

Mitteilung aus dem chemischen Institut der
Universität Königsberg.

Über Synthesen im Sonnenlicht;

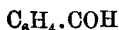
von

Alfred Benrath.

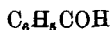
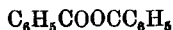
(Vorläufige Mitteilung.)

Im Anschluß an die Arbeiten von Klinger¹⁾, in denen die Einwirkung von Aldehyden auf Chinone unter Bildung von Hydrochinonestern beschrieben sind, versuchte ich, ähnliche Produkte dadurch zu erhalten, daß ich Aldehyde auf Benzil einwirken ließ, das ja dem Phenanthrenchinon ähnlich konstituiert ist.

Wie aus Phenanthrenchinon und Benzaldehyd im Sonnenlicht der Ester



entsteht, so dachte ich aus Benzil und Benzaldehyd den Ester



darstellen zu können.

Zu diesem Zweck wurden verschiedene Aldehyde mit Benzil, in Röhren eingeschmolzen, dem Sonnenlicht ausgesetzt. Aus mehreren Röhren schieden sich feine weiße Kriställchen aus, die sich aus keinem Lösungsmittel umkristallisieren ließen, weil sie sich beim Auflösen zersetzten. Die Schmelzpunkte waren etwas von einander verschieden, das aus Isobutylaldehyd erhaltene Produkt I schmolz bei 137°, das aus Salicylaldehyd II bei 139°, das aus Benzaldehyd bei 143° bis 144°. Die Analysen für alle drei Substanzen ergaben dieselben Zahlen.

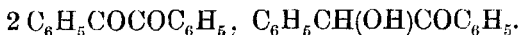
¹⁾ Ann. Chem. 249, 237; Ber. 31, 1214 (1898).

384 Benrath: Über Synthesen im Sonnenlicht.

- I. 0,1377 g Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0,4015 g CO₂ und 0,0650 g H₂O.
 II. 0,1520 g Substanz lieferten 0,4425 g CO₂ und 0,0715 g H₂O.
 III. 0,1427 g Substanz lieferten 0,4180 g CO₂ und 0,0752 g H₂O.

	I.	II.	III.
Gefunden: C	79,54	79,39	79,87
„ H	5,25	5,23	5,15.

Es ist also bei allen Versuchen derselbe Körper entstanden, und zwar das von Klinger¹⁾ aufgefundene Benzilbenzoïn:



Berechnet:

$$\text{C} = 79,62; \quad \text{H} = 5,21.$$

Als Schmelzpunkt gibt Klinger 134°—135° an. Die Abweichungen der Zahlen rühren wohl von Verunreinigungen her, die bei der Unmöglichkeit, den Körper umzukristallisieren, nicht ganz entfernt werden können. Der Aldehyd wirkt also, ähnlich wie bei den Klingerschen Versuchen der Äther, nur reduzierend und nimmt selbst nicht an der Synthese teil. Am kräftigsten wirkt Salicylaldehyd, dann folgt Benzaldehyd und Isobutylaldehyd, während Anisaldehyd nur wenig, Furfurol, Zimmtaldehyd und Valeraldehyd gar nicht reduzieren.

Solche indirekte Synthesen sind in den letzten Jahren von Ciamician und Silber in großer Anzahl ausgeführt worden. Einige Synthesen, bei denen der Aldehyd aufbauend wirkt, sollen im folgenden angeführt werden.

Benzaldehyd und Chinolin.

Äquimolekulare Mengen von Benzaldehyd und Chinolin wurden besonnt. Allmählich schieden sich feine weiße Kriställchen ab, die abfiltriert, mit Äther gewaschen und dann analysiert wurden.

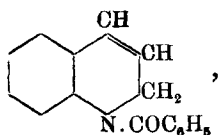
¹⁾ Ber. 19, 1864 (1886).

0,1438 g Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0,4295 g CO₂ und 0,0690 g H₂O.

0,1557 g Substanz gaben 8,5 ccm N bei 18,5° und 760 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₃ ON:	Gefunden:
C = 81,70	81,46 %
H = 5,53	5,32 „
N = 5,96	6,30 „

Es liegt also ein Additionsprodukt von Benzaldehyd an Chinolin vor, und zwar muß die Benzoylgruppe am Stickstoff sitzen, da die Substanz keinerlei basische Eigenschaften aufweist. Sie ist demnach als (N)-Benzoyldihydrochinolin,



aufzufassen.

Benzoyldihydrochinolin besitzt den Schmelzpunkt 200°, erstarrt nach dem Schmelzen zu einer gelben, harzartigen Masse, ist unlöslich in Wasser, Alkalien, Säuren und organischen Lösungsmitteln.

Ein Teil der Substanz wurde mit konzentrierter Salzsäure im Rohr 10 Stunden lang auf 140° erhitzt. Benzoesäure schied sich ab, die Mutterlauge war grün gefärbt. Aus ihr ließ sich durch Alkali eine braungrüne Substanz abscheiden, die sich in Säuren leicht wieder auflöste. Die salzsaure Lösung gab mit Quecksilber- und mit Platinchlorid Niederschläge, die nicht analysenrein erhalten werden konnten. So bleibt es zweifelhaft, ob das Spaltungsprodukt als Dihydrochinolin¹⁾ anzusehen ist.

Nimmt man die Spaltung mit Hilfe von Alkali vor, so oxydiert sich die entstehende Base äußerst leicht zu Chinolin.

Es ist eigenartig, daß Benzaldehyd auf Pyridin nicht einwirkt.

¹⁾ Ber. 12, 101, 252, 1481; 14, 100.

Benzaldehyd und Chinaldin.

20 g Chinaldin und 15 g Benzaldehyd wurden besonnt. Nach einigen Monaten war die ganze Masse zu einem Kristallbrei erstarrt, aus dem sich 22 g eines farblosen feinkristallinischen Körpers abscheiden ließen, der, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzp. 131° besaß.

0,2125 g Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 10,4 ccm N bei 14° und 758 mm.

0,1715 g Substanz lieferten 0,5140 g CO_2 und 0,0950 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ON}$:	Gefunden:
C = 81,92	81,74 %
H = 6,02	6,21 „
N = 5,62	5,73 „

Der Körper stellt also ein Additionsprodukt von Benzaldehyd an Chinaldin dar. Er ist unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, löslich in Alkohol und Benzol, löslich in verdünnten Säuren mit gelber Farbe, aus diesen Lösungen durch Alkalien wieder ausfällbar. Die Salze sind verhältnismäßig schwerlöslich, besonders das Nitrat, das aus der heißen salpetersauren Lösung in hellgelben federförmigen Kristallaggregaten, die den Schmelzp. 153° besitzen, auskristallisiert.

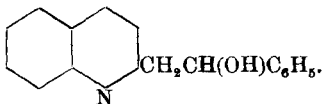
Das Platinchloriddoppelsalz, das bei 232° schmilzt, besitzt die Zusammensetzung



0,1610 g Substanz lieferten, gegläht, 0,0340 g Pt.

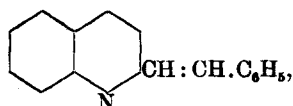
Berechnet:	Gefunden:
Pt = 21,48:	21,07 %.

Die Base besitzt die Konstitution:



Analoge Substanzen sind schon von v. Miller¹⁾, der die Komponenten auf dem Wasserbad unter der Einwirkung von Chlorzink mit einander reagieren ließ, dargestellt worden. Obiger Versuch zeigt, daß das Sonnenlicht die Anlagerung bei gewöhnlicher Temperatur ohne Kontaksubstanz bewerkstelligt.

Phenylxyäthylchinolin wurde, v. Millers Angaben gemäß, drei Stunden lang mit Essigsäureanhydrid gekocht, das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen und mit Natronlauge neutralisiert. Die sich ausscheidende braune Substanz wurde unter Zugabe von Tierkohle aus Alkohol umkristallisiert, wobei farblose, glänzende Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 100° ausfielen, die mit dem von Wallach und Wüsten²⁾ und von Jacobsen und Reimer³⁾ aufgefundenen Benzylidenchinaldin,



identisch waren.

Phenylxyäthylchinolin wurde kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt. Die so entstehende Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich ein gelber Niederschlag ausschied, der aus schwefelsaurem Benzylidenchinaldin bestand. Das Filtrat wurde ausgeäthert, nach dem Verdampfen des Äthers blieb Benzaldehyd zurück, der in Benzaldazin übergeführt wurde. Dann wurde die saure Flüssigkeit alkalisch gemacht und abermals ausgeäthert. Das nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende Öl wurde in Salzsäure aufgelöst und in das orangerote, bei 225° schmelzende Platinchloriddoppelsalz übergeführt.

0,1123 g Substanz lieferten, gegläht, 0,0314 g Pt.

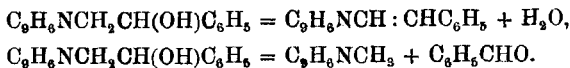
Berechnet für $(C_{10}H_9NH)_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt = 28,19	27,96 %.

¹⁾ Ber. 20, 2041 ff.

²⁾ Ber. 16, 2008.

³⁾ Ber. 16, 2606.

Beim Erhitzen zerfällt also Phenyloxyäthylchinolin einerseits in Benzylidenchinaldin und Wasser, andererseits in Benzaldehyd und Chinaldin, im Sinne der Gleichungen:



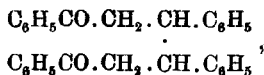
Benzaldehyd und Zimtsäure.

Eine Auflösung von Zimtsäure in Benzaldehyd wurde besonnt. Es schied sich ein weißer Niederschlag aus, und viel Kohlendioxyd erzeugte im Rohr starken Druck. Nach dem Umkristallisieren aus viel Benzol stellte der Niederschlag eine aus mikroskopisch kleinen Nadelchen bestehende Kristallmasse vom Schmelzp. 270° dar, die unlöslich ist in Wasser, Äther, Alkohol, Ligroin, Säuren und Basen, löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig; beim Behandeln mit Phosphorperoxyd in Benzol färbt sie sich zuerst rot, dann braun.

0,1050 g Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0,3311 g CO_2 und 0,0605 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2$:	Gefunden:
C = 86,12	86,00 %
H = 6,22	6,40 „.

Sowohl den Eigenschaften, als auch der Zusammensetzung nach ist der Körper mit dem von Harries¹⁾ und von Wislicenus²⁾ aufgefundenen Dibenzoyldiphenylbutan, einem Diketon von der Konstitution:

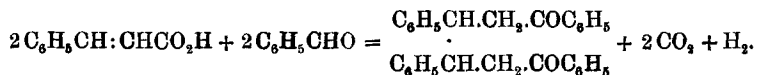


identisch.

¹⁾ Ann. Chem. 296, 327.

²⁾ Ann. Chem. 302, 202, 214.

Der Benzaldehyd hat sich also an die Zimtsäure angelagert; zu gleicher Zeit ist aber Kohlendioxyd ausgetreten, und unter Dehydrierung sind zwei Moleküle des neuen Körpers zu dem Diketon zusammengetreten.



Diese Versuche sollen im nächsten Sommer mit einer Reihe ähnlicher Körper fortgesetzt werden.