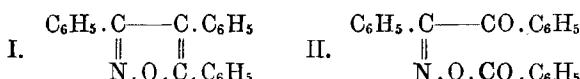


364. Jakob Meisenheimer und Karl Weibezahn¹⁾:
Über Triaryl-isoxazole.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.]
 (Eingegangen am 4. November 1921.)

Aus 1.2 - Diphenyl-1.2 - dinitro - äthan, $C_6H_5 \cdot CH(NO_2)_2$, erhielt Julius Schmidt²⁾ durch Erwärmen mit wässriger Kalilauge eine Substanz, der er die Formel $C_{21}H_{15}ON^3)$ zuschrieb. F. Heim bekam den gleichen Stoff bei der Einwirkung von Kalilauge auf 1.2-Diphenyl-1-methoxy-2-nitro-äthan⁴⁾ und auf 7-Nitro-stilben⁵⁾ und fand ihn später als Nebenprodukt⁶⁾ auch bei der Kondensation von Phenyl-nitro-methan mit Benzaldehyd nach E. Knövenagel und L. Walter⁷⁾. Er stellte die Formel in $C_{21}H_{15}ON$ richtig und brachte dafür die Konstitutionsformel I. eines Triphenyl-isoxazols in Vorschlag. Im Folgenden wird der Beweis für die Richtigkeit letzterer Formel erbracht.



Die Konstitution ergibt sich mit Sicherheit aus dem Verhalten gegen Oxydationsmittel. Als Hauptprodukt der Oxydation entsteht das Benzoylderivat des Benzil-monoxims, $C_{21}H_{15}O_3N$ (II.), welches sich von der Ausgangssubstanz $C_{21}H_{15}ON$ nur durch einen Mehrgehalt von 2 Sauerstoffatomen unterscheidet. Bei Zugrundelegung der Formel I. erklärt sich der Oxydationsverlauf äußerst einfach: Durch Sprengung der doppelten Kohlenstoffbindung und gleichzeitige Anlagerung je eines Sauerstoffatoms an jedes der beiden Kohlenstoffatome entsteht das Benzoyl-benziloxim (II.). Da die Oxydation bei Verwendung von Ozon recht glatt verläuft — als einziges Nebenprodukt ließ sich etwas Benzoësäure isolieren —, so ist damit die Substanz als Triphenyl-isoxazol erwiesen.

Auffallend ist dabei nur die Konfiguration des entstehenden Benzoyl-benziloxims. Nach den herrschenden Ausschauungen über den räumlichen Aufbau der stereoisomeren Benzil-oxime sollte man Benzoyl- α -benzil-monoxim erwarten, tatsächlich aber entsteht das

¹⁾ Vergl. dessen Inaugural-Dissertat., Universität Berlin, 1912.

²⁾ B. 34, 3542 [1901].

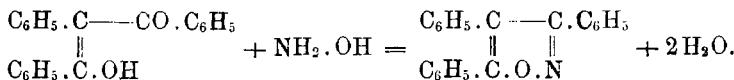
³⁾ In M. M. Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen ist die Substanz unter der Formel $C_{21}H_{17}ON$ aufgenommen.

⁴⁾ Inaugural-Dissertat., Universität Berlin, 1906, S. 73.

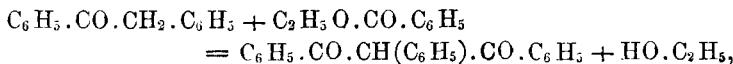
⁵⁾ B. 44, 2020 [1911]. ⁶⁾ B. 44, 2019 [1911]. ⁷⁾ B. 37, 4509 [1904].

Benzoylderivat des β -Benzil-monoxims. Von diesem Widerspruch und den daraus zu ziehenden Schlußfolgerungen wird in der auf S. 3206 folgenden Abhandlung ausführlich die Rede sein.

Die Konstitution des Triphenyl-isoxazols ist weiterhin durch Aufbau sichergestellt worden. Die übersichtlichste Synthese von Isoxazolen besteht in der Einwirkung von Hydroxylamin auf α -Diketone; für die Darstellung von α,β,γ -Triphenyl-isoxazol müßte man vom Dibenzoyl-phenyl-methan (bezw. dessen Enolform) ausgehen:



Nach den Angaben der Literatur ist dieses Diketon von F. R. Japp und G. D. Lander¹⁾ aus Benzil auf umständlichem Wege und in sehr schlechten Ausbeuten gewonnen worden; zudem ist es höchst ungewiß, ob das erhaltene Produkt wirklich Dibenzoyl-phenyl-methan war. Wir schlugen deshalb von vornherein einen anderen Weg zur Darstellung letzterer Substanz ein. Wir gingen aus vom Desoxybenzoin und versuchten, dieses nach einer der von Claisen angegebenen Methoden mit Benzoesäure-ester zu kondensieren:

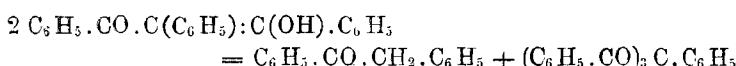


jedoch mit gänzlichem Mißerfolg. Nun ließen wir Benzoylchlorid auf Desoxy-benzoin-Natrium einwirken. Unter diesen Umständen erfolgt der Eintritt des Benzoylrestes in die Desoxy-benzoin-Molekel sehr leicht, aber trotzdem wird auch in diesem Falle das Diketon nur bei besonders vorsichtigem Arbeiten erhalten, das Hauptprodukt der Reaktion ist das Tribenzoyl-phenyl-methan. Dessen Bildung ist leicht zu verstehen²⁾: Bringt man eine Lösung von Desoxybenzoin-Natrium (in absol. Äther) mit Benzoylchlorid zusammen, so entsteht zunächst neben Chlornatrium Dibenzoyl-phenyl-methan; letzteres verdrängt als verhältnismäßig starke Säure sofort das Desoxybenzoin aus seiner Natriumverbindung, und das neugebildete Natriumsalz des Diketons (bezw. Keto-enols) setzt sich mit einem zweiten Mol Benzoylchlorid zum Triketon um. Für unsere Zwecke erwies sich das Triketo als ebenso brauchbar wie das Diketon, denn es liefert beim Erhitzen mit Hydroxylamin unter gleichzeitiger Abspaltung von einem Mol Benzoesäure ganz glatt Triphenyl-isoxazol, das sich mit der von J. Schmidt erhaltenen Substanz als identisch erwies.

¹⁾ Soc. 69, 742 [1896].

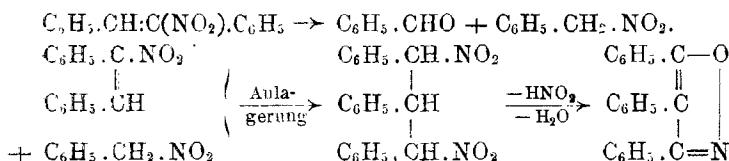
²⁾ Vergl. L. Claisen, A. 291, 65 [1896].

Das Tribenzoyl-phenyl-methan (III.) krystallisiert in farblosen Prismen, das Dibenzoyl-phenyl-methan dagegen in hellgelben feinen Nadelchen. Man wird deshalb das letztere besser als Keto-enol (IV.) formulieren und die Farbe auf die bei der Enolisierung eingetretene Konjugation der doppelten Bindungen zurückführen. In Übereinstimmung damit löst sich das Keto-enol in feinverteilter Form leicht in Alkalien zu intensiv gelb gefärbten Salzen. Es ist nicht sehr beständig: schon beim Kochen seiner alkoholischen Lösung zerfällt es nach der Gleichung:

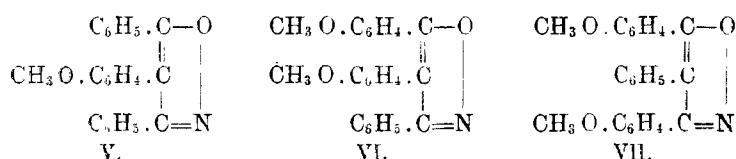


in Tribenzoyl-phenyl-methan und Desoxy-benzoin.

Die Frage, wie man sich die Bildung des Triphenyl-isoxazols bei den im Eingang dieser Abhandlung aufgeführten Reaktionen zu denken hat, hat schon F. Heim¹⁾ zu beantworten versucht. Nach ihm spielt sich der Prozeß in drei Phasen ab, die sich durch folgendes Schema wiedergeben lassen:



In Übereinstimmung mit dieser Annahme wird die Ausbeute an Triphenyl-isoxazol wesentlich erhöht, wenn man nicht 7-Nitro-stilben für sich, sondern bei Gegenwart der äquivalenten Menge Phenyl-nitro-methan mit Kalilauge erhitzt. Ferner entsteht aus 4'-Methoxy-7-nitro-stilben, $\text{CH}_3\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{C}(\text{NO}_2).\text{C}_6\text{H}_5$, glatt das α,γ -Diphenyl- β -anisyl-isoxazol (V.), was nur durch die Annahme einer teilweisen Spaltung des substituierten Nitro-stilbens in Anisaldehyd und Phenyl-nitro-methan und einer nachfolgenden Kondensation des letzteren mit unverändertem Nitrokörper verständlich erscheint.



Die zuletzt erwähnte Umsetzung zeigt bereits, daß die oben beschriebene Synthese des Triphenyl-isoxazols der Verallgemeinerung fähig ist. Da die verschiedenartigst substituierten 7-Nitro-stilbene nach der Vorschrift von E. Knövenagel und L. Walter leicht zugänglich sind, so ist das Verfahren nicht ohne präparativen Wert, und wir haben deshalb außer dem schon genannten Anisyl-derivat eine Anzahl weiterer substituierter Triaryl-isoxazole mit seiner Hilfe dargestellt, nämlich das $\alpha(\gamma?)-\text{Phenyl}-\beta,\gamma(\alpha,\beta?)-\text{dianisyl}$ - (VI.), $\beta-\text{Phenyl}-\alpha,\gamma-\text{dianisyl}$ - (VII.) und das $\alpha,\beta,\gamma-\text{Trianisyl}$ -isoxazol. Sind von den Substituenten des Isoxazolringes entweder alle drei oder die in α - und γ -Stellung stehenden gleich, so nimmt die Synthese einen recht glatten Verlauf. Ist dagegen der α -Substituent vom γ -Substituenten verschieden, so sind zwei Strukturisomere möglich, welche im allgemeinen nebeneinander entstehen werden. Die Umsetzung wird in diesem Falle weiterhin durch folgenden Umstand kompliziert: Wenn man das Nitro-stilben mit dem Aryl-nitro-methan bei Gegenwart von Alkali erhitzt, so tritt neben der Kondensation zum Isoxazol auch eine Spaltung des Nitro-stilbens in Aldehyd und Aryl-nitro-methan ein. Das so gebildete — von dem zur Kondensation benutzten verschiedenen — Aryl-nitro-methan lagert sich nun ebenfalls an das unveränderte Nitro-stilben an, und die Folge ist, daß man als Reaktionsprodukt ein kompliziertes Gemisch erhält, aus dem unter Umständen die Abtrennung des gewünschten Isoxazols nicht gelingt; man findet im Versuchsteil ein Beispiel für diesen Fall angeführt.

Versuche.

Zur Darstellung des Triphenyl-isoxazols geht man am besten vom 7-Nitro-stilben aus. Letzteres gewinnt man nach dem Verfahren von E. Knövenagel und L. Walter¹⁾ aus Benzaldehyd und Phenyl-nitro-methan durch Kondensation mit Hilfe von Methylamin und verwendet das Rohprodukt²⁾: 20 g 7-Nitro-stilben werden im Ölbad mit 300 ccm 50-proz. Natronlauge etwa 3 Stdn. am Steigrohr gekocht. Der Nitrokörper schmilzt und nimmt schon im Verlauf der ersten Stunde eine weißbraune Farbe an. Das Ende der Reaktion erkennt man am fast vollständigen Aufhören der Ammoniak-Entwicklung; man gießt dann in Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Eisessig um. Ausbeute 8 g (über 60% der Theorie). Feine, weiße Nadelchen vom Schmp. 210°; durch wiederholtes Umkrystallisieren steigt der Schmp. auf 212—213°.

¹⁾ B. 37, 4509 [1904]. ²⁾ Vergl. F. Heim, B. 44, 2016 [1911].

Die Bildung des Triphenyl-isoxazols erfolgt nach der Gleichung:



Die salpetrige Säure ist stets nachzuweisen. Infolge Nebenreaktionen tritt aber auch Ammoniak auf; bei einer quantitativen Bestimmung ergab sich, daß etwa 25% des im angewandten Nitro-stilben vorhandenen Stickstoffs als Ammoniak abgegeben wurden. Außerdem entstehen Benzoësäure als sekundäres Umwandlungsprodukt des Benzaldehyds und in geringer Menge Benzilsäure (durch die Schwefelsäure-Reaktion nachgewiesen). Bei Verwendung verdünnterer Natronlauge dauert die Reaktion viel länger, und die Ausbeuten sind schlechter.

Das Triphenyl-isoxazol ist in Lösungsmitteln sehr schwer löslich; zum Umkristallisieren eignen sich am besten Eisessig und Methylalkohol. Es ist chemisch sehr indifferent; den Angaben F. Heims können wir hinzufügen, daß es auch kein Brom aufnimmt und von alkalischer Permanganat-Lösung nicht angegriffen wird. Destillation über Zinkstaub liefert Stilben. Durch Kochen mit konz. Salpetersäure erhält man das

Trinitro-triphenyl-isoxazol.

5 g Triphenyl-isoxazol werden mit 250 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) zum Sieden erhitzt, wobei langsame Lösung unter Entwicklung von Stickoxyden erfolgt. Man läßt 2–3 Min. kochen und stellt dann in Eis. Es scheiden sich allmählich schöne Krystalle ab, die sich zu einem festen Kuchen zusammenballen. Die Ausbeute beträgt über 4 g hellgelber Krystalle vom Schmp. um 245°. Aus der Mutterlauge ließ sich etwas *p*-Nitro-benzoësäure isolieren und durch Sublimieren im Vakuum reinigen; auch ganz geringe Mengen von Benzoësäure wurden gefunden.

Das Hauptprodukt der Nitrierung ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Der Schmelzpunkt stieg durch 3-maliges Krystallisieren aus Aceton auf 295–300°, doch zeigten vielfache Analysen, daß noch ein Gemisch von Trinitro-triphenyl-isoxazol mit wenig Dinitrokörper vorlag. Die völlige Abtrennung des letzteren gelingt durch Umkristallisieren aus kochender konz. Salpetersäure; danach liegt der Schmp. bei 298–300°.

0.1597 g Sbst.: 0.3436 g CO₂, 0.0430 g H₂O. — 0.1068 g Sbst.: 12.0 ccm feuchter N (21°, 761 mm).

C₂₁H₁₂O₇N₄ (432.3). Ber. C 58.32, H 2.80, N 12.97.
Gef. » 58.68, » 3.01, » 12.74.

Wie die Bildung von *p*-Nitro-benzoësäure als Nebenprodukt der Nitrierung beweist, müssen die Nitrogruppen in *para*-Stellung in die drei Benzolreste eingetreten sein.

Die Ausbeute an Triphenyl-isoxazol bei der oben angegebenen Darstellungsmethode wird durch Zugabe von Phenyl-nitro-methan wesentlich erhöht: 17.7 g 7-Nitro-stilben (1 Mol) und 10.8 g Phenyl-nitro-methan (1 Mol), 300 ccm 50-proz. Natronlauge wie oben; erhalten 16.5 g Rohprodukt (0.7 Mol) vom Schmp. 205—208°. Durch 1-maliges Umkristallisieren aus Eisessig gewinnt man das Isoxazol ganz rein.

α,γ -Diphenyl- β -anisyl-isoxazol¹⁾.

3 g 4'-Methoxy-7-nitro-stilben²⁾ werden 7 Stdn. mit 15-proz. Natronlauge gekocht; die Flüssigkeit färbt sich grüngelb, und die gelben Krystalle verwandeln sich allmählich in eine bräunliche, filzige Masse. Das Rohprodukt (2 g) wird aus 200 ccm Methylalkohol umkristallisiert. Nach 2-maligem Umkristallisieren schneeweisse, elastische, in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliche, feine Nadelchen vom Schmp. 188—189°.

0.1067 g Sbst.: 0.3154 g CO₂, 0.0525 g H₂O. — 0.1339 g Sbst.: 5.3 ccm feuchter N (20°, 748 mm).

C₂₂H₁₇O₂N (327.3). Ber. C 80.70, H 5.22, N 4.28.

Gef. » 80.65, » 5.51, » 4.44.

Für die folgenden Versuche benötigten wir das Anisyl-nitro-methan. Dieses ist früher von E. Bamberger und T. Scheutz³⁾ in geringer Menge durch Oxydation von Anisaldoxim mit Sulfo-monopersäure erhalten worden. Da wir größere Mengen gebrauchten, zogen wir es vor, vom *p*-Methoxy-benzylcyanid auszugehen und dieses nach dem von W. Wislicenus und A. Endres⁴⁾ für Phenyl-nitro-methan angegebenen Verfahren in Anisyl-nitro-methan zu verwandeln. Das

p-Methoxy-benzylcyanid, CH₃O.C₆H₄.CH₂.CN,

wurde nach den Angaben von R. Pschorr, O. Wolfes und W. Buckow⁵⁾ bereitet, wobei wir bei der Methylierung des *p*-Oxy-benzylcyanids an Stelle von Methyljodid mit Vorteil Dimethylsulfat verwandten: 31 g *p*-Oxy-benzylcyanid werden in 15-proz. Natronlauge (enthaltend 9.5 g Ätznatron = 1 Mol) gelöst und unter Turbinieren allmählich mit 29.5 g (1 Mol) Dimethylsulfat versetzt, wobei man die Temperatur nicht über 60° steigen lässt. Ist alles Methylsulfat eingetropft, so gibt man wieder 1 Mol Natronlauge und 1½ Mol

¹⁾ Bearbeitet von L. Jochelson.

²⁾ E. Knövenagel und L. Walter, B. 37, 4509 [1904].

³⁾ B. 34, 2027 [1901]. ⁴⁾ B. 35, 1755 [1902].

⁵⁾ B. 33, 171 [1900].

Dimethylsulfat hinzu. Sobald die Temperatur dann rasch sinkt, setzt man Natronlauge im Überschuß hinzu und läßt kurz aufkochen, um alles unveränderte Dimethylsulfat zu entfernen. Nach dem Erkalten wird das *p*-Methoxy-benzylcyanid mit Äther aufgenommen und durch Destillation im Vakuum gereinigt. Farbloses Öl vom Sdp.₁₆ 152°. Ausbeute fast quantitativ.

p-Methoxy-benzylcyanid und Äthylnitrat.

Ein Gemisch von 51 g *p*-Methoxy-benzylcyanid und 32 g (1 Mol) Äthylnitrat wird in eine Lösung von 13.8 g Kalium in einer Mischung von 50 ccm absol. Alkohol mit 200 ccm absol. Äther eingetragen. Die Kondensation erfolgt sofort unter geringer Erwärmung, und es beginnt sich das Kaliumsalz des *p*-Anisyl-isonitro-acetonitrils, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(:\text{NO.OK})\text{CN}$, abzuscheiden. Nach 3-stündigem Stehen in Eiswasser saugt man ab und wäscht wiederholt mit absol. Äther aus. Ausbeute 55—60 g (70—75 % d. Th.). Bei Verwendung von Natriumäthylat als Kondensationsmittel erhielten wir etwas schlechtere Ausbeuten. Das Natriumsalz wurde nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, worin es leicht löslich ist, analysiert.

0.2051 g Sbst.: 0.0671 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{Na}$ (214.1). Ber. Na 10.77. Gef. Na 10.61.

p-Anisyl-nitro-methan, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$.

10 g Anisyl-isonitro-acetonitril-Kalium oder -Natrium werden mit 700 ccm 5-proz. Natronlauge so lange (etwa 24 Stdn.) gekocht, bis die Ammoniak-Entwicklung fast völlig aufhört; größere Mengen zu verarbeiten, empfiehlt sich nicht. Dann engt man etwas ein, bringt in einen Scheidetrichter, versetzt mit Eis und Äther und säuert vorsichtig mit verd. Schwefelsäure an. Nach kräftigem Durchschütteln hebt man den Äther ab und zieht nochmals mit Äther aus. Das nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Öl wird mit Wasserdampf übergetrieben, das übergegangene Anisyl-nitro-methan nochmals in Äther aufgenommen und schließlich im Vakuum destilliert. Es kommt gelegentlich vor, daß dabei Zersetzung eintritt, gewöhnlich aber siedet das Anisyl-nitro-methan ganz ruhig unter 11 mm Druck bei 158—160°.

0.3211 g Sbst.: 0.6860 g CO_2 , 0.1573 g H_2O . — 0.2778 g Sbst.: 20.8 ccm feuchter N (22°, 762 mm).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ (167.1). Ber. C 57.48, H 5.43, N 8.41.

Gef. • 58.26, • 5.48, • 8.46.

Bei der Zersetzung des Anisyl-isonitro-methan-Natriums mit Schwefelsäure fällt zunächst die Isonitroform fest aus; sie schmilzt

zwischen 65° und 70°, gibt mit Eisenchlorid eine Grünfärbung, ist aber sehr zersetztlich. Deshalb wurde auf eine Reindarstellung verzichtet.

*p-Anisyl-nitro-methan und Benzaldehyd*¹⁾.

2.6 g Benzaldehyd und 4 g Anisyl-nitro-methan werden mit 0.1 g Methylamin-Chlorhydrat und 0.04 g Soda sowie 10 Tropfen Alkohol versetzt und einige Wochen bei Zimmertemperatur verschlossen stehen gelassen. Dann saugt man die abgeschiedenen Krystalle ab und wäscht mit wenig Alkohol nach. Ausbeute 3—3.5 g nahezu reines 4-Methoxy-7-nitro-stilben, $C_9H_8 \cdot CH:C(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. Durch Umkristallisieren aus niedrig siedendem Gasolin gewinnt man hellgelbe Krystalle vom Schmp. 95°.

0.1231 g Sbst.: 6.4 ccm feuchter N (22°, 747 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N$ (255.2). Ber. N 5.49. Gef. N 5.77.

p-Anisyl-nitro-methan und Anisaldehyd.

Die Kondensation von 2.8 g Anisaldehyd, 3.4 g Anisyl-nitro-methan usw. wie oben liefert 3.5 g Rohprodukt. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol werden schöne hellgelbe Krystalle vom Schmp. 140—141° erhalten.

0.1425 g Sbst.: 6.5 ccm feuchter N (25°, 750 mm).

$C_{16}H_{15}O_4N$ (285.2). Ber. N 4.92. Gef. N 5.01.

Das 4.4'-Dimethoxy-7-nitro-stilben siedet unter 16 mm Druck unzersetzt bei 240—245°.

β-Phenyl-α,γ-di-p-anisyl-isoxazol.

1 g 4-Methoxy-7-nitro-stilben und 0.7 g (1 Mol) *p*-Anisyl-nitro-methan werden mit 40 ccm 50 proz. Natronlauge 2 Stdn. im Wasserbade erwärmt und schließlich 1 Stde. im Ölbad auf 150° erhitzt. Nach der üblichen Verarbeitung verbleiben 0.45 g Rohprodukt vom Schmp. 150—160°. Durch 2-maliges Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man weiße Nadelchen vom Schmp. 170—172°, welche in Alkohol ziemlich schwer, in Eisessig leicht löslich sind.

0.0684 g Sbst.: 0.1948 g CO_2 , 0.0339 g H_2O .

$C_{23}H_{19}O_3N$ (357.3). Ber. C 77.28, H 5.36.

Gef. > 77.47, > 5.54.

α,β,γ-Tri-p-anisyl-isoxazol.

1.5 g 4.4'-Dimethoxy-7-nitro-stilben, 0.9 g *p*-Anisyl-nitro-methan usw. wie oben ergeben 1.25 g Rohprodukt (über 60%).

¹⁾ Kondensation nach der Methode von E. Knövenagel und L. Walter.

d. Th.). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol wird der Schmelzpunkt bei 146—147° konstant. Farblose kleine Nadeln.

0.1484 g Sbst.: 0.4029 g CO₂, 0.0752 g H₂O.

C₂₄H₂₁O₄N (387.3). Ber. C 74.38, H 5.47.

Gef. » 74.05, » 5.67.

$\alpha(\gamma?)-\text{Phenyl } \beta \gamma(\alpha,\beta?)-\text{di-}p\text{-anisyl-isoxazol.}$

Aus 1.4 g 4'-Dimethoxy-7-nitro-stilben und 2 g (etwa 3 Mol) Phenyl-nitro-methan wird 1 g Rohprodukt vom Schmp. 145—150° gewonnen. Durch wiederholtes Umlösen aus Eisessig und Methylalkohol steigt der Schmelzpunkt schließlich auf 156—157°. Farblose Nadelchen.

0.0887 g Sbst.: 0.2534 g CO₂, 0.0452 g H₂O.

C₂₃H₁₉O₃N (357.3). Ber. C 77.28, H 5.36.

Gef. » 77.91, » 5.70.

Wie im theoretischen Teil auseinandergesetzt, besteht das Rohprodukt vermutlich aus einem Gemisch der beiden in der Überschrift genannten Isomeren.

Bei der Kondensation von 7-Nitro-stilben mit *p*-Anisyl-nitro-methan und von 4'-Methoxy-7-nitro-stilben mit *p*-Anisyl-nitro-methan entstanden Gemische von Isoxazolen, aus denen durch vielfältiges Umkristallisieren nur die schwerlöslichen, nämlich Triphenyl-isoxazol bzw. α,γ -Diphenyl- β -*p*-anisyl-isoxazol in annähernd reinem Zustande herauskristallisiert werden konnten.

Tribenzoyl-phenyl-methan.

10 g Desoxy-benzoin werden in 200 ccm absol. Äther gelöst und mit dem etwa 3-fachen Überschuß von gepulvertem Natriumamid (6 g) 6 Stdn. am Rückflußkühler im Wasserstoff Strom gekocht. Beim Eintragen des Natriumamids wird die Lösung zuerst rotbraun, die Farbe verblaßt aber beim Kochen ziemlich rasch zu hellgelb; die Färbung dürfte wohl auf Verunreinigungen des Desoxy-benzoin zurückzuführen sein¹⁾. Wenn die Ammoniak-Entwicklung ziemlich schwach geworden ist, unterbricht man das Kochen, läßt den Niederschlag absitzen und drückt die überstehende, klare, ätherische Lösung des Desoxy-benzoin-Natriums durch ein Glasrohr, das von vornherein durch den den

¹⁾ Auch wenn man das Desoxy-benzoin-Natrium nach der Vorschrift von E. Beckmann und Th. Paul, A. 266, 19 [1891], durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine ätherische Desoxy-benzoin-Lösung in einer Wasserstoff-Atmosphäre in geschlossener Apparatur darstellt, erhält man zuerst eine braune Lösung, die sich rasch fast vollkommen entfärbt. Die Methode ist nicht zu empfehlen, da dabei ein großer Teil des Desoxy-benzoin durch Reduktion zerstört wird.

Rundkolben verschließenden Gummistopfen durchgeführt ist und nahezu bis auf den Boden eintaucht, von dem Niederschlag ab. Zur Zurückhaltung größerer Niederschlagsteilchen ist das Glasrohr mit einem Glaswollepropfen versehen; es wird während des Kochens durch einen Gummischlauch mit Klemmschraube verschlossen gehalten. Die Lösung des Desoxy-benzoin-Natriums läßt man unter Schütteln zu 10 ccm Benzoylchlorid, die mit 50 ccm absol. Äther verdünnt sind, hinzufließen. Es scheidet sich augenblicklich Kochsalz aus, die Flüssigkeit wird tief gelb, entfärbt sich aber beim guten Durchschütteln. Nach beendeter Reaktion schüttelt man zuerst mit Wasser, dann zur Wegnahme entstandener Benzoësäure mit verd. Sodalösung durch, hebt die Ätherlösung ab, trocknet mit Chlorcalcium und destilliert den Äther schließlich zum großen Teil ab. Beim Stehen krystallisiert das gebildete Tribenzoyl-phenyl-methan in schönen, farblosen Krystallen aus; durch 2-maliges Umkristallisieren steigt der Schmp. auf 152°.

0.2015 g Sbst.: 0.6143 g CO₂, 0.0943 g H₂O.

C₂₈H₂₀O₃ (404.3). Ber. C 83.14, H 4.99.

Gef. » 83.06, » 5.23.

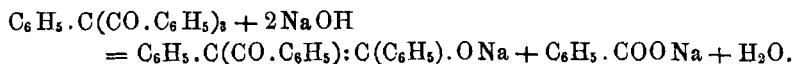
Das Triketon ist in Äther mäßig, in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, leichter in heißem. Aus letzterem Lösungsmittel kristallisiert es meist in Nadeln, manchmal aber auch, besonders aus ziemlich unreinen Lösungen, in prachtvoll ausgebildeten Platten; im Schmelzpunkt zeigen beide Arten von Krystallen keine wesentlichen Unterschiede.

Erhitzt man Tribenzoyl-phenyl-methan (1 g) mit Hydroxylamin-Chlorhydrat (0.4 g) in Eisessig (20 ccm) unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure 6 Stdn. im Einschmelzrohr auf 200°, so findet man nach dem Erkalten eine reichliche Krystallabscheidung (0.6 g). Die Krystalle schmelzen bei 210° und erweisen sich durch Mischprobe und ihr ganzes übriges Verhalten als identisch mit dem oben, aus 7-Nitro-stilben mit Natronlauge erhaltenen Körper, der durch diese Synthese als Triphenyl-isoxazol erwiesen wird.

Der Bildung des Triphenyl-isoxazols aus dem Triketon muß die Spaltung in Benzoësäure (die sich in der Eisessig-Mutterlauge leicht nachweisen läßt) und Diketon vorausgehen. Es wurde versucht, das Diketon auf analoge Weise, also durch Erhitzen des Triketons mit Eisessig und etwas Salzsäure darzustellen; dabei zeigte sich aber, daß die Spaltung unter diesen Bedingungen weiter geht; als einziges Reaktionsprodukt konnte nur Benzoësäure aufgefunden werden.

Versetzt man alkoholische Lösungen des Triketons bei Zimmer-temperatur mit Natriumalkoholat-Lösung oder auch mit wäßriger Natronlauge, so erhält man tief orangegelbe Lösungen, die beim Ein-

gießen in Wasser klar oder fast klar bleiben und dann auf Zusatz von Salzsäure gelbe Flocken abscheiden. Diese gelben Flocken bestehen im wesentlichen aus Dibenzoyl-phenyl-methan, welches durch teilweise Verseifung aus dem Triketon hervorgegangen ist:



Erwärmst man die alkalische Lösung oder läßt sie längere Zeit stehen, so entfärbt sie sich und enthält dann nur noch benzoesaures Natrium und Desoxy-benzoin.

Zur Darstellung des Diketons kann man auch vom Desoxy-benzoin ausgehen: Man stellt sich wie oben beschrieben aus 10 g Desoxy-benzoin und Natriumamid eine ätherische Lösung von Desoxy-benzoin-Natrium her und läßt sie tropfenweise unter gutem Umschütteln in eine Lösung von 3 g Benzoylchlorid (weniger als $\frac{1}{2}$ Mol) in 50 ccm absol. Äther hinzufließen. Die durch Abscheidung von Kochsalz getrübte Flüssigkeit bleibt bis zum Schluß tief gelb, die Farbe röhrt von dem Natriumsalz des Diketons her, welches in Äther löslich ist. Nach Zugabe von verd. Salzsäure und kräftigem Durchschütteln wird die Farbe etwas heller, der Chlornatrium-Niederschlag löst sich in dem Wasser auf, dafür scheiden sich aus der Lösung in großer Menge feine, hellgelbe Nadelchen ab, die aus dem in Äther sehr schwer löslichen Diketon bestehen. Man filtriert an der Saugpumpe ab und wäscht mit sehr verd. Salzsäure nach. Die Ätherlösung liefert bei der Verarbeitung etwas Triketon neben viel Desoxy-benzoin. Der gelbe Niederschlag (2.5 g) kann nur mit größter Vorsicht aus Alkohol umkristallisiert werden. Man übergießt ihn mit der etwa 100-fachen Menge siedendem Alkohol, läßt 1—2 Min. kochen, filtriert und kühlst die Lösung sofort ab. Es scheiden sich feine filzige Nadelchen, bei langsamem Erkalten prachtvoll glänzende, hellgelbe Nadeln, aus, die höchst unscharf nach weit vorher beginnendem Sintern bei 148—151° schmelzen.

0.1164 g Sbst.: 0.3574 g CO₂, 0.0594 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₂ (300.2). Ber. C 83.97, H 5.37.

Gef. > 83.76, > 5.71.

Das Diketon ist in allen Lösungsmitteln recht schwer löslich. Kocht man es mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohol längere Zeit, so geht es allmählich doch in Lösung; gleichzeitig wird die gelbe Farbe der Lösung schwächer und verschwindet schließlich völlig. Beim Erkalten kommen jetzt an Stelle der charakteristischen gelben Nadelchen des Diketons die derberen, farblosen Krystalle des Triketons, die durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurden. Mit Alkohol befeuchtet, löst sich das Diketon in Natronlauge

leicht zu einer tiefgelben, wenig beständigen Lösung; beim Schütteln mit Äther geht das Natriumsalz zu einem großen Teil aus dem Wasser in den Äther über. Mit der von F. R. Japp und G. D. Lander¹⁾ als Dibenzoyl-phenyl-methan beschriebenen Verbindung hat unsere Substanz keine Ähnlichkeit.

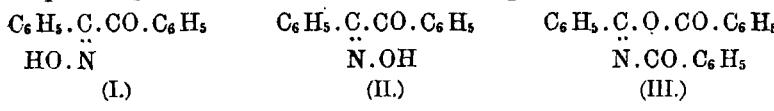
Bei einem der ersten zur Darstellung des Tribenzoyl-phenylmethans unternommenen Versuche entstand neben diesem in beträchtlicher Menge eine prachtvoll krystallisierende, rote Substanz, die sich als α, β -Diphenyl- γ -indon²⁾ erwies, doch gelang es später nicht mehr, die Bedingungen, unter denen dieser Stoff sich bildet, wieder zu finden³⁾.

365. Jakob Meisenheimer: Zur Kenntnis der Beckmann-schen Umlagerung.

[Aus dem Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 4. November 1921.)

Benzil-monoxim tritt bekanntlich in zwei stereoisomeren Formen auf. Nach den Ergebnissen der Beckmannschen Umlagerung teilt man der höher schmelzenden α -Form die Formel II., der β -Form die Formel I. zu⁴⁾. Bei der Zuweisung der Formeln war der Gedanke entscheidend, daß intramolekulare Reaktionen sich um so leichter abspielen, je enger die reagierenden Gruppen sich im Raume be-



Nachbart sind. Tatsachen irgendwelcher Art, welche die Zulässigkeit dieser an und für sich einleuchtenden Annahme für die stereoisomeren Oxime dartun, sind nicht bekannt, und es mußte somit immer mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die Beckmannsche Umlagerung nicht zwischen den benachbarten, sondern zwischen den in *anti*-Stellung stehenden Gruppen erfolgt. Ein glücklicher Zufall ließ uns nun eine Reaktion finden, welche beweist, daß tatsächlich die letztere Möglichkeit die richtige und die Konfiguration der beiden Benzil-monoxime eine der bisher üblichen Auffassung gerade entgegengesetzte ist.

¹⁾ Soc. 69, 742 [1896].

²⁾ G. Heyl und V. Meyer, B. 28, 2787 [1895].

³⁾ Man vergleiche die Dissertation von K. Weibe Zahm, S. 49.

⁴⁾ E. Beckmann und A. Köster, A. 274, 1 [1893]; vergl. auch A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904, S. 239 ff.