Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

Über Laurents Benzimid (Benzal-Benzaldehydcyanhydrin-Acetal);

von

Maria Savelsberg.

Bei der Darstellung von Mandelsäurenitril aus Benzaldehyd-Natriumbisulfid und KCN nach den Angaben des D.R.P. Nr. 85230, Kl. 12, zeigte sich, wenn das Nitril längere Zeit mit der Mutterlauge ($\text{NaHSO}_3 + \text{KCN}$) in Berührung blieb, daß es seine ursprüngliche Beschaffenheit änderte. Während es in reinem Zustande, kurz nach der Darstellung, ein hellgelbes Öl ist, wurde es nach längerem Stehen zu einer roten festen Masse. Durch Behandeln mit Äther ging sie in Lösung und ließ dabei eine gelbe, pulverige Substanz zurück. Weitere Mengen dieser Substanz wurden erhalten durch Stehenlassen der ätherischen Lösung und Abdestillieren des Äthers.

Diese gelbe Substanz ist in kaltem Äther fast unlöslich, leichter löslich in kochendem Äther und Äthylalkohol sowie in Methylalkohol. Nach häufigem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde sie als weißgrünliche Substanz vom Schmp. 195° erhalten. Die qualitative Analyse ergab, daß sie stickstoffhaltig ist.

Die Analysenzahlen ergeben die Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$.

1. 0,2003 g gaben 0,5741 g CO_2 und 0,0941 g H_2O .
2. 0,1989 g gaben 0,5676 g CO_2 und 0,0940 g H_2O .
3. 0,1884 g gaben 0,5354 g CO_2 und 0,0893 g H_2O .
4. 0,2304 g gaben 15,6 ccm N bei 16° und 740 mm.
5. 0,2345 g gaben 15,8 ccm N bei 13° und 732,7 mm.

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Gefunden: C (78 %) +0,17 -0,17 -0,47.
H (5,1 %) +0,16 +0,18 +0,2.
N (7,9 %) -0,21 -0,21.

Die Werte unter 1., 2. und 4. wurden durch Analyse der Verbindung vom Schmp. 195° erhalten; bei weiterem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 202° . Die Analyse dieser Substanz ist unter 3. und 5. angegeben. Sie zeigt mit den anderen große Übereinstimmung; eine geringe Verunreinigung drückt also den Schmelzpunkt stark herunter.

Ein ähnlicher Körper ist zuerst von Laurent¹⁾ unter dem Namen „Benzimid“ beschrieben worden. Laurent isolierte diesen Stoff aus einer harzähnlichen Masse, die bei der Rektifikation des aus bitteren Mandeln dargestellten Bittermandelöls in dem Kolben zurückblieb. Neben Benzoin fand er einen weißen, sehr leichten, geruchlosen Körper, der in seinen Eigenschaften mit der bei der Darstellung des Mandelsäurenitrils als Nebenprodukt erhaltenen Verbindung große Übereinstimmung aufweist. Laurent nennt diese Substanz „Benzimid“, weil er sich darunter eine Verbindung mit der Gruppe NH vorstellte.

Er gab ihr die Formel: $C_{14}H_{12}NO_2$. Später änderte Laurent mit Gerhardt diese Formel um in $C_{23}H_{18}NO_2$. Sie erkannten, daß das „Benzimid“ identisch ist mit dem Benzoylwasserstoff–Cyanbenzoylwasserstoff Zinins, für den sich in der Literatur auch folgende Namen fanden: Benzhydrocyanid, Benzenoxydcyanür, Cyanbenzoylhydrür. Zinin²⁾ erhielt diesen Benzoylwasserstoff–Cyanbenzoylwasserstoff durch Einwirkung von wasserfreier Blausäure auf Benzaldehyd. Er stellte für ihn die Formel $C_{23}H_{18}N_2O_3$ auf mit folgender Konstitution:

Nachdem die Identität von Laurents „Benzimid“ und Zinins „Benzoylwasserstoff–Cyanbenzoylwasserstoff“ festgestellt war, beschäftigte Zinin sich auch mit dem „Benzimid“.³⁾ Er erhielt es, indem er ein Volumen Bittermandelöl mit $\frac{1}{4}$ Volumen fast wasserfreier Blausäure versetzte und die Mischung in das gleiche Volumen konzentrierter alkoholischer

¹⁾ Berzelius' Jahresber. 16, 246 (1836).

²⁾ Revue scientifique 3, 44.

³⁾ Zinin, Ann. Chem. 34, 188 (1840).

KOH gab, die mit 6 Teilen Alkohol verdünnt war. Er erwärmte gelinde, ließ einige Zeit stehen, kochte das Produkt mit Wasser aus (zur Entfernung des sich dabei auch bildenden Benzoin) und krystallisierte aus Alkohol um. Die erhaltene Substanz wird von Zinin als leichte, flockige Masse mit dem Schmp. 167° beschrieben. Laurent sagt darüber: Geschmolzen, erstarrt sie bei 167° . Aus den Analysen stellte Zinin für „Benzimid“ im Gegensatz zu seiner früheren Formel $C_{23}H_{18}N_2O_2$ die empirische Formel $C_{33}H_{18}N_2O_2$ auf, die dann auch von Laurent und Gerhardt¹⁾ angenommen wurde. Die Bildung des „Benzimid“ drückt Zinin durch diese Gleichung aus:

Beim Kochen mit HCl fand Zinin, daß die Substanz in Bittermandelöl und Chlorammonium zerfiel. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° — 180° wurde das „Benzimid“ in Bittermandelöl und ein Mandelsäureamid gespalten. Zinin²⁾ gibt dafür folgende Gleichung an:

Dies Amid ging bei weiterem Verseifen in Mandelsäure und NH_3 über:

Ferner erhielt Gregory³⁾ bei der Darstellung von Benzoin aus blausäurehaltigem Benzaldehyd mit alkoholischem Kali, nachdem er diese Mischung etwa 10 Jahre lang stehen ließ, ebenfalls einen Körper, der die gleiche Zusammensetzung hat, wie „Benzimid“ ($C_{23}H_{18}N_2O_2$), aber höher schmilzt.

Um das „Benzimid“ zur näheren Untersuchung in größerer Menge darzustellen, wurden 78 g Benzaldehyd-Natriumbisulfit mit wenig Wasser versetzt und dann mit einer Lösung von 32 g KCN in 65 ccm H_2O 7 Stunden lang gerührt. Das Mandelsäurenitril war dadurch in eine feste rotgelbe Masse übergegangen, aus der durch Behandeln mit Äther ungefähr 10 g der Substanz als Rohprodukt erhalten wurden. Ein

¹⁾ Laurent u. Gerhardt, J. 1850, S. 488.

²⁾ Beilstein, 3. Auflage (1897) III. S. 86.

³⁾ Gregory, Ann. Chem. 54, 372 (1845).

Versuch, die Masse im Vakuum zu destillieren, war erfolglos: Sie zersetzte sich unter Abspaltung von Cyanwasserstoff in Benzaldehyd und harzartige Substanz. Das Produkt wurde daher durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt; als Schmelzpunkt ergab sich 202° beim Umkrystallisieren aus Methyl- sowie aus Äthylalkohol, also wesentlich höher, als Zinin angibt.

0,5 g der reinen Substanz wurden mit verdünnter HCl und Wasser in einem Destillationskolben gekocht. Hierbei ging sie vollständig in Lösung. Die Hälfte der Lösung wurde abdestilliert. Mit den Wasserdämpfen ging Benzaldehyd über, der mit essigsauerm Phenylhydrazin Benzaldehydphenylhydrazon bildete und dadurch identifiziert wurde. Der wäßrige Rückstand wurde mit Äther ausgeschüttelt; beim Verdunsten hinterblieb Mandelsäure: Schmp. 118° . In dem wäßrigen Rückstand fand sich ferner noch NH_4Cl .

Aus diesen Zersetzungsprodukten läßt sich für den Stickstoff auf die Nitrilform schließen. Es sind demnach für die Zusammensetzung $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ folgende Konstitutionsformeln in Betracht zu ziehen:

Die Verbindung, deren Entstehung Zinin (a. a. O.) durch diese Gleichung erklärt:

würde im ersten Falle dadurch gebildet werden, daß an zwei Moleküle $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ eine Anlagerung von HCN an den Aldehydkohlenstoff stattfindet und dann zwischen diesen zwei Molekülen Nitril und dem dritten Molekül Benzaldehyd ein Molekül H_2O austritt unter Bildung zweier neuer C—C-Bindungen; also:

In dieser Verbindung könnten durch Kochen mit HCl die beiden CN-Gruppen verseift werden, während keine Abspaltung von Benzaldehyd auftreten würde. Eine dem obigen Nitril entsprechende Säure konnte aber nicht erhalten werden.

Im zweiten Falle findet der Wasseraustritt in folgender Weise statt:

Diese Verbindung enthält demnach die Bindungen C-O-C, die erheblich lockerer sind als die C-C-Bindungen und daher eine Abspaltung von Benzaldehyd leicht gestatten, während das zurückgebliebene Cyanhydrin beim Verseifen zu Mandelsäure wird. Diese Auffassung der Konstitution entspricht den beim Abbau der Verbindung erhaltenen Ergebnissen: Benzaldehyd, Mandelsäure, NH_4Cl .

Infolge dieser Konstitution gleicht das „Benzimid“ den Acetalen; die Analogie im Aufbau tritt im Vergleich mit dem bekannten Acetal

klar hervor: sobald man statt CH_3 den Rest C_6H_5 und statt C_2H_5 die Reste $\text{C}(\text{HCN})\text{C}_6\text{H}_5$ einführt, erhält man die unter II. angegebene Formel. Versuche, die CN-Gruppe zu verseifen, ohne die Verbindung aufzuspalten, scheiterten an der Zersetzlichkeit der Verbindung. Ebenso gelang es nicht,

Mandelsäure selbst mit Benzaldehyd in der gleichen Weise zu kondensieren wie das Nitril. Wohl wurde die Verbindung auch erhalten beim Zusammengeben der berechneten Mengen von Mandelsäurenitril und Benzaldehyd in ätherischer Lösung. Die Gegenwart von Blausäure, und zwar von reichlich Blausäure, scheint also zu dieser Kondensation nötig zu sein. Die Umstände, unter denen frühere Forscher (Zinin, Gregory, a. a. O.) das „Benzimid“ erhielten, zeigen dies ebenfalls. Daß Laurent die Substanz bei der Rektifikation des Benzaldehyds erhielt, erklärt sich daraus, daß das Bittermandelöl früher infolge seiner Darstellung aus bitteren Mandeln stets mehr oder weniger blausäurehaltig war.

Die Bestimmung der Molekulargröße des „Benzimid“ wurde mit Hilfe der Gefrierpunktmethode ausgeführt. Als Lösungsmittel erwies sich Phenol als geeignet. 0,2006 g Substanz erzeugten in 10,0335 g Phenol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,39°. Nach der Formel

$$M = \frac{72 \cdot 100 \cdot 0,2006}{0,39 \cdot 10,0335}$$

wurde als Molekulargewicht

gefunden	369,3
aus $C_{23}H_{18}O_2N_2$ berechnet	354.

Die Zusammensetzung der Substanz entspricht demnach der Molekulargröße $C_{23}H_{18}N_2O_2$.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, daß die von Laurent und Zinin als „Benzimid“ bezeichnete Substanz diesen Namen zu Unrecht trägt, da sie die Stickstoffatome als Nitrilgruppen enthält. Sie ist vielmehr ein acetalartiges Kondensationsprodukt von zwei Molekülen Mandelsäurenitril und einem Molekül Benzaldehyd und kann demnach bezeichnet werden als Benzal-Benzaldehydcyanhydrin-Acetal.

Aachen, Mai 1916.