

66. Henrik Jörlander: Über das Anisoyl-phenyl-oxidoäthan und andere Keto-oxidoverbindungen.

[Zweite Mitteilung.]

(Eingegangen am 30. Januar 1917.)

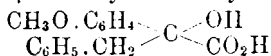
In einer früheren Mitteilung¹⁾ habe ich über die Darstellung des Anisoyl-phenyl-oxidoäthans und einiger daraus erhaltenen Verbindungen berichtet. Im Folgenden soll sein Verhalten zu Alkalien und Essigsäureanhydrid behandelt werden. Auch hier möchte ich Hrn. Prof. Dr. Widman für seine wertvollen Ratschläge meinen ergebensten Dank aussprechen.

Wie schon in einer Mitteilung von Widman²⁾ erwähnt worden ist, habe ich gefunden, daß das Anisoyl-phenyl-oxidoäthan bei vorsichtiger Behandlung mit alkoholischer Alkalilauge in das entsprechende α -Diketon übergeht. Das erhaltene Produkt gibt jedoch auch die gewöhnlichen Enolreaktionen und ist somit als Anisyl- $[\beta$ -phenyl- α -oxy-vinyl]-keton, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aufzufassen. Die Ketoform, Anisyl-benzyl-glyoxal, erhält man beim Kochen des Monoxims mit verdünnten Säuren.

Daß Oxidoverbindungen von Alkalien zu Ketonen umgelagert werden, ist bisher nicht bekannt. Von verdünnten Mineralsäuren wird diese Umwandlung ebenfalls hervorgerufen, wie schon vielfach beobachtet worden ist³⁾; hier ist aber diese Darstellungsweise nicht geeignet, da man die nicht erstarrende Ketoform erhält⁴⁾, und die Einwirkung übrigens zu Zersetzungen zu führen scheint.

In der Einwirkung von Alkalien auf Oxidoverbindungen besitzt man also ein Mittel, die fast gänzlich⁵⁾ unbekannten α -Diketone der Diphenylpropanreihe darzustellen. Einige von diesen werden unten erwähnt.

Durch kräftigeres Einwirken von Alkalien auf das Anisoyl-phenyl-oxidoäthan wird das zuerst entstandene α -Diketon unter Benzilsäure-Umlagerung in die β -Phenyl- α -anisyl- α -oxy-propionsäure,

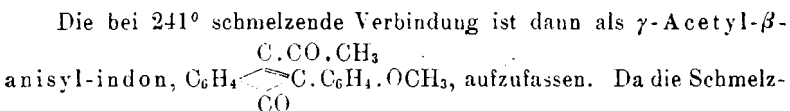
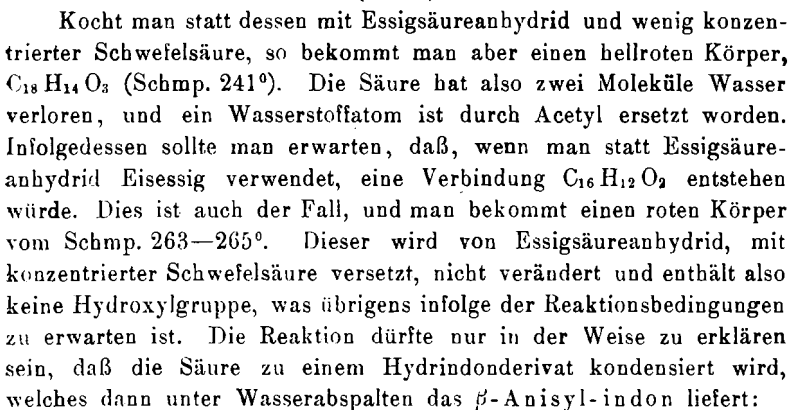


übergeführt, die beim Oxydieren mit Kaliumbichromat das Anisyl-benzyl-keton, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, liefert, woraus sich ihre Konstitution ergibt. Außer dieser Säure wird eine isomere Säure als Nebenprodukt gebildet; es ist jedoch nicht gelungen, ihre Struktur festzustellen.

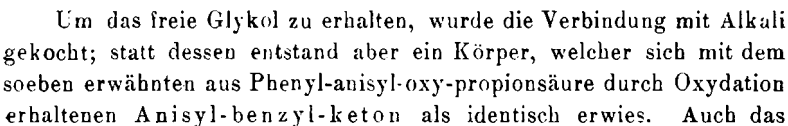
¹⁾ B. 49, 2782 [1916]; vergl. Jörlander, Inaug.-Diss., Upsala 1916.

²⁾ B. 49, 478 [1916]. ³⁾ Vergl. Tiffeneau, A. ch. [8] 10, 331 [1907].

⁴⁾ Vergl. B. 49, 2788 [1916], ⁵⁾ Siehe Bodfors, B. 49, 2811 [1916].

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{C} \cdot (\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3.$$


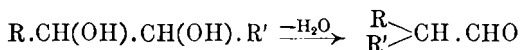
Von Essigsäureanhydrid wird das Anisoyl-phenyl-oxidoäthan selbst beim Kochen nicht angegriffen, reagiert aber damit schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn das Anhydrid mit etwas konzentrierter Schwefelsäure versetzt wird¹⁾, und man bekommt das Anisoyl-phenyl-glykol-diacetat,



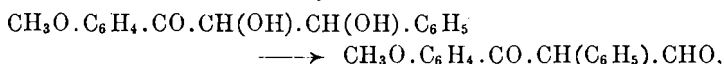
Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. L.

Kochen des Diacetats mit verdünnter Schwefelsäure ergab dasselbe Resultat.

Diese Reaktion steht in engster Beziehung mit der Umlagerung von Glykolen in Aldehyde und Ketone, die besonders von Tiffeneau¹⁾ untersucht worden ist. Nach ihm ist es, damit eine Umlagerung:



stattfinden kann, durchaus notwendig, daß die jenem Sauerstoffatom, welches sich an der Wasser-Abspaltung nicht beteiligt, benachbarte Gruppe ein aromatisches Radikal ist. Da dies hier der Fall ist, kann man die Reaktion durch Umlagerung des zuerst entstandenen Glykols zu einem β -Keto-aldehyd erklären:



welcher dann in Anisyl-benzyl-keton und Ameisensäure gespalten wird. Die Umlagerung von Glykolen in Aldehyde und Ketone ist früher unter Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure bewirkt worden; daß sie aber in einigen Fällen durch Alkalien hervorgerufen werden kann, ist meines Wissens eine neue Beobachtung.

Die Umlagerungen der Oxidoverbindung in das α -Diketon und des Diacetats in das Anisyl-benzyl-keton geben somit einen experimentellen Beweis dafür, daß beim Übergang von Oxyden in Ketone die entsprechenden Glykole nicht als Zwischenprodukte angesehen werden können, wie es Klages²⁾ angenommen hat, und daß die Hydrobenzoin-Umlagerung nicht über die intermediären Oxyde geht³⁾. Dies stimmt mit den Ansichten von Tiffeneau⁴⁾, Meerwein⁵⁾ u. a. überein. Die beiden Reaktionen haben also, obgleich sie unter ähnlichen Bedingungen verlaufen, in der Tat mit einander nichts zu tun.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid nebst nachfolgender Behandlung mit Alkali ist bei einigen anderen Keto-oxidoverbindungen untersucht worden. Bei dem *p*-Chlorbenzoyl-phenyl-glykoldiacetat nahm die Reaktion jedoch einen anderen Verlauf, und zwar lieferte das Diacetat das *p*-Chlorphenyl- $[\beta$ -phenyl- α -oxy-vinyl]-keton, $Cl.C_6H_4.CO.C(OH):CH.C_6H_5$, indem Wasser in entgegengesetzter Weise abgespalten wurde.

Die Untersuchungen über die Einwirkung von Alkali und von Essigsäureanhydrid auf Keto-oxidoverbindungen werden fortgesetzt,

¹⁾ A. ch. [8] 10, 322 [1907]; 16, 237 [1909]. ²⁾ B. 38, 1970 [1905].

³⁾ Erlenmeyer jun., A. 316, 83 [1901]; Krassusky, C. 1902, II, 1095.

⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ A. 396, 210 [1913].

weshalb ich mir dieses Gebiet, wie auch das Kondensieren von aromatischen ω -Halogenketonen mit Benzaldehyd, vorbehalten möchte.

Experimentelles.

Anisyl- $[\beta$ -phenyl- α -oxy-vinyl]-keton.

10 g Anisoyl-phenyl-oxidoäthan werden in 50 ccm kochendem Alkohol gelöst und mit 4 g in wenig Wasser gelöstem Natriumhydroxyd versetzt. Die Flüssigkeit schäumt lebhaft auf und nimmt eine stark dunkelrote Farbe an. Das Kochen wird $\frac{3}{4}$ Minuten fortgesetzt, worauf mit kaltem Wasser sogleich verdünnt und mit Salzsäure angesäuert wird. Die Flüssigkeit wird dann fast farblos, und ein schwach gelbes Öl scheidet sich aus, das nach wenigen Minuten erstarrt. Dieses Produkt ist zur Darstellung von Derivaten genügend rein und wird in quantitativer Ausbeute erhalten. Das Umkrystallisieren ist mit einem beträchtlichen Verlust verbunden, da gleichzeitig die ölige Ketoform entsteht. Aus Äther-Ligroin werden farblose und fast geruchlose Blätter vom Schmp. 98° erhalten.

0.1671 g Sbst.: 0.4607 g CO_2 , 0.0839 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 75.56, H 5.55.

Gef. » 75.19, » 5.62.

Die Verbindung ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin leicht löslich. Sie wird von Eisenchlorid in alkoholischer oder acetonischer Lösung dunkelbraun mit einem Stich ins Violette gefärbt; nach vier Tagen ist aber die Farbe verschwunden. Sie löst sich mit gelber Farbe in Natronlauge, jedoch bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich träge. Versetzt man eine warme, alkoholische Lösung mit Alkali, so wird sie intensiv rot, in konzentrierter Lösung fast schwarz gefärbt. Beim Durchleiten eines Luftstromes wird sie nicht entfärbt, wie es aber nach Bamberger¹⁾ bei mehreren α -Diketonen der Fall sein soll. Wird die Verbindung auf einem Uhrglas mit Alkohol und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure behandelt, so nimmt die Lösung eine braune Farbe an, die bei Erwärmen ins Blauviolette übergeht. Beim Erkalten tritt die braune Farbe wieder hervor.

Die Ketoform, Anisyl-benzyl-glyoxal, erhält man bei kurzem Erwärmen des Monoxims, Benzyl-*p*-methoxy-isonitroso-acetophenon (siehe unten) in alkoholischer Lösung mit konzentrierter Salzsäure. Man fällt mit Wasser und schüttelt mit Äther aus. Nach Verdampfen des Äthers im Vakuum-Exsiccator erhält man ein gelbes Öl von Benzaldehyd-ähnlichem Geruch. Frisch dargestellt, wird es von Eisenchlorid nicht gefärbt, nach ein paar Tagen ist es aber teil-

¹⁾ B. 18, 865, 1932 [1885].

weise erstarrt und gibt die Eisenchloridreaktion. Bei vorsichtigem Behandeln mit Natriumalkoholat geht es in die Enolform über. Andererseits nimmt diese bald eine gelbliche Farbe an, wird etwas schmierig und riecht nach Benzaldehyd, was offenbar auf einer partiellen Umlagerung in die Ketoform beruht. Auch beim Erwärmen mit Lösungsmitteln wird sie mehr oder weniger umgelagert.

Das Benzoylderivat entsteht beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge, bis beim Überschuß an Alkali die gelbe Farbe ziemlich schwach geworden ist. Krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättern vom Schmp. 117° und ist in Alkohol ziemlich leicht, in Benzol und Eisessig leicht löslich. Reagiert weder mit Brom noch mit *o*-Phenylendiamin.

0.1754 g Sbst.: 0.4957 g CO₂, 0.0813 g H₂O.

C₂₃H₁₈O₄. Ber. C 77.06, H 5.07,
Gef. » 77.08, » 5.19.

Das 2-Benzyl-3-anisyl-chinoxalin erhält man leicht durch Versetzen einer warmen, alkoholischen Lösung des Diketons mit *o*-Phenylendiamin. Es krystallisiert aus Benzol-Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmp. 137° und ist in Alkohol schwer, in Äther leicht und in Benzol und Eisessig sehr leicht löslich.

0.1632 g Sbst.: 0.4838 g CO₂, 0.0847 g H₂O. — 0.1789 g Sbst.: 13.0 ccm N (17°, 757 mm).

C₂₂H₁₈ON₂. Ber. C 80.94, H 5.56, N 8.59.
Gef. » 80.85, » 5.81, » 8.52.

Anisyl-benzyl-glyoxal-phenylosazon.

2 g des Diketons wurden 1/2 Stunde mit Eisessig und 2 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erwärmt. Gelbe Prismen (aus Eisessig) vom Schmp. 156°, die in Alkohol schwer, in Äther und Eisessig ziemlich leicht und in Benzol sehr leicht löslich sind.

0.1711 g Sbst.: 0.4848 g CO₂, 0.0938 g H₂O. — 0.1764 g Sbst.: 19.4 ccm N (16°, 761 mm).

C₂₈H₂₆ON₄. Ber. C 77.37, H 6.04, N 12.91.
Gef. » 77.28, » 6.13, » 13.01.

Anisyl- α -brombenzyl-glyoxal, CH₃O·C₆H₄·CO·CO·CHBr·C₆H₅, wird durch Behandeln des Diketons mit zwei Atomen Brom in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in kleinen, hellgelben Blättern vom Schmp. 68°, die in Ligroin ziemlich leicht, in den übrigen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Es gelang nicht, es mit Benzaldehyd und Natriumalkoholat zu einer Oxidoverbindung zu kondensieren.

0.2027 g Sbst.: 0.4313 g CO₂, 0.0740 g H₂O, 0.0481 g Br.

C₁₆H₁₃O₃Br. Ber. C 57.65, H 3.93, Br 24.00.
Gef. » 58.03, » 4.09, » 23.73.

Anisyl-benzyl-glyoxim.

2 g des Diketons werden in alkoholischer Lösung mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und dann mit Natronlauge in Überschuß versetzt. Die Lösung wird über Nacht stehen gelassen und dann kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Man säuert mit Salzsäure an und behandelt die abgeschiedene Masse mit Benzol. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in kleinen, farblosen Blättern, vom Schmp. 194° unter Zersetzung und ist in Alkohol und Äther ziemlich leicht, in Eisessig leicht, in Benzol aber schwer löslich. Löst sich in Natronlauge ohne Farbe auf. Von Eisenchlorid wird es in alkoholischer, nicht aber in acetonischer Lösung rotbraun gefärbt.

0.1654 g Sbst.: 0.4092 g CO₂, 0.0821 g H₂O. — 0.1759 g Sbst.: 14.6 ccm N (16°, 767 mm).

C₁₆H₁₆O₃N₂. Ber. C 67.58, H 5.68, N 9.86.

Gef. » 67.47, » 5.55, » 9.89.

Benzyl-*p*-methoxy-isonitroso-acetophenon,
CH₃O.C₆H₄.CO.C(:NOH).CH₂.C₆H₅.

Eine alkoholische Lösung des Diketons wird mit 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin 1/2 Stunde gekocht. Man fällt dann mit Wasser und krystallisiert die Verbindung aus Benzol-Ligroin um. Farblose Nadeln vom Schmp. 109°, in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer Ligroin, sehr leicht löslich. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt und löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe auf.

0.1632 g Sbst.: 0.4256 g CO₂, 0.0827 g H₂O. — 0.1842 g Sbst.: 8.7 ccm N (17°, 736 mm).

C₁₆H₁₅O₃N. Ber. C 71.34, H 5.62, N 5.21.

Gef. » 71.12, » 5.67, » 5.38.

Es ist mir gelungen, diese Verbindung auch auf eine andere Weise zu erhalten, woraus sich ihre Konstitution ergibt. Schneidewind¹⁾ hat durch Kochen von Benzal-acetophenon mit Zinkstaub und Eisessig das Benzyl-acetophenon erhalten. In ähnlicher Weise habe ich das

Benzyl-*p*-methoxy-acetophenon

bekommen. 25 g Benzal-*p*-methoxy-acetophenon, nach Staudinger und Kon²⁾ dargestellt, wurden mit Eisessig und Zinkstaub 4 Stunden gekocht. Die filtrierte Lösung wurde mit Wasser gefällt und eine rote, schmierige Masse erhalten. Wurde diese mit Alkohol ausgekocht, so blieb ein beträchtlicher Teil ungelöst. Nach dem Abfiltrieren wurde die Lösung mit Tierkohle gekocht und dann konzentriert. Die Verbindung schied sich beim Erkalten ab und bildete farblose Blätter vom Schmp. 97°, ziemlich schwer löslich in Ligroin und kaltem Al-

¹⁾ B. 21, 1325 [1888].

²⁾ A. 384, 123 [1911].

kohol, sonst sehr leicht löslich. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt und löst sich nicht in Natronlauge.

0.1693 g Sbst.: 0.4959 g CO₂, 0.1015 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₂. Ber. C 79.96, H 6.72.

Gef. » 79.88, » 6.71.

Die Ausbeute betrug nur 2 g, da sich größtenteils harzige Substanzen gebildet hatten; deren Entfernen mit beträchtlichem Verlust verbunden war. Viel besser erhält man die Verbindung durch Kochen von Anisoyl-phenyl-oxidoäthan mit Zinkstaub und Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen Platinchlorid. Sie wurde dann nach Claisen und Manasse¹⁾ mit Amylnitrit und Natriumalkoholat behandelt. Fast das ganze Material wurde unverändert zurückerhalten; ich bekam jedoch eine winzige Menge eines Körpers, welcher sich durch eine Mischprobe mit dem aus dem Diketon dargestellten Oxim als identisch erwies. Beim Versuch, ihn mit Amylnitrit und Salzsäure nach Claisen und Manasse²⁾ zu erhalten, konnte gar keine Einwirkung beobachtet werden.

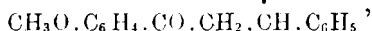
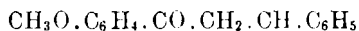
Die oben erwähnte, in Alkohol nicht lösliche Masse wurde mit Xylol erwärmt. Beim Abkühlen schied sich ein fester Körper ab, der aus Nitrobenzol in kleinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 251° erhalten wurde.

0.1840 g Sbst.: 0.5401 g CO₂, 0.1032 g H₂O.

C₃₂H₃₀O₄. Ber. C 80.30, H 6.32.

Gef. » 80.05, » 6.28.

Er löst sich ziemlich leicht in Nitrobenzol und etwas in Eisessig und Xylol. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist er fast unlöslich und wird auch nicht von Natronlauge aufgenommen. Die Verbindung ist mit einem bei der Schneidewindschen Darstellung von Benzylacetophenon als Nebenprodukt erhaltenen völlig analog. Durch Untersuchungen von Harries und Hübner³⁾ und von Wislicenus und Lehmann⁴⁾ ist dieser als Dibenzoyl-diphenyl-butan anzusehen. Der von mir erhaltene muß infolgedessen als γ,δ -Diphenyl- α,ζ -dianisyl- α,ζ -diketo-hexan:



betrachtet werden.

β -Phenyl- α -anisyl- α -oxy-propionsäure.

10 g Anisoyl-phenyl-oxidoäthan wurden in alkoholischer Lösung 1½ Stunden mit 4 g Natriumhydroxyd gekocht. Das Produkt wurde

¹⁾ B. 20, 2194 [1887].

²⁾ B. 22, 526 [1889].

³⁾ A. 296, 327 [1897].

⁴⁾ A. 302, 202 [1898].

dann mit Wasser und Salzsäure als eine feste Masse ausgefällt. Nach Auswaschen und Trocknen wog sie 10 g. Sie bestand aus zwei verschiedenen Säuren, welche durch Umkrystallisieren aus Eisessig nicht völlig von einander zu trennen waren, wohl aber aus Alkohol, obgleich die Verluste beträchtlich waren.

β -Phenyl- α -anisyl- α -oxy-propionsäure, die als Hauptprodukt entsteht, krystallisiert in farblosen Prismen vom Schmp. 182° unter lebhafter Gasentwicklung. Sie ist in kochendem Wasser etwas löslich, schwer in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Äther und ziemlich leicht in Eisessig. Von Sodalösung wird sie aufgenommen; bei gewöhnlicher Temperatur jedoch ziemlich träge. Wird die Säure mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, so entsteht eine intensive, dunkelrote Farbe, die bei gelindem Erwärmen fast schwarz wird. Verdünnt man mit Wasser, erhält man eine rote Lösung; wird sie alkalisch gemacht, schlägt die Farbe ins Dunkelblauviolette um.

0.1930 g Subst.: 0.4988 g CO_2 , 0.1030 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 70.55, H 5.93.

Gef. » 70.48, » 5.97.

Die gleichzeitig gebildete isomere Säure krystallisiert aus der alkoholischen Mutterlauge in farblosen Prismen, welche auch bei 182° schmelzen, jedoch unter ganz schwacher Gasentwicklung. (Eine Mischung der beiden Säuren schmolz bei etwa 160° .) Sie löst sich etwas in kochendem Wasser, schwer in Benzol und ziemlich leicht in Alkohol. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie stark rot gefärbt, in alkalischer Lösung tritt aber dann kein Farbumschlag auf. Sie wird von Eisenchlorid nicht gefärbt und reagiert nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin. Beim Oxydieren mit Kaliumbichromat und Eisessig wurde keine krystallisierende Substanz erhalten, auch nicht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Beim Behandeln mit Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure wurde sie unverändert zurück-erhalten. Vielleicht liegt hier die β -Phenyl- β -anisyl- α -oxy-propionsäure, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, vor.

0.1950 g Subst.: 0.5021 g CO_2 , 0.1006 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 70.55, H 5.93.

Gef. » 70.22, » 5.77.

β -Phenyl- α -anisyl-acrylsäure.

Man kocht die β -Phenyl- α -anisyl- α -oxy-propionsäure eine Viertelstunde mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat. Nachdem man mit Wasser gefällt hat, krystallisiert man das erhaltene Produkt aus Benzol-Ligroin. Die Verbindung bildet farblose Nadeln vom Schmp. 132 – 133° , die in den üblichen organischen Lösungsmitteln

(außer Ligroin) sehr leicht löslich sind. Sie entfärbt Brom in Eisessig und wird von Kaliumpermanganat unter Bildung von Benzaldehyd momentan oxydiert, was ihre Konstitution wiederum bestätigt. Von konzentrierter Schwefelsäure wird auch sie dunkelrot gefärbt. Beim Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Alkali schlägt die Farbe ins Dunkelblauviolette um. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid oder Eisessig gibt sie nicht die unten beschriebenen Indonderivate.

0.1788 g Sbst.: 0.4945 g CO₂, 0.0913 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₃. Ber. C 75.56, H 5.55.

Gef. » 75.43, » 5.71.

γ-Acetyl-*β*-anisyl-indon.

β-Phenyl-*α*-anisyl-*α*-oxy-propionsäure wird einige Augenblicke mit Essigsäureanhydrid und wenig konzentrierter Schwefelsäure gekocht. Beim Zusatz von Wasser fällt ein dunkelrotes Öl aus, das beim Erwärmen mit Wasser sofort erstarrt. Man krystallisiert es aus Benzol-Alkohol oder aus Eisessig und bekommt es in sehr kleinen, hellroten Nadeln vom Schmp. 241°.

0.1932 g Sbst.: 0.5479 g CO₂, 0.0844 g H₂O. — 0.1766 g Sbst.: 0.5029 g CO₂, 0.0797 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 77.67, H 5.07.

Gef. » 77.34, 77.66, » 4.89, 5.05.

0.1577 g Sbst. in 17.66 g Benzol: 0.156° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 278. Gef. 292.

Die Verbindung ist in Alkohol und Äther schwer löslich, ziemlich leicht in warmem Eisessig und leicht in Benzol, Aceton und Chloroform. Sie löst sich nicht in Natronlauge und entfärbt nicht Kaliumpermanganat in acetonischer Lösung. Sie reagiert bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom und beim Kochen in Eisessiglösung mit Hydroxylamin. Die erhaltenen Produkte sind rote, krystallisierende Körper; es gelang aber nicht, sie in reinem Zustand zu bekommen.

β-Anisyl-indon.

β-Phenyl-*α*-anisyl-*α*-oxy-propionsäure wird einige Augenblicke mit Eisessig und etwas konzentrierter Schwefelsäure gekocht. Das mit Wasser ausgefällte Produkt scheidet sich aus einer Lösung in Nitrobenzol bei Zusatz von Alkohol als ein dunkelrotes Krystallpulver ab, das bei 263—265° schmilzt. Es ist in Natronlauge unlöslich, löst sich sehr schwer in Alkohol und Äther und ziemlich schwer in Benzol und Eisessig. Die Lösungen krystallisieren sehr träge.

0.1556 g Sbst.: 0.4615 g CO₂, 0.0700 g H₂O.
 C₁₆H₁₂O₃. Ber. C 81.32, H 5.13.
 Gef. » 80.89, » 5.03.

Anisoyl-phenyl-glykol-diacetat.

Anisoyl-phenyl-oxidoäthan wird mit Essigsäureanhydrid übergossen, das zuvor mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt worden ist (zu 1 g Substanz 5 g Anhydrid und 4—5 Tropfen Schwefelsäure). Nach halbstündigem Stehen fällt man mit Wasser und kocht die abgeschiedene gelbe Masse mit Methylalkohol. Man erhält dann einen festen Körper, der, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 160° bildet und in Alkohol ziemlich schwer, in Benzol und Eisessig leicht löslich ist. Ausbeute etwa 30 % der verwendeten Menge der Oxidverbindung.

0.1735 g Sbst.: 0.4288 g CO₂, 0.0880 g H₂O.
 C₂₀H₂₀O₆. Ber. C 67.39, H 5.66.
 Gef. » 67.40, » 5.68.

Anisyl-benzyl-ke-ton.

Das Diacetat wird kurze Zeit in alkoholischer Lösung mit Natriumhydroxyd oder verdünnter Schwefelsäure gekocht. Die Verbindung krystallisiert aus Methylalkohol oder Benzol-Ligroin in farblosen Blättern (nicht in Nadeln, wie es von Meisenheimer und Jochelson¹⁾ angegeben wird). Schmp. 77°. Auch beim Behandeln mit der berechneten Menge von Natriumalkoholat bei gewöhnlicher Temperatur gelang es nicht, die Reaktion so zu leiten, daß nur Verseifen, nicht aber Umlagerung eintrat. Die Verbindung entsteht auch beim Erwärmen auf dem Wasserbade von β -Phenyl- α -anisyl- α -oxy-propionsäure mit dem gleichen Gewicht Kaliumbichromat in Eisessiglösung. Die Ausbeute ist in beiden Fällen ganz gut. Um die Identität weiter festzustellen, wurde von den beiden erhaltenen Präparaten das Benzyl-derivat dargestellt. Es krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 102.5°. Es wurde schon von Ney²⁾ erhalten, nach welchem es bei 99—100° schmilzt.

Phenyl-[β -phenyl- α -oxy-vinyl]-keton³⁾,
 C₆H₅.CO.C(OH):CH.C₆H₅.

Durch Kochen von Isonitroso-benzylacetophenon mit starken Säuren bekam Wieland⁴⁾ ein gelbes Öl, das er als das α -Diketon der

¹⁾ A. 355, 291 [1907]. ²⁾ B. 21, 2450 [1888].

³⁾ Die Untersuchung dieser Verbindung ist von Hrn. Prof. Widman begonnen (B. 49, 484 [1916]) und mir von ihm gütigst überlassen worden.

⁴⁾ B. 36, 3019 [1903].

Diphenylpropan-Reihe betrachtete. Weiteres hierüber ist nicht mitgeteilt worden.

Ich habe die Enolform in folgender Weise dargestellt: 4 g Benzoyl-phenyl-oxidoäthan wurden in 25 ccm siedendem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2.5 g Kaliumhydroxyd in wenig Wasser versetzt. Das Kochen wurde $\frac{1}{2}$ Minute fortgesetzt, und das Produkt sogleich mit Wasser und Salzsäure ausgefällt und als ein gelbes, dickes Öl erhalten, welches bei der ersten Darstellung in fester Form recht schwer zu bekommen war, bei einem folgenden Versuch aber nach einigen Stunden von selbst erstarrte. Aus verdünntem Methylalkohol wurde es in weißgelben, platten Nadeln vom Schmp. 63—64° erhalten.

0.1823 g Subst.: 0.5356 g CO₂, 0.0904 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₂. Ber. C 80.32, H 5.40.

Gef. » 80.13, » 5.55.

Krystallisiert man die Verbindung nach ein paar Tagen um, so bekommt man kleine, aber wohlausgebildete, vielflächige Krystalle, die aus Äther-Ligroin vollkommen farblos erhalten werden. Schmp. 85—86°. Diese werden sogleich erhalten, wenn die Umlagerung in analoger Weise mit Natriumhydroxyd bewirkt wird. Das mit Wasser ausgefällte Öl erstarrt dann viel leichter und vollständig.

0.2120 g Subst.: 0.6225 g CO₂, 0.1044 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₂. Ber. C 80.32, H 5.40.

Gef. » 80.08, » 5.51.

Beide Formen sind in organischen Lösungsmitteln (außer Ligroin) sehr leicht löslich, die bei 63—64° schmelzende merklich leichter. Sie werden von Eisenchlorid dunkelbraun mit einem Stich ins Violette gefärbt; nach 4 Tagen ist aber die Farbe verschwunden.

Mit Benzoylchlorid und Kali- oder Natronlauge liefern sie beide das selbe Benzoylderivat. Dieses krystallisiert aus Alkohol in farblosen, rhombischen Blättern vom Schmp. 108—109°, die in Alkohol ziemlich leicht, in Benzol und Eisessig leicht löslich sind.

0.1710 g Subst.: 0.5032 g CO₂, 0.0786 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₃. Ber. C 80.45, H 4.92.

Gef. » 80.25, » 5.14.

Mit *o*-Phenylendiamin geben beide Formen das schon von Widman (l. c) dargestellte 2-Phenyl-3-benzyl-chinoxalin. Ihre übrigen Eigenschaften sind denen der Anisylverbindung durchaus ähnlich. Wie bei dieser reagiert beim Behandeln mit 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin die enolisierte Keto-Gruppe und man erhält das Isonitroso-benzyl-acetophenon (Schmp. 126°).

Das nach Wieland dargestellte gelbe Öl ist als die Ketoform, Benzyl-phenyl-glyoxal, anzusehen. Denn es wird, wie ich gefunden habe, von Eisenchlorid nicht gefärbt und gibt das erwähnte Chinoxalin.

Phenyl-benzyl-glyoxal-phenylosazon bildet hellgelbe Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 131°, ziemlich schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig, leicht in Äther und sehr leicht in Benzol.

0.1626 g Sbst.: 19.6 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{27}H_{24}N_4$. Ber. N 13.86. Gef. N 13.95.

Phenyl-benzyl-glyoxim: Farblose Blätter (aus Eisessig), ziemlich schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig. Schmp. 207°. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt und löst sich in Natronlauge farblos auf.

0.1610 g Sbst.: 0.4181 g CO_2 , 0.0792 g H_2O . — 0.1578 g Sbst.: 15.0 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 70.83, H 5.55, N 11.03.

Gef. » 70.82, » 5.51, » 11.09.

Phenyl- α -brombenzyl-glyoxal krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen, hellgelben, sehr leicht löslichen Blättern vom Schmp. 63°.

0.2404 g Sbst.: 0.5247 g CO_2 , 0.0822 g H_2O , 0.0633 g Br.

$C_{15}H_{11}O_2Br$. Ber. C 59.40, H 3.66, Br 26.38.

Gef. » 59.53, » 3.83, » 26.33.

Benzoyl-phenyl-glykol-diacetat,
 $C_6H_5.CO.CH(O.CO.CH_3).CH(O.CO.CH_3).C_6H_5$.

Wird wie die Anisylverbindung, aber unter Eiskühlung dargestellt. Farblose Prismen (aus Alkohol), leicht löslich in Benzol, Eisessig und warmem Alkohol. Schmp. 107°. Beim Erwärmen mit alkoholischem Alkali entsteht das Desoxybenzoin, dessen Identität durch eine Mischprobe bestätigt wurde.

0.1757 g Sbst.: 0.4497 g CO_2 , 0.0874 g H_2O .

$C_{19}H_{18}O_5$. Ber. C 69.91, H 5.56.

Gef. » 69.80, » 5.57.

o-Methoxybenzoyl-phenyl-oxidoäthan.

Beim Einwirken von Chloracetylchlorid auf Anisol entsteht nach Tutin¹⁾ außer dem *p*-Chloracetyl-anisol auch die *ortho*-Verbindung und zwar, wie ich gefunden habe, in umso beträchtlicherer Menge, je tiefer man die Temperatur während der Reaktion hält. Um das lästige Trennen durch Umkrystallisieren zu erleichtern, wurde das aus der alkoholischen Mutterlauge erhaltene Produkt mit Wasserdampf destilliert. Das so erhaltene Präparat ist für die Darstellung der Oxidoverbindung genügend rein. Diese erhält man in ähnlicher Weise wie das Anisoyl-phenyl-oxidoäthan²⁾. Sie krystallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen, die in warmem Alkohol ziem-

¹⁾ Soc. 97, 2503 [1910].

²⁾ B. 49, 2787 [1916].

lich leicht, in Benzol und Eisessig leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 124°, also beträchtlich höher als der der *para*-Verbindung (82°).

0.1702 g Sbst.: 0.4716 g CO₂, 0.0835 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₃. Ber. C 75.56, H 5.55.

Gef. » 75.55, » 5.49.

o-Methoxyphenyl- $[\beta$ -phenyl- α -oxy-vinyl]-keton.

3 g der Oxidverbindung werden in siedendem Alkohol gelöst und mit 1.5 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser gelöst versetzt. Es entsteht sogleich eine gelbe Farbe, nicht aber die übliche dunkelrote. Das Kochen wird 1½ Minuten fortgesetzt, wonach das Produkt mit Wasser und Salzsäure ausgefällt wird. Aus Benzol-Ligroin erhält man farblose Blätter, die in Alkohol und Benzol leicht löslich sind. Wird von Eisenchlorid dunkelviolettbraun gefärbt; nach 7 Tagen ist aber die Farbe verschwunden. Der Schmelzpunkt liegt bei 118°, also auch hier höher als bei der *para*-Verbindung (98°).

0.1798 g Sbst.: 0.4976 g CO₂, 0.0913 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₃. Ber. C 75.56, H 5.55.

Gef. » 75.48, » 5.68.

Das 2-Benzyl-3- $[o$ -methoxy-phenyl]-chinoxalin bildet in Alkohol leicht, in Benzol sehr leicht lösliche, kurze Prismen vom Schmp. 101.5°.

0.1866 g Sbst.: 14.2 ccm N (24°, 753 mm).

C₂₂H₁₈ON₂. Ber. N 8.59. Gef. N 8.67.

p-Tolyl-phenyl-oxidoäthan, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\text{O}}{\text{CH}} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,

wird durch Kondensation von *p*-Chloracetyl-toluol mit Benzaldehyd (in mäßigem Überschuß) dargestellt. Farblose Blätter (aus Alkohol) vom Schmp. 85°, die in Ligroin ziemlich schwer, in den anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0.1786 g Sbst.: 0.5263 g CO₂, 0.0939 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.63, H 5.93.

Gef. » 80.37, » 5.88.

p-Tolyl- $[\beta$ -phenyl- α -oxy-vinyl]-keton

wird in derselben Weise wie die entsprechende Anisylverbindung dargestellt. Gelbliche, sehr leicht lösliche Prismen (aus verdünntem Methylalkohol). Schmp. 89–90°. Wird von Eisenchlorid dunkelbraun mit einem Stich ins Violette gefärbt.

0.1766 g Sbst.: 0.5209 g CO₂, 0.0956 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.63, H 5.93.

Gef. » 80.44, » 6.06.

Das 2-Benzyl-3-*p*-tolyl-chinoxalin krystallisiert aus Alkohol in farblosen, feinen Nadeln, vom Schmp. 112–113°, die in kaltem Alkohol schwer, in Äther, Benzol und warmem Alkohol sehr leicht löslich sind.

0.1817 g Sbst.: 14.0 ccm N (17°, 764 mm).

$C_{22}H_{18}N_2$. Ber. N 9.03. Gef. N 9.12.

p-Toluyyl-phenyl-glykol-diacetat.

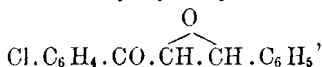
5 g *p*-Toluyyl-phenyl-oxidoäthan werden unter Kühlung mit Eis mit 25 g Essigsäureanhydrid übergossen, das mit 15–20 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt ist. Nach einer Viertelstunde fällt man mit Wasser und krystallisiert die Verbindung aus Alkohol um. Kurze, farblose Prismen, in Alkohol und Benzol leicht löslich. Schmp. 100°. Beim Erwärmen mit Alkohol und Alkali entsteht das *p*-Tolyl-benzyl-keton (Schmp. 109°).

0.1833 g Sbst.: 0.4732 g CO_2 , 0.0975 g H_2O .

$C_{20}H_{20}O_5$. Ber. C 70.55, H 5.93.

Gef. » 70.41, » 5.95.

p-Chlorbenzoyl-phenyl-oxidoäthan,



wird aus *p*-Chlor- ω -chloracetophenon in üblicher Weise erhalten. Farblose Nadeln vom Schmp. 123°, die in warmem Alkohol ziemlich leicht, in Benzol und Eisessig leicht löslich sind.

0.3102 g Sbst.: 0.7935 g CO_2 , 0.1208 g H_2O , 0.0421 g Cl.

$C_{15}H_{11}O_2Cl$. Ber. C 69.62, H 4.29, Cl 13.71.

Gef. » 69.77, » 4.36, » 13.57.

p-Chlorphenyl-[3-phenyl- α -oxy-vinyl]-keton.

2 g der Oxidverbindung werden in 50 ccm siedendem Alkohol gelöst und mit 0.5 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser gelöst versetzt. Das Kochen wird 15 Sekunden fortgesetzt und das Produkt sogleich mit Wasser und Salzsäure ausgefällt. Aus Äther-Ligroin werden farblose, leicht lösliche (außer in Ligroin) Prismen erhalten. Schmp. 103°. Die Verbindung wird von Eisenchlorid dunkel violett-braun gefärbt; schon nach 24 Stunden ist aber die Farbe fast gänzlich verschwunden.

0.2091 g Sbst.: 0.5335 g CO_2 , 0.0854 g H_2O , 0.0283 g Cl.

$C_{15}H_{11}O_2Cl$. Ber. C 69.62, H 4.29, Cl 13.71.

Gef. » 69.58, » 4.57, » 13.53.

Das 2-Benzyl-3-*p*-chlorphenyl-chinoxalin krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 133° und ist in warmem Alkohol ziemlich leicht, in Benzol und Eisessig leicht löslich.

0.1755 g Sbst.: 13.4 ccm N (25°, 756 mm).

$C_{21}H_{15}N_2Cl$. Ber. N 8.48. Gef. N 8.70.

p-Chlorbenzoyl-phenyl-glykol-diacetat.

5 g der Oxidverbindung werden mit 25 g Essigsäureanhydrid übergossen, das mit 3 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt worden ist. Nach einer halben Stunde fällt man mit Wasser. Kurze, farblose, in Alkohol ziemlich leicht lösliche Prismen. Schmp. 110°. Von Natriumalkoholat wird die Verbindung leicht in das *p*-Chlorphenyl- $[\beta$ -phenyl- α -oxy-vinyl]-keton übergeführt.

0.1807 g Sbst.: 0.4193 g CO₂, 0.0785 g H₂O, 0.0179 Cl.

C₁₉H₁₇O₃Cl. Ber. C 63.23, H 4.75, Cl 9.83.

Gef. » 63.28, » 4.86, » 9.91.

Uppsala, Universitätslaboratorium.

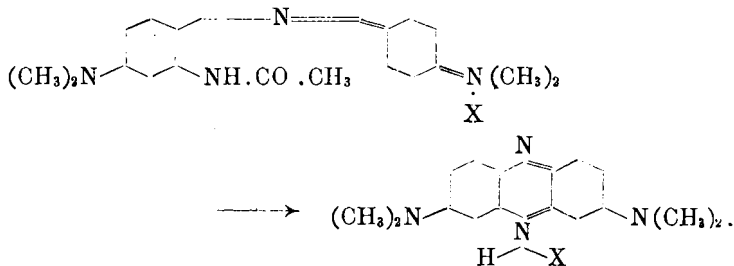
67. P. Karrer: Über Tetramethyldiamino-phenazin.

[Aus der Chem. Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 8. Februar 1917.)

Unter diesem Namen hatte ich vor nicht langer Zeit ¹⁾ einen Farbstoff beschrieben, der sich bei der Oxydation eines äquimolekularen Gemisches von Dimethyl-*p*-phenyldiamin und Dimethyl-*m*-phenyldiamin bildet. Hr. Prof. Kehrman hatte die Freundlichkeit, mich darauf hinzuweisen, daß die Äther-Unlöslichkeit dieses Farbstoffes mit der angenommenen Konstitution nicht gut vereinbar ist. Über seine daraufhin angestellten Versuche mit der Verbindung wird Hr. Prof. Kehrman im Folgenden berichten:

Inzwischen war ich von meiner alten Auffassung des Farbstoffes als Tetramethyldiamino-phenazin selbst abgekommen, da es Hrn. Kollegen Bauer im Anschluß an meine Versuche gelungen war, aus dem Acetylamino-Bindschedlergrün auf einfache und eindeutige Weise (durch Behandlung mit Natronlauge) zu dem wirklichen Tetramethyldiamino-phenazin zu gelangen:



¹⁾ B. 49, 1643 [1916].