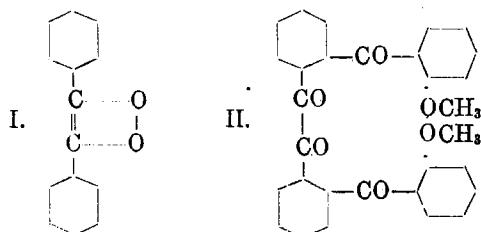


**411. A. Schönberg und W. Malchow: Benzile der Superoxyd-Form: Über *o,o'*-Diäthoxy-benzil, ein auch in Lösung farbloses Benzil-Derivat. (Pseudo-benzile, II.). (VI. Mitteilung über *o*-Chinone und 1.2-Diketone.)**

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

(Eingegangen am 25. September 1922.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns gemeinsam mit O. Kraemer<sup>1)</sup> auf die im festen Zustand farblosen Alkoxybenzile, nämlich auf das *p,p'*-Diäthoxy-benzil, auf das *o,o'*-Dimethoxy-benzil und auf das 2.2'-Dimethoxy-5.5'-dimethyl-benzil, hingewiesen und hatte angenommen, daß diese farblosen Benzile sich von der Superoxyd-Form (I.) des Benzils ableiten. Die Benzile der Superoxyd-Form wurden als Pseudobenzile bezeichnet.



Die bisher untersuchten Pseudobenzile lösten sich teils intensiv, teils schwach gelb, und wir hatten angenommen, daß in den intensiv gelben Lösungen (z. B. denjenigen des *p,p'*-Diäthoxybenzils) das Gleichgewicht zwischen der ketoiden Form der Benzile Ar.CO.CO.Ar und der Superoxyd-Form mehr zu Gunsten der ketoiden Form verschoben ist, als dies bei den schwach gelben Lösungen (z. B. denjenigen des *o,o'*-Dimethoxy-benzils) der Fall ist.

Diese Annahme konnte sich auf den Parallelismus zwischen der Intensität der Lösungsfarbe einerseits und der Reaktionsfähigkeit des gelösten Benzils andererseits stützen: farblose Benzile, die sich mit tiefgelber Farbe auflösen, reagieren gelöst viel leichter mit den üblichen 1.2-Diketon-Reagenzien als diejenigen farblosen Benzile, die sich nur schwach gelb auflösen. Es wurde darauf hingewiesen, daß die Reaktionsträgheit der Dicarbonylgruppe sich nicht durch »sterische Hinderung« erklären läßt; denn diejenigen Benzile, die gelb sind, reagieren trotz Substitution in der *o,o'*-Stellung mit raumfüllenden Gruppen glatt mit 1.2-Diaminen. So wird

<sup>1)</sup> B. 55, 1174 [1922].

z. B. aus 2,2'-Di-o-anisoyl-benzil (II.) und 1,2-Diamino-benzol<sup>1)</sup> leicht das entsprechende Chinoxalin erhalten. Dann wurde gezeigt, daß der Parallelismus zwischen Farbanomalie und Reaktionsträgheit sich auch bei *p,p'*-substituierten Benzilen bemerkbar macht, bei denen eine Reaktionsträgheit der Dicarbonylgruppe aus sterischen Gründen unverständlich wäre.

Es ist uns gelungen, in dem *o,o'*-Diäthoxy-benzil eine Verbindung aufzufinden, die nicht nur im festen Zustande farblos ist, sondern welche sich auch in Eisessig, Alkohol, Benzin (Sdp. 100—110°), Benzol bei Zimmertemperatur, bei der es in genannten Lösungsmitteln erheblich löslich ist, vollkommen farblos auflöst. Es muß daher angenommen werden, daß nicht nur im festen Zustande, sondern auch in den farblosen Lösungen das *o,o'*-Diäthoxy-benzil nur in der I. entsprechenden Pseudoform existiert.

Mit dieser Annahme steht die ganz außerordentliche Reaktionsträgheit dieser Verbindung im Einklang, sie zeigt unter den unten angegebenen Bedingungen keine Oxazol-Bildung<sup>2)</sup> usw. und verhält sich auch gegen Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart von Säuren, ja sogar in Gegenwart von Alkali beständig, unter welcher Bedingung die Benzile der Keton-Form momentan reagieren<sup>3).</sup>

Die farblosen Lösungen des 2,2'-Diäthoxy-benzils sind monomolekular, es kann daher die Farblosigkeit dieser Verbindung nicht durch eine Polymerisation erklärt werden.

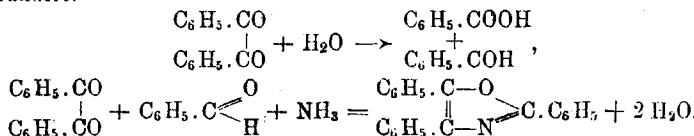
### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung von 2,2'-Diäthoxy-benzil.

Salicylaldehyd wurde äthyliert, der so erhaltene Salicylaldehyd-äthyläther der Benzoin-Kondensation unterworfen und das Benzoin oxydiert — ohne daß es sich als nötig erwies, den

<sup>1)</sup> B. 54, 818 [1921].

<sup>2)</sup> Hierunter ist eine Reaktion zu verstehen, die früher (B. 54, 212 [1921]) näher beschrieben ist. Benzil wird durch Einwirkung von konz. wäßrigem Ammoniak im Schießrohr bei 120° nach folgender Gleichung verändert:



<sup>3)</sup> E. Weitz und A. Scheffer, B. 54, 2332 [1921].

Salicylaldehydäther oder das aus ihm erhaltene *o,o'*-Diäthoxybenzoin zu isolieren.

25 g Salicylaldehyd und 30 g Bromäthyl wurden 8 Stdn. in alkoholischer Lösung in Gegenwart von 30 g Kaliumcarbonat unter Rückflußkühlung gekocht. Die filtrierte Lösung wurde mit so viel Wasser versetzt, daß eine etwa 70-proz. alkoholische Lösung entstand, und nach Zugabe von 15 g Cyankalium 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde zur Oxydation des entstandenen *o,o'*-Diäthoxybenzoins so lange zur siedenden alkoholischen Lösung Fehlingsche Lösung hinzugefügt, bis die blaue Farbe bestehen blieb. Nach Erkalten der Lösung fiel ein Niederschlag — eventuelles Einengen der Lösung erforderlich —, welcher abfiltriert und mit siedendem Chloroform ausgezogen wurde. Das Chloroform wurde getrocknet, abdestilliert und der Rückstand wiederholt aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute: 10 g. Das *o,o'*-Diäthoxybenzil kry stallisiert in farblosen quadratischen Blättchen (aus Alkohol) vom Schmp. 157°. Schwefelsäure-Reaktion: gelbrot. Es löst sich bei Zimmertemperatur farblos in Alkohol, Eisessig, Benzol und Benzin (Sdp. 100—110°), in der Hitze mit ganz schwach gelber Farbe. Schmelze: tiefgelb, aus welcher das *o,o'*-Diäthoxybenzil wieder zu farblosen Krystallen erstarrt. Es zeichnet sich durch eine außerordentlich große Reaktionsträgheit der Dicarbonylgruppen aus: es ist vollkommen beständig gegen konz. wäßriges Ammoniak im Druckrohr unter den unten angegebenen Bedingungen, ebensowenig wird es von Wasserstoffsuperoxyd in saurer oder alkalischer Lösung angegriffen. Es kann mit 1,2-Diaminen nur sehr schwer in Reaktion gebracht werden.

0.1072 g Sbst.: 0.2860 g CO<sub>2</sub>, 0.0580 g H<sub>2</sub>O. — 0.1857 g, 0.2727 g Sbst. erniedrigten in 17.77 g Benzol den Gefrierpunkt um 0.190°, 0.282°.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.45, H 6.18, M 298.

Gef. » 72.76, » 6.06, » 280.5, 277.5.

Als 1 g 2,2'-Diäthoxybenzil mit 3 g konz. wäßrigen Ammoniaks 8 Stdn. im Druckrohr auf 120° erhitzt wurde, ließ sich das gesamte Ausgangsmaterial unverändert wiedergewinnen. Ebensowenig trat Reaktion ein, als 1 g 2,2'-Diäthoxybenzil in 35 ccm Eisessig gelöst und unter Zusatz von 7 ccm 30-proz. Wasserstoffsuperoxyds 8 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Gleichfalls negativ war das Ergebnis, als in Anlehnung an die Angaben von E. Weitz und A. Scheffer<sup>1)</sup> eine Spaltung des 2,2'-Diäthoxybenzils mit Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz von wäßriger Kalilauge versucht wurde.

Da das 2,2'-Diäthoxybenzil in kaltem wäßrigem Alkohol schwer löslich ist, wurden die Spaltungsversuche auch unter anderes Versuchsbedin-

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

gungen ausgeführt, unter welchen das 2,2'-Diäthoxy-benzil während der ganzen Dauer der Reaktion in Lösung gehalten wurde: Das 2,2'-Diäthoxybenzil wurde in Pyridin gelöst, mit etwas Wasser bis zur beginnenden Trübung verdünnt und mit einigen Tropfen 30-proz. Wasserstoffsuperoxyds versetzt. Nach Zusatz von etwas wäßriger Kalilaube ging die stürmische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds vor sich, ohne daß dabei das Benzil angegriffen wurde. Nach Erkalten wurde mit Wasser gefällt. Der Niederschlag bestand aus unverändertem Benzil. Es konnte nichts Sodalösliches isoliert werden.

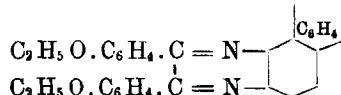
Bei einem zweiten Versuch wurde das 2,2'-Diäthoxy-benzil in heißem Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen 30-proz. Wasserstoffsuperoxyds versetzt. Nach Zusatz von wenig 20-proz. Natronlauge ging die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds vor sich. Während dieser Zeit wurde die Lösung warm gehalten, das ganze Benzil war in Lösung. Nach beendeter Reaktion konnte mit Wasser das gesamte Ausgangsmaterial unverändert gefällt werden, ohne daß nur eine Spur einer Spaltungssäure aufgefunden wurde.

Parallelversuche mit andern reaktionsfähigen Benzilen ergaben eine gute Anwendbarkeit beider Methoden, und namentlich die letztere wurde zur Spaltung in kaltem Alkohol schwer löslicher Benzile als geeignet gefunden.

#### Einwirkung von 1,2-Naphthylendiamin.

Als 1 g 2,2'-Diäthoxy-benzil in 25 ccm Eisessig mit 1 g Naphthylendiamin-Chlorhydrat 8 Stdn. gekocht wurde, blieb fast das gesamte Ausgangsmaterial unverändert. Günstiger verlief die Kondensation dagegen bei Anwendung von *N*-Dimethyl-anilin als Lösungsmittel: 1,5 g 2,2'-Diäthoxy-benzils wurden in 15 g Dimethyl-anilin gelöst und unter Zusatz von 1,5 g Naphthylendiamin-Chlorhydrat zum schwachen Sieden erhitzt; hierbei ging das durch das Dimethyl-anilin in Freiheit gesetzte Naphthylendiamin nach und nach in Lösung, aber erst nach 2-stündigem Sieden war die Reaktion beendet, während bei allen anderen, bisher nach dieser Methode mit *o*-Diaminen kondensierten Benzilen — siehe weiter unten — die Umsetzung in der Regel schon nach 15—30 Min. erfolgt war. Die Lösung wurde kalt in 20-proz. wäßrige Salzsäure gegossen; nach  $\frac{1}{2}$  Stde. hatte sich eine feste Phase gebildet, die isoliert und wiederholt aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wurde. Das

#### 2,3-Bis-[*o*-äthoxy-phenyl]- $\alpha$ , $\beta$ -naphthochinoxalin,



krystallisiert in farblosen zugespitzten Prismen vom Schmp. 180°. Schwefelsäure-Reaktion: blauviolett. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Ligroin (Sdp. 40—50°).

0.1795 g Sbst.: 10.5 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{28}H_{24}O_2N_2$ . Ber. N 6.66. Gef. N 6.66.

Analog lieferte das 2.2'-Dimethoxy-benzil (2 g), welches bisher noch nicht mit 1.2-Diaminen umgesetzt werden konnte<sup>1)</sup>, bei 1/2-stündigem Kochen in Dimethyl-anilin (15 ccm) mit *o*-Phenyldiamin-Chlorhydrat (1.5 g) das 2.3-Bis-[*o*-methoxy-phenyl]-chinoxalin. Ausbeute: 2 g. Farblose, quadratische Prismen (aus Methylalkohol). Schmp. 183°. Schwefelsäure-Reaktion: rot.

0.1762 g Sbst.: 0.4969 g CO<sub>2</sub>, 0.0859 g H<sub>2</sub>O. — 0.2123 g Sbst.: 14.9 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{22}H_{18}O_2N_2$ . Ber. C 77.15, H 5.30, N 8.18.  
Gef. » 76.94, » 5.45, » 8.07.

Auf ähnliche Weise wurde das 2.2'-Dimethoxy-benzil mit dem salzauren Salz des 1.2-Diamino-4-methyl-benzols und auch mit 1.2-Naphthylendiamin-Chlorhydrat in Reaktion gebracht. Das in ersterem Falle erhaltene 2.3-Bis-[*o*-methoxy-phenyl]-6-methyl-chinoxalin krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen Prismen, die bei 135° schmelzen und in Schwefelsäure sich mit liefroter Farbe auflösen.

0.1800 g Sbst.: 0.5128 g CO<sub>2</sub>, 0.0917 g H<sub>2</sub>O. — 0.2028 g Sbst.: 14.3 ccm N (17°, 752 mm).

$C_{23}H_{20}O_2N_2$ . Ber. C 77.50, H 5.65, N 8.11.  
Gef. » 77.70, » 5.70, » 8.11.

Das 2.3-Bis-[*o*-methoxy-phenyl]-α,β-naphthochinoxalin schied sich aus Alkohol in gelben Prismen ab, die nach Behandlung mit Tierkohle farblos wurden. Schmp. 180°. Schwefelsäure-Reaktion: violett.

0.1030 g Sbst.: 0.2998 g CO<sub>2</sub>, 0.0486 g H<sub>2</sub>O. — 0.2016 g Sbst.: 12.2 ccm N (18°, 768 mm).

$C_{26}H_{20}O_2N_2$ . Ber. C 79.57, H 5.13, N 7.15.  
Gef. » 79.38, » 5.28, » 6.97.

Bei der Prüfung der weiteren Anwendbarkeit der Kondensation wurde das von dem einen<sup>2)</sup> von uns als gelb beschriebene 2.3-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-α,β-naphthochinoxalin aus *p,p'*-Methoxy-benzil und 1.2-Naphthylendiamin, das 2.3-Bis-[*p*-phenoxy-phenyl]-6-methyl-chinoxalin aus *p,p'*-Diphenoxyl-benzil und 1.2-Diamino-4-methyl-benzol, das 2.3-Bis-[*m,p*-(methylene-dioxy)-phenyl]-α,β-naphthochinoxalin aus Piperil und 1.2-Naphthylendiamin, das 2.3-Bis-[*p*-phenoxy-phenyl]-α,β-naphthochinoxalin aus *p,p'*-Diphenoxyl-benzil und 1.2-Naphthylendiamin sowie das 2.3-Di-*p*-tolyl-α,β-naphthochinoxalin aus *p,p'*-Tolil und 1.2-Naphthylendiamin dargestellt. Sie wurden durch 15–30

<sup>1)</sup> B. 55, 1183 [1922].

<sup>2)</sup> B. 55, 1191 [1922].

Min. langes Erhitzen der Komponenten in Dimethyl-anilin-Lösung als farblose Krystalle in quantitativer Ausbeute erhalten.

Reduktion des 2,2'-Dimethoxy-benzils zum  $\alpha,\beta$ -Bis[methoxy-2-phenyl]-äthan,  $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3$ .

5 g 2,2'-Dimethoxy-benzil, 20 g amalgamiertes Zink (nach Clemmensen<sup>1)</sup>) und 100 g konz. Salzsäure wurden unter Durchleitung gasförmiger Salzsäure 5 Stdn. erhitzt. Dann wurde die Flüssigkeit vom Zink abgegossen; das ölförmige Reaktionsprodukt erstarnte beim Abkühlen zu einer Krystallmasse, die abgesaugt, getrocknet und destilliert wurde. Die Hauptmasse ging zwischen 290° und 300° über und erstarnte in der Vorlage zu einer weißen Krystallmasse, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 86° schmolz. Ausbeute: 5 g.

0.1892 g Sbst.: 0.5489 g  $\text{CO}_2$ , 0.1253 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Ber. C 79.30, H 7.49.

Gef. » 79.12, » 7.41.

Diese Verbindung wurde schon durch Späth<sup>2)</sup> als Nebenprodukt bei Einwirkung von Äthyl-magnesiumchlorid auf o-Methoxy-benzylbromid erhalten.

$\alpha$ -Phenyl-4,4'-diäthoxy-benzoin,  
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH}).\text{CO.C}_6\text{H}_4.\text{OC}_2\text{H}_5$ .

Zu einer ätherischen Lösung von Phenyl-magnesiumbromid (bereitet durch Auflösen von 1.4 g Magnesiumspänen in 8 g Brom-benzol in ätherischer Lösung unter Zusatz eines Körnchens Jod) wurden unter Umschwenken des Kolbens eine ätherische Aufschlemnung von 7.5 g 4,4'-Diäthoxy-benzils<sup>3)</sup> hinzugefügt<sup>4)</sup>. Es erfolgte sogleich eine Reaktion. Nach Verlauf einer Stunde wurde die ätherische Lösung im Scheidetrichter mit verd. Schwefelsäure zersetzt, mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand wurde bis auf 150° erwärmt, beim Erkalten erstarnte er. Das Phenyl-4,4'-diäthoxy-benzoin wurde aus Benzin (Sdp. 100—110°) mehrere Male umkrystallisiert und so in farblosen, drüsenvörmig zusammengewachsenen Nadeln vom Schmp. 111° erhalten, die in konz. Schwefelsäure sich mit roter Farbe lösen. Löslich in den üblichen organischen Solvenzien, unlöslich in Wasser. Ausbeute: 5 g.

0.1775 g Sbst.: 0.4086 g  $\text{CO}_2$ , 0.1015 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4$ . Ber. C 76.57, H 6.42.

Gef. » 76.63, » 6.40.

<sup>1)</sup> B. 47, 683 [1911]. <sup>2)</sup> M. 34, 1997 [1913].

<sup>3)</sup> Darstellung: Schönberg und Kraemer, B. 55, 1186 [1922].

<sup>4)</sup> vergl. S. F. Acree, B. 37, 2759 [1904].

**3.3'-Dimethoxy-benzoin,  $\text{CH}_2\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{CH(OH).CO.C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3$ .**

30 g *m*-Methoxy-benzaldehyd wurden mit 120 g 66-proz. Alkohols und 4 g Cyankalium am Rückflußkühler 90 Min. zum Sieden erwärmt, und dann das Reaktionsprodukt 16 Stdn. sich selbst überlassen. Nachdem 50 ccm Wasser hinzugefügt waren, schied sich ein gelbes Öl ab, welches — zur Entfernung des *m*-Methoxy-benzaldehyds — der Wasserdampf-Destillation unterworfen wurde. Der Rückstand wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung zuerst mit 5-proz. Natronlauge und darauf mit Wasser ausgeschüttelt, dann getrocknet, der Äther verjagt — die letzten Spuren im Vakuum — und das auf diese Weise erhaltene Öl in der Kälte zur Krystallisation gebracht. Ausbeute: 21 g. 3.3'-Dimethoxy-benzoin ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Ligroin. Durch Eindunsten einer ätherischen Lösung wurde es in gut ausgebildeten, farblosen Prismen erhalten. Schmp. 55°.

0.1878 g Sbst.: 0.4850 g  $\text{CO}_2$ , 0.0998 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Ber. C 70.56, H 5.92.  
 Gef. » 70.45, » 5.94.

**3.3'-Dimethoxy-benzil.**

10 g 3.3'-Dimethoxy-benzoin (Rohprodukt, fest) wurde in der notwendigen Menge verd. Alkohols gelöst und in der Siedehitze so lange Fehlingsche Lösung hinzugegeben, bis die blaue Farbe bestehen blieb. Nach Erkalten wurde der Rückstand isoliert mit 100 ccm 98-proz. Alkohols ausgezogen. Aus dem heißen Filtrat krystallisierte, besonders bei Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung, das 3.3'-Dimethoxy-benzil aus. Ausbeute: 7 g. Gelbe Prismen (aus 60-proz. Alkohol). Schmp. 83°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

0.1856 g Sbst.: 0.4803 g  $\text{CO}_2$ , 0.0890 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Ber. C 71.11, H 5.18.  
 Gef. » 70.60, » 5.36.

Bei der Kondensation mit *o*-Phenyldiamin-Chlorhydrat in der beim 2.2'-Isomeren geschilderten Art entsteht

**2.3-Bis-[*m*-methoxy-phenyl]-chinoxalin.**

Farblose Blättchen aus Alkohol, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwerer in Ligroin. Schwefelsäure-Reaktion: rotbraun. Schmp. 110°.

0.0801 g Sbst.: 6.0 ccm N (20.5°, 758 mm).  
 $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. N 8.19, Gef. N 8.51.