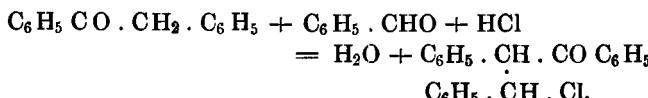


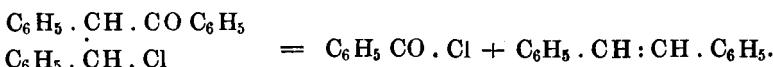
**92. A. Klages und E. Knoevenagel: Ueber eine Bildungsweise des Stilbens.**

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

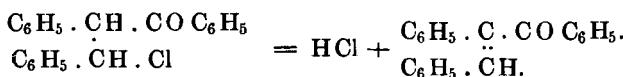
Nach der vorstehenden Abhandlung entsteht Benzylidenedesoxybenzoïn durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Desoxybenzoïn bei Gegenwart von alkoholischem Kali nur in äusserst geringer Menge neben viel Benzamaron. Wir versuchten daher die Bildung des Benzylidenedesoxybenzoïns durch andere wasserabspaltende Mittel zu bewerkstelligen und haben gefunden, dass sie sich sehr leicht herbeiführen lässt, wenn man mit Salzsäuregas condensirt, wie dies nach Claisen bei der Condensation von Acetessigester mit Benzaldehyd und in ähnlichen Fällen geschieht. Es bildet sich in unserem Falle, analog den Claisen'schen Beobachtungen, zunächst ein Salzsäureadditionsproduct des Benzylidenedesoxybenzoïns:



welches aber, wie weiter unten ausgeführt wird, bei der Destillation unter verminderter Druck, nicht, wie beispielsweise das Salzsäureadditionsproduct des Benzalacetessigesters, Salzsäure abspaltet, sondern merkwürdigerweise dabei glatt in Stilben und Benzoylchlorid zerfällt; dasselbe findet auch beim Destilliren unter Atmosphärendruck statt:



Behandelt man indessen das Chlorbenzylidenedesoxybenzoïn (das Salzsäureadditionsproduct des Benzylidenedesoxybenzoïns) unter bestimmten Bedingungen mit Alkalien, so zerfällt es glatt in Salzsäure und das gewünschte Keton:



**Chlorbenzylidenedesoxybenzoïn.**

Um Chlorbenzylidenedesoxybenzoïn darzustellen, bringt man äquivalente Mengen Desoxybenzoïn und Benzaldehyd durch gelindes Erwärmen zur Lösung und leitet unter Kühlung wiederholt Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Die anfangs klare Flüssigkeit trübt sich nach kurzer Zeit: es scheidet sich eine wässrige Schicht ab und die ganze Masse erstarrt krystallinisch. Man presst dieselbe auf einem Thonteller ab und krystallisiert sie aus Alkohol um. Das Chlorbenzylidenedesoxybenzoïn krystallisiert aus Alkohol in kleinen Nadeln, die bei

175—176° schmelzen. Nochmals aus Eisessig umkristallisiert, schmilzt der Körper bei 180—182°. Er ist in Eisessig leicht, in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol schwerer löslich.

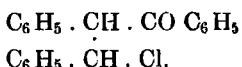
Es gelang uns aus den Mutterlaugen der Verbindung in geringer Menge noch einen niedrig schmelzenden Körper vom Schmelzpunkt 153° zu isolieren, welcher sich als chlorhaltig erwies und wie die hochschmelzenden Producte beim Erhitzen in Benzylchlorid und Stilben zerfiel. Wir vermuteten, dass in dem Körper ein Stereoisomeres des hochschmelzenden Chlorbenzyldesoxybenzoins vorlag und suchten ihn in besserer Ausbeute zu gewinnen. Die Versuche ergaben, dass niedrig schmelzende Chlorwasserstoffadditionsproducte fast ausschliesslich entstehen, wenn man die Condensation mit Salzsäuregas unter starker Kühlung ausführt. Die Schmelzpunkte der so dargestellten Körper waren aber nie scharf und schwankten innerhalb der Temperaturen 145 bis 167°. Trotz vieler Versuche gelang es uns bisher nicht, aus diesen Producten durch oftmaliges Umkristallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln Körper von constantem Schmelzpunkte zu isolieren. Wir führten die Chlorbestimmung eines Productes vom Schmelzpunkt 165—167° aus und erhielten folgende Werthe:

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{17}OCl$  Proc.: 11.11; gef. Proc.: 11.10.

Durch Zersetzung dieses niedrig schmelzenden Productes beim Erhitzen erhielten wir noch leichter als aus dem hochschmelzenden Chlorbenzyldesoxybenzoin (F. P. 180—182°) Benzoylchlorid und Stilben. Die Producte von 146—167° Schmelzpunkt schmelzen bereits unter Zersetzung, oder zerfallen nur wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, während bei dem hochschmelzenden Producte die Zersetzung schwieriger eintritt.

Versuche, die niedrig schmelzenden Producte durch Kochen mit Mineralsäuren oder Eisessig in die hochschmelzenden umzulagern, hatten keinen durchschlagenden Erfolg. Es fand wohl Erhöhung des Schmelzpunktes um einige Grade statt, dabei aber wurden infolge tief eingreifender Processe viel harzige Substanzen gebildet.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass in dem Chlorbenzyldesoxybenzoin das Chlor an demjenigen Kohlenstoffatom sich befindet, welches am wenigsten negative Atomgruppen enthält, dass ihm also die Structurformel zukommt:



An der Hand dieser Structurformel ist auch der Zerfall der Verbindung bei höherer Temperatur in Stilben und Benzoylchlorid am leichtesten, ohne Annahme einer Atomwanderung zu verstehen.

**Zerlegung des Chlorbenzyldesoxybenzoins in der Hitze.**

Beim Erhitzen schmolz das Chlorbenzyldesoxybenzoin zunächst bei ca. 176° unzersetzt; bei 190—200° jedoch trat Zersetzung ein,

welche durch aufsteigende Gasbläschen kenntlich war. Wider Erwarten erwies sich das Gas jedoch nicht als Salzsäure, sondern zeigte den charakteristischen Geruch des Benzoylchlorides. Wir hielten die Temperatur nun so lange auf 190—200°, bis die Gasentwickelung aufhörte. Das zurückbleibende Oel erstarrte, auf ein Uhrgläschen gegossen, sehr bald krystallinisch und schmolz wie das Stilben bei 124°.

Um die Spaltungsproducte des Chlorbenzyldesoxybenzoins mit Sicherheit festzustellen, nahmen wir die Zersetzung in einem kleinen Fractionirkolben vor. Beim Erhitzen auf 190—200° ging eine Flüssigkeit über, die den charakteristischen Geruch und die Reactionen des Benzoylchlorides zeigte.

Beim weiteren Erhitzen ging bei ca. 300° ein Oel über, welches erstarrte und aus Alkohol in weissen Blättchen krystallisierte. Der Schmelzpunkt des Körpers, sowie die übrigen Eigenschaften liessen denselben als Stilben erkennen.

Ueberdies gab er mit Brom Krystalle, welche den Schmelzp. 237° und die Eigenschaften des Stilbendibromides zeigten.

2 g Chlorbenzyldesoxybenzoin lieferten beim Destilliren 1.2 g rohes Stilben, welches durch Umkristallisiren aus Alkohol leicht rein zu erhalten war.

Die Reaction geht so glatt und leicht vor sich, dass sie wohl zur Darstellung von Stilben dienen kann. Vielleicht lassen sich auf diese Weise auch substituirte Stilbene, welche bisher schwer zugänglich sind, gewinnen. Versuche in dieser Richtung sind bereits in Angriff genommen.

#### Darstellung des Benzylidendesoxybenzoins.

Da es nicht gelingen wollte, durch Erhitzen aus dem Chlorbenzyldesoxybenzoin, weder bei gewöhnlichem, noch unter verminderter Druck, Salzsäure abzuspalten und Benzylidendesoxybenzoin zu gewinnen, versuchten wir die Salzsäure durch Alkalien zu entfernen und machten die Beobachtung, dass bei Anwendung von verdünntem wässrigem Alkohol ausschliesslich Benzamaron vom circa 208° Schmelzpunkt entsteht, während durch Eintragen des Chlorbenzyldesoxybenzoins in heisse concentrirte wässrige Kalilauge, Salzsäureabspaltung eintritt und fast ausschliesslich Benzylidendesoxybenzoin gebildet wird. Um gute Ausbeuten zu erhalten, ist es jedoch nothwendig von annähernd reinem Chlorbenzyldesoxybenzoin auszugehen.

Am besten verfährt man folgendermaassen: Das Condensationsproduct, welches man beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Desoxybenzoin in Benzaldehyd erhält, wird auf einem Thonteller gut abgepresst, mit Ligroin in einer Reibschale zerrieben und abfiltrirt. Das zurückbleibende Pulver krystallisiert man aus Eisessig um und trägt die fein zerriebenen Krystalle in concentrirte heisse Kalilauge (1:2) ein. Sofort verwandelt sich das Pulver in ein hellgelbes Oel, welches nach dem

Erkalten erstarrt und als feste Masse leicht von der Kalilauge getrennt werden kann. Man krystallisiert dieselbe aus Alkohol um und erhält so schöne lange Nadeln vom Schmelzpunkte 100°. Die Verbindung erwies sich als chlorfrei und zeigte die Eigenschaften und den Schmelzpunkt des Benzylidendesoxybenzoins (100°). Nachdem sich nunmehr das Benzylidendesoxybenzoin leicht in grösserer Menge darstellen liess, konnten wir von Neuem versuchen, durch

Anlagerung von Brom an Benzylidendesoxybenzoin das Dibromid des Körpers zu gewinnen (siehe vorige Abhandlung).

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang uns dies leicht, als wir dem Brom eine kleine Menge Jod hinzufügten. Wir brachten Benzylidendesoxybenzoin mit der äquivalenten Menge Brom in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von etwas Jod in der Kälte zusammen und liessen die Lösung nur kurze Zeit stehen; dann verdampften wir den Schwefelkohlenstoff in einer flachen Schale durch Aufblasen von Luft, ohne dabei zu erwärmen, und krystallisierten die erhaltene Krystallmasse aus heissem Alkohol um.

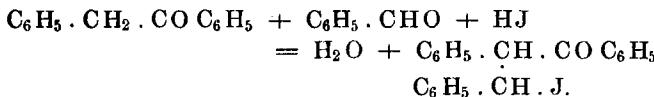
Der Körper ist in Alkohol schwer löslich und krystallisiert daraus in grossen perlmutterglänzenden Blättchen oder Nadeln, welche bei 135° unter stürmischer Zersetzung schmelzen. Er ist in Benzol, Chloroform und Eisessig sehr leicht löslich, schwer löslich dagegen in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Aether.

Die Halogenbestimmung ergab Zahlen, die dem verlangten Bromgehalte eines Dibromadditionsproduktes entsprachen.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{16}Br_2O$  Proc.: 38.65; gef. Proc.: 38.50.

#### Jodbenzylidesoxybenzoin.

Wie Salzsäure wirkt auch Jodwasserstoffsaure in der Kälte auf eine Lösung äquivalenter Mengen Desoxybenzoin und Benzaldehyd ein. Es entsteht ohne erhebliche Erwärmung das Jodwasserstoffadditionsprodukt des Benzylidendesoxybenzoins:



Dasselbe wurde mit wenig Alkohol ausgewaschen und das zurückbleibende weisse Pulver aus Ligroin umkrystallisiert, aus dem es in weissen atlasglänzenden Nadeln sich abschied. Der Körper ist in Chloroform, Eisessig und Ligroin leicht, in Alkohol, Aether und Benzol schwerer löslich. Krystallisiert man ihn aus verschiedenen Lösungsmitteln um, so schmilzt er unter lebhafter Zersetzung bei Temperaturen, die je nach dem angewandten Lösungsmittel innerhalb der Grenzen 155° und 170° schwanken. Die erhebliche Schwankung in den Schmelzpunkten ist auch hier vielleicht auf ein Gemenge Stereoisomerer zurückzuführen. Das Jodbenzylidesoxybenzoin

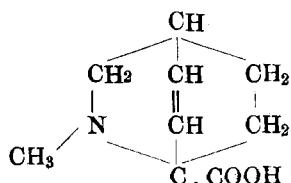
giebt bei der Destillation Stilben, jedoch verläuft die Spaltung nicht so glatt, wie bei dem entsprechenden Salzsäureadditionsprodukte. Beim Behandeln mit concentrirter Kalilauge spaltet es mit besonderer Leichtigkeit Jodwasserstoff ab und giebt Benzylidendesoxybenzoïn.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

98. Alfred Einhorn: Ueber die Dihydrobenzaldehyd-Reaction.  
Mittheilung aus dem Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften  
zu München.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Als ich vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit A. Eichen-  
grün<sup>1)</sup> zeigte, dass sich bei der Einwirkung von Soda auf das Di-  
bromid des Anhydroecgonins in reichlicher Menge Dihydrobenzaldehyd  
bildet, wurde, allerdings unter Vorbehalt, schon versucht, den Mecha-  
nismus dieser merkwürdigen Reaction zu erklären. Damals fassten  
wir das Anhydroecgonin auf als Methyltetrahydropyridylacrylsäure,  
während nach den Resultaten einer im letzten Heft dieser Berichte  
von Y. Tahara und mir<sup>2)</sup> veröffentlichten Arbeit, dem Anhydroecgonin  
die folgende Constitutionsformel zukommt:



Gemäss dieser Erkenntniss muss die früher gegebene Erklärung  
der Dihydrobenzaldehydreaction durch eine andere ersetzt werden, ins-  
besondere kommen auch den bei der Reaction auftretenden und isolirten  
Zwischenproducten, nämlich dem nach der empirischen Formel  
 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{Br}$  zusammengesetzten  $\beta$ -Lacton, dem daraus durch Ab-  
spaltung von Kohlensäure entstehenden Körper  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NBr}$  und end-  
lich der noch um die Elemente der Bromwasserstoffsäure ärmeren  
Substanz  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ , andere Formeln zu.

In Zusammenhang mit diesen Fragen habe ich auch diejenige  
nach der Constitution des Dihydrobenzaldehyds einer experimentellen  
Prüfung zu unterziehen versucht. Wenn dieselbe auch noch nicht  
abgeschlossen ist, so hat sie doch schon zu einigen bemerkenswerthen  
Resultaten geführt, dass nämlich die dem Aldehyd zugehörige Dihydro-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2870.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 324.