

Über *o*-Phenylbenzaldehyd

von

Richard Fanto.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. October 1898.)

Der von Kühling¹ durch Einwirkung von Acetylchlorid auf *p*-Nitrophenylnitrosoaminnatrium und Benzaldehyd gewonnene *p*-Nitrophenylbenzaldehyd ist zur Zeit der einzige bekannte, von einer Biphenylcarbonsäure derivirende Aldehyd.

Da nun die Aldehyde der aromatischen Säuren sich durch ihre vielfältige Reactionsfähigkeit auszeichnen, so schien es nicht unwichtig, einen Weg zur Darstellung der Diphenylaldehyde zu finden, da auch von diesen Körpern anzunehmen war, dass sie zur Bildung einer Reihe interessanter Verbindungen sich eignen würden.

Von den verschiedenen Methoden, die ich zur Gewinnung der Diphenylaldehyde in Anwendung brachte, war nur die Destillation der Kalksalze mit Calciumformiat von Erfolg begleitet; aber auch dabei wurden nur verhältnissmässig geringe Mengen der betreffenden Substanz gebildet, so dass ich den ursprünglich gefassten Untersuchungsplan wesentlich einschränken musste.

Ich habe meine Versuche mit der verhältnissmässig leicht zu beschaffenden *o*-Phenylbenzoësäure begonnen und will in der nachstehenden Mittheilung zunächst über die Erfahrungen, die ich über den *o*-Phenylbenzaldehyd gesammelt habe, berichten.

¹ B. 28, 525.

Die *o*-Phenylbenzoësäure wurde nach den Angaben von Graebe und Rateanu¹ durch Verschmelzen von Fluorenon mit Ätzkali erhalten. Bei der Darstellung des Fluorenon durch Oxydation von käuflichem Fluoren mit Kal. bichrom. habe ich eine Erfahrung gemacht, die mir der Mittheilung werth scheint. Führt man die Oxydation so wie Graebe und Rateanu angeben, mit Kal. bichrom. und reinem Eisessig aus, so geht die Reaction nicht glatt vor sich, da dabei eine in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Chromverbindung des Fluorenon entsteht. Dieselbe besitzt eine grüne Farbe und wird erst durch anhaltende Behandlung mit heisser Salzsäure unter Abscheidung von Fluorenon zerlegt.

Man kann der Bildung dieser Metallverbindung vorbeugen, wenn man dem Eisessig eine geringe Quantität (10%) Schwefelsäure zusetzt. Beim Einhalten dieser Vorsichtsmassregel vollzieht sich die Reaction rascher und die Ausbeute wird eine bessere.

Behufs Gewinnung des *o*-Phenylbenzaldehydes wurde die mehrmals umkrystallisirte, aus Fluorenon hergestellte *o*-Phenylbenzoësäure in das Kalksalz verwandelt und mit der fünffachen Gewichtsmenge Calciumformiat auf das Innigste vermischt. Dieser grosse Überschuss von Calciumformiat ist unbedingt nothwendig, da bei Verwendung geringerer Quantitäten die Ausbeute an Aldehyd auf ein Minimum sinkt. Die Destillation des Gemisches dieser Kalksalze habe ich in einer ter Mer'schen Retorte, die mit einer Kugelvorlage und einem Rückflusskühler verbunden war, vorgenommen.

Da bei der Destillation eine stürmische Gasentwicklung (H, CO) stattfand, so mussten die nicht condensirten Dämpfe, in welchen eine namhafte Quantität Aldehyd enthalten war, durch Waschflaschen, welche mit Alkohol beschickt waren, geleitet werden. Bei der Durchführung der Destillation ist es nothwendig, die Temperatur allmähig zu steigern. Die Reaction scheint beendet, so wie die Gasentwicklung aufhört. Es ist besonders darauf zu achten, dass das Calciumformiat, sowie das *o*-phenylbenzoësäure Calcium kein Calciumoxyd enthalten, da sonst die

¹ A. 279, 206.

Diphenylbildung sich ganz ausserordentlich erhöht. Nachdem ich eine grössere Quantität des Gemisches der Kalksalze in Partien zu 100 g abdestillirt hatte, wurde die Kugelvorlage entleert. In derselben befand sich ein röthlichbraunes, dickliches Öl, das von einer reichlichen Menge blättchenförmiger Krystalle durchsetzt war. Der Inhalt dieser Vorlage wurde mit den alkoholischen Lösungen der Waschflaschen vereint und am Wasserbade so lange erhitzt, bis aller Alkohol verflüchtigt war. Durch Einstellen in Eis schieden sich nun reichliche Quantitäten eines krystallinischen Productes ab, welches als Diphenyl erkannt wurde. Dasselbe wurde durch einen kalt gehaltenen Trichter abgesaugt.

Das ölige Filtrat wurde im luftverdünnten Raume der fractionirten Destillation unterzogen.

Bei einer Temperatur von 130° C. und einem Drucke von 21 mm begann die Masse zu kochen; es destillirte bis circa 180° C. eine Flüssigkeit, welche vorweg Diphenyl enthielt und daher in der gekühlten Vorlage breiig erstarrte. Die späteren zwischen 180° und 186° C. übergehenden Partien enthielten nur sehr geringe Quantitäten letzterer Substanz und schieden dieselbe beim Stehen in einer Kältemischung zum grössten Theile ab.

Die Destillate wurden neuerdings durch Absaugen vom Diphenyl getrennt und abermals der Destillation unterworfen. Durch öftere Wiederholung dieser Operationen gelang es endlich, ein diphenylfreies, geruchloses, constant siedendes Destillat zu erhalten, welches den erwarteten *o*-Phenylbenzaldehyd darstellte. Derselbe siedet bei einem Druck von 21 mm bei 184° C. und stellt eine schwach gelbgrüne, vollkommen geruchlose Flüssigkeit dar, die schwerer als Wasser ist und sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol etc. in jedem Verhältnisse löst. Wasser nimmt die Verbindung nur in Spuren auf.

Die Analysen ergaben Zahlen, welche den Beweis erbringen, dass das Product nach der Formel $C_{13}H_{10}O$ zusammengesetzt ist.

I. 0·2136 g Substanz gaben 0·669 g Kohlensäure und 0·106 g Wasser.

II. 0·3024 g Substanz gaben 0·9465 g Kohlensäure und 0·1468 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	85·39	85·35	85·71
H	5·47	5·45	5·48

Dass die Substanz wirklich den Aldehyd der o-Phenylbenzoësäure darstellt, geht unzweifelhaft daraus hervor, dass sie bei der Oxydation in glatter Weise o-Phenylbenzoësäure liefert, ein gut charakterisirtes Oxim und ein Hydrazon bildet.

Oxydation des o-Phenylbenzaldehyds.

Versetzt man eine Lösung von 3 g Aldehyd in circa 50 g Eisessig mit der theoretisch erforderlichen Menge Chromsäure und erhitzt so lange zum Sieden 2—3 Stunden, bis die Chromsäure völlig verbraucht ist, so findet Bildung von o-Phenylbenzoësäure statt. Dieselbe kann in Folge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser durch Verdünnen der Lösung mit viel Eiswasser vollständig ausgefällt werden und scheidet sich in Form voluminöser Krystallflocken aus, die, sowie eine Vermehrung nicht mehr zu beobachten ist, auf einem Saugfilter gesammelt werden. Die gewaschenen und dann getrockneten Krystalle wurden zur Reinigung wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt schliesslich weisse, feine Krystallnadeln, die den Schmelzpunkt 111° C. (uncorr.) besaßen. Graebe und Rateanu geben den Schmelzpunkt der o-Phenylbenzoësäure zu 110—111° C. an. Dadurch erscheint die Identität wohl zweifellos festgestellt zu sein; überdies ergab die Analyse, welche mit der bei 100° C. zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz vorgenommen wurde, Zahlen, welche mit den aus der Formel $C_{13}H_{10}O_2$ gerechneten völlig übereinstimmen.

0·3025 g Substanz gaben 0·8728 g Kohlensäure und 0·137 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
C	78·67		78·78
H	5·02		5·05

Oxim des *o*-Phenylbenzaldehyds.

Diese Verbindung lässt sich in folgender Weise erhalten. In die alkoholische Lösung von 5 g Aldehyd, die mit Wasser bis zum Eintritt einer leichten Trübung verdünnt worden war, wurden 2 g getrocknetes salzsaures Hydroxylamin und 1.5 g reines Natriumcarbonat in verdünnt alkoholischer Lösung eingetragen und nun am Rückflusskühler 4—5 Stunden lang gekocht. Da nach dem Erkalten eine Ausscheidung nicht eintrat, wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und hierauf mit Äther ausgeschüttelt. Beim langsamen Verdunsten des Äthers krystallisirt das Oxim in Form feiner, weisser Nadeln aus. Nach dem Absaugen wurden dieselben so oft aus Äther umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant blieb. Derselbe liegt bei 115° C. (uncorr.). Das Oxim bildet farblose, anscheinend prismatische Krystallnadeln, die einen schwachen fruchtartigen Geruch besitzen. Es ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol etc. sehr leicht, in Wasser hingegen ganz unlöslich.

Die Analysen der im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebrachten Substanz zeigen, dass sie die erwartete Zusammensetzung ($C_{12}H_9CH=NOH$) besitzt.

- I. 0.2245 g Substanz gaben 0.6543 g Kohlensäure und 0.1124 g Wasser.
 II. 0.2447 g Substanz gaben bei 14° C. und 760.2 mm Druck 15.6 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	79.42	—	79.18
H	5.47	—	5.58
N	—	7.38	7.10

Hydrazon des *o*-Phenylbenzaldehyds.

Lässt man eine alkoholische Lösung des *o*-Phenylbenzaldehyds mit der berechneten Menge einer Phenylhydrazinchlorhydratlösung und der erforderlichen Quantität Natriumacetat bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden stehen, so hat sich nach dieser Zeit eine reichliche Menge von Kochsalz abgeschieden.

Wird die Lösung mit ungefähr gleichem Volum Wasser verdünnt und hierauf mit Äther ausgeschüttelt, so hinterbleibt das Hydrazon nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bei niedriger Temperatur in Form fettig glänzender Krystallblättchen.

Die von der Mutterlauge durch Pressen befreite Substanz wird hierauf aus kaltem, absoluten Äther umkrystallisirt. Das Hydrazon ist von ausserordentlicher Zersetzlichkeit und verändert sich sogar beim Stehen im Vacuumexsiccator, indem es sich theilweise in eine braune, ölige Masse verwandelt. Durch Erwärmen wird die Zersetzung beschleunigt. Dieselbe tritt auch ein, wenn Lösungen des Hydrazons erhitzt oder längere Zeit stehen gelassen werden. Aus diesem Grunde konnte der Schmelzpunkt der Verbindung nicht genau ermittelt werden. Ich habe denselben in der Weise bestimmt, dass ich die aus der ätherischen Lösung abgeschiedenen Krystalle rasch zwischen Fliesspapier abgepresst und sofort in das Capillarrohr eingebracht habe. Er liegt zwischen 118° und 124° C. (uncorr.). Die Stickstoffbestimmung, die ich auch mit der abgepressten Substanz ausgeführt habe, ergab ein Resultat, das annäherungsweise auf die Formel



stimmte.

0.1069 g Substanz gaben bei 16° C. und 744.8 mm Druck 9.4 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
N	9.73	10.29

Ich versuchte auch das Bisulfit-Doppelsalz des Aldehyds, durch Schütteln desselben mit Natriumbisulfitlösung herzustellen. Trotz mannigfacher Variationen der Versuchsbedingungen ist es mir nicht gelungen, eine derartige Doppelverbindung herzustellen. Der o-Phenylbenzaldehyd ist eine ziemlich zersetzliche Substanz und wird durch Alkalien und Säuren leicht verharzt. Desshalb sind auch die Versuche, die darauf abzielten, nach Art der Perkin'schen Zimmtsäure-Synthese eine

o-Phenylzimmtsäure zu erzeugen, ohne Erfolg gewesen. Beim Erhitzen eines Gemisches von Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und *o*-Phenylbenzaldehyd bis zu einer Temperatur von 140° C. tritt eine Reaction überhaupt nicht ein. Erhitzt man aber höher, so findet totale Verharzung statt. Versucht man die Darstellung eines Condensationsproductes mit Aceton und Natriumäthylat, so wird der Aldehyd zum allergrössten Theile schon bei gewöhnlicher Temperatur verharzt.

Zur weiteren Charakterisirung des Aldehyds habe ich noch die Verwandlung desselben in

o-Phenylbenzylalkohol

versucht, welche durch Einwirkung von Natriumamalgam ziemlich leicht herbeizuführen ist. Hiezu werden je 5 g des *o*-Phenylbenzaldehyd in circa 400 *cm*³ Alkohol gelöst und mit kaltem Wasser so lange versetzt, bis eine leichte Trübung eintritt. In diese Lösung wird unter fortwährendem Schütteln einprocentiges Natriumamalgam in kleinen Partien eingetragen. Von Zeit zu Zeit wird mit sehr verdünnter Schwefelsäure neutralisirt. Nachdem beiläufig die 30fache Menge des theoretisch erforderlichen Natriumamalgams eingetragen war, ist die Flüssigkeit, die anfänglich gelblich war, völlig entfärbt gewesen und wurde nun zu wiederholten Malen mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdunsten eine ölige Masse, aus welcher sich allmählig farblose Krystallnadeln (*a*) abscheiden. Dieselben wurden von der flüssigen Masse (*b*) durch Absaugen getrennt. Die mit *a* bezeichnete Partie konnte durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt und in Form kleiner, glasglänzender Krystalle erhalten werden. Dieselben schmelzen constant bei 111° C. (uncorr.) und besitzen einen angenehmen, rosenartigen Geruch.

Über die Schmelztemperatur erhitzt, erleidet die Verbindung Zersetzung. Sie ist in Äther und Ligroin sehr leicht, in Alkohol schwerer löslich. Die kleine Quantität der Substanz, die mir zur Verfügung stand, machte mir es unmöglich, über die Constitution derselben Sicheres zu ermitteln. Die Analyse scheint dafür zu sprechen, dass der Körper durch Condensation zweier

Aldehydmoleküle entstanden ist, zumal die Verbrennung Werthe ergab, welche zur Formel $C_{26}H_{18}O$ führten.

0·1395 g Substanz gaben 0·4645 g Kohlensäure und 0·0707 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	90·75	90·17
H	5·59	5·20

Der mit *b* bezeichnete Antheil besteht vorweg aus o-Phenylbenzylalkohol, neben welchem geringe Quantitäten der Substanz *a* vorhanden sind. Da durch fractionirte Destillation wegen Zersetzlichkeit der Verbindung *a* eine Reinigung nicht erzielt werden konnte, habe ich die vorerst im Vacuum bei 100° C. getrocknete Masse *b* der Einwirkung von Essigsäureanhydrid ausgesetzt. Nach fünfstündigem Erhitzen mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid und nach Abdestilliren des überschüssigen Anhydrides im Vacuum bei der Siedetemperatur des Wassers erhielt ich einen öligen Rückstand, der sich im luftverdünnten Raume rectificiren liess. Durch systematisch wiederholtes Fractioniren konnte ich ein Product abscheiden, welches bei 20 mm Druck bei 182° C. constant siedet. Dasselbe bildet ein dickliches, vollkommen geruchloses, lichtgelb gefärbtes Öl, das sich mit Alkohol, Äther, Ligroin mischt, von Wasser aber nicht aufgenommen wird. Die Analysen, vor Allem aber die nach der Methode von Wenzel¹ ausgeführte Acetylbestimmung zeigen, dass dieses Product die Acetylverbindung des o-Phenylbenzylalkohols, $C_{12}H_9CH_2OCOCH_3$, darstellt.

I. 0·3691 g Substanz gaben 1·0809 g Kohlensäure und 0·208 g Wasser.

II. 0·2371 g Substanz gaben nach der Verseifung mit Schwefelsäure (2 : 1) ein Destillat, welches 10 cm³ einer 1/10-Normal-Kalilauge zur Neutralisation erforderte; das entspricht 0·0429 g Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	79·84	—	79·64
H	6·25	—	6·19
Ac	—	18·13	19·02

¹ Monatshefte für Chemie, XVIII, 659.

Durch Verseifung dieses Acetats mit Wasser konnte ich endlich den *o*-Phenylbenzylalkohol isoliren. Zu diesem Behufe wurde dasselbe mit der fünffachen Menge Wasser in Einschmelzröhren auf 130° C. durch einige Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit wurde der Röhreninhalt mit Äther extrahirt (die wässrige Lösung zeigte stark saure Reaction). Der *o*-Phenylbenzylalkohol hinterblieb nach dem Abdunsten des Lösungsmittels als nahezu farbloses, öliges Liquidum, welches nach wiederholter Destillation im Vacuum rein erhalten wurde. Derselbe siedet bei einem Druck von 8 *mm* bei 181° C. und bildet ein in Wasser unlösliches, fast farbloses Öl, welches einen aromatischen Geruch besitzt. Er ist in Alkohol, Äther, Benzol etc. in jedem Verhältnisse löslich. Die Analyse ergab Werthe, welche die Formel $C_{12}H_9CH_2OH$ bestätigen.

0·2262 g Substanz gaben 0·7022 g Kohlensäure und 0·1365 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	84·65	84·78
H	6·66	6·51

Obwohl die Umwandlung des *o*-Phenylbenzaldehyds in den *o*-Phenylbenzylalkohol in sehr glatter Weise vor sich geht, konnte ich doch eine weitere Untersuchung dieses Körpers nicht mehr vornehmen, da die Mengen des mir zur Verfügung stehenden *o*-Phenylbenzaldehyd zu gering waren.

Einer späteren Untersuchung soll es vorbehalten sein, die Kenntniss des beschriebenen Alkohols zu erweitern.

Zum Schlusse fühle ich mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Weidel, für die vielfache Unterstützung, die er meiner Arbeit angedeihen liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.
