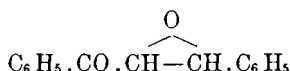


#### 44. Oskar Widman: Über das Benzoyl-phenyl-oxydoäthan, ein drittes Isomeres des Dibenzoyl-methans.

(Eingegangen am 19. Januar 1915.)

Im Jahre 1889 fand B. Löwenheim<sup>1)</sup>, daß Benzalacetophenon-dibromid bei Behandlung mit alkoholischer Kalilösung neben geringen Mengen von »Dibenzoyl-methan« als Hauptprodukt ein Isomeres des letzteren ergibt, das sich zwar im Schmelzpunkt und mehreren Reaktionen von jenem nicht unterscheidet, durch Alkaliumlöslichkeit und Fehlen der Eisenchlorid-Reaktion aber davon abweicht. Löwenheim selbst faßte den neuen Körper als ein Benzoyl-phenyl-oxydoäthan:



auf. Zehn Jahre später machte Johannes Wislicenus in Verbindung mit Schülern (l. c.) die beiden Körper zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung, erkannte das »Dibenzoylmethan« als  $\alpha$ -Oxybenzal-acetophenon, konnte aber für die Löwenheim'sche Verbindung zwischen der 1.3-Diketo und der Oxydoformel nicht entscheiden. In dieser Lage ist die Frage mindestens experimentell bis jetzt geblieben, und die Entdeckung des dritten Isomeren war immer wünschenswert.

Wie ich in einer früheren Abhandlung<sup>2)</sup> kurz erwähnte, ist es mir gelungen, das Benzoyl-phenyl-oxydoäthan in sehr einfacher Weise darzustellen, und zwar nach einer Methode, die von E. Erlenmeyer jun.<sup>3)</sup> im Prinzip zuerst entdeckt und dann von Darzens<sup>4)</sup> und Claisen<sup>5)</sup>, allerdings nur für die Darstellung von Glycidsäureestern, näher studiert worden ist.

Wird in eine alkoholische Lösung von  $\omega$ -Halogen-acetophenon Natriumäthylat-Lösung eingetropft, so entstehen, wie ich (l. c.) bewiesen habe, *cis*- und *trans*-2-Halogeno-3.4-oxydo-3.5-diphenyl-tetrahydrofurane ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Halogendiphenacyle«). Ist aber Benzaldehyd (etwa 1½ Mol.) zugegen, so bildet sich dabei nur das Benzoyl-phenyl-oxydoäthan. Diese Verbindung ist von den fraglichen Isomeren ganz verschieden, schmilzt bei 89—90° (statt 77—78°), addiert sehr leicht Chlorwasserstoff und gibt mit Hydroxylamin, Semicarbazid und Hydrazin früher nicht bekannte Verbindungen, die unter Sprengung des

<sup>1)</sup> J. Wislicenus, A. 308, 219 [1899].

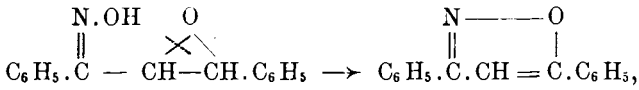
<sup>2)</sup> A. 400, 86 [1913].

<sup>3)</sup> A. 271, 161 [1892].

<sup>4)</sup> C. r. 139, 1214 [1904]; 141, 166 [1905].

<sup>5)</sup> B. 38, 693 [1905].

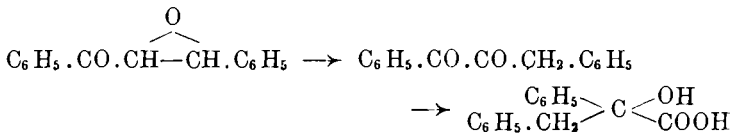
Oxydoringes in von Wislicenus schon beschriebene 1.3-Diketoderivate, z. B.:



übergeführt werden können. Daraus geht hervor, daß die Löwenheimsche Verbindung nicht eine Oxydverbindung, sondern das wahre Dibenzoylmethan ist.

Die angewandte Methode läßt voraussehen, daß man in analoger Weise eine neue Reihe von Oxydverbindungen synthetisieren kann. Die HHrn. S. Bodforss und H. Jörlander habe ich beauftragt, dieses Thema näher zu verfolgen; darüber soll später berichtet werden.

Wie Jörlander bei dem Anisoyl-phenyl-oxydoäthan zuerst beobachtete, kann eine Sprengung des Oxydoringes auch in einer andern Richtung, und zwar durch Behandlung mit alkoholischer Alkalilauge, bewirkt werden. Dabei entsteht zunächst ein 1.2-Diketon, das sich weiter in eine Oxycarbonsäure unter Benzilsäure-Umlagerung umsetzt:



### Experimenteller Teil.

#### Benzoyl-phenyl-oxydoäthan.

25 g  $\omega$ -Chloracetophenon oder 32 g Bromacetophenon wurden neben 25 g Benzaldehyd (1½ Mol.) in Alkohol gelöst und die Lösung mit Eis abgekühlt, wobei die Substanz teilweise auskristallisierte. Unter stetigem Schütteln wurden dann 3.75 g (1 Atom) in Alkohol gelöstes Natrium eingetropft. Nach beendeter Operation zeigte die schwach gelbe Lösung neutrale Reaktion. Nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Natriumsalzes wurde das Produkt mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute etwa 80 % der berechneten.

Die Verbindung ist in warmem Alkohol leicht löslich und kristallisiert in kleinen, spröden Tafeln. Schmp. 89—90°.

0.2254 g Sbst.: 0.6661 g CO<sub>2</sub>, 0.1114 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (224.1). Ber. C 80.32, H 5.40.

Gef. „ 80.60, „ 5.53.

Das Benzoyl-phenyl-oxydoäthan ist in kalter Natronlauge unlöslich, in warmer löst es sich nur spurenweise unter Gelbfärbung. Gibt in alkoholischer Lösung keine Eisenchlorid-Reaktion. Von kalter,

konzentrierter Schwefelsäure wird es unter Wärmeentwicklung braunrot gefärbt. Kann ohne Veränderung fast zum Kochen erhitzt werden. Von mit Ammoniakgas gesättigtem Alkohol wird es nicht angegriffen.

#### Chlorhydrin des Benzoyl-phenyl-oxydoäthans.

Wenn man die Oxydverbindung mit kaltem, chlorwasserstoffgesättigtem Alkohol übergießt, so geht sie allmählich in Lösung, und bald beginnen sich Krystalle abzuscheiden. Die neue Verbindung ist in kaltem Benzol äußerst leicht löslich, kann aber nach Zusatz von viel Ligroin daraus umkrystallisiert werden. Spitzige, ziemlich dicke, derbe Krystalle. Schmp. 106—107°.

0.1734 g Subst.: 0.4423 g CO<sub>2</sub>, 0.0813 g H<sub>2</sub>O, 0.0228 g Cl (nach Dennstedt).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ClO<sub>2</sub> (260.56). Ber. C 69.08, H 5.03, Cl 13.61.

Gef. » 69.57, » 5.25, » 13.15.

Bei Behandlung in alkoholischer Lösung bei 0° mit 1 At. Natrium wurde das Benzoyl-phenyl-oxydoäthan wiedergebildet.

#### Einwirkung des Hydroxylamins auf das Benzoyl-phenyl-oxydoäthan.

Wislicenus erhielt sowohl aus Oxybenzal-acetophenon, als aus Dibenzoylmethan beim Behandeln mit salzsaurem Hydroxylamin das Diphenyl-isoxazol in bei 140.5—141° schmelzenden, rhombischen Täfelchen oder sechsseitigen Prismen und mit freiem Hydroxylamin in großem Überschuß daneben auch ein in kurzen, glasglänzenden Prismen krystallisierendes, bei 165° schmelzendes Oxim.

Von dem Monoxim des Benzoyl-phenyl-oxydoäthans sind offenbar 4 stereoisomere Formen, zwei von dem Oxydoringe, zwei von der Oximgruppe abhängig, möglich. Mindestens 3 von diesen habe ich beobachten können, eine bei 169° schmelzende ( $\alpha$ -) bildet sich bei der Darstellung mit salzsaurem Hydroxylamin, eine bei 161° schmelzende ist gegen Einwirkung von Chlorwasserstoff unempfindlich, eine oder wahrscheinlich zwei sind sehr unbeständig, gehen sehr leicht in einander über und werden von einer Spur Chlorwasserstoff in die  $\alpha$ -Form übergeführt. Auf Konfigurationsbestimmungen habe ich verzichten müssen. Alle verlieren bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure Wasser und geben das von Wislicenus beschriebene Diphenyl-isoxazol.

Eine Bildung des bei 165° schmelzenden Oxims habe ich nicht sicher wahrnehmen können.

#### $\alpha$ -Oxim des Benzoyl-phenyl-oxydoäthans.

Wenn eine alkoholische Lösung von der Oxydverbindung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin

(2 Mol.) versetzt wird, so krystallisiert binnen ein paar Tagen bei gewöhnlicher Temperatur das Oxim in weißen, langen, feinen, in warmem Alkohol sehr leicht löslichen Nadeln aus, die bei 169—169.5° langsam schmelzen. In der Mutterlauge befindet sich eine beträchtliche Menge von dem eben beschriebenen Chlorhydrin.

0.1607 g Subst.: 0.4396 g CO<sub>2</sub>, 0.0812 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (239.11). Ber. C 75.28, H 5.48.

Gef. » 75.26, » 5.65.

Andere Oxime entstehen beim Behandeln der Oxydverbindung mit freiem Hydroxylamin oder Hydroxylamin-acetat.

#### β-Oxim.

5 g Benzoyl-phenyl-oxydoäthan wurden mit einer alkoholischen Lösung von Hydroxylamin, aus 3 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 2 g Natriumcarbonat bereitet, versetzt. Die Lösung wurde eine Zeit schwach erwärmt und dann bei Zimmertemperatur über Nacht stehen gelassen. Dabei hatten sich Krystalle (2 g) abgeschieden. Diese wurden abfiltriert und aus der Mutterlauge eine neue Krystallisation erhalten. Diese letztere wurde umkrystallisiert und daraus leicht eine in zu Ballen vereinigten Nadeln krystallisierende Verbindung erhalten, die bei 161° konstant schmolz und in dem Rohre leicht erstarrte. Auch beim Umkrystallisieren bei Gegenwart von Chlorwasserstoff wurde der Schmelzpunkt nicht verändert.

4.260 mg Subst. (nach Pregl): 11.79 mg CO<sub>2</sub>, 2.08 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (239.11). Ber. C 75.28, H 5.48.

Gef. » 75.48, » 5.46.

#### γ- und δ(?) -Oxim.

Die bei dem oben beschriebenen Versuche erhaltene erste Krystallmasse schmolz bei etwa 142—148° und gab nach einer Umkrystallisation aus Alkohol große Krystallaggregate von sechsseitigen, langgestreckten, ziemlich dicken Tafeln, die bei 148—149° langsam schmolzen. Bei erneuter Umkrystallisation sinken indessen die Schmelzpunkte, werden sehr unscharf und liegen zwischen etwa 122—135°.

Ganz ähnliche Ergebnisse habe ich auch bei Behandlung mit Hydroxylamin-acetat erhalten. Das Verhältnis beruht offenbar auf einer gegenseitigen Umlagerung zwischen zwei stereoisomeren Formen. Charakteristisch für die beiden ist, daß sie von Chlorwasserstoff äußerst leicht in das α-Oxim übergeführt werden. Man braucht nur die Gefäßwand mit einem in Chlorwasserstoff-haltigen Alkohol getauchten Glasstabe zu berühren und dann die Lösung zu erwärmen,

um eine völlige Umlagerung zu bewirken. Man kann sogar der Umwandlung der Krystalle mit den Augen folgen.

0.1767 g Sbst. (Schmp. 122—137°): 0.4889 g CO<sub>2</sub>, 0.0899 g H<sub>2</sub>O. — 0.1996 Sbst.: 9.9 ccm N (17°, 765 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (239.11). Ber. C 75.28, H 5.48, N 5.86.

Gef. » 75.46, » 5.69, » 5.88.

Diphenyl-isoxazol wird sowohl aus dem  $\alpha$ -Oxim als auch aus dem bei 122—137° schmelzenden Oximgemisch ( $\gamma$  und  $\delta$ ) gebildet, wenn sie jedes für sich in Eisessiglösung mit konzentrierter Schwefelsäure (1/3 von dem Volumen) einige Male zum Kochen erhitzt werden. Die Identität des Oxazols wurde durch Mischprobe mit einem nach Wislicenus dargestellten Präparate bestätigt (Schmp. 141°).

#### Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoyl-phenyl-oxydoäthan.

2.3.5-Triphenyl-pyrazol. Eine Eisessiglösung von äquimolekularen Mengen Oxydoverbindung und Phenylhydrazin, die sich bald gelb bis gelbrot färbte, schied nach mehreren Tagen harte Kugeln in beinahe theoretischer Ausbeute ab. Bei Umkrystallisationen aus Alkohol wurden weiche, fast weiße, kurze Nadeln vom Schmp. 138—138.5° (nach Knorr und Laubmann<sup>1)</sup>) 137—138°, nach Wislicenus (137°) erhalten.

0.1619 g Sbst.: 0.5040 g CO<sub>2</sub>, 0.0828 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (296.15). Ber. C 85.09, H 5.45.

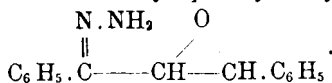
Gef. » 84.90, » 5.72.

Ein Phenylhydrazon mit intakter Oxydogruppe war nicht zu finden.

#### Einwirkung von Hydrazin auf Benzoyl-phenyl-oxydoäthan.

Nach Knorr und Duden<sup>2)</sup> und Wislicenus (l. c.) geben das  $\alpha$ -Oxybenzal-acetophenon und das Dibenzoylmethan mit Hydrazin dasselbe bei 199—200° schmelzende Diphenyl-pyrazol.

#### Hydrazon des Benzoyl-phenyl-oxydoäthans,



Eine warme alkoholische Lösung von 5 g Oxydoverbindung wurde mit 2.3 g (etwa 2 Mol.) Hydrazinhydrat versetzt, wobei eine schwache Gelbfärbung eintrat. Bald begannen Krystalle sich abzuschcheiden; die

<sup>1)</sup> B. 21, 1206 [1888].    <sup>2)</sup> B. 26, 116 [1893].

Lösung wurde dann zum Erkalten stehen gelassen. Schon nach Abwaschen mit Alkohol war die abgeschiedene Krystallmasse nahezu rein.

Die Verbindung konnte aus benzolhaltigem Alkohol umkrystallisiert werden, zeigte aber Neigung zum Verharzen. Die Mutterlaugen wurden bald ganz rot und setzten ein rotes Öl ab. Ausbeute etwa 2.5 g.

Das Hydrazon ist in kochendem Alkohol schwer, in Benzol leicht und in Chloroform fast gar nicht löslich. Es krystallisiert in weichen, farblosen Nadeln, die bei 209° langsam schmelzen. Wird beim Kochen in alkoholischer Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd nicht angegriffen.

0.1970 g Sbst.: 0.5485 g CO<sub>2</sub>, 0.1111 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O (238.13). Ber. C 75.59, H 5.93.

Gef. » 75.94, » 6.31.

Bei Erwärmung mit gewöhnlicher Salzsäure wird ein Hydrochlorid gebildet, das in heißem Wasser oder Salzsäure sehr schwer löslich, in Alkohol aber leichter löslich ist und in haarfeinen, weißen Nadeln krystallisiert.

Das Chloroplatinat scheidet sich als gelbes Krystallpulver allmählich ab, wenn man eine warme Lösung des Hydrazons in etwa gleichen Teilen Alkohol und Salzsäure mit einer warmen alkoholhaltigen Platinchloridlösung versetzt.

0.1846 g Sbst., im Exsiccator getrocknet, verloren bei 100° 0.0074 g H<sub>2</sub>O und ergaben 0.0387 g Pt.

[C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + 2 H<sub>2</sub>O (922.3). Ber. Pt 21.17, H<sub>2</sub>O 3.91.

Gef. » 20.96, » 4.01.

Ein Acetylderivat, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O:N.NH.CO.CH<sub>3</sub>, kann auch erhalten werden. Das Hydrazon von Benzoyl-phenyl-oxydoäthan löst sich leicht in schwach erwärmtem Essigsäureanhydrid. Nach Verdampfen mit Methylalkohol bleibt ein farbloses Öl zurück, das beim Reiben mit Ligroin und ein wenig Benzol zu kleinen, kurzen, wohl ausgebildeten Krystallen erstarrt. Am besten wird die Verbindung aus Eisessig bei allmählichem Zusatz von wenig Wasser umkrystallisiert. Schmilzt bei 139—140°.

0.1880 g Sbst.: 0.5021 g CO<sub>2</sub>, 0.1039 g H<sub>2</sub>O. — 4.444 mg Sbst.: 0.397 ccm N (18.5°, 757 mm) (nach Pregl).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (280.15). Ber. C 72.82, H 5.76, N 10.00.

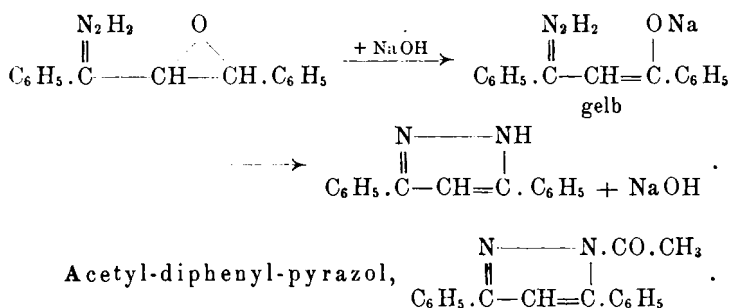
Gef. » 72.84, » 6.18, » 10.42.

Diphenyl-pyrazol. Wenn man das Hydrazon des Benzoyl-phenyl-oxydoäthans in eine überschüssige Natriummethylat-Lösung beim Kochen einträgt, so wird die Lösung schnell gelb bis gelbrot gefärbt, allmählich verblaßt aber die gelbe Farbe und verschwindet gänzlich beim Ansäuern mit Essigsäure. Beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich Krystalle ab, die in Alkohol leicht löslich sind und daraus in schönen, glänzenden, viellächigen, bei 199° schmelzenden Prismen

anschießen. Die Eigenschaften stimmten in allen Beziehungen mit denen des schon bekannten Diphenylpyrazols überein und die Identität wurde auch durch eine Mischprobe bestätigt.

Dieselbe Verbindung wurde auch unter ähnlichem Farbumschlag erhalten, als das Hydrazon in siedender alkoholischer Lösung mit einem großen Überschuß an Natrium behandelt wurde. Ein Reduktionsprodukt war dabei nicht entstanden.

Die Reaktion verläuft offenbar nach folgendem Schema:



Das Diphenylpyrazol wurde im Reagenrohr dreimal mit Essigsäureanhydrid zum Kochen erhitzt. Das mit Wasser ausgefällte Öl erstarrte beim Reiben mit Äther. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in schönen, langgestreckten, sechsseitigen Blättern, die bei 87° schmelzen.

0.1717 g Sbst.: 0.4913 g CO<sub>2</sub>, 0.0889 g H<sub>2</sub>O. — 3.619 mg Sbst.: 0.335 ccm N (18°, 775 mm) (nach Pregl).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O (262.1). Ber. C 77.83, H 5.38, N 10.69.

Gef. » 78.04, » 5.79, » 10.74.

#### Semicarbazon des Benzoyl-phenyl-oxydoäthans.

Nach Wislicenus geben sowohl das Oxybenzal-acetophenon als auch das Dibenzoylmethan bei Einwirkung von Semicarbazid neben Diphenylpyrazol ein in dünnen Täfelchen krystallisierendes, von ca. 185° an unter Gasentwicklung schmelzendes Semicarbazon.

Eine warme alkoholische Lösung von Benzoyl-phenyl-oxydoäthan wurde mit einer Lösung von 2 Mol. Semicarbazid-acetat gemischt und die Mischung eine Weile erhitzt und dann mehrere Tage sich selbst überlassen. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich nach und nach ein krystallisierendes Öl ab. Bei Umkrystallisation aus siedendem Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich war, wurden schöne, lange, glänzende, spröde, sechsseitige Prismen erhalten. Beim Erhitzen im Rohr verhält sich die Verbindung eigentümlich. Sie beginnt schon bei etwa 150° zu schmelzen, ist völlig, wenn auch opak bei 158° geschmolzen, erstarrt aber bei fortgesetzter Erhitzung und schmilzt unter Gasentwicklung wieder bei 183—184°.

0.1732 g Subst.: 0.4323 g CO<sub>2</sub>, 0.0856 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (281.15). Ber. C 68.29, H 5.38.

Gef. » 68.07, » 5.53.

Wird die Substanz im Reagensrohr vorsichtig zum Schmelzen erhitzt, so tritt plötzlich eine explosionsartige Reaktion ein, worauf alles krystallinisch erstarrt. Die gebildete Verbindung schmilzt bei 199° und ist Diphenyl-pyrazol.

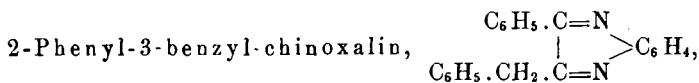
#### Einwirkung von alkoholischer Alkalilauge auf Benzoyl-phenyl-oxydoäthan.

α-Oxybenzal-acetophenon wie auch Dibenzoylmethan löst sich in alkoholischer Natronlauge farblos, das Benzoyl-phenyl-oxydoäthan aber mit tief gelber bis gelbroter Farbe. Die gebildeten Natriumverbindungen können also nicht identisch sein und der Oxydoring wird nicht zur Bildung jener Verbindungen gesprengt.

Kocht man indessen eine alkoholische Lösung der Oxydoverbindung mit etwa 2 Mol. Natriumäthylat 1—2 Minuten, verdünnt dann mit viel Wasser und sättigt die eventuell filtrierte Lösung mit Kohlensäure, so scheidet sich unter Entfärbung eine weiße Emulsion ab, die nach Ätherextraktion ein gelbliches Öl liefert. Dieses löst sich so gut wie farblos in Alkohol und zeigt eine braunrote Eisenchloridreaktion, die jedoch nach einigen Stunden bei Zimmertemperatur verschwindet.

Das Öl, mit dessen näherer Untersuchung ich Hrn. Jörlander betraut habe, enthält das:

Phenyl-benzyl-glyoxal, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.CO.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
neben seiner Enolform. Dieses erhellt daraus, daß bei der Erwärmung in alkoholischer Lösung mit o-Phenylendiamin (1 Mol.) das



entsteht. Diese Verbindung ist in warmem Alkohol sehr leicht löslich und krystallisiert daraus leicht in langen, farblosen Prismen, die bei 98—99° schmelzen.

5.236 mg Subst. (nach Pregl): 16.38 mg CO<sub>2</sub>, 2.60 mg H<sub>2</sub>O. — 4.215 mg Subst.: 0.341 ccm N (16.2°, 754 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (296.15). Ber. C 85.09, H 5.45, N 9.44.

Gef. » 85.32, » 5.56, » 9.48.

#### Benzyl-phenyl-glykolsäure.

10 g Benzoyl-phenyl-oxydoäthan wurden mit einer Lösung von 2 g Natrium (2 Atome) in 50 ccm Alkohol 1½ Stunden lang gekocht.



Die Lösung wurde dann mit Wasser stark verdünnt und mit Salzsäure gefällt. Dabei schied sich diese Säure krystallinisch ab; sie wurde durch Umkrystallisieren aus Benzol leicht gereinigt. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in kochendem Benzol, krystallisiert in feinen Nadeln und schmilzt bei 165—166°. Ausbeute etwa 7 g.

0.1827 g Subst.: 0.4986 g CO<sub>2</sub>, 0.0954 g H<sub>2</sub>O. — 4.034 mg Subst. (nach Pregl): 10.96 mg CO<sub>2</sub>, 2.04 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (242.11). Ber. C 74.35, H 5.83.  
Gef. » 74.43, 74.10, » 5.84, 5.66.

Dieselbe Säure, wenn auch etwas zu niedrig (160—161°) schmelzend, ist schon im Jahre 1892 von Wera Bogdanowska<sup>1)</sup> aus Dibenzylketon durch Oxydation mit Luft in Kalilauge in geringer Menge neben Benzoesäure erhalten worden.

Wird die Säure mit Kaliumbichromat in Eisessig oxydiert, so entsteht in vorzüglicher Ausbeute bei 60° schmelzendes Desoxybenzoin, dessen Identität durch eine Mischprobe bestätigt wurde.

Upsala, Universitätslaboratorium.

#### 45. Sigmund Fränkel und Felix Bruckner: Über aromatische Diglycine.

[Aus dem Laboratorium der Ludwig-Spiegler-Stiftung in Wien.]

(Eingegangen am 20. Januar 1916.)

Wir haben, um komplexere Farbstoffe von indigoidem Typus zu synthetisieren, die Phenyl-diglycine dargestellt, da sich hier die Möglichkeit ergeben hätte, an einem und demselben Ringsystem 2 chromophore Gruppen zu erzeugen. Diglycine lassen sich<sup>2)</sup> ebenso wie die Monoglycine durch Einwirkung von Glykolsäurenitril oder molekularen Mengen von Formaldehyd und Blausäure auf Phenylen-diamine herstellen. So konnten die Diglycine von Phenylen- und Toluylendiamin hergestellt werden; allerdings nur die beiden *para*-Verbindungen. Ältere Versuche von Zimmermann und Knyrim<sup>3)</sup>, nach der nächstliegenden Methode Diglycine aus Phenylen-diaminen und Halogenessigsäure zu erzeugen, mißlangen sämtlich; wohl er-

<sup>1)</sup> B. 25, 1276 [1892].

<sup>2)</sup> D. R.-P. 145062, Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst, siehe Friedländer, Fortschritte der Teerfarben-Fabrikation VII, 76.

<sup>3)</sup> B. 16, 514 [1883].