

Kaliumhydroxyd ab, giebt mit Schwefelwasserstoff neben kleinen Mengen Monothioaldehyd vorzugsweise γ -Trithioaldehyd, mit Schwefelammon Acetamid und Thioacetamid.

8. Bei der Oxydation durch Chromsäure und Kaliumpermanganat entsteht als Hauptproduct Essigsäure.

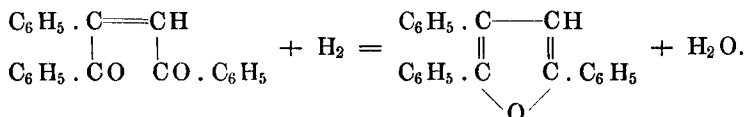
Breslau, im October 1889.

511. Francis R. Japp und Felix Klingemann:
Ueber das $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol und die Constitution des Zinin-
schen Lepidens und seiner Derivate.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. October.)

Vor einiger Zeit haben wir gezeigt, dass aus $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol (Anhydroacetophenonbenzil) durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure Triphenylfurfuran entsteht ¹⁾:



Wir bemühten uns vergebens, das entsprechende Dibenzoylstilben $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}=\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ darzustellen, um dies dann durch Behandlung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \quad \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ mit Jodwasserstoffsäure in Tetraphenylfurfuran zu verwandeln, jedoch haben wir damals darauf hingewiesen ²⁾, dass in dem Zinin'schen Lepiden vom Schmelzpunkt 175° das gewünschte Tetraphenylfurfuran vorliegen dürfte ³⁾.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2933.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2934.

³⁾ Es entging uns zur Zeit, dass schon im Jahre 1870 (Ann. Chem. Pharm. 153, 358) Dorn dem Lepiden eine ähnliche Constitution zuerkannt hat.

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}=\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 $\quad | \quad |$
 Er nennt es »Oxyphenyltetrol« und legt ihm die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}-\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 $\quad \diagdown \quad \diagup$
 $\quad \text{O}$

bei, welche es als Tetraphenylderivat des Furfurans mit dem erst im Jahre 1877 von Schiff (diese Berichte X, 1193) aufgestellten Furfurankern erscheinen lässt.

Seitdem haben Magnanini und Angeli¹⁾ die Identität von Zinin's Hydro-Oxylepiden mit Knoevenagel's Bidesyl $C_6H_5 \cdot CH-CH \cdot C_6H_5$ festgestellt. Durch Einwirkung von Salzsäure

$$C_6H_5 \cdot \overset{|}{CO} \quad \overset{|}{CO} \cdot C_6H_5$$

haben sie diesen Körper in Tetraphenylfurfuran übergeführt, das mit Lepiden identisch ist. Dem Zinin'schen Oxylepiden geben sie die oben besprochene Formel des Dibenzoylstilbens.

Nach dieser Auffassung erscheint Oxylepiden als ein vollkommenes Analogon des $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrols: es ist ein phenylirtes $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol.

Wir haben nun bei unseren Untersuchungen über $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol einen vollständigen Parallelismus zwischen den Reactionen dieser Verbindung und denen des Oxylepidens gefunden: die von uns erhaltenen Verbindungen stehen zu denen von Zinin im Verhältniss von Triphenyl- zu Tetraphenylderivaten.

Bekanntlich hat Zinin drei Oxylepidene dargestellt. Dasjenige Oxylepiden, das mit dem $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol zu vergleichen ist, ist das sogenannte »nadelförmige Oxylepiden« vom Schmelzpunkt 220° . Der vollkommene Parallelismus der beiden Verbindungen ergibt sich aus den folgenden Reactionen:

Oxylepiden giebt, wie Berlin²⁾ gezeigt hat, bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure Lepiden, welches wir nun für Tetraphenylfurfuran erklären; $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol liefert bei der gleichen Behandlung Triphenylfurfuran.

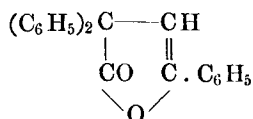
Durch Erhitzen von »nadelförmigem Oxylepiden« erhielt Zinin zwei damit isomere Verbindungen³⁾: als Hauptproduct »tafelförmiges Oxylepiden« vom Schmelzpunkt 136° , als Nebenproduct »octaëdrisches Oxylepiden« vom Schmelzpunkt 232° . Wir finden, dass $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol ebenfalls durch Erhitzen in zwei isomere Verbindungen übergeführt wird: in überwiegend grosser Menge entsteht eine, dem »tafelförmigen Oxylepiden« entsprechende, bei $117-118^\circ$ schmelzende Verbindung, die aus Alkohol in langen, glänzenden Nadeln krystallisiert; daneben entsteht eine in Alkohol schwerlösliche und sich daraus in feinen, weissen Nadelchen abscheidende Verbindung vom Schmelzpunkt $197-198^\circ$, die dem »octaëdrischen Oxylepiden« entspricht. Wir fassen die bei $117-118^\circ$ schmelzende Verbindung und das »tafel-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 853.

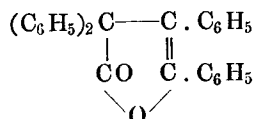
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 153, 131.

³⁾ Beilstein's Handbuch, 2. Aufl., S. 113.

förmige Oxylepiden« als Triphenylcrotolacton und als Tetraphenylcrotolacton auf:



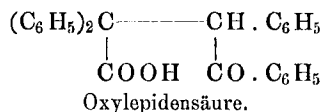
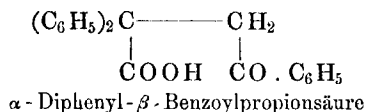
Verbindung vom Schmelzpunkt 117—118°



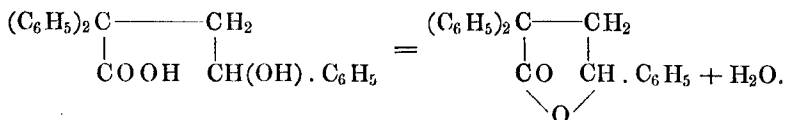
»Tafelförmiges Oxylepiden«.

Indem wir Triphenylcrotolacton mit Chromsäure im Ueberschuss oxydiren, erhielten wir Benzophenon und Benzoesäure. Zinin scheint das »tafelförmige Oxylepiden« selbst nicht oxydirt zu haben; jedoch erhielt er durch Oxydation des Destillationsproductes desselben, des Isolepidens, ebenfalls Benzophenon.

Auch in seinem Verhalten gegen alkoholische Kalilauge gleicht das Triphenylcrotolacton dem Tetraphenylcrotolacton. Für letzteres hat Zinin gefunden, dass es unter Einwirkung dieses Reagenzes in das Kaliumsalz der um ein Molekül Wasser reicheren Oxylepidensäure übergeht¹⁾; das Triphenylcrotolacton erleidet nach unseren Versuchen hierbei die analoge Umwandlung, es bildet sich das Kaliumsalz der α -Diphenyl- β -Benzoylpropionsäure. Nach unserer Auffassung besitzen diese beiden Verbindungen die folgenden Formeln:



Diphenylbenzoylpropionsäure schmilzt bei 182—183°. Sie verhält sich der Lävulinsäure und anderen γ -Ketonsäuren analog. So liefert sie mit Phenylhydrazin unter Austritt von zwei Molekülen Wasser ein Anhydrid der Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ vom Schmelzpunkt 185°; mit Hydroxylamin reagirt sie in ähnlicher Weise unter Bildung der Verbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (Schmelzpunkt 150—152°). Mit nascentem Wasserstoff liefert sie eine γ -Hydroxysäure, die, aus den Lösungen ihrer Salze durch Mineralsäuren gefällt, in kurzer Zeit unter Wasser-
austritt ein Lacton liefert:



Triphenylbutyrolacton (Schmp. 153°).

Dasselbe Lacton wird auch direct durch Reduction des Triphenylcrotolactons mit Jodwasserstoffsäure erhalten.

¹⁾ Beilstein's Handbuch, 2. Aufl., S. 115.

Durch Erhitzen wird Diphenylbenzoylpropionsäure unter Verlust von Wasser in Triphenylcrotonolacton zurückverwandelt. Dies entspricht der von Wolff¹⁾ beobachteten Bildung der Lävulinsäureanhydride. Oxylepidensäure verliert, wie Zinin gefunden hat, ebenfalls Wasser beim Erhitzen und liefert »tafelförmiges Oxylepiden«.

Zinin's »octaëdrisches Oxylepiden« und die entsprechende Verbindung vom Schmelzpunkt 197—198° haben wir noch nicht in einer zur Untersuchung hinreichenden Menge erhalten; doch sind wir geneigt, dieselben für stereometrische Isomere des »nadelförmigen Oxylepidens« resp. des $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrols und zwar für die fumaroiden Formen zu halten.

Durch Destillation des Oxylepidens erhielt Zinin eine Verbindung, die er Isolepiden nannte, und der er die Formel $C_{28}H_{20}O$ zuschrieb. Aus den ätherischen Mutterlaugen dieses Destillationsproductes gewann er durch Verseifung mit alkoholischem Aetzkali eine Säure der Formel $C_{28}H_{22}O_3$, die er als Isooxylepidensäure bezeichnete. Wir destillirten deshalb, durch die Analogie geleitet, $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol in der Erwartung, so zu einem Isomeren des Triphenylfurfurans und zu einer der Diphenylbenzoylpropionsäure isomeren Säure zu gelangen. Wir fanden jedoch, dass Dibenzoylstyrol unter Entwicklung von Kohlenoxyd eine Verbindung der Formel $C_{21}H_{16}O$ lieferte, die in glänzenden gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 92—93° krystallisirt:



Aus den Mutterlaugen der Verbindung $C_{21}H_{16}O$ konnten wir durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge nur die gewöhnliche Diphenylbenzoylpropionsäure erhalten.

Da diese Resultate mit der sonst so schlagenden Analogie zwischen den beiden Körperreihen im Widerspruche standen, wiederholten wir Zinin's Versuch. Wir fanden nun, dass bei der Destillation des Oxylepidens keine Sauerstoffentziehung, sondern eine Kohlenoxydabsplaltung stattfindet:



Das sogenannte Isolepiden ist also gar kein Isomeres des Lepidens. Die Formeln der von Zinin beschriebenen Hydro- und Oxyderivate des »Isolepidens« sind infolgedessen auch entsprechend zu modificiren.

Aus den Mutterlaugen des Isolepidens erhielten wir die »Isooxylepidensäure«, die indessen nicht, wie Zinin angiebt, mit der Oxylepidensäure isomer, sondern mit dieser identisch ist. Bei dem Erhitzen des »nadelförmigen Oxylepidens« bildet sich nämlich »tafelförmiges Oxylepiden«, das zum grössten Theil in Kohlenoxyd und »Isolepiden« zerfällt, in geringer Menge aber unzersetzt übergeht und durch die Verseifung mit Kalilauge Oxylepidensäure liefert.

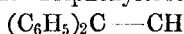
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 229, 249.

Wir haben noch einige weitere Reactionen studirt, welche den oben besprochenen Parallelismus der beiden Körperreihen ferner bestätigen. Wir sind noch mit der Untersuchung dieser Reactionen beschäftigt.

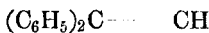
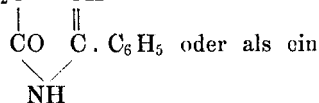
Im Folgenden beschreiben wir einige neue Reactionen des $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrols, welche in der Lepidenreihe noch nicht ausgeführt worden sind.

Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol erhielten wir ¹⁾ je nach den Versuchsbedingungen zwei Verbindungen der Formel $C_{22}H_{17}NO$: die eine, vom Schmelzpunkt 180° , bildet sich durch Vermischen einer warmen alkoholischen Lösung von $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol mit alkoholischem Ammoniak; die zweite, die bei 221° schmilzt, entsteht aus der ersten Verbindung durch langes Kochen ihrer Lösungen oder durch Erhitzen der trockenen Substanz über ihren Schmelzpunkt. Ebenso wie mit alkoholischem Ammoniak reagirt $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol mit alkoholischen Lösungen aliphatischer primärer Amine.

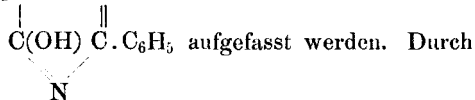
Von den so entstehenden Verbindungen ist bisher nur das mit Methylamin erhaltene Product näher untersucht worden. Dasselbe bildet farblose, gewöhnlich prismatisch ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt $138-139^\circ$, es ist als das am Stickstoff methylierte Derivat der Verbindung $C_{22}H_{17}NO$ vom Schmelzpunkt 221° aufzufassen, wie sich aus den folgenden Bildungsweisen der beiden Verbindungen ergibt: die Verbindung $C_{22}H_{17}NO$ bildet sich glatt durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Triphenylcrotonlacton. Es muss



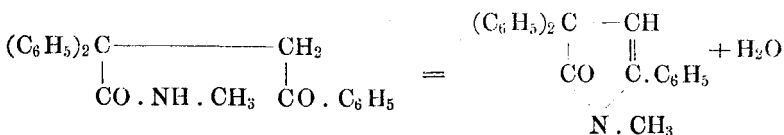
also als ein Lactam der Formel



Lactim der Formel



Einwirkung von Methylamin auf Triphenylcrotonlacton entsteht die Verbindung $C_{23}H_{21}NO_2$; dies ist das Methylamid der α -Diphenyl- β -benzoylpropionsäure. Beim Erhitzen verliert es Wasser und liefert das oben erwähnte Methylderivat vom Schmelzpunkt $138-139^\circ$



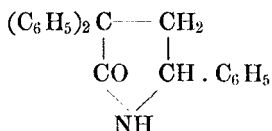
¹⁾ Diese Berichte XXI, 2936.

Durch diese Bildungsweise des Methylderivates gewinnt die Lactamformel für die nicht methylierte Verbindung der von vornherein gleich berechtigten Lactimformel gegenüber an Wahrscheinlichkeit.

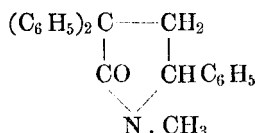
Was die Nomenclatur dieser Verbindungen betrifft, so nennt Tafel¹⁾ den gesättigten Ring $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}$ Pyrrolidon; wir nennen dementsprechend den um zwei Wasserstoffatome ärmeren Ring

$\begin{array}{c} 4 \quad 5 \\ \text{CH} : \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}$ Pyrrolon und bezeichnen die Stellung der Substituenten,

Tafel's Verfahren gemäss, in dem durch die Zahlen angedeuteten Reihenfolge. Unser Lactam und sein Methylderivat wären also als 3-Diphenyl-5-Phenylpyrrolon und 1-Methyl-3-Diphenyl-5-Phenylpyrrolon zu bezeichnen. Durch Reduction liefern sie die zugehörigen Pyrrolidone:



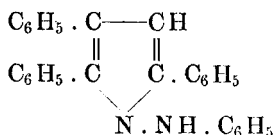
3-Diphenyl-5-Phenylpyrrolidon
(Schmelzpunkt 201°)



1-Methyl-3-Diphenyl-5-Phenylpyrrolidon
(Schmelzpunkt 153.5°)

Obige Pyrrolone liefern schön krystallisirende Oxydationsproducte und Bromderivate, mit deren Studium wir noch beschäftigt sind. Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass wir beim Studium der aus Alkylaminen und Dibenzoylstyrol entstehenden Verbindungen merkwürdigen Isomeriefällen begegnet sind, worüber wir später berichten werden.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol erhielten Japp und Huntly²⁾ eine Verbindung der Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2$. Wir fassen diese Verbindung als ein Anilidotriphenylpyrrol von der Constitution



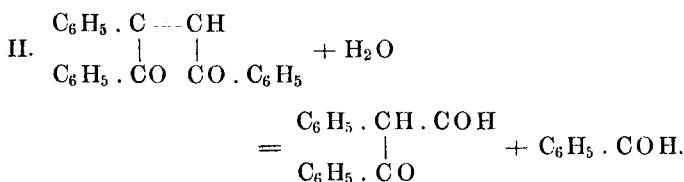
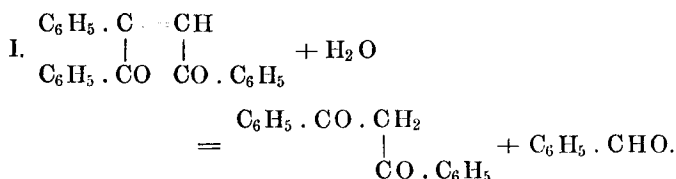
auf, ähnlich wie Knorr die aus Phenylhydrazin und Diacetbernsteinsäureester erhaltene Verbindung formulirt³⁾.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1861.

²⁾ Diese Berichte XXI, 551.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 295.

Es gelang uns, aus dem Reactionsproduct von $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol und Phenylhydrazin noch zwei weitere Verbindungen zu isoliren: eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung der Formel $C_{28}H_{22}N_2O$, die bei $173-174^\circ$ schmilzt; dies ist anscheinend das Monohydrizon des $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrols; ferner eine zweite, in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 206° krystallisirende Verbindung der Formel $C_{21}H_{16}N_2$. Letztere ist wahrscheinlich ein Derivat eines aus dem $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol unter Abspaltung einer Benzoylgruppe entstehenden β -Diketons oder β -Ketoaldehyds. Je nachdem die am α - oder am β -Kohlenstoffatom befindliche Benzoylgruppe abgespalten wird, entsteht entweder Dibenzoylmethan oder Phenylbenzoylacetalddehyd:



Beide Verbindungen liefern mit Phenylhydrazin unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser, Triphenylpyrazol, und zwar liefert Dibenzoylmethan 1-, 3-, 5-Triphenylpyrazol, Phenylbenzoylacetalddehyd 1-, 3-, 4- oder 1-, 4-, 5-Triphenylpyrazol. Da nun unsere Verbindung von dem von Knorr und Laubmann¹⁾ aus Dibenzoylmethan und Phenylhydrazin erhaltenen 1-, 3-, 5-Triphenylpyrazol verschieden ist, so ist sie wohl als 1-, 3-, 4- oder als 1-, 4-, 5-Triphenylpyrazol aufzufassen.

Mit Hydroxylaminchlorhydrat reagirt $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol ebenfalls unter Verlust einer Benzoylgruppe. Der in dieser Reaction entstehende Körper von der Formel $C_{15}H_{11}NO$ (Schmelzpunkt $73-75^\circ$) ist nach gefälliger Privatmittheilung von Hrn. Dr. Claisen verschieden von dem aus Dibenzoylmethan und Hydroxylamin entstehenden Diphenylisoxazol. Er dürfte sich also wohl ebenfalls von dem Phenylbenzoylacetalddehyd ableiten und ist folglich entweder als ein Diphenyl-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1206.

isoxazol oder als ein Cyanid der Formel $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CN} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \end{array}$ aufzufassen;

letzteres ist vielleicht aus Bromdesoxybenzoïn und Kaliumcyanid zu erhalten. Wir gedenken diesen Versuch auszuführen.

Die hier geschilderten Versuche werden wir demnächst an anderem Orte ausführlich mittheilen. Hr. Dr. Laycock hierselbst ist damit beschäftigt, die von uns bei dem $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol und dem Triphenylcrotonolacton aufgefundenen Reactionen auch auf die Oxylepidene zu übertragen; derselbe wird besonders die Einwirkung von Ammoniak und von Aminen auf die Oxylepidene untersuchen.

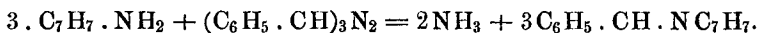
London, den 29. October. Normal School of Science, South Kensington.

512. Br. Lachowicz: Ueber eine Bildungsweise von Benzaldoxim.

(Eingeg. am 28. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Fortsetzung der Untersuchung über die Zersetzung aminartiger Verbindungen durch Amine¹⁾ bin ich zu einigen neuen Thatsachen gelangt, von denen ich hier eine kurze Notiz über eine Darstellungsweise von Benzaldoxim mir mitzuthellen erlaube.

Ich konnte schon damals nachweisen, dass alle primären und secundären Amine in der Weise auf aminartige Verbindungen, wie z. B. Hydrobenzamid, einwirken, dass sie ihre Wasserstoffatome der Amingruppe an die Stickstoffatome des Hydrobenzamids abgeben, welche letzteren in Form von Ammoniak entweichen, während die zurückgebliebenen Reste der reagirenden Körper sich miteinander verbinden. So z. B. reagiren die Toluidine mit Hydrobenzamid nach der Formel:



Es hat sich nun herausgestellt, dass das Hydrobenzamid sich auch dann in obiger Weise zersetzt, wenn anstatt freier Amine ihre Chlorwasserstoffsalze einwirken. Die Umsetzung erfolgt sogar leichter, als bei Anwendung freier Amine. Auf diese Weise wurden die Benzyliden-derivate von Anilin, Toluidin und Piperidin dargestellt.

¹⁾ Monatsh. für Chem. 9, 695.