

**138. A. Schönberg und O. Kraemer: Benzile der Superoxydform (Pseudobenzile).**

(V. Mitteilung über *o*-Chinone und 1.2-Diketone.)

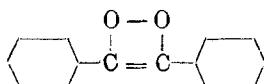
[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule, Berlin.]

(Eingegangen am 25. Januar 1922.)

Das Benzil, seine bisher bekannten Homologen, wie auch das 4.4'-Dimethoxy-benzil, sind gelb. Im Gegensatz hierzu ist das von D. Vorländer<sup>1)</sup> erhaltene 4.4'-Diäthoxy-benzil und auch das von Irvine<sup>2)</sup> dargestellte 2.2'-Dimethoxy-benzil farblos. Eine Angabe über den Grund des Fehlens der Farbe findet sich weder bei Irvine noch bei Vorländer. Nach weiter unten beschriebenen Methoden ist es uns gelungen, die beiden oben genannten farblosen Benzil-Derivate, wie auch das ebenfalls farblose 2.2'-Dimethoxy-5.5'-dimethyl-benzil auf leicht gangbarem Wege herzustellen. Dadurch war es uns möglich, der Frage der Konstitution der farblosen Benzile näher zu treten.

Diese farblosen Benzile müssen als farbanomale bezeichnet werden, sobald man sie von dem gelben Benzil resp. seinen Homologen durch Einführung von Alkoxygruppen ableitet. Denn diese Gruppen besitzen im allgemeinen eine farbvertiefende, nicht aber eine farbvernichtende Wirkung.

Die vorliegende Untersuchung der farblosen Benzil-Derivate berechtigt mich zu der Auffassung, daß diesen farblosen Benzilen die Superoxydform des Benzils zugrunde liegt:



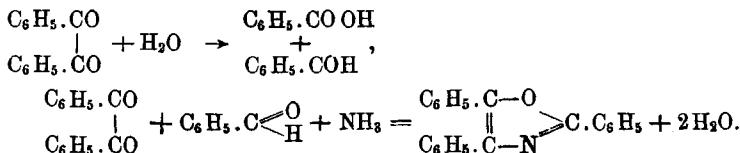
Wie folgende Tabelle zeigt, unterscheiden sich die farblosen und farbigen Benzile erheblich in ihrem chemischen Charakter; denn einerseits ist bei den farblosen Benzilen die Reaktionsfähigkeit ihrer Carbonylgruppen gegen Keton-Reagenzien sehr stark abgeschwächt, andererseits werden sie nicht, wie die farbigen Benzile, zwischen den beiden Carbonyl-Kohlenstoffatomen durch Oxydationsmittel in saurer Lösung leicht gespalten.

<sup>1)</sup> B. 44, 2464 [1911].

<sup>2)</sup> Soc. 91, 541 [1907]; C. 1907, II 65.

	Benzil	4,4'-Dimethylbenzil	4,4'-Dimethoxybenzil	3,4,3',4'-Bis-methylenedioxybenzil (Piperil)		
Farbe		gelb			farblos	farblos
Verhalten gegen wässriges Ammoniak			nahezu quantitative Oxazol-Bildung		bleibt unverändert	bleibt unverändert
Verhalten gegen 1,2-Naphthylendiamin				nahezu quantitative Naphtho-chinoxalin-Bildung	bleibt unverändert	bleibt unverändert
Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung			mehr als die Hälfte wurde zu der entsprechenden Benzosäure oxydiert			
Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure	gelb	gelb	rot	rot	rot	rot

Unter der in der Tabelle erwähnten Oxazol-Bildung ist eine Reaktion zu verstehen, die ich früher<sup>1)</sup> näher beschrieben habe. Benzil wird dabei durch Einwirkung von konz. wäßrigem Ammoniak im Schießrohr bei 120° nach folgender Gleichung verändert:



Das Verhalten der Benzile gegen 1.2-Naphthylendiamin, über das die Tabelle berichtet, wurde in der Weise untersucht, daß man die Komponenten, in siedendem Eisessig gelöst, 8 Stdn. aufeinander einwirken ließ.

Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Benzile wurde in Anlehnung an Holleman<sup>2)</sup> derart ausgeführt, daß äquimolekulare Mengen der Diketone in gleichen Mengen Eisessig nach Hinzufügen gleicher Gewichtsteile 30-proz. Wasserstoffsuperoxyds 8 Stdn. auf 100° erwärmt wurden.

Ganz inaktiv gegen Keton-Reagenzien verhalten sich die farblosen Benzile nicht; durch Einwirkung von Phenyl-hydrazin wurden, wenn auch schwieriger als bei dem Benzil selbst, Osazone erhalten.

Die Schmelze der farblosen Benzile ist gelb, dieselbe Farbe weisen ihre Lösungen auf, aus welchen sie nach Einengen oder Abkühlen in farblosen Krystallen ausfallen.

Eine von Hrn. Prof. Hugo Kauffmann, Stuttgart, liebenswürdigerweise ausgeführte spektroskopische Untersuchung alkoholischer Lösungen des 2.2'-Dimethoxy-benzils und 2.2'-Dimethoxy-5.5'-dimethyl-benzils bestätigte den chemischen Befund: Wie die Absorptionskurven zeigen, müssen diejenigen Moleküle, die der Lösung die Farbigkeit im sichtbaren Gebiet verleihen, strukturell denjenigen des Benzils ähnlich sein; die Lage der Absorptionsmaxima zeigt folgende Tabelle:

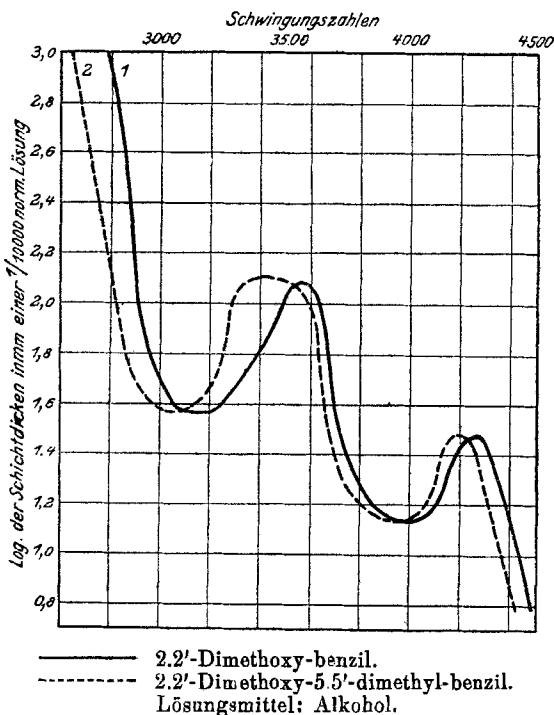
	erste Bande	zweite Bande
Benzil <sup>3)</sup> . . . . .	377 $\mu\mu$	256 $\mu\mu$
2.2'-Dimethoxy-benzil . . . . .	319 »	252 »
2.2'-Dimethoxy-5.5'-dimethyl-benzil	331 »	256 »

Die Lösungsfarbe des 2.2'-Dimethoxy-benzils und des 2.2'-Dimethoxy-5.5'-dimethyl-benzils ist der des gewöhnlichen Benzils selbst so ähnlich, daß das menschliche Auge in qualitativer Hinsicht keinen Unterschied wahrnehmen kann; es besteht jedoch eine erhebliche

<sup>1)</sup> B. 54, 242 [1921].    <sup>2)</sup> R. 28, 170 [1904].

<sup>3)</sup> Baly und Stewart, Soc. 89, 505 [1906].

Verschiedenheit in quantitativer Beziehung: die Lösungsfarbe des Benzils ist viel intensiver als die des 2.2'-Dimethoxy-benzils und des 2.2'-Dimethoxy-5.5'-dimethyl-benzils. So erscheint z. B. unter denselben Bedingungen (gleiche Schichtdicke und Temperatur) eine Lösung von  $\frac{1}{2000}$  Mol Benzil in 5 ccm Benzol intensiver gelb als eine entsprechende von  $\frac{1}{200}$  Mol des 2.2'-Dimethoxy-benzils.

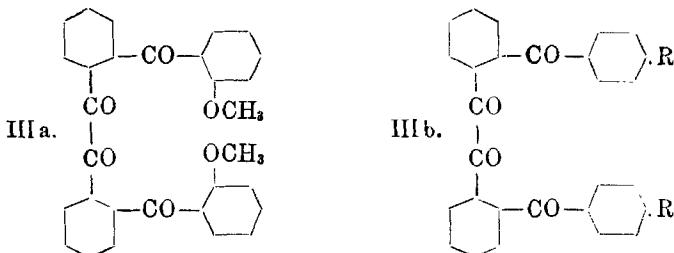


Es dürfte kaum angängig sein, die Reaktionsträgheit des 2.2'-Dimethoxy-benzils und des 2.2'-Dimethoxy-5.5'-dimethyl-benzils auf eine sterische Behinderung der Dicarbonylgruppe zurückzuführen.

Erstens wäre durch diese Erklärung der Parallelismus zwischen Farbanomalie und Reaktionsträgheit nicht begründet; er macht sich auch bei den farbauomalen Benzilen geltend, bei denen von einer sterischen Behinderung der Dicarbonylgruppe keine Rede sein kann. So beim farblosen 4.4'-Diäthoxy-benzil, gegenüber dem gelben 4.4'-Dimethoxy-benzil; ein anderes Beispiel bildet das *N*-Tetramethyl-4.4'-diamino-benzil. Hier sind diese Beziehungen schon von Staudinger<sup>1)</sup> hervorgehoben.

<sup>1)</sup> B. 42, 3489 [1909].

Zweitens zeigt das 2,2'-Bis-[2"-methoxy-benzoyl]-benzil (III a.) und das 2,2'-Dibenzoyl-benzil (III b, R = H), sowie dessen Derivat (R = OCH<sub>3</sub>), die gelb, also farbnormal sind, keine Behin-



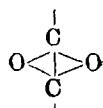
derung der Dicarbonylgruppe (obwohl die Benzoylgruppe sicher raum-füllender ist als die Methoxygruppe); so reagieren diese Verbindungen glatt mit *o*-Phenyldiamin<sup>1)</sup>.

Endlich: Wenn bei dem 2,2'-Dimethoxy-benzil und dem 2,2'-Di-methoxy-5,5'-dimethyl-benzil die Methoxygruppen die benachbarten Carbonylgruppen sterisch behinderten, so müßte die CO-Gruppe des *o*-Methoxy-benzaldehyds reaktionsträger sein als die des Benzaldehyds. Das Gegenteil ist der Fall; es zeigt sich, daß eine besondere reaktionsfähige CO-Gruppe diejenigen substituierten Benzaldehyde besitzen, deren entsprechende Benzile sich durch reaktionsträge Carbonylgruppen auszeichnen.

Staudinger<sup>2)</sup> hat diese Reaktionsfähigkeiten quantitativ gemessen; er weist auf die besonders große Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe im *o*-Methoxy-benzaldehyd gegenüber dem Benzaldehyd und seinen in *para*-Stellung substituierten Methyl- und Methoxy-Derivaten ausdrücklich hin.

Es wurde weiter die Möglichkeit in Erwägung gezogen, daß in den farblosen, reaktionsträgen Benzilen die Dicarbonylgruppe sich in

ein kondensiertes System zweier dreigliedriger Ringe



umgelagert hätte.

Daher wurde untersucht, ob die farblosen Benzile Reaktionen zeigen, die auf einen Äthylenoxyd-Ring schließen lassen. Es konnte aber weder Methyl- bzw. Äthylalkohol, noch Salz- oder Essigsäure angelagert werden. Außerdem reagieren die farblosen Benzile mit 2 Mol. Phenyl-hydrazin unter Wasseraustritt, — sie müßten aber

<sup>1)</sup> K. Brand und H. Ludwig, B. 53, 809 [1920]; K. Brand und F. W. Hoffmann, B. 53, 815 [1920].

<sup>2)</sup> Staudinger und Kon, A. 384, 38 [1911].

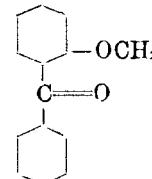
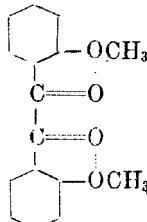
Phenyl-hydrazin addieren, wenn in ihnen wirklich 2 Äthylenoxyd-Ringe vorhanden wären.

Molekulargewichts-Bestimmungen (Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol-Lösung nach Beckmann) zeigten, daß das 2.2'-Dimethoxy-benzil und das 2.2'-Dimethoxy-5.5'-dimethyl-benzil monomolekular sind; man darf daher ihre Farbanomalie und ihre Reaktionsträgheit nicht auf Polymerisation zurückführen.

Sollte es möglich sein, die Reaktionsträgheit und Farbanomalie dieser Benzile dadurch zu erklären, daß man eine Valenz-Absättigung zwischen den Carbonylgruppen und den Äther-Sauerstoffatomen durch Nebenvalenzen (etwa nach folgendem Schema)

aunimmt? Wohl kaum,

denn dann müßte man eine ähnliche Valenz-Absättigung bei dem *o*-Methoxy-benzophenon annehmen und die große Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe dieser Verbindung, die Staudinger<sup>1)</sup> quantitativ untersucht hat



(diese ist bedeutend größer als die des Benzophenons selbst), bliebe unverständlich. Es sei überhaupt betont, daß eine Farbanomalie oder eine Reaktionsträgheit bei dem Benzophenon und seinen Derivaten (die zum Teil farbig sind) nicht vorhanden ist; erst bei dem Ersatz der Mono- durch die Dicarbonylgruppe treten diese Anomalien auf. Dieser Umstand weist darauf hin, sie mit der —CO—CO-Gruppe ursächlich zu verbinden.

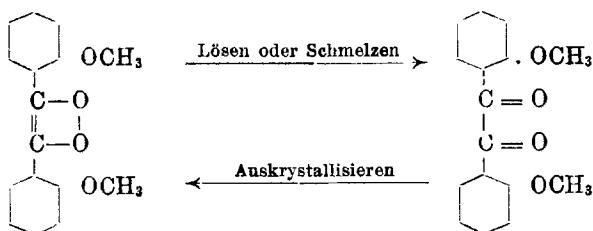
R. Willstätter und F. Müller<sup>2)</sup> konnten zeigen, daß das *o*-Benzochinon in zwei Formen existiert, von denen die farblose sich in die farbige umlagert; sie nehmen in der ersteren eine superoxydähnliche Bindung der Sauerstoffatome an:



In der Lösung des *o*-Chinons ist nach ihrer Meinung ein Gleichgewicht beider Formen vorhanden.

Wir glauben, daß in den Lösungen der farblosen Benzile ein ähnliches Gleichgewicht vorhanden ist, sowie daß die Farbänderung, die sich beim Lösen und Schmelzen der farblosen Benzile bemerkbar macht, auf eine konstitutionelle Änderung des Chromophors zurückzuführen ist, und drücken diesen Vorgang durch folgendes Schema aus:

<sup>1)</sup> A. 384, 88 [1911].    <sup>2)</sup> B. 41, 2580 [1908].



Durch diese Annahme findet die Reaktionsträgheit der farblosen Benzile gegen Keton-Reagenzien ihre Erklärung: reagiert doch von dem gelösten Benzil nur der Bruchteil, der sich in die Ketonform umgelagert hat. In den farbigen Lösungen der im festen Zustand farblosen Benzile absorbieren nur diejenigen Moleküle im sichtbaren Gebiet, die sich in die Ketonform umgelagert haben; die Tatsache, daß die Lösungen des 2.2'-Dimethoxy-benzils und des 2.2'-Dimethoxy-5.5'-dimethyl-benzils sehr schwach gelb sind, weist darauf hin, daß diese Umwandlung nur ein sehr kleiner Teil der Moleküle vollzogen hat. Optischer und chemischer Befund ergänzen sich auf das beste.

Für die Benzile der Superoxydform wird der Ausdruck »Pseudo-benzile« vorgeschlagen.

Das farblose 4.4'-Diäthoxy-benzil zeigt durch sein colorimetrisches Verhalten — seine Lösung in Benzin (100—110°) ist intensiv gelb, diejenige des 2.2'-Dimethoxy-benzils und des 2.2'-Dimethoxy-5.5'-dimethyl-benzils unter korrespondierenden Bedingungen schwach-gelb —, daß es von den genannten drei Benzilen die größte Tendenz zur Bildung der ketoiden Form aufweist; diese Tatsache findet chemisch in der Fähigkeit zur Chinoxalin- und Oxazol-Bildung — unter Bedingungen, die die anderen beiden Benzile ganz oder fast ganz unverändert lassen — ihren Ausdruck (s. Versuchsteil).

Es wurde oben gezeigt, daß besonders reaktionsträge Carbonylgruppen diejenigen Benzile besitzen, deren entsprechende Benzaldehyde sich durch große Reaktionsfähigkeit der CO-Gruppe auszeichnen. (Benzaldehyd reaktionsträge, Benzil besonders reaktionsfähig; 2-Methoxy-benzaldehyd sehr reaktionsfähig, 2.2'-Dimethoxybenzil reaktionsträge.) Staudinger hat gezeigt, daß die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe in den Benzaldehyden abhängig ist von dem ungesättigten Zustand der Carbonylgruppe und drückt diese Beziehung durch folgende Symbole<sup>1)</sup> aus:

<sup>1)</sup> B. 46, 3530 [1913].

Durch die Annahme, daß in den farblosen Benzilen die Dicarbonylgruppe in der Superoxydform vorliegt, werden die oben erwähnten Beziehungen zwischen der Reaktionsfähigkeit der Benzaldehyde und der Benzile verständlich: es werden die Dicarbonylgruppen derjenigen Benzile sich zu einem viergliedrigen Ring vereinigen können, deren aromatische Gruppe dem benachbarten Carbonyl starke Partialvalenzen verleiht.

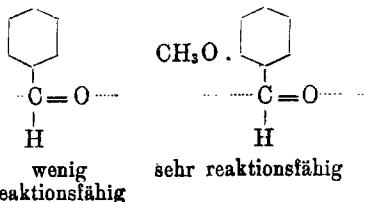
Zwingt man die farbanomalen, farblosen Benzile, in der ketoiden Form zu reagieren, indem man sie in konz. Schwefelsäure auflöst, so werden sie farbnormal. Benzil und seine ebenfalls gelben Homologen lösen sich mit gelber Farbe, die Lösungsfarbe der farblosen und der gelben Alkoxy-benzile ist rot. Die Tatsache, daß die farblosen Benzile sich tieferfarbig lösen als das an und für sich schon gelbe Benzil und seine Homologen, wird durch die Umlagerung der Superoxyd- in die Ketonform erklärt: Die Additionsverbindungen der Benzile mit Schwefelsäure leiten sich von der ketoiden Form der Benzile ab; es ist gleichgültig, ob man in den Additionsverbindungen vierwertigen Sauerstoff annimmt, oder mit Pfeiffer<sup>1)</sup> glaubt, daß sie nach dem Schema —C=O...HX (X = Säureradikal) konstituiert sind.

Das Benzil selbst konnte nicht in den zwei theoretisch möglichen Isomeren isoliert werden, jedoch gelang es, beim Benzil und dem 4,4'-Disopropyl-benzil diese Isomeren in Form ihrer Zinntetrachlorid-Additionsverbindungen zu stabilisieren und krystallin zu isolieren. Hierüber berichtet die folgende Mitteilung.

Ob es möglich ist, wie beim Benzil, durch Einführung von Auxochromen in Chinone zu Chinonen der reinen Superoxydform zu gelangen, die farblos sein müßten und keine oder sehr abgeschwächte Ketonreaktionen zeigen dürften, muß die Zukunft zeigen. — Die Arbeit wird fortgesetzt.

#### Zusammenfassung.

Es wurden Benzile gefunden, die eine Dicarbonylgruppe in der Superoxydform besitzen. Diese Benzile sind farblos, ihre Schmelze ist gelb, sie lösen sich mit gelber Farbe. Dieser Vorgang ist reversibel: aus der gelben Lösung scheiden sich beim Einengen bzw. Abkühlen farblose Krystalle ab; er läßt sich durch die Annahme einer umkehrbaren Umlagerung der Superoxydform in die Ketonform erklären. Die farblosen Benzile gehen beim



<sup>1)</sup> A. 383, 42 [1911].

Lösen in konz. Schwefelsäure in intensiv gefärbte Derivate der ketoiden Form über. Die farblosen Benzile sind gegen typische Dicarbonyl-Reagenzien (*o*-Diamine usw.) sehr reaktionsträge, zum Teil fast vollkommen inaktiv. Im Gegensatz zu den farbigen Benzilen, die die Dicarbonylgruppe in der Ketonform besitzen, sind die farblosen Benzile gegen Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung sehr beständig.

### Beschreibung der Versuche.

#### 2.2'-Dimethoxy-5.5'-dimethyl-benzil (II.).

20 g 2-Methoxy-5-methyl-benzaldehyd-(1) wurden in heißem Alkohol gelöst und mit 8 g Cyankalium in 100 g Wasser am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt: Nach 6 Stdn. wurde in 500 ccm Wasser gegossen, dieses ausgeäthert, der Äther verjagt, das zurückbleibende Öl in 50-proz. Alkohol gelöst und in der Siedehitze so lange tropfenweise Fehlingsche Lösung hinzugefügt, bis die blaue Farbe bestehen blieb. Nach 1-tägigem Stehen in der Kälte wurde der Niederschlag, der sich ausgeschieden hatte, mit siedendem Chloroform ausgezogen und die filtrierte Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Es fielen Krystalle aus, deren Menge sich durch Einengen der Mutterlauge vermehrten ließ. Sie wurden aus Alkohol umgelöst. Farblose Blättchen, Schmp. 183°. Ausbeute 5 g.

Das 2.2'-Dimethoxy-5.5'-dimethyl-benzil ist in geschmolzenem Zustand und in Lösung gelb, Schwefelsäure-Reaktion rot, leicht löslich in Eisessig und Chloroform, wenig in Alkohol und Äther. Es bildet mit Phenyl-hydrazin ein Osazon, läßt sich, in Eisessig gelöst, durch rauchende Bromwasserstoffsäure teilweise entalkylieren, bleibt nach 8-stündigem Erwärmen mit konz. wäßrigem Ammoniak auf 120° unverändert (keine Oxazol-Bildung), reagiert weder mit *o*-Phenylen-diamin noch mit 1.2-Naphthylendiamin unter den unten angegebenen Bedingungen.

0.1783 g Sbst.: 0.4753 g CO<sub>2</sub>, 0.1020 g H<sub>2</sub>O. — 0.1916 g Sbst. erniedrigten in 16.72 g Benzol den Gefrierpunkt um 0.205°. — 0.2441 g Sbst. erniedrigten in 16.72 g Benzol den Gefrierpunkt um 0.252°.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.50, H 6.04. M 298.

Gef. > 72.72, • 6.40. > 285.1, 295.5.

#### Osazon des 2.2'-Dimethoxy-5.5'-dimethyl-benzils.

1.3 g Benzil wurden mit 1.4 g Phenyl-hydrazin-Chlorhydrat in 200 ccm Alkohol 8 Stdn. gekocht, und die durch Einengen der Mutterlauge erhaltenen, wenig einheitlichen Krystalle (Stereoisomere?) derart aus Eisessig umkristallisiert, daß die Lösung 1 Stde. gekocht wurde. Beim Erkalten schieden sich einheitliche Krystalle von gelber Farbe ab. Schmp. 197°.

0.1688 g Sbst.: 0.4639 g CO<sub>2</sub>, 0.0950 g H<sub>2</sub>O. — 0.1858 g Sbst.: 17.9 ccm N (17°, 769 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 75.81, H 6.27, N 11.7.  
Gef. > 74.97, > 6.29, • 11.47.

**Einwirkung wäßrigen Ammoniaks auf das 2.2'-Dimethoxy-5.5'-dimethyl-benzil.**

5 g Benzil wurden in 7.3 ccm konz. Ammoniak 8 Stdn. im Druckrohr auf 120° erhitzt, ohne chemisch verändert zu werden. (Unter gleichen Bedingungen geht das gelbe *p,p'*-Dimethoxy-benzil mit fast theoretischer Ausbeute in das Tris-[*p*-methoxy-phenyl]-oxazol über.) Bei einer Wiederholung des Versuches wurde die Reaktionstemperatur auf 250° gesteigert, bei einer anderen das wäßrige Ammoniak durch die gleichen ccm absol. Äthers, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt war, ersetzt, ohne daß das Benzil chemisch verändert wurde.

**Versuche, das 2.2'-Dimethoxy-5.5'-dimethyl-benzil mit 1.2-Diaminen zu kondensieren.**

1. Es wurden äquimolekulare Mengen Benzil und 1.2-Phenylendiamin-Chlorhydrat in Alkohol 4 Stdn. gekocht, ohne daß eine Reaktion eintrat. Bei einem Parallelversuch war gewöhnliches Benzil quantitativ in das entsprechende Chinoxalin übergeführt.

2. 1.2-Naphthylendiamin-Chlorhydrat wurde 8 Stdn. auf eine äquimolekulare Menge 2.2'-Dimethoxy-5.5'-dimethyl-benzil in siedendem Eisessig einwirken gelassen, ohne daß Kondensation erfolgte.

**Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das 2.2'-Dimethoxy-5.5'-dimethyl-benzil: 2-Oxy-2'-methoxy-5.5'-dimethyl-benzil.**

5 g 2.2'-Dimethoxy-5.5'-dimethyl-benzil wurden in 50 ccm Eisessig mit 15 ccm 50-proz. wäßriger Bromwasserstoffsäure 90 Min. am Rückflußkühler gekocht und das erkalte Reaktionsprodukt in 500 ccm Wasser gegossen. Ohne das Ausfallende zu isolieren, wurde mit Soda alkalisch gemacht und in der Kälte nach 30 Min. abfiltriert, der Rückstand 5 Min. mit 5-proz. Natronlauge bei 80° digeriert und die dabei entstehende gelbe Lösung warm abfiltriert. Das Filtrat wurde angesäuert, die ausfallende ölige Phase wurde nach kurzer Zeit fest. Das 2-Oxy-2'-methoxy-5.5'-dimethyl-benzil krystallisiert aus Benzin (Sdp. 100—110°) in Prismen vom Schmp. 113° (unscharf).

Löslich in Alkali, Schwefelsäure-Reaktion grünblau.

0.1817 g Sbst.: 0.4794 g CO<sub>2</sub>, 0.0923 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.83, H 5.63.  
Gef. > 71.98, > 5.68.

Die bei obiger Darstellung erhaltene feste Phase, die in warmem Alkali nicht löslich war, wurde aus hochsiedendem Benzin umkristallisiert; sie erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial.

#### Einwirkung von Dimethylsulfat auf das 2-Oxy-2'-methoxy-5.5'-dimethyl-benzil.

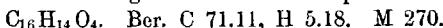
2-Oxy-2'-methoxy-5.5'-dimethyl-benzil wurde in Alkali gelöst und mit überschüssigem Dimethylsulfat 1 Stde. geschüttelt. Es schied sich eine feste Phase ab, die aus Alkohol umkristallisiert, sich als 2.2'-Dimethoxy-5.5'-dimethyl-benzil erwies. (Schmelzpunkt-Mischprobe).

#### Oxydation des 2.2'-Dimethoxy-benzoins zum 2.2'-Dimethoxy-benzil (I.).

2.2'-Dimethoxy-benzoin<sup>1)</sup> wurde in 50-proz. Alkohol gelöst und in der Siedehitze tropfenweise mit Fehlingscher Lösung versetzt, bis die blaue Farbe bestehen blieb. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt 24 Stdn. sich selbst überlassen, die ausgefallene feste Phase isoliert und mit Chloroform ausgezogen. Durch Einengen des Auszuges und Versetzen mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols wurde das 2.2'-Dimethoxy-benzil nach Umkristallisieren aus Ligroin (Sdp. 40—50°) in farblosen Blättchen erhalten, die mit dem von I. C. Irvine und A. M. Moodie<sup>2)</sup> durch Oxydation des 2.2'-Dimethoxy-hydrobenzoins mit alkalischer Permanganat-Lösung erhaltenen Produkt identisch sind. Ausbeute nahezu quantitativ. Schwefelsäure-Reaktion: rotbraun. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe. Schmp. 130° (gelbe Schmelze).

Das 2.2'-Dimethoxy-benzil bildet ein Osazon und ein Dioxim, zeigt aber gegen wässriges Ammoniak sowie gegen 1.2-Diamine und auch gegen Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung große Beständigkeit. Durch Behandeln mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig-Lösung wird es zum 2-Oxy-2'-methoxy-benzil entalkyliert.

0.1832 g Sbst.: 0.4769 g CO<sub>2</sub>, 0.0877 g H<sub>2</sub>O. — 0.1577 g Sbst. erniedrigten in 21.02 g Benzol den Gefrierpunkt um 0.145°. — 0.3606 g Sbst. erniedrigten in 21.02 g Benzol den Gefrierpunkt um 0.333°. — 0.5166 g Sbst. erniedrigten in 21.02 g Benzol den Gefrierpunkt um 0.458°.



Gef. • 71.02, ▶ 5.36. ▶ 263.9, 263.7, 273.6.

#### Einwirkung von Hydroxylamin auf das 2.2'-Dimethoxy-benzil.

2.5 g Benzil wurden in 20 ccm heißem Methylalkohol gelöst, mit 3.5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat unter Zusatz von wenigen Tropfen

<sup>1)</sup> Darstellung: Irvine, Soc. 79, 668 [1901]; C. 1901, I 1165.

<sup>2)</sup> Soc. 91, 541 [1907]; C. 1907, II 65.

konz. wäßriger Salzsäure versetzt und am Rückflußkühler 2 Stdn. gekocht. Dann wurde erkalten gelassen. In der Kälte krystallisiert das Dioxim des 2.2'-Dimethoxy-benzils in farblosen Prismen vom Zersetzungspunkt 235° (unscharf) aus.

0.1772 g Sbst.: 0.4134 g CO<sub>2</sub>, 0.0861 g H<sub>2</sub>O. — 0.1943 g Sbst.: 15.8 ccm N (22.5°, 764 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 63.98, H 5.33, N 9.33.  
Gef. » 63.64, » 5.13, » 9.29.

### Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf das 2.2'-Dimethoxy-benzil.

1.5 g Benzil wurden in 200 ccm Alkohol gelöst und mit 1.6 g Phenyl-hydrazin-Chlorhydrat 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Es wurde auf 50 ccm eingeengt; in der Kälte krystallisierte das Osazon in gelben, zusammengewachsenen Prismen aus, die in Alkohol wenig, in Eisessig leicht löslich sind. Schmp. 198—199° (rotgelbe Schmelze).

0.1789 g Sbst.: 0.4870 g CO<sub>2</sub>, 0.0953 g H<sub>2</sub>O. — 0.0955 g Sbst.: 9.8 ccm N (14°, 768 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 74.67, H 5.80, N 12.44.  
Gef. » 74.35, » 5.97, » 12.24.

Bei der Einwirkung von wäßrigem Ammoniak und von 1,2-Diaminen, die wie beim 2.2'-Dimethoxy-5,5'-dimethyl-benzil angegeben ausgeführt wurde, blieb das 2.2'-Dimethoxy-benzil unverändert.

### 2-Oxy-2'-methoxy-benzil.

5 g 2.2'-Dimethoxy-benzil wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und in der Siedehitze mit 10 ccm 50-proz. wäßriger Bromwasserstoff-säure versetzt. Nach 90 Min. Kochen wurde in 300 ccm Wasser gegossen und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Dabei ging ein Teil der Fällung mit gelber Farbe in Lösung. Das Filtrat wurde zur Entfernung von harzigen Bestandteilen gut ausgeäthert und dann mit wäßriger Salzsäure angesäuert. Die hierdurch entstehende Fällung wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisiert.

Das 2-Oxy-2'-methoxy-benzil krystallisiert in farblosen, glänzenden Prismen vom Schmp. 120°, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, löslich in Alkali, wenig löslich in heißem Wasser. Schwefelsäure-Reaktion grün. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. 2-Oxy-2'-methoxy-benzil wird durch Dimethylsulfat in das 2.2'-Dimethoxy-benzil übergeführt.

0.1905 g Sbst.: 0.4886 g CO<sub>2</sub>, 0.0775 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.29, H 4.72.  
Gef. » 69.97, » 4.55.

Behufs Methylierung wurde das 2-Oxy-2'-methoxy-benzil in Alkali gelöst und mit überschüssigem Dimethylsulfat geschüttelt. Nach 1 Stde. wurde die ausgefallene feste Phase isoliert und aus Ligroin (Sdp. 40—50°) umkristallisiert. Sie erwies sich als 2,2'-Dimethoxy-benzil (Schmelzpunkt-Mischprobe).

#### 4,4'-Diäthoxy-benzil

ist von Vorländer<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Dicyan und Chlorwasserstoff auf Phenetol in Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt worden. Nach den Untersuchungen von Staudinger<sup>2)</sup> war es naheliegend, das Dicyan durch Oxalylchlorid zu ersetzen:

24.4 g Phenetol (2 Mol) und 12.7 g Oxalylchlorid (1 Mol) wurden in 100 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung 30 g Aluminiumchlorid nach und nach zugegeben. Nach 2-stündigem Stehen wurde zur Beendigung der Reaktion  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, dann auf Eis gegossen, nach Zersetzung der Reaktionsmasse der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, der Rückstand abfiltriert, mit verd. Sodalösung ausgekocht und aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute 24 g<sup>3)</sup>.

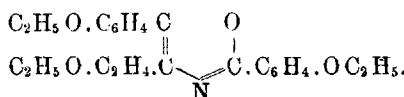
0.1741 g Sbst.: 0.4627 g CO<sub>2</sub>, 0.0979 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.50, H 6.04.

Gef. » 72.50, » 6.29.

Es wurde das Osazon dargestellt, das mit dem Osazon von Vorländer<sup>4)</sup> identisch war.

#### 2,4,5-Tris-[*p*-äthoxy-phenyl]-oxazol,



Während durch 7-stündige Einwirkung von konz. wäßrigem Ammoniak auf das gelbe 4,4'-Dimethoxy-benzil dieses nahezu quantitativ in das Tris-[*p*-methoxy-phenyl]-oxazol übergeführt wird, zeigt sich das farblose 4,4'-Diäthoxy-benzil viel reaktionsträger, da es, unter den gleichen Bedingungen wie das Anisol der Einwirkung von wäßrigem Ammoniak unterworfen, nur Spuren einer stickstoff-haltigen Substanz liefert. Die Behandlung mit Ammoniak wurde daher bei höherer Temperatur durchgeführt und die angewandte Ammoniakmenge im Verhältnis zu der des Benzils vermehrt.

<sup>1)</sup> B. 44, 2464 [1911]. <sup>2)</sup> B. 45, 1594 [1912].

<sup>3)</sup> Nach der Methode von Vorländer beträgt die Ausbeute 5% vom angewandten Phenetol (B. 44, 2465 [1911]).

<sup>4)</sup> B. 44, 2465 [1911].

Es wurden 2 g 4,4'-Diäthoxy-benzil mit 7 ccm konz. wäßrigem Ammoniak 9 Stdn. im Druckrohr erhitzt. Das Rohr enthielt eine wäßrige und eine ölige Schicht; letztere erstarrte nach 2-tägigem Stehen. Der Inhalt dreier solcher Schießrohre wurde vereinigt und aus der wäßrigen Phase durch Ansäuern ein krystalliner Niederschlag erhalten, der sich durch Schmelzpunkt und Eigenschaften als *p*-Äthoxy-benzoësäure erwies. (Schmelzpunkt-Mischprobe.)

0.1748 g Sbst.: 0.4156 g CO<sub>2</sub>, 0.0958 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 65.06, H 6.02.

Gef. » 64.86, » 6.12.

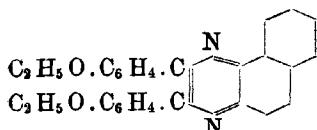
Die feste Phase war nicht einheitlich. Durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin (Sdp. 40—50°) — es wurde auf die leicht lösliche Komponente hingearbeitet — wurde das Tris-[*p*-äthoxy-phenyl]-oxazol in farblosen Nadeln (aus Ligroin) erhalten, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind (Schmp. 82°).

0.1804 g Sbst.: 0.4964 g CO<sub>2</sub>, 0.1087 g H<sub>2</sub>O. — 0.1969 Sbst.: 5.0 ccm N (15°, 764 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 75.49, H 6.33, N 3.26.

Gef. » 75.07, » 6.43, » 3.00.

#### Einwirkung von 1,2-Naphthylendiamin auf 4,4'-Diäthoxy-benzil.



2 g Benzil wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit 2 g Naphthylendiamin-Chlorhydrat versetzt. Nach 8-stündigem Kochen am Rückflußkühler schied sich aus der eingeengten Lösung das 2,3-Bis-[*p*-äthoxy-phenyl]-α,β-naphthochinoxalin von obenstehender Formel aus, das aus Eisessig umkrystallisiert, zusammen gewachsene Nadeln vom Schmp. 155° lieferte, die mit konz. Schwefelsäure eine blaue Farbenreaktion zeigten.

0.1800 g Sbst.: 0.5260 g CO<sub>2</sub>, 0.0980 g H<sub>2</sub>O. — 0.2021 g Sbst.: 11.9 ccm N (23°, 762 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 79.97, H 5.75, N 6.66.

Gef. » 79.72, » 6.09, » 6.69.

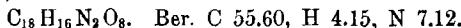
#### 3,3'-Dinitro-4,4'-diäthoxy-benzil.

10 g fein gepulvertes 4,4'-Diäthoxy-benzil wurden im Laufe von 15 Min. portionsweise in eine Nitriersäure, bestehend aus 60 ccm Salpetersäure (1.48) und 60 ccm Schwefelsäure (1.70) eingetragen. Die Temperatur wurde durch Kühlung unter 50° gehalten. Nachdem alles Benzil hinzugefügt war, wurde auf Eis gegossen; es fand eine

reichliche Abscheidung gelber Krystalle statt, die aus Eisessig umkrystallisiert, in glänzenden, gelben Blättchen vom Schmp. 216° erhalten wurden.

Das 3.3'-Dinitro-4.4'-diäthoxy-benzil ist schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, löslich mit hellgelber Farbe in konz. Schwefelsäure. Ausbeute 7 g.

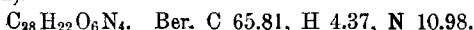
0.1936 g Sbst.: 0.3966 g CO<sub>2</sub>, 0.0766 g H<sub>2</sub>O. — 0.1809 g Sbst.: 11.2 ccm N (23°, 762 mm).



Gef. » 55.68, » 4.43, » 7.03.

Einwirkung von 1.2-Naphthylendiamin: 3 g 3.3'-Dinitro-4.4'-diäthoxy-benzil wurden in der notwendigen Menge siedenden Eisessigs gelöst und mit 4.5 g 1.2-Naphthylendiamin-Chlorhydrat versetzt. Nach 8-stündigem Kochen am Rückflußkühler wurde ein Teil des Eisessigs abdestilliert, der Rückstand in der Kälte mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, die ausfallenden Krystalle aus Eisessig umkrystallisiert, und so das 2.3-Bis-[*m*-nitro-*p*-äthoxy-phenyl]-α,β-naphthochinoxalin in gelben Nadeln vom Schmp. 178° erhalten, die in heißem Eisessig leicht löslich sind und mit konz. Schwefelsäure rotviolette Farbenreaktion zeigen.

0.1790 g Sbst.: 0.4318 g CO<sub>2</sub>, 0.0749 g H<sub>2</sub>O. — 0.1595 g Sbst.: 18.4 ccm N (19°, 758 mm).



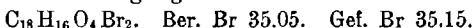
Gef. » 65.86, » 4.68, » 10.82.

### 3.3'-Dibrom-4.4'-diäthoxy-benzil.

Eine Lösung von 4.4'-Diäthoxy-benzil in Eisessig wurde mit überschüssigem Brom 2 Stdn. unter Rückflußkühlung erhitzt. Aus der erkalteten Lösung schieden sich Krystalle ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig einen scharfen Schmp. von 208° zeigten.

Das 3.3'-Dibrom-4.4'-diäthoxy-benzil krystallisiert in hellgelben Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Chloroform. Schwefelsäure-Reaktion: rotbraun.

0.2131 g Sbst.: 0.1760 g AgBr.



### 4.4'-Dioxy-benzil.

Die Verseifung des 4.4'-Diäthoxy-benzils lässt sich nur mit geringer Ausbeute durch stundenlange Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure erreichen; glatt geht jedoch die Überführung des Anisils in das 4.4'-Dioxy-benzil vorstatten.

8 g 4,4'-Dimethoxy-benzil wurden in der notwendigen Menge heißen Eisessigs gelöst und in der Siedehitze so viel wäßrige Bromwasserstoffsäure (1.78) hinzugefügt, daß die Lösung sich zu trüben begann. Nach 2-stündigem Kochen wurde die tief rot gefärbte Lösung in viel Wasser gegossen und der ausfallende Niederschlag isoliert. Zur Reinigung wurde er in kalter verd. Alkalilösung gelöst und das Filtrat mit Schwefelsäure krystallin gefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser wurde das 4,4'-Dioxy-benzil in Krystallen vom Schmp. 235° (nach vorherigem Sintern intensiv gelb gefärbte Schmelze) erhalten, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln, sowie in heißem Wasser leicht löslich sind. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Schwefelsäure Reaktion: rotbraun. Ausbeute nahezu quantitativ.

0.1830 g Sbst.: 0.4638 g CO<sub>2</sub>, 0.0729 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{14}H_{10}O_4$ . Ber. C 69.40, H 4.16.  
 Gef. » 69.14, » 4.45.

Als 2 g 4,4'-Dioxy-benzil in wenig konz. Natronlauge gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylsulfat geschüttelt wurden, erwies sich die ausfallende feste Phase nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als Anisil (Schmelzpunkt-Mischprobe).

Zur Darstellung seiner Dibenzoylverbindung wurde das 4,4'-Dioxy-benzil in *n*-Natronlauge gelöst, mit Benzoylchlorid nach Schotten-Bäumann behandelt und der hierbei ausfallende Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Das 4,4'-Bis-[benzoyl-oxy]-benzil krystallisiert in gelben Nadeln, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol, leichtlöslich in Eisessig. Schmp. 170°.

0.1821 g Sbst.: 0.4968 g CO<sub>2</sub>, 0.0711 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{28}H_{18}O_6$ . Ber. C 74.68, H 4.01.  
 Gef. » 74.43, » 4.36.

#### Einwirkung von Oxalylchlorid auf Äthyl-benzol.

Es wurde nicht das erhoffte 4,4'-Diäthyl-benzil, sondern *p*-Äthylbenzoësäure erhalten: Zu 15 g Äthyl-benzol in 75 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 15 g Oxalylchlorid hinzugefügt und diese Lösung unter Eiskühlung mit 9 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Nachdem das Reaktionsprodukt 4 Stdn. in der Kältemischung gestanden hatte, wurde es 1 Stde. auf Zimmertemperatur gehalten, durch Eis zersetzt, der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der zurückbleibende feste Rückstand aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle erwiesen sich als *p*-Äthyl-benzoësäure. (Misch-Schmelzprobe mit einem Präparat anderen Ursprungs.)

0.1838 g Sbst.: 0.4874 g CO<sub>2</sub>, 0.1111 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 71.98, H 6.71.  
 Gef. » 71.71, » 6.78.

4.4'-Diphenoxy-benzil.

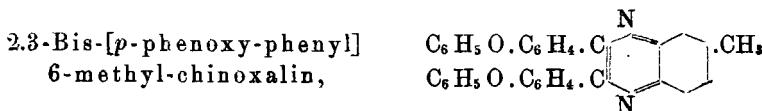
In eine Lösung von 20 g Diphenyläther in 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 20 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid einge tragen, dann unter Eiskühlung 8 g Oxalylchlorid in 20 ccm Schwefelkohlenstoff hinzugefügt. Es setzte bald unter Chlorwasserstoff-Entwicklung eine lebhafte Reaktion ein, die nach Verlauf von 4 Stdn. durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Darauf wurde das Reaktionsprodukt mit Eis zersetzt und nach erfolgter Zersetzung der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Die dabei ausgeschiedene feste Phase wurde isoliert, mit verd. Soda lösung ausgekocht und der Rückstand getrocknet. Er lieferte bei der fraktionierten Krystallisation aus Benzin (Sdp. 100—110°) neben einer farblosen Substanz (Schmp. 136°) das 4.4'-Diphenoxy-benzil in blaßgelben, seidenglänzenden Blättchen, Schmp. 116° (gelbe Schmelze nach vorhergehendem Sintern). Leicht löslich mit gelber Farbe in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Schwefelsäure-Reaktion: rotbraun. Wird durch Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung leicht zu *p*-Phenoxy-benzoësäure oxydiert. Läßt sich mit *o*-Diaminen zu Chinoxalinen kondensieren.

0.1851 g Sbst.: 0.5350 g CO<sub>2</sub>, 0.0816 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 79.17, H 4.60.  
 Gef. » 78.85, » 4.93.

Die erwähnte (oxydativ-hydrolytische) Spaltung wurde in Anlehnung an eine von E. Weitz und A. Scheffer<sup>1)</sup> für das Benzil angegebene Methode durchgeführt, um die Lage der Dicarbonylgruppe zum Äther-Sauerstoff im Diphenoxy-benzil festzustellen: 4.4'-Diphenoxy-benzil wurde in der notwendigen Menge kalten Alkohols gelöst und mit 15-proz. Wasserstoffsuperoxyd gefällt. Auf Zusatz von einem geringen Überschuß wäßriger Kalilauge ging alles in Lösung. Es wurde mit der 5-fachen Menge Wasser verdünnt, filtriert und im Filtrat die *p*-Phenoxy-benzoësäure vom Schmp. 159° durch Ansäuern gefällt (die Schmelzpunkte der *o*- und *m*-Phenoxybenzoësäuren liegen bei 113° bzw. 145°).

0.1567 g Sbst.: 0.4170 g CO<sub>2</sub>, 0.0675 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 72.88, H 4.70.  
 Gef. » 72.60, » 4.82.

<sup>1)</sup> B 54, 2332 [1921].



2 g 4.4'-Diphenoxylbenzil und 0.6 g salzsaurer *o*-Toluylendiamin wurden in 150 ccm Eisessig 7 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde dann in 500 ccm Wasser gegossen, das Ausfallende isoliert, mit verd. Salzsäure bei 50° behandelt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzin (Sdp. 100–110°) umkristallisiert.

Das Chinoxalin-Derivat krystallisiert in gelben, büschelförmig zusammengewachsenen Prismen vom Schmp. 149°, die in Alkohol und Eisessig mäßig löslich sind. Schwefelsäure-Reaktion: violett.

0.1762 g Sbst.: 0.5302 g CO<sub>2</sub>, 0.0847 g H<sub>2</sub>O. — 0.2307 g Sbst.: 11.4 ccm N (19.5°, 766 mm).

C<sub>33</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82.47, H 5.03, N 5.83.  
Gef. » 82.09, » 5.37, » 5.74.

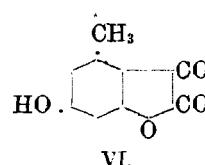
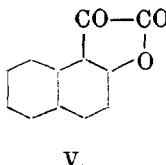
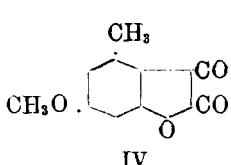
Nach derselben Methode wurde aus dem 4.4'-Diphenoxylbenzil durch Kondensation mit 1.2-Naphthylendiamin-Chlorhydrat das gelbe 2.3-Bis-[*p*-phenoxy-phenyl]- $\alpha$ , $\beta$ -naphthochinoxalin vom Schmp. 157° erhalten. Schwefelsäure-Reaktion: blau.

0.1988 g Sbst.: 9.1 ccm N (18°, 771 mm).

C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 5.42. Gef. N 5.38.

**Einwirkung von Oxalylchlorid auf 1-Methyl-3.5-dimethoxybenzol**

in Gegenwart von Aluminiumchlorid führte zum 2.3-Dioxo-4-methyl-



6-methoxy-cumaran (IV)<sup>1)</sup>; ähnlich verläuft nach M. Giua<sup>2)</sup> und H. Staudinger<sup>3)</sup> die Einwirkung von Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid auf  $\beta$ -Methoxy-naphthalin, die [2-Oxy-1-naphthyl]-glyoxylsäure-lacton (V.) ergibt: beiden Reaktionen ist die Bildung eines Cumaran-dion-Derivates gemeinsam, nach Spaltung eines Methyläthers.

<sup>1)</sup> Bezeichnung s. V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie, 2. Bd., 3. Teil, S. 82 [1920].

<sup>2)</sup> G. 47, I 51 [1917]; C. 1918, I 1158.

<sup>3)</sup> Helv. chim. acta 4, 334 [1921].

15 g 1-Methyl-3,5-dimethoxy-benzol (Orcin-dimethyläther) wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und die mit Eis gekühlte Lösung mit 9 g Oxalylchlorid und hierauf mit 15 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Das Reaktionsprodukt blieb 1 Stde. im Eis, eine weitere Stunde bei Zimmertemperatur stehen, worauf es mit Eis zersetzt und der Schwefelkohlenstoff abdestilliert wurde. Die ausgeschiedene und isolierte feste Phase wurde aus Benzin (Sdp. 100—110°) umkristallisiert.

Das 2,3-Dioxo-4-methyl-6-methoxy-cumaran krystallisiert in leuchtend gelben Spießen vom Schmp. 165°. Schwefelsäure-Reaktion: rotbraun. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser, leicht löslich jedoch in warmem, wäßrigem Alkali.

0.1849 g Sbst.: 0.4229 g CO<sub>2</sub>, 0.0754 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 62.48, H 4.19.

Gef. » 62.40, » 4.56.

Dieselbe Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Oxalylchlorid auf 1-Methyl-3-methoxy-5-oxy-benzol (Orcin-3-methyläther) und darauf folgender Behandlung mit Aluminiumchlorid laut den unten angegebenen Bedingungen. Ein Beweis, daß die oben beschriebene Bildung des genannten Cumarandions aus dem Orcin-dimethyläther nur unter Abspaltung einer Methylgruppe vor sich gehen konnte.

In Anlehnung an eine Vorschrift, die R. Stollé und E. Knebel<sup>1)</sup> für die Darstellung des 6-Methyl-cumarandions-(2,3) aus *m*-Kresol, Aluminiumchlorid und Oxalylchlorid geben, wurden 3 g Orcin-monomethyläther in der Kälte in 30 ccm trocknem Äther gelöst und mit 3.6 g Oxalylchlorid in 20 ccm absol. Äther versetzt. Nach 2½-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur (wiederholtes Umschütteln ist erforderlich) wurde der Äther abdestilliert, der Rückstand in Schwefelkohlenstoff aufgenommen und unter Kühlung und Umrühren 6 g Aluminiumchlorid-Pulver hinzugefügt. Nach 30-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsprodukt mit Eis zersetzt und nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs die feste Phase aus Benzin (Sdp. 100—110°) umkristallisiert. So wurde das 2,3-Dioxo-4-methyl-6-methoxy-cumaran in gelben Prismen erhalten, das sich mit dem oben beschriebenen Produkt als identisch erwies.

Daß dieses Cumarandion die angenommene Konstitution und nicht die eines Isomeren hat, wird aus der Bildung von 2,3-Dioxo-4-methyl-6-oxy-cumaran<sup>2)</sup> (VI.) bei der Einwirkung von Dicyan und Salzsäure auf Orcin-dimethyläther geschlossen.

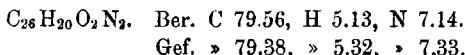
<sup>1)</sup> B. 54, 1213 [1921].

<sup>2)</sup> P. Karrer und I. Ferla, Helv. chim. acta 4, 203 [1921]; C. 192<sup>1</sup>, I 902.

Im Gegensatz zu dem farblosen 2.2'-Dimethoxy-benzil und dem 2.2'-Dimethoxy-5.5'-dimethyl-benzil reagierten 4.4'-Dimethyl- und 4.4'-Dimethoxy-benzil, sowie 3.4, 3'.4'-Bis-[methylen-dioxy]-benzil (Piperil) — diese Diketone sind gelb — leicht mit 1.2-Naphthylendiamin-Chlorhydrat unter Bildung von Naphthochinoxalinen. Letztere wurden erhalten, indem man die Komponenten in siedendem Eisessig aufeinander einwirken ließ. Die Ausbeuten waren nahezu quantitativ.

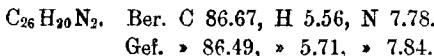
Aus 4.4'-Dimethoxy-benzil und 1.2-Naphthylendiamin-Chlorhydrat wurde so<sup>1)</sup> das 2.3-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]- $\alpha$ , $\beta$ -naphthochinoxalin in gelben Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 161°, erhalten. Löslich in Benzin (Sdp. 100—110°) und in Alkohol. Schwefelsäure-Reaktion: blau.

0.1795 g Sbst.: 0.5223 g CO<sub>2</sub>, 0.0853 g H<sub>2</sub>O. — 0.1969 g Sbst.: 12.4 ccm N (18°, 765 mm).



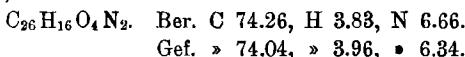
Aus dem 4.4'-Dimethyl-benzil entstand analog das 2.3-Dip-tolyl- $\alpha$ , $\beta$ -naphthochinoxalin. Büschelförmig zusammengewachsene Nadeln (aus Eisessig), Schmp. 183°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol; Schwefelsäure-Reaktion: blauviolett.

0.1778 g Sbst.: 0.5637 g CO<sub>2</sub>, 0.0906 g H<sub>2</sub>O. — 0.2047 g Sbst.: 13.7 ccm N (18°, 769 mm).



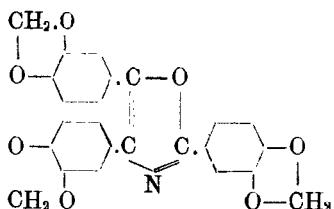
Aus Piperil und 1.2-Naphthylendiamin-Chlorhydrat wurde das 2.3-Bis-[*m*,*p*-(methylen-dioxy)-phenyl]- $\alpha$ , $\beta$ -naphthochinoxalin gewonnen. Zur Reinigung wurde es in heißem Benzol gelöst und in der Kälte mit dem doppelten Volumen Ligroin (Sdp. 40—50°) versetzt. Es fielen gelbe Krystalle vom Schmp. 205° aus, die in Eisessig und Benzol leicht, in Ligroin und Äther schwer löslich sind. Schwefelsäure-Reaktion: blau.

0.1814 g Sbst.: 0.4923 g CO<sub>2</sub>, 0.0642 g H<sub>2</sub>O. — 0.1820 g Sbst.: 9.8 ccm N (16°, 766 mm).



<sup>1)</sup> Nach Versuchen von cand. phil. W. Malchow.

2 4,5-Tris-[*m,p*-(methylenedioxy)-phenyl]-oxazol,



4 g Piperil wurden mit 30 ccm konz. Ammoniak 10 Stdn. im Schließrohr auf 120° erhitzt. Das erkaltete Rohprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und mit Ligroin (Sdp. 40—50°) extrahiert. Der Rückstand liefert, aus Essigäther umkristallisiert, das Oxazol in feinen, farblosen Nadeln. Schmp. 170—171°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Ausbeute nahezu quantitativ.

0.1807 g Sbst.: 0.4433 g CO<sub>2</sub>, 0.0567 g H<sub>2</sub>O. — 0.1544 g Sbst.: 4 ccm N (15°, 765 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N. Ber. C 67.11, H 3.52, N 3.26.

Gef. » 66.91, » 3.51, » 3.07.

**139. Julius Schmidt und Otto Spoun †: Über die Gewinnung von Phenanthrenchinon- und Phenanthren-Abkömmlingen aus 2-Nitro phenanthrenchinon.**

[*Studien in der Phenanthren-Reihe, XXXIII. Mitteilung*<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 9. März 1922.)

Die Nitrierung des Phenanthrenchinons unter den von A. Werner<sup>2)</sup> vorgeschriebenen Versuchsbedingungen (Kochen von Phenanthrenchinon mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 während 20 Min.) liefert nicht nur, wie Werner angibt, 2-Mononitro-phenanthrenchinon (I.), sondern ein Gemenge von 2- und 4-Mononitro-phenanthrenchinon. Beide entstehen in nahezu gleicher Menge und in so reinem Zustand, daß in diesem Nitrierungsverfahren auch die beste Methode für die Gewinnung des 4-Nitro-phenanthrenchinons (II.) vorliegt. Der Vorteil dieser Methode vor den bisher

<sup>1)</sup> Die XXXII. Mitteilung findet sich B. 44, 3241 [1911]. — Die in vorliegender Abhandlung mitgeteilten Versuche sind im Jahre 1912 ausgeführt worden. Mein damaliger Mitarbeiter Otto Spoun, der bei Ausbruch des Krieges sogleich ins Feld rückte, fiel im Frühjahr 1915 in Flandern. Die ihn kannten, betrauern in dem Dahingerafften einen liebenswürdigen, charaktervollen Menschen, von dem die Chemie wertvolle Leistungen erwarten durfte.

<sup>2)</sup> A. Werner, A. 321, 336 [1902].

J. S.