

	Sauerstoff-Aufnahme bei 130° während 15 Stdn. in %		Anlagerung von Diphenylketen <sup>1)</sup> bei 131° während 1 Std. in %
	I	II	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CHO	81.3	81.0	3.8
p-CH <sub>3</sub> O.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CHO	53.4	53.0	17.8
p-CH <sub>3</sub> O.CO.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CHO	82.2	80.0	5.7

Weitere Arbeiten in dieser Richtung sollen in Parallel mit den Untersuchungen der Einwirkung von Diphenylketen auf Carbonylverbindungen noch unternommen werden.

Zürich, 14. August 1913.

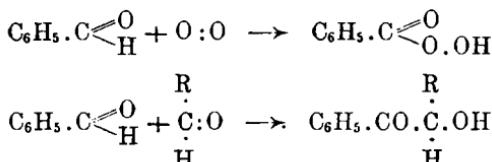
**450. H. Staudinger: Über die Autoxydation organischer Verbindungen. II. Beziehungen zwischen Autoxydation und Benzoin-Bildung.**

(Bearbeitet von Hrn. E. Hene<sup>2</sup>).

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 16. August 1913.)

Eine Bestätigung für die in der vorigen Mitteilung ausgesprochene Anschauung über den Autoxydationsverlauf bei aromatischen Aldehyden gibt das Verhalten dieser Aldehyde bei der Benzoin-Bildung. Sieht man bei der Formulierung von der Bildung eventueller Zwischenprodukte vorläufig ab, so kann man die Benzoin-Bildung mit der Autoxydation in Parallel setzen. Wir haben hier die Anlagerung der Aldehydgruppe an das Carbonyl und dort an das Sauerstoffmolekül:



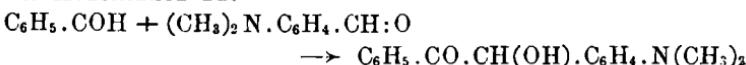
Damit sich aus einem aromatischen Aldehyd ein Benzoin bilden kann, muß er nicht nur ein relativ ungesättigtes Carbonyl haben, sondern auch ein relativ bewegliches Wasserstoffatom. Dimethylamino-benzaldehyd gibt kein Benzoin, obwohl das Carbonyl stark un-

<sup>1)</sup> Vergl. Staudinger u. Kon, A. 384, 65-66.

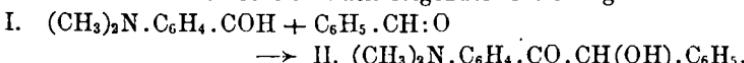
<sup>2)</sup> E. Hene, Diplomarbeit, Karlsruhe 1911.

gesättigt ist, weil es dem Wasserstoff hier an Reaktionsfähigkeit fehlt. Günstig ist das Verhältnis nur beim Benzaldehyd, der das Benzoin sehr leicht bildet, ferner, wenn auch etwas weniger, beim Anisaldehyd und *p*-Chlor-benzaldehyd<sup>1)</sup>.

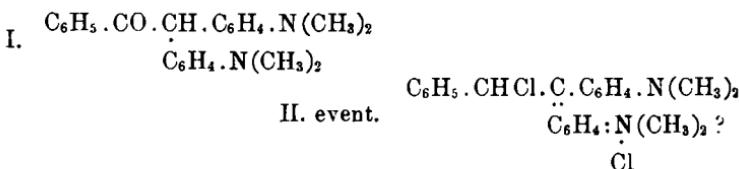
Es läßt sich auf Grund der obigen Auffassung weiter erwarten, daß aus zwei verschiedenen Aldehyden ein gemischtes Benzoin gewonnen werden kann, vorausgesetzt, daß der eine Aldehyd ein genügend bewegliches Wasserstoffatom, der andre eine stark ungesättigte Carbonylgruppe besitzt. Und in der Tat lassen sich sowohl *p*-Chlor-benzaldehyd wie Benzaldehyd mit Dimethylamino-benzaldehyd in Reaktion bringen. Dem Dimethylamino-benzoin, dem Anlagerungsprodukt von Benzaldehyd an Dimethylamino-benzaldehyd, kommt folgende Konstitution zu:



und nicht etwa bildet es sich nach folgender Gleichung:



Denn bei der Kondensation mit Dimethylanilin bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid erhält man eine farblose Leukobase, wie sie nur aus dem Benzhydrol-Derivat leicht entstehen kann, während der Körper II bei der gleichen Kondensation event. einen Farbstoff hätte liefern sollen. In beiden Fällen ist natürlich vorausgesetzt, daß nur die der Dimethylamino-phenyl-Gruppe benachbarte Gruppe in Reaktion treten kann



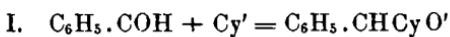
Benzaldehyd und Anisaldehyd, ebenso Chlor-benzaldehyd und Anisaldehyd scheinen auch unter Bildung gemischter Benzoinen in Reaktion zu treten, aber man erhält hier keine einheitlichen Produkte, wohl weil ein Gemisch von Benzoinen dabei entsteht und dieses nicht zu trennen ist. Versuche, gemischte Benzoinen aus aliphatischen und aromatischen Aldehyden zu gewinnen, schlugen fehl.

Mit der Erklärung, die Bredig für die Benzoin-Bildung gab<sup>2)</sup>, können die vorstehenden Resultate auch in Einklang gebracht werden,

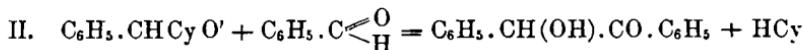
<sup>1)</sup> Hantzsch und Glower, B. 40, 1519 [1907].

<sup>2)</sup> Bredig, Z. El. Ch. 10, 586 [1904]. Vergl. ferner Knoevenagel, B. 21, 1346 [1888]; Knoevenagel und Chalany, B. 25, 292 [1892]; Smith, B. 26, 60 [1893].

da ja bei der Bildung des Zwischenproduktes, des Anions des Mandelsäurenitrils, auch ein Additionsprozeß an das Carbonyl stattfindet, ferner ein Aldehyd mit einem relativ beweglichen Wasserstoffatom vorhanden sein muß.



Anion des Mandelsäurenitrils.



Es würde dadurch auch verständlich werden, daß man Benzaldehyd nicht mit Michlerschem Keton zur Reaktion bringen kann, welches zwar ein gegenüber Diphenylketen recht reaktionsfähiges Carbonyl besitzt, aber Blausäure resp. Cyankalium nicht addiert, so daß sich das Zwischenprodukt hier nicht bilden kann<sup>1)</sup>.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die Resultate im Widerspruch zu der Nefschen Auffassung der Benzoin-Bildung stehen, wonach intermediär Methylenderivate entstehen sollen; danach könnte die Bildung gemischter Benzoine nicht in so glatter Weise möglich sein<sup>2)</sup>.

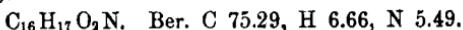
### Experimentelles.

#### *p*-Dimethylamino-benzoin.

10.6 g Benzaldehyd (1 Mol.) und 14.9 g Dimethylamino-benzaldehyd (1 Mol.) werden in 40 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz einer Lösung von 2 g Cyankalium in 20 ccm Wasser 1 Stunde lang rückflußgekocht. Nach dem Erkalten wird das reichlich ausgeschiedene Dimethylamino-benzoin abfiltriert und das Filtrat nach Zusatz von 2 g Cyankalium in 20 ccm Wasser noch einmal gekocht. Das dabei erhaltene Produkt ist wie das zuerst gewonnene recht rein; Ausbeute 21.8 g = 86 %.

Nach öfterem Umkristallisieren aus Methylalkohol wird es als fast weißer Körper vom Schmp. 163—164° erhalten.

0.1682 g Sbst.: 0.4640 g CO<sub>2</sub>, 0.0990 g H<sub>2</sub>O. — 0.1514 g Sbst.: 8.2 ccm. N (23°, 752 mm).



Gef. » 75.24, • 6.54, » 5.38.

#### Kondensation des Dimethylamino-benzoin mit Dimethyl-anilin zu Benzoyl-tetramethyldiamino-diphenylmethan.

6.3 g Dimethylamino-benzoin, 7.4 g Dimethylanilin wurden mit 6.7 g Phosphoroxychlorid versetzt, wobei unter starker Erwärmung und Salzsäure-

<sup>1)</sup> Über die Anlagerung von Aldehyden an Schiffsche Basen, die eine stark ungesättigte Doppelbindung haben, vergl. Miller und Plöchl, B. **29**, 1729 [1896]; **31**, 2699 [1898].

<sup>2)</sup> Nef, A. **298**, 313.

Entwicklung Reaktion eintrat. Es wurde dann 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, und das blaugefärbte Reaktionsprodukt nach Eingießen in Wasser und Zusatz von Alkali mit Wasserdampf destilliert. Die zurückbleibende Leukobase konnte durch öfteres Umkristallisieren aus Aceton von etwas beigemengtem Farbstoff befreit werden. Sie stellt schwachgelbe Nadelchen vom Schmp. 162—164° dar.

Die essigsäure Lösung der Base, mit Bleisuperoxyd versetzt, färbt sich intensiv blau; auch ist die Leukobase lufempfindlich.

0.1091 g Sbst.: 0.2664 g CO<sub>2</sub>, 0.0720 g H<sub>2</sub>O. — 0.1092 g Sbst.: 6.6 ccm N (24°, 754 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 80.44, H 7.26, N 7.8.  
Gef. » 79.89, » 7.81, » 7.96.

#### Dimethylamino-benzil.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Benzoin in das Benzil übergeführt und zwar durch Oxydation mit Fehlingscher Lösung, analog den Angaben für die Darstellung des Anisils<sup>1)</sup>. Eine heiße, alkoholische Lösung des Dimethylamino-benzoin wird so lange mit Fehlingscher Lösung versetzt, bis die Flüssigkeit tiefblau ist. Nach dem Erkalten wird dann das Benzil mitsamt dem Kupferoxydul abfiltriert und durch Kochen mit Alkohol extrahiert. Man erhält das Dimethylamino-benzil aus Alkohol in schönen, gelbgrünen Krystallen, die bei 115—116° zu einer hellbraunen Flüssigkeit schmelzen. Auffallend ist, daß das Dimethylamino-benzil, gerade so wie das Tetramethyldiamino-benzil, gelb ist, also gegenüber dem Benzil keine, oder wenigstens keine erhebliche Vertiefung der Farbe aufweist.

0.1363 g Sbst.: 0.3377 g CO<sub>2</sub>, 0.0738 g H<sub>2</sub>O. — 0.1514 g Sbst.: 6.7 ccm N (23°, 752 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 75.89, H 5.93, N 5.53.  
Gef. » 75.77, » 6.02, » 5.44.

#### p-Chlor-p'-dimethylamino-benzoin.

5.0 g p-Chlor-benzaldehyd und 5.3 g Dimethylamino-benzaldehyd werden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit 1 g Cyankalium und 10 ccm Wasser 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Das beim Abkühlen sich anfangs ausscheidende Öl wird nach 3-tägigem Stehen fest, und durch Umkristallisieren aus Methylalkohol wird das Benzoin in fast weißen Krystallen erhalten. Schmp. 127—128°.

0.1881 g Sbst.: 8.36 ccm N (22°, 756 mm). — 0.1710 g Sbst.: 0.0902 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. N 4.88, Cl 12.27.  
Gef. » 4.95, » 12.39.

Zürich, den 14. August 1913.

<sup>1)</sup> Bösler, B. 14, 326 [1881].