

einer Nachprüfung des alten Präparates, sowie gelegentlich eines auf einem neuen Wege synthetisierten Hygrin-Pikrates, worüber wir noch berichten werden, fanden wir ebenfalls den Schmp. 149—150° unkorrekt; beide Präparate gaben keine Depression des Mischschmelzpunktes mit dem in Frage stehenden.

Neben der Hygrin-Fraktion erhielten wir bei der Aufarbeitung in geringer Ausbeute Cusckhygrin, nämlich statt 64 g, die wir in normalen Fällen aus 100 g Cusckhygrin-Nitrat abgeschieden haben, nur 29 g reines Cusckhygrin. Im Destillierkolben war ein beträchtlicher Rückstand eines braunen, dickflüssigen Körpers verblieben.

Wir haben uns selbstverständlich davon überzeugt, daß das Ausgangsmaterial kein Hygrin enthält. Bei der üblichen Abscheidung der Base aus demselben Nitrat-Präparat erhielten wir keine Spur eines Vorlaufes. Das Präparat siedete innerhalb eines Grades etwa 80° höher als Hygrin.

Wir haben, durch die beschriebene Beobachtung veranlaßt, das Verhalten von Cusckhygrin gegen wäßrig-alkoholische Kaliumhydroxyd-Lösung geprüft. Eine Lösung von 5 g reinem Cusckhygrin wurde mit 30 ccm Alkohol und 7 ccm einer 50-proz. Kalilauge 8 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure indunsten im Vakuum und Abscheiden der Base mit Kalium 0.4 g Hygrin erhalten und 2.4 g Cusckhygrin. Ein Teil war der Harzrückstand im Destillationskolben verblieben, jedoch dem angewandten Material entsprechende Menge. Wir vermuten, daß in der alkalischen Lauge noch ein Umwandlungsprodukt geblieben ist, das wir aber noch nicht untersuchten. Das Hygrin haben wir durch das Pikrat identifiziert.

91. K. Brand und H. Ludwig:

Über 2,2'-Dibenzoyl-benzil und dessen Abkömmlinge.

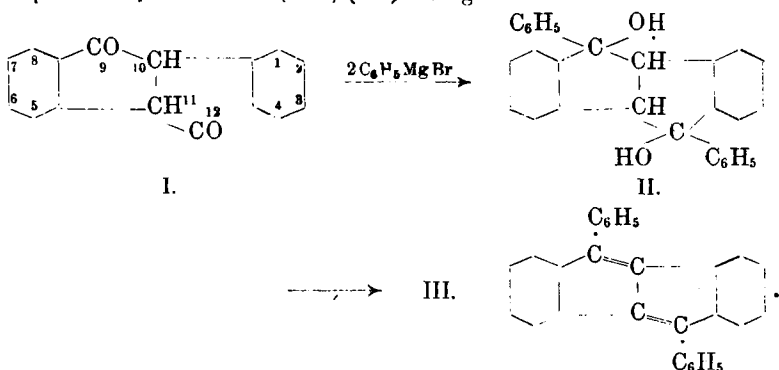
(2. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccinden-Reihe.)

(Eingegangen am 10. März 1920.)

Vor längerer Zeit hat der eine¹⁾ von uns über gefärbte Kohlenwasserstoffe der Diphensuccinden-Reihe berichtet. Die Fortsetzung der Untersuchung dieser Verbindungen wurde durch den Krieg unterbrochen und konnte erst neuerdings wieder aufgenommen werden.

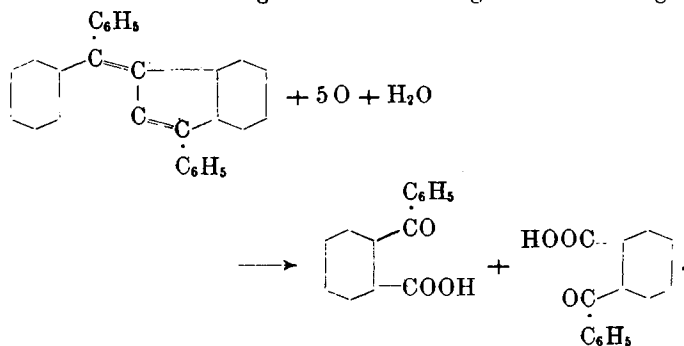
¹⁾ K. Brand, B. 45, 3071 ff. [1912].

Wie schon früher mitgeteilt wurde, entsteht bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Diphensuccindan-dion-(9.12) (I.) das 9.12-Diphenyl-diphensuccindan-diol-(9.12) (II.), welches unter dem Einflusse von Mineralsäuren oder Ameisensäure in das 9.12-Diphenyl-diphensuccindadien-(9.11) (III.) übergeht:



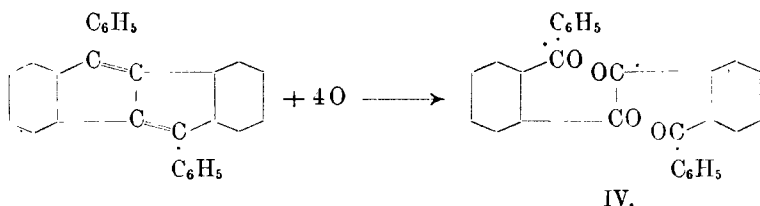
Diphenyl-diphensuccindadien bietet wegen seiner braunen Farbe Interesse. Konnte auch nach der Bildungsweise des Kohlenwasserstoffs ein Zweifel über seine Konstitution eigentlich nicht bestehen, so schien es dennoch von Wichtigkeit, diese durch Abbau des Kohlenwasserstoffs noch weiter zu stützen, da unseres Wissens das Diphendion-(Diphensuccindon) selbst bisher noch nicht abgebaut w

Schon in der ersten Veröffentlichung war darauf hi worden, daß Diphenyl-diphensuccindadien bei der Oxydation zoyl-benzoesäure liefert. Da damals quantitative Oxy suche noch nicht vorlagen, so konnte über die Menge der er o-Benzoyl-benzoesäure nichts ausgesagt werden. Kommt phenyl-diphensuccindadien die Formel III zu, so muß 1 Mol. d bei der Oxydation in 2 Mol. o-Benzoyl-benzoesäure verwandelt w dies ist tatsächlich der Fall. Chromsäure oxydiert den Kohlenwa stoff in kochendem Eisessig im Sinne der folgenden Gleichung:



Damit ist ein neuer Beleg für die schon früher angenommene Struktur des Diphenyl-diphensuccindadiens gewonnen, und weiterhin auch mittelbar eine Bestätigung der von Roser¹⁾ für das Reimer-sche »Dibenzyl-dicarbonid²⁾« ermittelten Formel, nach der das Diphenyl-dicarbonid als Diphensuccindan-dion-(9.12) anzusprechen ist.

Als die Oxydation des Diphenyl-diphensuccindadiens nicht in der Hitze, sondern unter Wasserkühlung wiederholt wurde, zeigte sie einen überraschenden Verlauf: *o*-Benzoyl-benzoesäure entstand unter den von uns jetzt eingehaltenen Versuchsbedingungen nur in einer gerade nachweisbaren Menge, an ihrer Stelle wurde eine Verbindung erhalten, die in Soda unlöslich war, gelbe Farbe zeigte und in ihrem Äußeren an Benzil erinnerte. Molekulargewicht, Analyse und Verhalten gegen *o*-Phenylendiamin ließen erkennen, daß wir wirklich einen Abkömmling des Benzils, das 2.2'-Dibenzoyl-benzil (IV.) in den Händen hatten. Seine Bildung verdankt die Verbindung folgender Umsetzung:



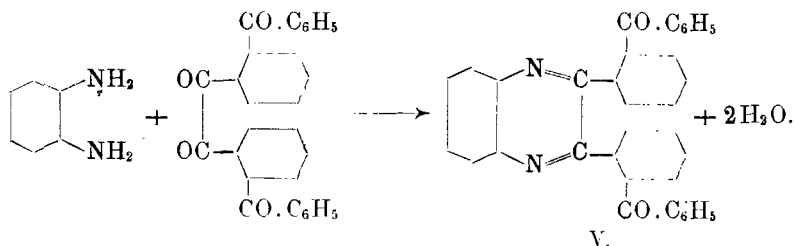
Die Umwandlung des Diphenyl-diphensuccindadiens in 2.2'-Dibenzoyl-benzil ist bemerkenswert und zeigt, daß das Kohlenstoffskelett der kondensierten Indenkerne des Diphenyl-diphensuccindadiens die in der Formel III zum Ausdruck gebrachte Gestalt besitzt. Auffallend ist die Beständigkeit des 2.2'-Dibenzoyl-benzils gegen Chromsäure unter den obwaltenden Versuchsbedingungen. Da 2.2'-Dibenzoyl-benzil, und in noch ausgesprochenerem Maße das 2.2'-Di-*o*-anisoylbenzil³⁾ hartnäckig geringe Mengen von Chrom zurückhalten, so liegt die Vermutung nahe, daß die Weiteroxydation des Benzil-Abkömmlings durch eine Art Chromlack-Bildung verzögert wird. Wir geben diese Auffassung mit allem Vorbehalt wieder, Beweise für ihre Richtigkeit haben wir noch nicht.

Mit *o*-Phenylendiamin gibt das 2.2'-Dibenzoyl-benzil das 2.3-Di-[*o*-benzoyl-phenyl]-[benzodiazin-1.4] (2.3-Di-[*o*-benzoyl-phenyl]-chinoxalin):

¹⁾ A. 247, 153 u. ff. [1888].

²⁾ B. 14, 1802 u. ff. [1881].

³⁾ s. die Arbeit von K. Brand und F. W. Hoffmann auf S. 815 ff. dieses Heftes.



Die Bildung von 2,2'-benzoylierten Benzil-Verbindungen aus 9.12-Diaryl-diphensuccindadienen-(9.11) scheint eine charakteristische Reaktion der letzteren zu sein. Wir konnten außer dem 2,2'-Dibenzoyl-benzil noch das 2,2'-Di-*p*-toluyl-benzil, das 2,2'-Di-*o*-anisoyl-benzil und das 2,2'-Di-*p*-anisoyl-benzil darstellen¹⁾. Eine eingehende Untersuchung dieser interessanten Körperklasse behalten wir uns vor.

Versuche.

Oxydation des 9.12-Diphenyl-diphensuccindadiens-(9.11) zu *o*-Benzoyl-benzoesäure.

3.54 g fein pulverisiertes Diphenyl-diphensuccindadien²⁾ wurden mit 100 ccm Eisessig am Rückflußkühler gekocht und allmählich mit einer Lösung von 5 g Chromsäure-anhydrid in wenig Wasser und 10—15 ccm Eisessig versetzt. Nachdem der Kohlenwasserstoff in Lösung gegangen war, wurde noch $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stde. gekocht, dann die unverbrauchte Chromsäure mit Natriumbisulfit-Lösung beseitigt und der größte Teil des Eisessigs im Vakuum abdestilliert. Der verbleibende Rückstand schied auf Zusatz von Wasser und konz. Salzsäure eine krystalline Masse ab, die nach längerem Stehen abgesaugt wurde. Aus dem Filtrat konnte durch Ausäthern eine geringe Menge *o*-Benzoyl-benzoesäure gewonnen werden. Die abgesaugte rohe *o*-Benzoyl-benzoesäure ging bei zweimaligem Aufkochen mit nicht zu viel Sodalösung bis auf einen geringen Rückstand in Lösung. Auf Zusatz von Salzsäure schieden die filtrierten Sodalösungen Krystalle ab, die abgesaugt wurden. Dem Filtrat konnte durch Ausäthern nur noch eine geringe Menge *o*-Benzoyl-benzoesäure entzogen werden. Die erhaltene *o*-Benzoyl-benzoesäure wurde erst durch längeres Erwärmen auf 60° und dann durch 12-stündiges Stehen im Exsiccator getrocknet; sie zeigte dann den Schmp. 122°, war also schon ziemlich rein. Nach einmaligem Umkrystallisieren wurde sie rein erhalten und schmolz

¹⁾ s. d. nachstehende Arbeit von Brand und Hoffmann, dort sind die beiden 2,2'-Di-anisoyl-benzile beschrieben.

²⁾ s. Brand, B. **45**, 3071 u. ff. [1912].

wasserfrei glatt bei 127° . Zur weiteren Identifizierung wurde eine Probe der *o*-Benzoyl-benzoesäure durch konz. Schwefelsäure in Anthrachinon übergeführt. Erhalten wurden 67% der berechneten Menge¹⁾, an reiner *o*-Benzoyl-benzoesäure.

2.2'-Dibenzoyl-benzil (Formel IV.).

2.1 g fein pulverisiertes, reines Diphenyl-diphensuccindien wurden in 100–120 ccm Eisessig aufgeschlämmt und unter Kühlung durch Wasser mit einer Lösung von 3 g Chromsäure-anhydrid in wenig Wasser versetzt. Nach wenigen Stunden schieden sich beim Reiben mit einem Glasstabe an den Gefäßwandungen feine Kryställchen ab, die sich durch hellere Farbe von dem aufgeschlämmten Kohlenwasserstoff abhoben. Nach 24 Stdn. schien die Umwandlung des Kohlenwasserstoffs vollendet zu sein; den Gefäßboden bedeckte ein heller krystalliner Schlamm. Nach Entfernung der unveränderten Chromsäure durch Natriumbisulfit-Lösung wurde die Reaktionsflüssigkeit längere Zeit in eine Eis-Kochsalz-Mischung gestellt, um die Krystallabscheidung nach Möglichkeit zu vervollständigen. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Eisessig und mit Wasser gewaschen und zur Entfernung etwa gebildeter *o*-Benzoyl-benzoesäure kurze Zeit mit verdünnter Sodalösung gekocht. Der Soda-Auszug gab auf Zusatz von Salzsäure eine ganz geringe Menge *o*-Benzoyl-benzoesäure, die an ihrem Schmp. von 127° erkannt wurde. Der in Soda ungelöste Rückstand wurde zunächst aus Essigester und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden gelbe Krystalle vom Schmp. 188° erhalten. Aus Benzol scheidet sich das 2.2'-Dibenzoyl-benzil in kleineren Krystallen von etwas hellerer Farbe ab, die aber ebenfalls bei 188° schmelzen.

$C_{28}H_{18}O_4$. Ber. C 80.4, H 4.3.

Gef. » 80.4, 80.3, » 4.7, 4.4.

Die Molekulargewichts-Bestimmung wurde nach der Siedemethode in Benzol ausgeführt.

$C_{28}H_{18}O_4$. Ber. M 418. Gef. M 470, 392.

In Alkohol, Essigester und Benzol ist 2.2'-Dibenzoyl-benzil in der Hitze leicht, in der Kälte schwerer löslich. Beim Liegen an der Luft und am Licht scheint es sich zu verändern, wenigstens konnten wir eine oberflächliche Farbenänderung der Verbindung — sie wird dunkler — wahrnehmen.

Die Mutterlauge von dem durch Abkühlung gewonnenen 2.2'-Dibenzoyl-benzil gab, nachdem die Hauptmenge des Eisessigs im Va-

¹⁾ s. die Gleichung auf S. 810.

kuum abdestilliert worden war, auf Zusatz von verdünnter Salzsäure eine schwefelgelbe Fällung, welche in der eben beschriebenen Weise aufgearbeitet noch eine weitere Menge 2.2'-Dibenzoyl-benzil ergab.

Kondensation des 2.2'-Dibenzoyl-benzils mit *o*-Phenylendiamin: 2.3-Di-[*o*-benzoyl-phenyl]-chinoxalin (Formel V.).

0.4 g 2.2'-Dibenzoyl-benzil und etwa 0.2 g *o*-Phenylendiamin wurden mit wenig Eisessig längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Der auf Zusatz von wenig Wasser zur Reaktionsflüssigkeit erhaltene Niederschlag wurde abgesaugt und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus wenig heißem Essigester den Schmp. 237—238°.

$C_{34}H_{22}N_2O_2$. Ber. C 83.3, H 4.5.

Gef. » 83.1, » 4.1.

Das 2.3-Di-[*o*-benzoyl phenyl]-chinoxalin krystallisiert in seidenglänzenden, farblosen Krystallen, die sich in heißem Essigester leicht, in kaltem etwas schwerer lösen.

2.2'-Di-*p*-toluyl-benzil.

Die Überführung des 9.12-Di-*p*-tolyl-diphensuccindadiens-(9.11) in das entsprechende Benzil-Derivat erfolgte in derselben Weise wie die des 9.12-Diphenyl-diphensuccindadiens-(9.11), doch brauchte der Vorgang hier längere Zeit als bei der entsprechenden Diphenylverbindung. Da wir die Oxydation des Diphenyl-diphensuccindadiens im Sommer, die des Di-*p*-tolyl-diphensuccindadiens aber im Winter bei geringer Heizung des Laboratoriums vornahmen, so kann die langsamere Oxydation des Di-*p*-tolyl diphensuccindadiens möglicherweise ihren Grund in der niederen Temperatur haben. Die Oxydationsflüssigkeit wurde erst mit Natriumbisulfit-Lösung und dann mit Salzsäure haltendem Wasser versetzt. Hierbei schied sich ein schwefelgelber Niederschlag ab. Er wurde nach längerem Stehen abgesaugt und mit Alkohol einige Zeit gekocht. Unveränderter Kohlenwasserstoff blieb ungelöst, während das gebildete Di-*p*-toluyl-benzil vom heißen Alkohol aufgenommen wurde und sich aus der abfiltrierten Lösung nach längerem Stehen abschied. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol wurde das 2.2'-Di-*p*-toluyl-benzil in gelben Krystallen — sie waren etwas stärker gefärbt als die des Dibenzoyl-benzils — vom Schmp. 191° erhalten.

$C_{30}H_{22}O_4$. Ber. C 80.7, H 4.9.

Gef. » 80.6, » 5.3.

2.2'-Di-*p*-toluyl-benzil zeigt Lösungsmitteln gegenüber ein ähnliches Verhalten wie das 2.2'-Dibenzoyl-benzil.