

Mittheilungen.

137. L. Claisen: Ueber die Einwirkung von Natrium-alkylaten auf Benzaldehyd.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

(Gelegentlich anderer Untersuchungen hatte ich beobachtet, dass alkoholisches Natriumäthylat (eine Lösung von Natrium in etwa dem zwanzigfachen Gewicht absoluten Alkohols) auf Benzaldehyd lebhaft einwirkt; die Mischung erhitzt sich und erstarrt zu einer weissen Masse, die sich bei weiterem Erwärmen etwas bräunt und deutlich den Geruch nach Benzoëäther erkennen lässt. Ganz ebenso verhält sich Natriummethylat, nur dass hier die Umsetzung erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade stattfindet und keine Bräunung des gebildeten Productes eintritt.

Um den Verlauf dieser Reaction näher kennen zu lernen, wurden 12 g Natrium (1 Atom) in 150 g Methylalkohol gelöst und der auf dem Wasserbade erhitzten Lösung 106 g (2 Moleküle) Benzaldehyd zugefügt. In Kurzem war das Ganze zu einem weissen Brei erstarrt, der zur Vervollständigung der Umsetzung noch einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt wurde. Darauf wurde Wasser zugefügt, bis die weisse Abscheidung sich wieder gelöst hatte, noch einige Stunden weiter erwärmt und schliesslich der grösste Theil des Methylalkohols abdestillirt. Der Rückstand wurde dann mit mehr Wasser versetzt und das ausgefällte Oel mit Aether ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung lieferte, nach Eindampfen und Zufügen von Salzsäure, 56 g Benzoësäure; der ätherische Auszug hinterliess 45 g eines Oels, das so gut wie vollständig bei 203—207° überging und sich hierdurch, wie auch durch die Analyse (77.3 pCt. Kohlenstoff und 7.40 pCt. Wasserstoff) als reinen Benzylalkohol zu erkennen gab. Andere Producte waren nicht entstanden; die Umsetzung war also genau so verlaufen, als ob der Aldehyd, statt successive mit Natriummethylat und Wasser, direct mit wässerigem Natron behandelt worden sei ¹⁾).

Wesentlich anders gestaltete sich der Versuch, als — unter Beibehaltung derselben Mengenverhältnisse — dem einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzten Reactionsproducte zunächst Eisessig (30 g) und dann erst Wasser zugefügt wurde. Benzoësäure hatte sich diesmal nur in Spuren gebildet, ebenso wenig war mehr Benzaldehyd vorhanden, dessen Rückbildung — etwa aus einem additionellen Pro-

¹⁾ R. Meyer, diese Berichte XIV, 2394.

ducte $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{ONa} \end{smallmatrix}$ — ich eigentlich erwartet hatte; aller Aldehyd hatte sich in ein Oel verwandelt, dessen Menge 95 g betrug und das zum grössten Theile (60 g) bei 196—207°. zum kleineren (25 g) bei 310—325° überging.

Aus dieser letzten hochsiedenden Fraction konnte durch erneutes Destilliren leicht ein constant bei 323—324° siedendes farbloses Oel abgeschieden werden, das bei längerem Verweilen in einer Kältemischung zu einer grosskrystallinischen, bei 21° schmelzenden Masse erstarrte und dessen specifisches Gewicht in flüssigem Zustande (bei 19°) 1.1224 betrug. Einige Analysen (die Herr Schmitt für mich auszuführen die Freundlichkeit hatte) ergaben folgende mit der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$ übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
C	79.10	79.08	79.25 pCt.
H	6.02	6.03	5.66 „

Diese Zusammensetzung des Productes, sowie seine Verseifbarkeit zu Benzylalkohol und benzoësaurem Salz liess keinen Zweifel, dass hier Benzoësäure-Benzyläther vorlag, dessen Siedepunkt allerdings ziemlich abweichend von obiger Beobachtung von Kraut¹⁾ zu 303 bis 304°, von Cannizzaro²⁾ zu 345°, von Walder³⁾ zu 350° angegeben wird. Ich habe mir daher den Aether auf anderem Wege (aus Benzylalkohol und Benzoylchlorid) nochmals dargestellt und mich überzeugt, dass er in seinem Siedepunkte (323—324° bei ganz in Dampf befindlichem Thermometer) und seinem specifischen Gewicht genau mit dem auf die obige Weise erhaltenen Product übereinstimmte.

Aus der niedriger (bei 196—207° siedenden) Hauptfraction konnte durch noch so häufiges Destilliren ein constant siedender Körper nicht abgeschieden werden. Die Analysen ergaben im Mittel 74.2 pCt. Kohlenstoff und 6.8 pCt. Wasserstoff, Zahlen, die von den für den Benzylalkohol geforderten erheblich abweichen, ziemlich genau dagegen auf ein Gemenge von gleichen Molekülen Benzylalkohol und Benzoësäure-Methyläther passen. Da die naheliegenden Siedepunkte (199° und 207°) eine Trennung durch Fractioniren nicht gestatteten, wurde ein Theil des Oels mit alkoholischem Kali verseift; 30 g lieferten hierbei 14 g Benzoësäure und 11 g unangegriffenen Oels, welch' letzteres sich durch seinen nun constant bei 204—206° liegenden Siedepunkt, wie durch die Analyse als reinen Benzylalkohol zu erkennen gab.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 131.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 90, 254 und Gmelin's Handbuch VI, 40.

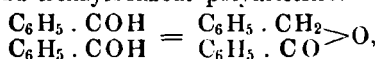
³⁾ Diese Berichte XIX, 1628, 1630.

Benzaldehyd wird also durch successive Behandlung mit Natriummethylat und Eisessig in der Weise zersetzt, dass einerseits Benzoösäurebenzyläther, andererseits ein durch Destillation nicht trennbares Gemenge von gleichen Molekülen Benzylalkohol und Benzoösäuremethyläther gebildet wird. Das Verhältniss beider Fractionen zu einander ist ein wechselndes; bei öfterer Wiederholung des Versuchs, wobei bald längere, bald kürzere Zeit erhitzt oder der Eisessig bald in der Wärme, bald in der Kälte zugefügt wurde, habe ich in manchen Fällen nur 10 bis 20 g, in anderen bis zu 40 g Benzylbenzoat (aus 106 g Benzaldehyd) erhalten. In allen Fällen aber entsprach die Gesamtmenge beider Fractionen ziemlich genau der Menge des angewandten Benzaldehyds, so dass die Umsetzung durch die folgende Gleichung:

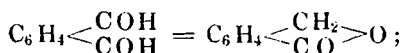
$$2 \text{ x Benzaldehyd} + \text{y Methylalkohol} = \text{y (Methylbenzoat} \\ + \text{Benzylalkohol)} + (\text{x} - \text{y}) \text{ Benzylbenzoat}$$

ausgedrückt werden kann.

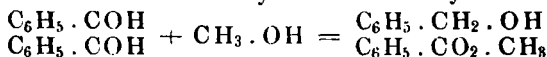
Zur Erklärung dieser Umsetzung könnte man nun entweder annehmen, dass unter dem Einfluss des Natriummethylats der Benzaldehyd sich zunächst zu Benzylbenzoat polymerisirt:



ein Vorgang, der genau dem Uebergang des Phtalaldehyds in Phtalid entspräche:



durch secundäre Einwirkung des Methylalkohols würde dann ein Theil dieses Benzylbenzoats in Benzylalkohol und Methylbenzoat zerlegt. Oder andererseits, Benzaldehyd verwandelt sich mit dem Methylalkohol zunächst in Benzoösäuremethyläther und Benzylalkohol:

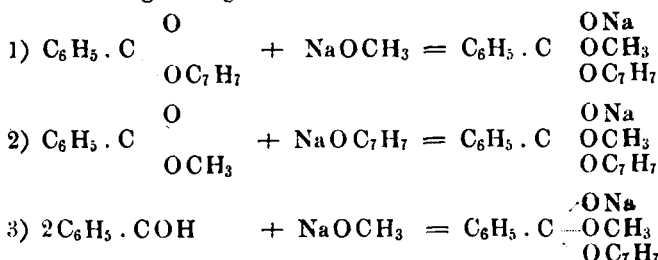


und das Benzylbenzoat würde dann erst der nachträglichen Umsetzung zwischen diesen beiden seine Entstehung verdanken.

Um hierüber Klarheit zu gewinnen, habe ich einerseits Benzylbenzoat mit Methylalkohol, andererseits Methylbenzoat mit Benzylalkohol auf dem Wasserbade erhitzt, aber in keinem von beiden Fällen eine Umsetzung beobachtet, woraus also folgt, dass keine der oben gegebenen Erklärungen zutrifft. Ich habe dann ferner Benzylbenzoat mit methylalkoholischem Natriummethylat auf dem Wasserbade erhitzt und war einigermaßen überrascht, die Mischung nach kurzer Zeit zu einer festen weissen Masse erstarren zu sehen, ganz ähnlich der aus Benzaldehyd und Natriummethylat direct erhaltenen und beim Zersetzen mit Eisessig dieselben Producte liefernd: ein bei 197—207° siedendes Gemenge von Benzylalkohol und Methylbenzoat und eine

höhersiedende Fraction (310—325°) von unzersetztem Benzylbenzoat. Genau dasselbe tritt ein, wenn Methylbenzoat mit einer Lösung von Natrium in Benzylalkohol erwärmt wird; auch hier erstarrt das Ganze zu einem weissen Brei, der durch Zersetzung mit Eisessig in Methylalkohol, Benzylalkohol, Methylbenzoat und Benzylbenzoat zerfällt.

Wenn nun Benzylbenzoat mit Natriummethylat, Methylbenzoat mit Natriumbenzylat und endlich Benzaldehyd mit Natriummethylat zu festen Verbindungen zusammentreten, die alle bei der Zersetzung mit Eisessig dieselben Spaltungsproducte liefern, so wird man wohl annehmen müssen, dass in allen drei Fällen eine und dieselbe additionelle Verbindung erzeugt wird:

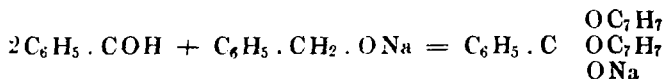


Die Frage, ob aus Benzaldehyd zunächst Methyl- oder zunächst Benzylbenzoat gebildet wird, erledigt sich hierdurch von selbst; es entsteht eben eine Orthobenzenylverbindung, die sowohl Methyl wie Benzyl enthält und dementsprechend, wenn man sie aus ihrer Natriumverbindung in Freiheit setzt, zum grössten Theil wohl schon bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig beim Destilliren, nach beiden Richtungen zugleich zerfällt.¹⁾

Auf Grund der gemachten Erfahrungen hielt es nicht schwer, ein Verfahren ausfindig zu machen, um Benzaldehyd glatt und ohne Bildung von Nebenproducten zu Benzylbenzoat zu polymerisiren. 1¹/₂ g Natrium wurde in der zur Lösung eben ausreichenden Menge Benzylalkohol gelöst, 200 g Benzaldehyd zugegeben und die Mischung einige Tage im Wasserbade erhitzt. Alsdann wurden 10 ccm Eisessig, darauf Wasser zugefügt und das ausgefällte Oel destillirt, wobei neben 40 g unzersetzten Benzaldehyds 150 g von reinem, constant siedendem

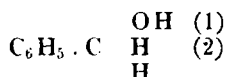
¹⁾ Sämmtliche Aether der Benzoësäure wie auch verschiedener anderer organischer Säuren scheinen sich leicht mit Natriumalkylaten zu verbinden. Aethyl-, Amyl- und selbst Phenylbenzoat liefern, theils schon bei gewöhnlicher Temperatur, theils bei gelindem Erwärmen, feste Doppelverbindungen, die sich mit Wasser natürlich unter Bildung von benzoësaurem Salz zersetzen, mit Eisessig dagegen den Aether (resp. bei gemischten Verbindungen ein Gemenge zweier Aether) wieder abscheiden. Ich hoffe später noch auf diese Verbindungen zurückkommen zu können.

Benzylbenzoat erhalten wurden. Die durch diesen Versuch erwiesene Thatsache, dass eine sehr kleine Menge Natriumbenzylat hinreicht, um eine grosse und der Theorie nach unbeschränkte Menge von Benzaldehyd in den polymeren Aether überzuführen, ist leicht verständlich; die nach der Gleichung:

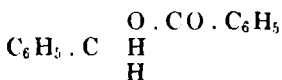


entstehende Doppelverbindung zerfällt in der Wärme zum Theil in Benzylbenzoat und Natriumbenzylat, welch letzteres auf eine neue Quantität Benzaldehyd einwirkt u. s. f. bis dieser letztere ganz in den polymeren Aether verwandelt ist.

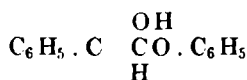
Das Benzylbenzoat ist isomer mit dem gleichfalls durch directen Zusammentritt zweier Moleküle Benzaldehyd entstehenden Benzoin. Beide Körper können als Derivate des Benzylalkohols betrachtet werden, wenn man sich in dem letzteren



entweder das mit (1) oder das mit (2) bezeichnete Wasserstoffatom durch Benzol ersetzt denkt:



Benzylbenzoat.



Benzoin.

Ich habe daher versucht, ob es möglich sei, durch Verschiebung der Benzoylgruppe den ersteren Körper in den letzteren umzuwandeln. Diese Versuche sind indess ohne Erfolg geblieben und es scheint also nicht, dass ein näherer Zusammenhang zwischen diesen isomeren Umwandlungsproducten des Benzaldehyds existirt.

Die vorliegende kleine Arbeit wurde schon vor längerer Zeit im Laboratorium des Owens College's in Manchester ausgeführt, dessen damaligem Vorstande Sir Henry Roscoe ich für die freundlichst gewährte Aufnahme meinen besten Dank ausspreche.