analyse führte zu folgenden Werthen:

- I. 0·1842 g Substanz gaben 0·5028 g CO<sub>2</sub> und 0·1162 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0·1850 g Substanz gaben 0·5055 g CO<sub>2</sub> und 0·1149 g H<sub>2</sub>O.
- III. 0·2118 g Substanz gaben 17·4 cm<sup>3</sup> N bei 734 mm und 23·5° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	I	II	III	
C .....	74·45	74·51	—	74·53
H .....	6·93	6·91	—	6·83
N .....	—	—	8·90	8·69

Der Bau der Verbindung kann somit durch nachstehende Formeln dargestellt werden:



Die bekannte Eigenschaft des einen Methylenwasserstoffatoms im Acetessigester, seinen Platz beim Austritt des Keton-sauerstoffes zu verlassen, spricht für die Formel I, welche auch durch das Verhalten des neuen Körpers gegen salpetrige Säure bestätigt wurde. Seine verdünnte essigsäure Lösung schied nach Zusatz einer verdünnten Lösung von salpetrigsaurem Kalium einen öligen Körper aus, welcher, mit Wasser ausgewaschen, die Nitrosoreaction ganz scharf zeigte.

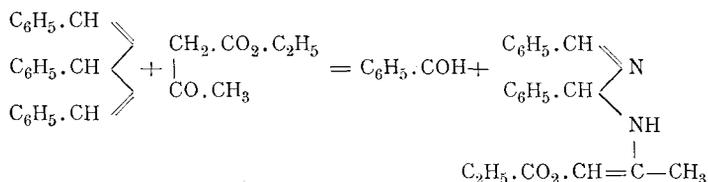
Die Darstellung der Nitrosoverbindung in analysenreinem Zustande scheiterte an der ziemlichen Unbeständigkeit des Körpers.

Der oben angegebene Bau des Körpers lässt sich ferner durch seine Synthese bestätigen, welche auch als Darstellungsweise des Körpers dienen kann. Werden nämlich zwei Moleküle des Benzaldehyds und ein Molekül Acetessigester mit concen-

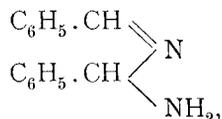
trirtem wässrigen Ammoniak übergossen und so viel Alkohol zugesetzt, dass noch nach zwei Stunden sich kein Öl ausscheidet, so erfolgt nach 24 Stunden eine massenhafte Ausscheidung von Nadeln der erwähnten Verbindung, die die ganze Flüssigkeit durchsetzen.

Noch beweisender ist die Darstellung des Körpers aus Hydrobenzamid. Wird nämlich ein Molekül des letzteren in Alkohol aufgelöst und zu der kalten Lösung ein Molekül Acetessigester zugesetzt, so krystallisiert der Körper nach 48 stündigem Stehenlassen, bei gewöhnlicher Temperatur, in gut ausgebildeten langen Nadeln aus.

Die Bildung des Körpers aus dem Hydrobenzamid erfolgt somit nach dem Schema:



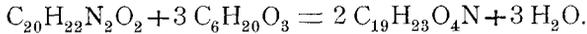
Es ist wohl anzunehmen, dass der Entstehung des obigen Körpers nicht nothwendig die vorherige Bildung des Hydrobenzamids vorangehen muss. Bevor das Hydrobenzamid gebildet wird, müssen sich zweifellos Übergangskörper bilden, wie z. B.



welche in Berührung mit Acetessigester, nach Art aller Amine, in die betreffende Verbindung übergehen. Auf diese Weise, scheint es mir, ist auch die Reaction zwischen zwei Molekülen Benzaldehyd und einem Molekül Acetessigester zu erklären.

Die erhaltene Verbindung, die ich im Mangel eines mehr passenden Namens Hydrobenzacetessigesterimid nenne, verwandelt sich beim Erwärmen ihrer alkoholischen Lösung mit Acetessigester in Hydrophenyllutidindicarbonsäureester. Theoretisch sollte die Reaction zwischen Hydrobenzacetessigester-

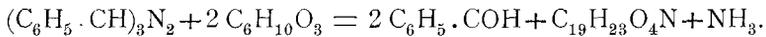
imid und drei Molekülen Acetessigester quantitativ verlaufen, nämlich nach dem Schema



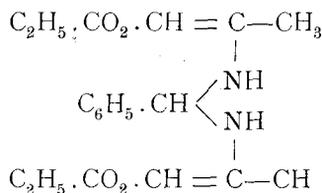
In Wirklichkeit aber wurden aus 1.5 g der neuen Verbindung 1.3 g Hydrophenyllutidindicarbonsäureester auskrySTALLISIRT erhalten. Rechnet man noch dazu 0.2—0.3 g des Productes, welche in den Mutterlaugen gelöst bleiben, so beweist diese Ausbeute, dass nur der eine Benzaldehydrest an der Reaction theil nimmt, während je ein Molekül Benzaldehyd und Ammoniak, die sich nachweisen lassen, ausgeschieden werden.

Ähnlich verläuft die Reaction, wenn Acetessigester mit Hydrobenzamid in alkoholischer Lösung erwärmt wird. Es entweicht auch hier Ammoniak, welches sich beim Erwärmen grösserer Mengen der Körper sogar durch Aufschäumen der Flüssigkeit zu erkennen gibt. Nach dem Erkalten krystallisirt der Hydrophenyllutidindicarbonsäureester und in der Mutterlauge kann der Benzaldehyd nachgewiesen werden.

Aus dem Gewicht des gebildeten Productes lässt sich mit Bestimmtheit schliessen, dass auch hier nur ein Benzaldehydrest in die Reaction eingeht, dass also die Umsetzung nach folgendem Schema erfolgt:



Die Ausscheidung des Ammoniaks lässt sich auch erklären, wenn die Bildung eines Zwischenproductes von folgender Constitution angenommen wird. Das zweite Molekül des Acetessigesters wirkt aller Wahrscheinlichkeit nach in derselben Weise auf das Hydrobenzamid oder auf das schon gebildete Imid, wie das erste Molekül, so dass nach Ausscheidung des zweiten Moleküls Benzaldehyd sich vorübergehend ein Körper von der Formel



bilden kann, welcher aber sehr unbeständig sein muss, da er schon bei Zimmertemperatur<sup>1</sup> in Hydrophenyllutidindicarbonsäureester und Ammoniak zerfällt. Aus diesem Grunde haben auch Versuche, diesen Körper zu erhalten, zu keinen Resultaten geführt.

Aus diesen Untersuchungen folgt auch die Regel für die Darstellung des Hydrophenyllutidindicarbonsäureesters, dass ein Überschuss von Ammoniak vorhanden sein muss.

### Die Einwirkung von Anilin.

Die Condensation der Aldehyde mit Acetessigester unter der Einwirkung der Amine geschieht in der Weise, dass sich zuerst Verbindungen der Aldehyde mit Aminen bilden, welche sich nachher mit zwei Molekülen Acetessigester unter Ausscheidung des Amins umsetzen.<sup>2</sup>

Die condensirende Wirkung der aromatischen Amine ist jedoch träger als die der aliphatischen Amine, dagegen besitzen sie die Eigenschaft, dass sie ausser der condensirenden Wirkung auch selbst in das Product eingreifen und stickstoffhaltige Producte bilden, wie dies die nachfolgenden Versuche beweisen sollen.

Wird das Benzylidenanilid (Schmelzpunkt 43°) mit zwei Molekülen Acetessigester übergossen, in Alkohol gelöst und zwei Wochen lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen, so krystallisiren, eventuell nach dem Verdünnen mit Wasser, aus der Lösung gelb gefärbte Prismen, die, mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt, sich in farblosen dicken Prismen ausscheiden. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 159 bis 160°. Schon die Form des aus Alkohol umkrystallisirten Körpers legte die Vermuthung nahe, dass hier kein Benzylidendiacetessigester vorliegt. Der Körper enthält Stickstoff. Die Analyse zeigt, dass der Körper nach der Formel  $C_{25}H_{27}O_4N$  zusammengesetzt ist.

0·1836 g Substanz gaben 0·4981 g  $CO_2$  und 0·1126 g  $H_2O$ .

0·2200 g Substanz gaben 7·1  $cm^3$  N bei 738 mm und 24° C.

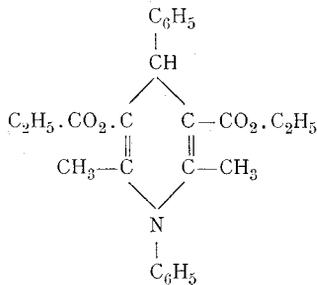
<sup>1</sup> In derselben Richtung geht die Reaction auch bei Zimmertemperatur.

<sup>2</sup> E. Knoevenagel, Berl. Ber., 1896, 172.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{27}O_4N$
C . . . . .	73·97	74·07
H . . . . .	6·80	6·66
N . . . . .	3·51	3·45

Gegen Säuren verhält sich der neue Körper indifferent. Gegen Alkalien ist er ziemlich beständig; erst bei längerer Einwirkung wird er verseift. Alle Eigenschaften des Körpers erinnern an das Condensationsproduct des Acetessigesters mit Benzaldehyd mittelst Ammoniak, so dass der neuen Verbindung die Constitution eines Diphenylhydrolutidindicarbonsäureesters zukommt.



Der Ester löst sich leicht in Benzol, schwieriger in Äther und Ligroin. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, wodurch ein gelber Farbstoff entfernt wird, besonders aber nach Umkrystallisiren aus Ligroin, zeigen die Krystalle des Esters eine schwache hellblaue Fluorescenz, welche von A. Hantzsch<sup>1</sup> auch beim Hydrocollidindicarbonsäureester beobachtet wurde. Da auch der Hydrophenyllutidindicarbonsäureester, welchen ich eigens dazu hergestellt habe, dieselbe hellblaue Fluorescenz besitzt, scheint es, dass alle stickstoffhaltigen Condensationsproducte der Aldehyde mit Acetessigester diese Eigenschaft besitzen.

In derselben Richtung verläuft auch die Reaction, wenn das entsprechende Gemisch der Körper in Alkohol aufgelöst

<sup>1</sup> Annalen der Chemie, 215, 1—82.

und auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt wird. Zu demselben Resultate gelangt man, wenn zuerst der Anilacetessigester<sup>1</sup> dargestellt und mit der entsprechenden Menge Benzaldehyd und Acetessigester erwärmt wird.

Wie schon erwähnt wurde, ist der Ester gegen Alkalien ziemlich beständig. Erst nach 12—14 stündigem Kochen in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyds wird die Hauptmenge des Esters verseift, während ein kleiner Theil zersetzt wird. Die wässrige Lösung des Productes wird nach dem Abfiltriren der unlöslichen Zersetzungsproducte durch Zusatz verdünnter Essigsäure in weissen Flocken ausgefällt. Mit Wasser ausgewaschen löst sich die ausgefällte Säure ziemlich schwer in Alkohol und krystallisirt aus diesem in mikroskopischen, gelblichen, flachen Säulen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 165°. Bei dieser Temperatur zersetzt sie sich zugleich, indem Kohlensäureanhydrid entweicht. Die leichte Zersetzlichkeit der Säure zeigt sich auch beim Erwärmen mit verdünnter Essigsäure, wobei Kohlendioxyd entweicht.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol scheint sich die Säure theilweise zu esterificiren. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol wurde sie analysirt.

0·1833 g Substanz gaben 0·4860 g CO<sub>2</sub> und 0·0962 g H<sub>2</sub>O.

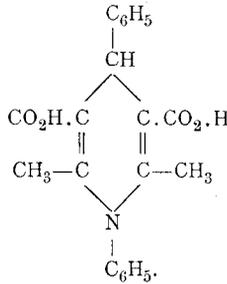
0·2204 g Substanz gaben 8·4 cm<sup>3</sup> N bei 742 mm und 24·5° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> N
C . . . . .	72·33	72·21
H . . . . .	5·83	5·44
N . . . . .	4·15	4·01

Die Analyse führte somit zu der Formel einer Diphenylhydrolytidindicarbonsäure:

<sup>1</sup> Berl. Ber., XXI, 1965.



**Die Einwirkung von *p*-Toluidin.**

Zwei Moleküle Acetessigester mit je einem Molekül Benzaldehyd und *p*-Toluidin zusammengemischt und mit Alkohol verdünnt, scheiden nach 8—10 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade nach dem Erkalten ein Öl aus, welches, nochmals mit einer grösseren Menge Alkohol erwärmt, krystallinisch erstarrt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol scheidet sich die Verbindung in farblosen Blättchen aus. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin und schmilzt bei 133° ohne Zersetzung.

In grösserer Menge wird der Körper erhalten, wenn das entsprechende Gemisch der oben genannten Körper, ohne es in Alkohol zu lösen, auf dem Wasserbade 8—10 Stunden erwärmt und nachher in Alkohol gelöst wird.

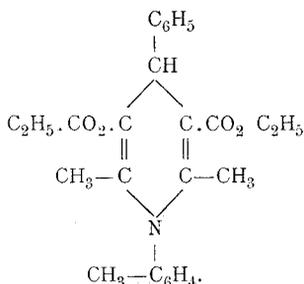
Die sonstigen Eigenschaften dieser Verbindung sind denen der mittelst Anilin dargestellten ähnlich. Die Krystalle besitzen auch eine schwache hellblaue Fluorescenz. Die Analyse führte zu folgenden Werthen:

0·1849 g Substanz gaben 0·5053 g CO<sub>2</sub> und 0·1157 g H<sub>2</sub>O.  
 0·2132 g Substanz gaben 6·8 cm<sup>3</sup> N bei 736 mm und 24° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>26</sub> H <sub>29</sub> O <sub>4</sub> N
C . . . . .	74·52	74·46
H . . . . .	6·96	6·92
Ag . . . . .	3·45	3·34

Die Verbindung ist somit ein *p*-Tolylphenylhydrolutin-dicarbon säureester:



Ähnlich dem vorigen Ester ist auch dieser ziemlich schwer verseifbar. Nach zwölfstündigem Kochen seiner alkoholischen Lösung mit einem kleinen Überschuss von Kaliumhydroxyd wird neben einer kleinen Menge eines in Wasser nicht löslichen Zersetzungsproductes ein Körper erhalten, welcher nach dem Auflösen in Wasser, Filtriren und Ausfällen mit verdünnter Essigsäure aus Alkohol in farblosen Blättchen krystallisirt. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt die Säure unter Zersetzung bei 160°. Im Gegensatz zu der mittelst Anilin dargestellten Säure ist sie in Alkohol leicht löslich.

Ihre Analyse erwies, dass nur eine Carboxäthylgruppe verseift wurde, während die Versuche, die zum Zwecke hatten, durch längeres Kochen auch die zweite Äthylgruppe abzuspalten, nicht das erwünschte Resultat, dagegen mehr Zersetzungsproducte lieferten.

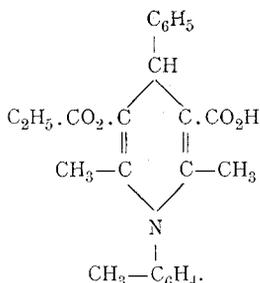
0·18655 g Substanz gaben 0·5025 g CO<sub>2</sub> und 0·1091 g H<sub>2</sub>O.

0·2302 g Substanz gaben 7·8 cm<sup>3</sup> N bei 738 mm und 24° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für <u>C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N</u>
C .....	73·45	73·65
H .....	6·48	6·39
N .....	3·68	3·58

Die dargestellte Säure ist somit eine *p*-Tolylphenylhydrolutidin-Carboxäthylmonocarbonsäure:



Die Versuche, den Acetaldehyd mit Acetessigester mittelst aromatischer Amine zu condensiren, haben ergeben, dass auch mit diesem Aldehyd stickstoffhaltige Verbindungen sich bilden, wenn auch von einer anderen Constitution, über welche ich mir in einer anderen Abhandlung zu berichten erlauben werde.

### Die Einwirkung von Phenylhydrazin.

Das Verhalten des Phenylhydrazins gegen Aldehyde und Acetessigester lässt annehmen, dass entweder diese Base eine sehr schwache condensirende Wirkung ausübt, oder dass die Bindung der Aldehydhydrazone viel stärker ist als das an allen anderen Beispielen beobachtete Bestreben des Acetessigesters, bei Gegenwart eines Amins sich mit der Benzylidengruppe zu verbinden.

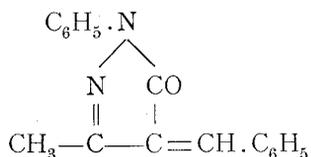
Werden nämlich abgewogene Mengen der genannten Körper zusammengemischt und in Alkohol gelöst, so scheidet sich immer, sowohl beim Erwärmen auf dem Wasserbade, als auch bei gewöhnlicher Temperatur, das Benzylidenhydraxon aus.

Wird aber das Acetessigesterhydraxon zuerst dargestellt und mit dem Benzaldehyd zusammengemischt, so findet schon bei Zimmertemperatur eine Reaction statt, welche sich durch die Wärmetönung des Gemisches kundgibt, bei welcher sich jedoch kein Benzylidenhydraxon bildet.

Bekanntlich condensirt sich das Acetessigesterhydraxon sehr leicht, namentlich über Schwefelsäure, zu dem Knorr'schen 1, 3, 5-Phenylmethylpyrazolon. L. Knorr<sup>1</sup> hat bei seinen

<sup>1</sup> Annalen der Chemie, 238, 137.

umfassenden Untersuchungen über Pyrazolone beobachtet, dass sich durch Erhitzen des 1,3,5-Phenylmethylpyrazolons mit Benzaldehyd auf  $140^\circ$  ein 1,3,4,5-Phenylmethylbenzylidenpyrazolon



in der Weise bildet, dass beide Methylenwasserstoffatome des Pyrazolons mit Aldehydsauerstoff als Wasser austreten. Weil nun, wie oben erwähnt wurde, die Reaction zwischen dem Acetessigesterhydrazon und Benzaldehyd schon bei Zimmertemperatur stattfindet, habe ich das Gemisch von einem Molekül des Acetessigesterhydrazons mit einem Molekül Benzaldehyd in Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur circa 48 Stunden stehen gelassen. Es scheiden sich nach dieser Zeit kurze, farblose, stark lichtbrechende, rhombödrische Prismen aus, welche bei  $165^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Denselben Versuch habe ich mit fertigem 1,3,5-Phenylmethylpyrazolon wiederholt und dasselbe Resultat erhalten.

Der ausgeschiedene Körper stellt eine Base und zugleich eine Säure vor, indem er sich ebenso gut in Säuren wie in Alkalien löst.

Bei einem Versuch mit Phenylmethylpyrazolon, in welchem ich die Reaction mit trockenen Substanzen in Benzollösung, bei Zimmertemperatur durchgeführt habe, schied sich neben dem krystallinischen Körper auch Wasser aus; daraus ging hervor, dass sich hier ein Condensationsproduct gebildet haben musste.

Die Untersuchungen haben erwiesen, dass sich hier zwei Moleküle des 1,3,5-Phenylmethylpyrazolons oder Acetessigesterhydrazons mit einem Molekül Benzaldehyd condensiren, wobei in letzterem Falle auch die Schliessung des Pyrazolonringes erfolgt.

Die sich unter obigen Bedingungen bildende Verbindung hat die Eigenschaft, dass sie aus Alkoholen mit Krystallalkohol krystallisirt und deswegen je nach der Qualität des Alkohols

bei verschiedenen Temperaturen schmilzt. Dieser Umstand machte nothwendig, die Verbindung mit Umgehung des Krystallalkoholgehaltes in reinem Zustande darzustellen.

Zwei Moleküle des 1, 3, 5-Phenylmethylpyrazolons, mit einem Molekül Benzaldehyd in Benzol aufgelöst, wurden 24 bis 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Lösung färbte sich roth, und nach dieser Zeit krystallisirte die Verbindung in gelblichen warzenförmigen Krystallen, aus denen mit Ligroin der rothe Farbstoff entzogen werden kann. Zur Reinigung wurden die Krystalle in Chloroform gelöst, worin der Körper am leichtesten löslich ist, und nachher durch Zusatz von Benzol in gelblich gefärbten, mikroskopischen Prismen langsam ausgefällt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Chloroform schmilzt die Verbindung ohne Zersetzung zu einer rothen Flüssigkeit bei 154°.

Für grössere Quantitäten ist es bequemer, vom Acetessigesterhydrazone auszugehen. Die abgewogenen Mengen der genannten Körper werden zuerst 1—2 Stunden auf 60° erwärmt und nachher in Alkohol gelöst. Die ausgeschiedenen alkoholhaltigen Krystalle werden in wässriger Kalilauge gelöst, mit verdünnter Essigsäure ausgefällt und nach dem Auswaschen und Trocknen aus Chloroform umkrystallisirt.

Die aus Chloroform umkrystallisirte Verbindung (Schmelzpunkt 154°) wurde analysirt.

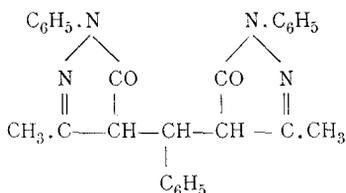
- I. 0·1801 g Substanz gaben 0·4908 g CO<sub>2</sub> und 0·0908 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0·1883 g Substanz gaben 0·5148 g CO<sub>2</sub> und 0·0955 g H<sub>2</sub>O.
- III. 0·2177 g Substanz gaben 26·3 cm<sup>3</sup> N bei 734 mm und 24° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub>
C . . . . .	74·29	74·55	—	74·31
H . . . . .	5·61	5·62	—	5·50
N . . . . .	—	—	13·06	12·87

Die dargestellte Verbindung ist somit ein 4-Benzyliden-di-1,3,5-phenylmethylpyrazolon:

Br. Lachowicz,



Dieses Pyrazolon löst sich im ersten Moment leicht in Äthylalkohol; die Lösung scheidet jedoch gleich darauf einen Körper aus, welcher schon schwer in Alkohol löslich ist und daraus in kurzen, rhombischen, farblosen Prismen krystallisiert. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $165^\circ$ , wobei gleichzeitig Alkohol ausgeschieden wird. Das Geschmolzene, in Alkohol aufgelöst, scheidet denselben Körper aus.

Die Analyse der trockenen Krystalle, welche sich einen halben Tag über Schwefelsäure befanden, erwies einen Gehalt von einem halben Molekül Äthylalkohol.

0.1815 g Substanz gaben 0.48588 g  $\text{CO}_2$  und 0.0985 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4 + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$
C . . . . .	73.05	73.14
H . . . . .	6.00	5.89

Beim längeren Aufbewahren verwittern die Krystalle an der Luft und werden undurchsichtig.

Aus Methylalkohol umkrystallisiert, scheidet sich das Pyrazolon ebenfalls in kurzen, farblosen, glänzenden Prismen, welche bei  $148^\circ$  unter Ausscheidung des Alkohols schmelzen. An der Luft verwittern sie noch rascher als die mit Äthylalkohol.

Die Analyse der frisch bereiteten und getrockneten Krystalle führte zu folgenden Werthen:

0.18355 g Substanz gaben 0.4832 g  $\text{CO}_2$  und 0.0993 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4 + \text{CH}_3 \cdot \text{OH}$
C . . . . .	71.86	71.88
H . . . . .	6.04	5.98

In alkoholischer Salzsäure löst sich das Pyrazolon sehr leicht. Nach einer Minute jedoch scheidet sich ein krystallinischer Körper, welcher schwer in Alkohol löslich ist und bei 232° unter Zersetzung schmilzt. Dieser Körper erwies sich als eine Verbindung des Pyrazolons mit einem Molekül Salzsäure, welche ebenfalls mit Alkohol krystallisirt.

Die Chlorbestimmung geschah nach der Methode von Carius.

0·20735 g Substanz gaben 0·0581 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{24}O_2N_4 \cdot HCl + C_6H_5 \cdot OH$
HCl . . . . .	7·08	7·03

In wässrigem Ammoniak löst sich das Pyrazolon leicht. Nach einiger Zeit jedoch, schneller beim Erwärmen, scheidet sich aus der klaren Lösung ein in Wasser unlöslicher Körper, welcher in rosafarbenen, mikroskopischen, stark lichtbrechenden, vierseitigen Prismen mit Pyramidenflächen krystallisirt. Die Verbindung schmilzt bei 166° unter Zersetzung.

0·1788 g Substanz gaben 0·4605 g CO<sub>2</sub> und 0·0970 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{24}O_2N_4 \cdot NH_3 + 1/2 H_2O$
C . . . . .	70·24	70·05
H . . . . .	6·04	6·07

Diese Verbindung, in Alkohol gelöst, scheidet das reine Pyrazolon aus (ohne Ammoniakgehalt).

Mit verschiedenen Aminen gibt dieses Pyrazolon gut krystallisirende Verbindungen. Eine alkoholische Lösung des Piperidins löst im ersten Moment das Pyrazolon auf, scheidet jedoch nach einiger Zeit einen in Alkohol schwer löslichen Körper ab, welcher in langen farblosen Prismen krystallisirt und bei 196° unter Zersetzung schmilzt.

Das Präparat erwies sich durch die Analyse als eine Verbindung des Pyrazolons mit einem Molekül Piperidin und Krystallalkohol.

0·1950 g Substanz gaben 0·5211 g CO<sub>2</sub> und 0·1242 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> · C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N · + 1/2 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
C .....	72·87	72·74
H .....	7·07	6·99

Verbindungen des Pyrazolons mit schweren Metallen scheiden sich als amorphe, farblose oder gefärbte Niederschläge aus einer gesättigten Lösung des Pyrazolons in verdünnter wässriger Kalilauge nach Zusatz einer Lösung des betreffenden Metallsalzes ab.

Eisenchlorid erzeugt in einer alkoholischen neutralen Lösung dieses Pyrazolons eine tief braunrothe Färbung, welche Eigenschaft allen Pyrazolonen eigen ist.

In Betreff der condensirenden Wirkung des Phenylhydrazins, deren Erforschung den Zweck obiger Untersuchung bildete, lässt die Bildung des oben beschriebenen Pyrazolons keinen Zweifel übrig, dass das Phenylhydrazin dieselbe condensirende Wirkung auf Benzaldehyd und Acetessigester ausübt, welche anderen Aminen zukommt, wenn auch die starke Bindung der Hydrazone weder die Ringschliessung mittelst des Stickstoffatoms, noch die Ausscheidung des Phenylhydrazins aus dem Reactionsproduct zulässt.