

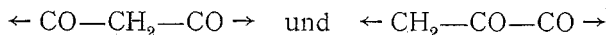
Über die Einwirkung von Benzylidenanilin auf Brenztraubensäure und ihren Äthylester

von

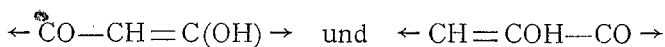
Karl Garzarolli-Thurnlackh.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1899.)

In einer Reihe interessanter Untersuchungen ist von Schiff¹ gezeigt worden, dass die Gruppen



und ihre tautomeren Endformen



die sie enthaltenden Verbindungen befähigen, Benzalanilin direct anzulagern.

Es entstehen hierbei entweder Additionsproducte — wie beim Acetessigester — oder unter Alkoholaustritt — wie beim Acetonoxalsäureester — Condensationsproducte, welche letztere von Schiff als Bihydrobiketopyrrole bezeichnet wurden.

Während nun in allen Fällen die Ester der Keton-, beziehungsweise ungesättigten α -Oxysäuren mit dem Benzolanilin zur Umsetzung kamen, wurde bei der Brenztraubensäure nicht der Ester, sondern die Säure selbst benützt. Da nach Schiff hierbei die Reaction nicht glatt verläuft, so schien es mir zweckmässig, den Brenztraubensäureäthylester zu dieser Umsetzung zu benützen, um so allenfalls die Bildung störender Verunreinigungen hintanzuhalten und ein reineres Product zu erzielen.

¹ Schiff und Bertini, Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 30, 60.
— Schiff und Gigli, ibid. 31, 1306.

Benzylidenanilin wurde in dem zehnfachen Gewichte Benzol gelöst und hierzu die moleculare Menge Brenztraubensäureester in 5% Benzollösung hinzugefügt. Schon die ersten Tropfen verursachten merkliche (Gold-) Gelbfärbung, die beim weiteren Zuträufeln in weinroth übergieng. Eine Erwärmung der Flüssigkeit wurde nicht wahrgenommen. Nach einstündigem Stehen, begann sich die Flüssigkeit zu trüben, und kleine Tröpfchen schieden sich an der Wandung des Gefässes aus; des anderen Tages hatte sich eine bedeutende Menge von Krystallen abgeschieden.

Bei längerem Stehen oder wenn die Benzollösung mit dem vier- bis fünffachen Volum Alkohol versetzt wird, scheiden sich noch beträchtliche Mengen der Substanz aus.

Dieselben abgesaugt und am Filter mit Benzol bis zur Entfärbung gewaschen, wurden nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier aus kochendem 96%-Alkohol unkrystallisirt.

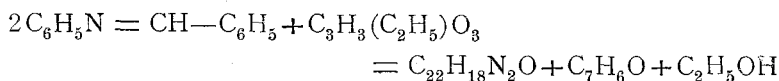
Die erhaltenen Krystalle bilden kleine, silberweisse, glänzende Nadeln, die bei 225° C. schmelzen, in Benzol und kaltem Alkohol wenig, in kochendem Alkohol ziemlich leicht und in Essigsäure leicht löslich sind. In der Kälte wird die Substanz weder durch Alkalien, noch durch Säuren angegriffen. Beim Kochen mit concentrirter Lauge tritt Anilingeruch auf.

0·1411 g Substanz gaben 0·4198 g CO₂ und 0·0744 g H₂O.

0·2746 g gaben 21·2 cm³ Stickstoff, gemessen bei 18·8° C. und 740·3 mm.

	Berechnet für C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O	Gefunden
C	80·98%	81·14%
H	5·52	5·86
N	8·59	8·67

Eine Substanz von dieser Zusammensetzung konnte nur im Sinne folgender Gleichung



gebildet worden sein, und es musste daher neben ihr Benzaldehyd entstanden sein.

Das Filtrat von den vorhergehend erwähnten Krystallen wurde in luftverdünntem Raume bei etwa 30° abgedampft, der braunroth gefärbte Rückstand, welcher stark nach Benzaldehyd roch, mit kaltem Alkohol digerirt, vom krystallinischen Rückstand abfiltrirt und mit Phenylhydrazin versetzt. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade in gelinder Wärme eingedampft und die hinterbliebene Masse, welche viele Krystalle eingebettet enthielt, so lange mit kaltem Alkohol gewaschen, bis sie fast weiss erschien. Die dabei zurückgebliebenen Krystalle wurden scharf abgepresst und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Sie schmolzen bei 153° C. und gaben beim Zusammenreiben mit concentrirter Schwefelsäure einen intensiven Geruch nach Benzaldehyd.

Demnach lag hier Benzalphenylhydrazid vor, dessen Schmelzpunkt zu 151·5—152° C. angegeben wird, und es ist somit Benzaldehyd als eines der Reactionsproducte nachgewiesen.

Die Menge der bei 225° schmelzenden Substanz betrug bei Anwendung gleicher Moleküle der Reagentien rund 100% des angewendeten Säureesters oder circa 90% der theoretischen Ausbeute.

Die Reaction zwischen dem Brenztraubensäureester und dem Benzalanilin verläuft demnach in ganz anderer Weise, als nach den Angaben von Schiff bezüglich der Einwirkung der entsprechenden Säure erwartet werden konnte; es entstand vielmehr jene Verbindung, welche von Doebner¹ durch die Einwirkung von Anilin auf die ätherische Lösung eines Gemisches von Brenztraubensäure und Benzaldehyd erhalten worden ist.

Dieselbe Verbindung entstand auch, als ich Brenztraubensäure und Benzylidenanilin in ätherischer Lösung aufeinander einwirken liess. Die durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigte Substanz bildete lange seidenglänzende Nadeln, die bei 225° schmolzen. Ihr Verhalten gegen Säuren und Basen entsprach dem vorhin geschilderten.

¹ Doebner, Annalen der Chemie, 242, 290.

0·1600 g Substanz gaben 12 cm^3 Stickstoff, bei 18·2° C. und 740·2 mm Druck gemessen.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O$	Gefunden
N	8·59%	8·45%

Um jedes Lösungsmittel auszuschliessen, wurde Benzylidenanilin mit sehr viel überschüssiger Brenztraubensäure verrieben, wobei sich dasselbe in der überschüssigen Säure auflöste.

Die honigartige Masse wurde mit Alkohol angerührt, wodurch der grösste Theil des rothgelben Farbstoffes sofort in Lösung ging, und nach dem Absaugen mit kaltem Alkohol so lange gewaschen, bis der Rückstand weiss erschien. Derselbe wurde über Schwefelsäure getrocknet und direct zur Analyse benützt. Der Schmelzpunkt der Substanz lag zwischen 223 bis 224° C.; 0·1429 g derselben lieferte 10·8 cm^3 Stickstoff bei 19·5° C. und 747·5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O$	Gefunden
N	8·59%	8·54%

Die Ausbeute blieb bei der Anwendung der Säure hinter jener, welche mit dem Ester derselben erzielt wurde, in beiden Fällen zurück.

Es wurde nun der Schiff'sche Versuch wiederholt, und zu dem Zwecke wurden 5 g Säure und 10 g Benzylidenanilin mit je 120 cm^3 Benzol zusammengebracht und die Lösung des letzteren mittelst eines Tropftrichters zum Säure-Benzolgemisch sehr langsam und unter fortwährendem Schütteln zufließen gelassen.

Schon die ersten Tropfen verursachten Gelbfärbung der Flüssigkeit; die Säure, welche in Benzol fast unlöslich ist, verschwindet beim Zutreten grösserer Mengen des Benzylidenanilins allmähig und es scheiden sich jetzt schwer bewegliche Öltropfen ab, die immer zäher werden und endlich selbst bei heftigem Schütteln an der Wandung des Gefässes haften bleiben. Die Mischung verblieb etwa 24 Stunden bei 7° und noch 24 Stunden bei 20° C. sich selbst überlassen.

Diese Zeit hatte übrigens zur vollständigen Umsetzung nicht hingereicht, denn etwa die Hälfte des Benzylidenanilins konnte später, allerdings nur in sehr unreinem Zustande, abgeschieden werden.

Die Menge des ursprünglich abgeschiedenen, harzartigen Körpers hatte sich beim Stehen nicht wesentlich vermehrt. Durch Abgiessen wurde derselbe von der Benzollösung getrennt und mit kaltem Alkohol digerirt. Das braune Harz ging in Lösung und kleine farblose Nadelchen blieben zurück.

Nach dem Umkrystallisiren schmolzen sie bei 225° und zeigten das Verhalten der Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O$.

Die Benzollösung wurde bei $30-31^{\circ}$ C. im luftverdünnten Raume destillirt. Der Rückstand war eine honiggelbe, ölige, mit Krystallen reichlich durchsetzte Masse, welche intensiv nach Benzaldehyd roch. Durch Behandeln mit Weingeist von 84% wurden Benzaldehyd und unverändertes Benzylidenanilin entfernt, und aus der hinterbliebenen krystallinischen Masse konnten durch fractionirtes Lösen mit Alkohol (96%) zwei von einander verschiedene Substanzen gewonnen werden, die schliesslich durch Umkrystallisiren gereinigt wurden. Die in Alkohol schwer lösliche Substanz, deren Schmelzpunkt bei 225° C. lag, hatte, wie aus der unten angegebenen Stickstoffbestimmung hervorgeht, die Zusammensetzung $C_{22}H_{18}N_2O$.

Substanz	Volum des Stickstoffes	Druck	Temperatur
0·1510 g	10·45 cm^3	743·6 mm	18·5° C.

	$C_{22}H_{18}N_2O$ verlangt	Gefunden
N	8·59%	8·46%

Die zweite, in Alkohol leichter lösliche Verbindung ist sehr leicht zersetzbar; schon beim Eindampfen ihrer Lösungen verwandelt sie sich theilweise in ein röthlichgelbes Harz, so dass es am zweckmässigsten ist, sie aus der alkoholischen Lösung durch Wasser auszufällen.

Auf diese Weise wurde sie in sehr feinen, silbergrauen, glänzenden Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 148° C. lag.

0·2268 g Substanz gaben 0·6406 g CO₂ und 0·1130 g Wasser.
 0·1742 g Substanz gaben 9 cm³ Stickstoff, bei 18·3° C. und
 753 mm Druck gemessen.

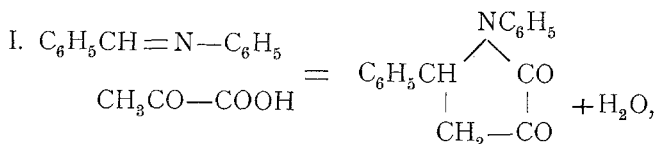
	Berechnet für C ₁₆ H ₁₃ NO ₂	Gefunden
C	76·49 ⁰ / ₀	77·03 ⁰ / ₀
H	5·18	5·53
N	5·58	5·91

Wie aus der Analyse und Schmelzpunktbestimmung ersichtlich ist, war diese Verbindung das Bihydrobiphenylbiketopyrrol von Schiff. Es war nicht vollkommen rein, sondern enthielt noch eine geringe Menge der Verbindung C₂₂H₁₈N₂O beigemischt.

Die Ausbeute an beiden Verbindungen war eine recht geringe, von der Schiff'schen Verbindung dürfte jedoch mehr als von der Döbner'schen entstanden sein. Es ist nicht ausgeschlossen, dass der Schiff'sche Körper (C₁₆H₁₃NO₂) nicht auch bei der vorerwähnten Reaction zwischen Brenztraubensäure und Benzylidenanilin in ätherischer Lösung gebildet worden ist, unter den damaligen Versuchsbedingungen gewiss jedoch in ganz geringer Menge.

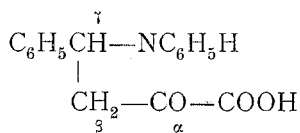
Aus den vorliegenden Versuchen ergibt sich demnach, dass bei der Einwirkung von Benzylidenanilin auf Brenztraubensäureester, beziehungsweise Brenztraubensäure in verschiedenen Lösungsmitteln in allen Fällen die Verbindung C₂₂H₁₈N₂O entsteht und mit einer Ausnahme das (weitaus überwiegende) Hauptproduct bildet, und dass das Benzylidenanilin auf die Brenztraubensäure gerade so wirkt, wie ein Gemisch seiner Componenten.

Nach Schiff¹ verläuft die Bildung seiner Verbindung im Sinne folgender Gleichung:



¹ Siehe Schiff und Bertini, Berl. Ber., 30, 601.

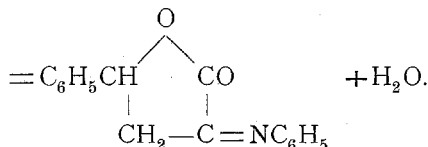
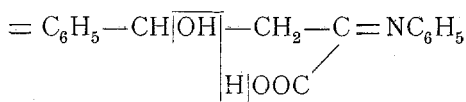
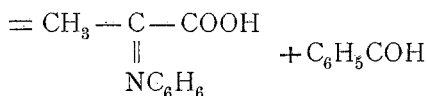
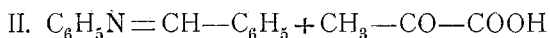
welche stillschweigend die Entstehung der Verbindung



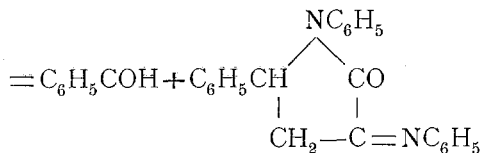
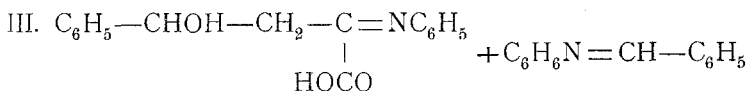
voraussetzt.

Von der Brenztraubensäure ist bekannt,¹ dass sie die Phenylhydrazone der Aldehyde und der γ -Ketonsäuren unter Abscheidung der Aldehyde, beziehungsweise der Ketonsäuren und Bildung von Brenztraubensäurephenylhydrazon zu spalten vermag; in ähnlicher Weise dürfte sie sich auch Benzylidenanilin gegenüber verhalten.

Unter dieser Voraussetzung würde sich zuerst die Anilbrenztraubensäure bilden, die sich mit dem abgeschiedenen Benzaldehyd zur α -Anil- γ -Oxyphenylbuttersäure vereinigen würde. Diese Säure könnte einerseits ein Lacton bilden, das die Zusammensetzung des Schiff'schen Körpers hätte, andererseits sich mit dem Benzalanilin unter Abscheidung von Benzaldehyd zu einem Anilid verbinden, das unter Wasseraustritt den Döbner'schen Körper liefern würde, wie folgende Gleichungen andeuten:



¹ Emil Fischer, Annalen der Chemie, 253, 57.



(Döbner'sche Substanz) 1-Phenyl-3-Anil-4-Keto-*N*-Phenylpyrrolidin.

Es ist aber auch die Möglichkeit im Auge zu behalten, dass das vorerwähnte Lacton mit dem Benzylidenanilin unter Abspaltung von Benzaldehyd die Verbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ liefern könnte.

Da die von mir hergestellte Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ in Benzollösung mit ätherischer Ferrichloridlösung eine schwache Rothfärbung gibt, so dürfte sie ein Gemisch einer Keto- und Enolverbindung sein und für die Ketoverbindung die von Schiff angenommene Formel zutreffen.

Da die Reaction zwischen Benzylidenanilin und Brenztraubensäure, wie obige Versuche erwiesen haben, stets zur Bildung des Döbner'schen Körpers führt, so ist es, insbesondere mit Rücksicht auf die von Döbner angegebene Darstellungsweise der Substanz, sehr wahrscheinlich, dass der Reactionsverlauf stets nach den oben angegebenen Gleichungen II und III stattfindet, unter bestimmten Umständen aber auch nach Gleichung I vor sich gehen kann und dann die Entstehung der Schiff'schen Verbindung zur Folge hat.