

Von Fraktion III, die ihrem Siedepunkt nach hauptsächlich α -Ester ist, gaben 4.6685 g Sbst. 0.3034 g Calcium-crotonat, was einem Gehalt von 12.06 % β -Ester entspricht. Das Crotonat wurde, um seine Reinheit zu prüfen, durch Glühen vor dem Gebläse in Kalk verwandelt. Angewandt 0.3034 g Calciumcrotonat.

Ber. CaO 26.73. Gef. CaO 26.99.

Von Fraktion IV wurden 1.7725 g Sbst. zersetzt, die 0.0444 g gebrannten Kalk lieferten. Dies entspricht 17.32 % β -Ester.

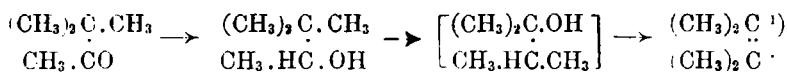
Von Fraktion V lieferten 0.9943 g Sbst. 0.1348 g Crotonat, was einem Gehalt von 24.15 % β -Derivat entspricht.

Harvard University, Mass., U. S. A.

22. Heinrich Biltz und Karl Seydel: Ein neues Beispiel der sogenannten umgekehrten Pinakolin-Umlagerung.

(Eingegangen am 31. Dezember 1912.)

Unter Pinakolin-Umlagerung versteht man bekanntlich den bei α -Glykolen vielfach beobachteten Platzwechsel eines Hydroxyls mit einem Alkyl, das an dem das zweite Hydroxyl tragenden Kohlenstoffatome haftet, wobei unter Wasserabspaltung ein Keton entsteht. Unter dem Einflusse von Reduktionsmitteln hat sich diese Reaktion in einzelnen Fällen umkehren lassen, als das Alkyl dabei wieder an den alten Platz zurückwandert. Solche Fälle sind nicht häufig, z. B.



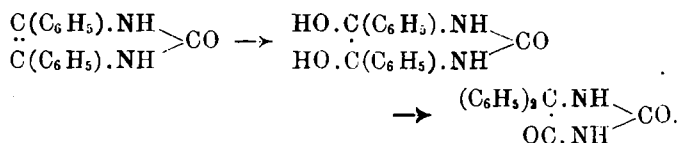
Entsprechend gibt β Benzpinakolin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, bei Reduktion mit Phosphor und Jodwasserstoff symmetrisches Tetraphenyläthau, das ersichtlich aus dem zunächst gebildeten Tetraphenyläthylen durch Fortgang der Reduktion entstanden ist. Über die Theorie des Vorgangs und über weitere Beispiele soll an anderem Orte gehandelt werden.

An dieser Stelle sei ein neues Beispiel, und zwar aus der Reihe der Glyoxalone gegeben. 4.5-Diphenyl-glyoxalon wird durch Salpetersäure zu 4.5-Diphenyl-glyoxalon-glykol¹⁾ oxydiert, das

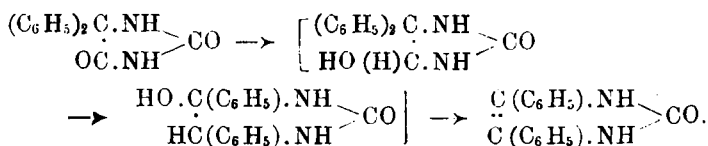
¹⁾ Der fettgedruckte Pfeil gibt die Stelle der »Austausch-Umlagerung« an; nicht isolierte Zwischenprodukte sind eingeklammert.

²⁾ H. Biltz, A. 368, 164 [1909].

sich unter dem Einflusse von Alkalien in 5.5-Diphenyl-hydantoin durch normale Pinakolin-Umlagerung überführen läßt:



Vor einiger Zeit wurde nun von uns beobachtet, daß 5.5-Diphenyl-hydantoin bei energischer Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor neben Spaltungsstücken auch 4.5-Diphenyl-glyoxalon liefert. Der Verlauf der Reaktion ist folgendermaßen aufzufassen:



Er entspricht also völlig der Reduktion von Pinakolin; nur konnte der als Zwischenprodukt zunächst entstehende Alkohol nicht gefaßt werden.

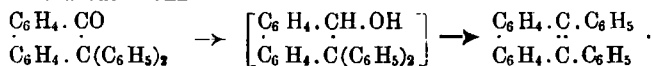
Auch die eben erwähnten Spaltungsstücke des Diphenyl-hydantoin besitzen Interesse, da aus ihrer Bildung die Konstitution des Diphenyl-hydantoin folgt. Es entstanden Diphenyl-essigsäure und Diphenyl-methan. Da bei ihrer Bildung eine Umlagerung sicher ausgeschlossen ist, ergibt sich, daß die beiden Phenyle im Diphenyl-hydantoin an einem Kohlenstoffatome stehen. Zu demselben Schlusse hatte die Synthese¹⁾ des Diphenyl-hydantoin aus Benzilsäure und Harnstoff und das chemische Verhalten des Stoffes²⁾ geführt.

Des weiteren wurde 5.5-Diphenyl-hydantoin durch Destillation über Zinkstaub³⁾ reduziert. Dabei entstand Diphenyl-methan

¹⁾ H. Biltz, A. 368, 225 [1909]; vergl. A. Angeli, R. A. L. [5] 17, I, 311 [1908].

²⁾ H. Biltz, B. 41, 1379 [1908].

³⁾ Dafür, daß bei der Reduktion eines Ketons durch Destillation über Zinkstaub Austausch-Umlagerung eintreten kann, sei als Beispiel angeführt, daß 9.9-Diphenyl-phenanthron auf diese Weise in 9.10-Diphenyl-phenanthren übergeführt werden kann:



A. Werner, A. Grob, B. 37, 2903 [1904]. S. F. Acree, Am. 33, 183 ff. [1905]. Die Analogie dieses und des oben behandelten Falles ist vollkommen.

and Benzonitril. Die Bildung des ersteren ist leicht verständlich; die des letzteren erklärt sich durch vorhergehende umgekehrte Pina-kolin-Umlagerung zu 4.5-Diphenyl-glyoxalon, das, wie besondere Versuche zeigten, bei der Destillation über Zinkstaub in der Tat Benzo-nitril liefert.

5.5-Bis-*p*-bromphenyl-hydantoin war gegen Jodwasserstoff und Phosphor noch widerstandsfähiger als der nicht bromierte Stoff; ganz im Einklange mit meinen letzthin über die Festigkeit der Kohlenstoff-Stickstoffbindung geäußerten Ansichten¹⁾. Als Umsetzungsprodukte konnte nur Bis-*p*-bromphenyl-methan sicher nachgewiesen und das Entstehen von Bis-*p*-bromphenyl-essigsäure und Bis-*p*-bromphenyl-glyoxalon wahrscheinlich gemacht werden.

Reduktion von 5.5-Diphenyl-hydantoin mit Jodwasserstoff.

5.5-Diphenyl-hydantoin läßt sich sehr schwer reduzieren. Bemerkenswert ist seine Beständigkeit alkalischen Reduktionsmitteln gegenüber, die wohl damit zusammenhängt, daß es sich im alkalischen Medium bildet. Es wird durch mehrstündiges Kochen mit Zink und chlorwasserstoffhaltigem Eisessig oder mit 55-prozentiger Jodwasserstoffsäure und Phosphor nicht verändert; ebensowenig in kochender, alkoholischer oder amyalkoholischer Lösung durch Natrium oder Kalium. Dagegen wurde es durch Jodwasserstoff und Phosphor bei hoher Temperatur angegriffen.

Je 1.5 g 5.5-Diphenyl-glyoxalon, 5 g frisch destillierte Jodwasserstoffsäure (Dichte 1.67) und 1 g roter Phosphor wurden im geschlossenen Rohre vier bis fünf Stunden auf 170–180° erhitzt. Der Inhalt je dreier solcher Rohre wurde gemeinschaftlich aufgearbeitet, wobei sich nach mancherlei Mißerfolgen folgender Weg als zweckmäßig erwies. Der Rohrinhalt wurde mit warmem Wasser aus den Röhren gespült und durch Aufkochen, Abkühlenlassen, Abgießen und mehrfaches Nachspülen mit Wasser von Phosphorsäure befreit. Es blieben etwa 3.5 g einer halbfesten Masse, die nach Trocknen im Exsiccator mit Benzol gelöst wurde; dabei blieb etwas roter Phosphor und wenig Diphenyl-hydantoin zurück. Aus dem stark blau fluorescierenden Filtrate krystallisierten in drei Portionen 0.7, 0.5, 0.15, zusammen 1.35 g eines Gemisches von Diphenyl-essigsäure, 4.5-Diphenyl-glyoxalon und wenig Diphenyl-hydantoin, während das gebildete Diphenyl-methan in der Mutterlauge blieb.

Das Krystallgemisch ließ sich auf Grund der verschiedenen starken Acidität seiner Bestandteile trennen. Zunächst wurde es mit verdünnter

¹⁾ H. Biltz, B. 43, 1632 [1910].

Natronlauge gekocht, bis alles gelöst war. Beim Erkalten krystallisierte langsam 0.35 g Diphenyl-glyoxalon aus; aus dem Filtrate wurde 0.1 g Diphenyl-hydantoin mit Kohlendioxyd und weiterhin 0.9 g Diphenyl-essigsäure mit Salzsäure gefällt. Das 4.5-Diphenyl-glyoxalon wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wobei die bekannte blauviolette Fluoreszenz schön zu beobachten war. Es wurde verglichen mit einem durch Krystallisieren aus Natronlauge und dann aus Alkohol — also in gleicher Weise — gereinigten Präparate von Diphenyl-glyoxalon: beide zeigten gleiche Lösungs- und Krystallisations-Eigenschaften, gleiche Krystallform, gleichen Schmelz- und Mischschmelzpunkt. Ihre Identität ist sicher. Die Diphenyl-essigsäure wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert (Schmp. 146—147°) und war in jeder Beziehung mit einem aus Benzilsäure erhaltenen Präparate gleich.

0.2055 g Subst.: 0.5935 g CO₂, 0.1085 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₂. Ber. C 79.2, H 5.7.

Gef. » 78.8, » 5.9.

Das in der Benzil-Mutterlauge enthaltene Diphenyl-methan (1.5 g) fiel schon durch seinen Geruch auf; es wurde zu Benzophenon oxydiert und durch dessen Schmp. 47° und durch den seines Phenylhydrazons, Schmp. 136°, identifiziert.

Aus 4.5 g Diphenyl-hydantoin wurden in dieser Weise also 2.85 g Reaktionsprodukte erhalten, die 3.8 g Diphenyl-hydantoin entsprechen. Verloren ging nur die 0.7 g Diphenyl-hydantoin entsprechende Masse an Umsetzungsprodukten, was bei der komplizierten Aufarbeitung erklärlich ist; jedenfalls ist etwas Diphenyl-essigsäure beim Waschen des Rohproduktes mit Wasser gelöst worden.

Destillation von 5.5-Diphenyl-hydantoin über Zinkstaub.

Bei der Destillation von vier Portionen zu je 3 g Diphenyl-hydantoin über Zinkstaub, deren Einzelheiten ebenso wie die Ausföhrung der Trennung usw. in der Dissertation von Hrn. Dr. Seydel näher beschrieben ist, entstanden 8 g eines hellbräunlichen Öls, das sich durch mehrfache Destillation leicht in zwei Anteile trennen ließ. Aus dem zwischen, 190° und 204° übergehenden Anteile wurde 1.1 g reines Benzonitril erhalten, das bei 190—192° sott¹⁾ und weiter durch Überföhrung in Benzoessäure identifiziert wurde. Die zwischen 205° und 280° überdestillierende Portion lieferte 1.7 g Diphenyl-methan vom Sdp. 265°²⁾; es wurde weiter durch den Schmp. 25—26°³⁾,

¹⁾ W. H. Perkin (Soc. 69, 1206 [1896]) gibt 190.7° an.

²⁾ W. H. Perkin (Soc. 69, 1195 [1896]) gibt 264.7° an.

³⁾ Th. Zincke (A. 159, 375 [1871]) gibt 26° an.

durch Oxydation zu Benzophenon und Darstellung von dessen Phenylhydrazon charakterisiert.

Zur Prüfung, ob 4.5-Diphenyl-glyoxalon bei der Destillation über Zinkstaub ebenfalls Benzonitril gibt, wurden in gleicher Weise 12 g Diphenylglyoxalon in vier Portionen verarbeitet. Dabei entstanden viel gasige Produkte und nur 2.5 g eines Öls, aus dem durch wiederholte Destillation 1.0 g Benzonitril herausgearbeitet wurde; Siedepunkt, Geruch und Verseifung zu Benzoesäure erwiesen es als solches. Die höher siedenden Anteile schienen ein wenig symmetrisches Diphenyl-äthan zu enthalten; doch war die Menge zu einem sicheren Nachweise zu gering.

Reduktion von 5.5-Bis-*p*-bromphenyl-hydantoin mit Jodwasserstoff.

Bis-*p*-bromphenyl-hydantoin wird durch Reduktionsmittel noch schwieriger als Diphenyl-hydantoin angegriffen. Selbst bei vierstündigem Erhitzen mit höchst konzentrierter Jodwasserstoffsäure (Dichte 1.96) und Phosphor auf 170–180° wurde es nicht wesentlich verändert. Erst als 1.5 g Bis-*p*-bromphenyl-hydantoin, 1 g roter Phosphor und 5 g der eben genannten Jodwasserstoffsäure 4–5 Stdn. auf 210–220° erhitzt wurden, trat Reaktion ein.

Der Inhalt der Röhre wurde mit etwas Wasser gemischt und mehrfach mit Äther ausgezogen. Die ätherischen Auszüge gaben an Natriumcarbonatlösung ein wenig einer Säure ab, die beim Ansäuern mit Salzsäure langsam ausfiel, deren Menge zur sicheren Identifizierung aber zu gering war; jedenfalls lag Bis-*p*-bromphenyl-essigsäure¹⁾ vor. Die ätherische Lösung gab beim Eindunsten etwa 1 g eines aromatisch riechenden Öles, das von einigen Kryställchen Bis-*p*-bromphenyl-hydantoin durch Wiederaufnehmen mit etwas Äther und Filtrieren befreit wurde. Es wurde durch Oxydation zu *p,p'*-Dibrombenzophenon (Schmp. 173–174°) als Bis-*p*-bromphenylmethan erwiesen.

Auf Bildung von Spuren Bis-*p*-bromphenyl-glyoxalon ließ die violette Fluorescenz der Lösungen des Destillates schließen.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

¹⁾ H. Biltz, B. 43, 1819 [1910].