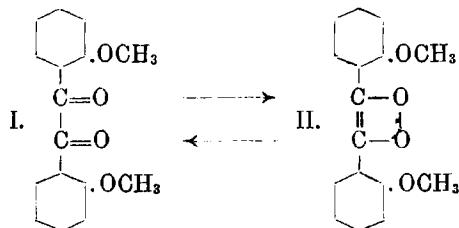


412. A. Schönberg und W. Bleyberg: Über die Spaltung eines 1,2-Diketons in seine farbige (krystallisierte) Keton-Form und seine farblose (krystallisierte) Superoxyd-Form. (Pseudo-benzile, III.). (VII. Mitteilung über *o*-Chinone und 1,2-Diketone.)

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

(Eingegangen am 25. September 1922.)

In der ersten Mitteilung über Pseudobenzile¹⁾ hatte der eine von uns gemeinsam mit O. Kraemer auf das im festen Zustand farblose *o*,*o*'-Dimethoxy-benzil hingewiesen, welches sich ganz schwach gelb auflöst. Dem *o*,*o*'-Dimethoxy-benzil wurde im festen Zustande die Formel II zugesprochen, und wir hatten das chemische und optische Verhalten der gelösten Phase durch die Annahme zu erklären versucht, daß in den Lösungen ein Gleichgewicht zwischen dem Pseudobenzil II und dem eigentlichen Benzil I vorliegt, welches sehr nach rechts verschoben ist.



Es lag nahe, zu versuchen, aus den Lösungen eines Benzils die ketoide und die superoxydische Form getrennt zur Abscheidung zu bringen. Eine derartige Spaltung ist uns bei mehreren *meta*- oder *para*-disubstituierten Benzilen gelungen²⁾. Über die

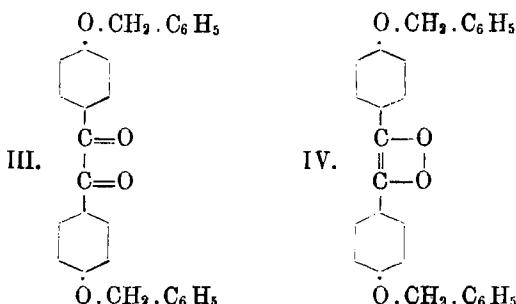
Spaltung des Dibenzyläthers des *p,p'*-Dioxy-benzils in seine krystallisierte, farblose Superoxyd- (IV.) und seine krystallisierte tief gelbe Keton-Form (III.) sei hier berichtet.

Dieser Äther entsteht durch Einwirkung von Benzylbromid auf das Dikaliumsalz des *p,p'*-Dioxy-benzils³⁾. Seine Konstitution ergibt sich nicht nur aus dieser Synthese, sondern auch aus folgenden Eigenschaften: Der Dibenzyläther des *p,p*-Dioxy-benzils kon-

¹⁾ B. 55, 1174 [1922].

²⁾ Die krystallographische Untersuchung dieser Isomeren hat liebenswürdiger und dankenswerter Weise Hr. Prof. Johnsen übernommen.

³⁾ Erhalten durch Entalkylierung des Anisils (*p,p'*-Dimethoxy-benzils).



densiert sich mit α, β -Naphthylendiamin zu einem Naphthochinoxalin und wird durch Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Alkali spielend zur p -Benzylloxy-benzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$, oxydiert.

Aus den gelben Lösungen des Dibenzyläthers des p, p' -Dioxybenzils läßt sich durch fraktionierte Krystallisation die farblose Superoxyd-Form (IV.) zur Abscheidung bringen: Aus einer heiß konzentrierten Lösung des Äthers scheidet sich beim Abschrecken der Lösung durch Eiswasser augenblicklich die farblose Form (IV.) in drüsenförmig zusammengewachsene Nadeln ab. Die Darstellung der gelben Form (III.) beruht auf der Tatsache, daß die farblose Pseudoform (IV.) die instabile Form des Diketons ist. Hat man aus seiner Lösung den Dibenzyläther des p, p' -Dioxybenzils in farbloser oder in teils farbloser, teils gelber Form abgeschieden, und läßt man die Krystalle in Berührung mit der Mutterlauge, so gehen die farblosen Krystalle allmählich in Lösung, und es scheiden sich dafür gelbe Prismen aus, bis die feste Phase einheitlich aus der gelben Form besteht.

Aus diesen Angaben ergibt sich, daß die farblose Form in die gelbe und die gelbe wieder in die farblose übergeführt werden kann. Beide Formen unterscheiden sich durch ihren Schmelzpunkt; sie geben unter gleichen Bedingungen identische Lösungen.

In seinen Lösungen ist der Dibenzyläther monomolekular.

Wäre es möglich, die Farblosigkeit des einen Isomeren durch Polymerisation zu erklären?¹⁾

Molekulargewichte fester Körper sind zwar nicht bestimmbar, da aber nicht nur das gelbe Benzil in seinen gelben Lösungen und das farblose o, o' -Dimethoxy-benzil in seinen gelben Lösungen monomolekular ist, sondern auch das farblose o, o' -Di-

¹⁾ Man vergl.: Dimolekulares Nitroso-benzol ist farblos, monomolekulares dagegen grün.

äthoxy-benzil¹⁾ in seinen farblosen Lösungen, darf die Farblosigkeit gewisser Alkoxy-benzile nicht durch Polymerisation begründet werden.

Beschreibung der Versuche.

p,p'-Dioxy-benzil wird, wie schon von dem einen von uns beschrieben²⁾, durch Entalkylierung von Anisil³⁾ mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Eisessig-Lösung dargestellt. Es empfiehlt sich, besonders wenn größere Mengen verarbeitet werden, die Bromwasserstoffsäure 6 Stdn. einwirken zu lassen und von Zeit zu Zeit frische hinzuzugeben. Mangelnde Reinheit des Ausgangsmaterials beeinträchtigt stark die Ausbeute, die sonst über 90% beträgt.

Darstellung des Dibenzyläthers des *p,p'-Dioxy-benzils* durch Einwirkung von Benzylbromid auf das Di-Kaliumsalz des *p,p'-Dioxy-benzils*.

p,p'-Dioxy-benzil (1 Mol) in wenig absol. Alkohol wird mit der berechneten Menge Kaliumalkoholat (2 Mol), ebenfalls in wenig absol. Alkohol gelöst, und mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzylbromid (2 Mol) 30 Min. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird mit der 8-fachen Gewichtsmenge Wasser — im Vergleich zu der Gewichtsmenge des angewandten Alkohols — verdünnt, das nicht Gelöste isoliert und aus Eisessig (3 g Benzyläther in 70 g Eisessig) umkristallisiert⁴⁾. Man erhält so den Dibenzyläther des *p,p'-Dioxy-benzils* in einheitlichen, tiefgelben Prismen vom Schmp. 126°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit tief gelber Farbe, unlöslich in Wasser und Alkali. Ausbeute etwa 80% der Theorie.

Darstellung der farblosen Superoxyd-Form (IV.).

Wird eine heiße, tief gelbe, sehr konzentrierte Lösung des Dibenzyläthers in Alkohol, Eisessig oder Benzin (Sdp. 100—110°) abgeschreckt, so erstarrt die Lösung augenblicklich zu einem farb-

¹⁾ vergl. die voranstehende Mitteilung, B. 55, 3746 [1922].

²⁾ B. 55, 1189 [1922].

³⁾ Darstellung: Staudinger, B. 45, 1594 [1922].

⁴⁾ Bei einigen Versuchen wurde zuerst das Kaliumsalz des *p,p'-Dioxy-benzils* hergestellt und isoliert, auf welches man Benzylbromid einwirken ließ. Diese Darstellungsmethode ist jedoch umständlicher als die oben angegebene.

losen Krystallbrei. Diese Erscheinung ist wohl so zu erklären, daß beim Abschrecken sich aus der übersättigten Lösung die farblose Form — die ein viel größeres Krystallisationsvermögen als die gelbe Form hat — zuerst ausscheidet; diese Erklärung stützt sich auf die Tatsache, daß man die gelbe Form neben der farblosen zur Ausscheidung bringen kann, wenn man die tiefgelbe Lösung des Benzils abschreckt und gleichzeitig mit gelben Krystallen im pft.

0.2 g des Dibenzyläthers werden in einem Reagensglas mit 0.3 g konz. Essigsäure übergossen. Durch Auswischen des Röhrchens sorge man dafür, daß an seinen Wänden keine Krystalle hängen bleiben, die später in die Schmelze hineinfallen und als Impfkrystalle wirken können. Man erwärme bis zur klaren Schmelze und schrecke dann den Inhalt des Gefäßes ab, indem man es in Eiswasser taucht. Durch Schütteln sorge man dafür, daß die Schmelze — um sie schnellstens abzukühlen — eine möglichst große Glasoberfläche benetzt.

Man erhält einheitlich die weiße Form, wenn es gelingt, die Schmelze sehr schnell abzukühlen (daher kann man nur mit kleinen Gewichtsmengen arbeiten); sie erstarrt dann sofort zu einer farblosen Krystallmasse (drüsenvormig zusammengewachsene Nadeln); andernfalls krystallisiert nicht einheitlich die farblose, sondern die farblose und die gelbe Form aus. Die ausfallenden farblosen Krystalle müssen sofort isoliert und getrocknet werden, sie dürfen nur Bruchteile einer Minute mit dem Lösungsmittel in Berührung sein, da ganz kurz nach dem Ausscheiden der farblosen Form auch die gelbe sich ausscheidet. Sehr schön erhält man die farblosen Krystalle, wenn man 0.02 g Dibenzyläther in 1.35 g Ligroin (Sdp. 100—110°) im Reagensglas löst, durch das siedende Lösungsmittel Krystalle, die an den Wänden des Glases haften, in Lösung bringt und dann den Inhalt des Reagensglases — wie oben beschrieben — abschreckt. An den Wänden des Reagensglases setzen sich farblose Krystalle ab; sowie die Krystallausscheidung beginnt, wird der ganze Inhalt des Reagensglases unter Schütteln bis auf die Krystalle, welche an den Glaswänden haften, entfernt und der Rest des Lösungsmittels im Vakuum verdampft. Man erhält so ein Reagensglas, an dessen innerer Wand die farblosen Krystalle angewachsen sind, die in Abwesenheit von Lösungsmitteln haltbar sind, d. h. nicht in die gelbe Form unter Umlösen übergehen.

Die superoxydale Form des Dibenzyläthers des *p, p'*-Dioxybenzils löst sich in konz. Schwefelsäure mit rot-gelber Farbe und

ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe leicht löslich, unlöslich in Wasser und Alkali.

Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung: 0.2235 g Sbst.: 0.6503 g CO₂, 0.1060 g H₂O. — 0.2356 g Sbst. erniedrigten in 17.36 g Benzol den Gefrierpunkt um 0.163°.

C₂₈H₂₂O₄. Ber. C 79.59, H 5.25, M 422.
Gef. » 79.38, » 5.31, » 416.

Darstellung der gelben ketoiden Form des Dibenzyläthers des *p,p'*-Dioxy-benzils, sowie Umwandlung der farblosen Superoxyd-Form in die gelbe Keton-Form.

Hat man den Dibenzyläther in seiner farblosen oder teils in farbloser, teils in gelber Form abgeschieden, und übergießt man die Krystalle mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Eisessig, Äthyl- oder Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff usw., so gehen die farblosen Krystalle allmählich in Lösung, und gelbe scheiden sich ab, bis die feste Phase einheitlich aus der gelben Form besteht. Wärme begünstigt die Geschwindigkeit der Umlösung.

Gut ausgebildete Prismen der gelben Form erhält man, wenn man 3 g Dibenzyläther (weiße oder gelbe oder ein Gemenge weißer und gelber Krystalle) in 70 g heißen Eisessigs auflöst und die Lösung sich selbst überläßt.

0.1885 g Sbst.: 0.5172 g CO₂, 0.0897 g H₂O. — 0.3327 g, 0.9125 g Sbst. erniedrigten in 18.83 g Benzol den Gefrierpunkt um 0.206°, 0.567°.

C₂₈H₂₂O₄. Ber. C 79.59, H 5.25, M 422.
Gef. » 79.20. » 5.32, » 429, 427.

Die farblose und die gelbe Form bilden unter gleichen Bedingungen identische Lösungen. Da nicht beobachtet werden konnte, daß die farblose Form sich zuerst farblos auflöst und dann erst die Lösung gelb wird, muß geschlossen werden, daß beim Auflösen die Umlagerung der superoxydalen in die ketoide Form sehr rasch erfolgt.

Die farblose und die gelbe Form unterscheiden sich durch ihren Schmelzpunkt. Die gelbe Form schmilzt bei 126°, die farblose wird bei 121° deutlich gelb und schmilzt unscharf etwa bei 124°. Der unscharfe Schmelzpunkt ist wohl dadurch zu erklären, daß in der Hitze ein Teil der farblosen Form sich in die gelbe umlagert; man hat daher in dem Schmelzröhren keine einheitliche Verbindung.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf den Dibenzyläther des *p,p'*-Dioxy-benzils.

1 g des Benzyläthers wird in ca. 50 ccm Alkohol in der Siedehitze gelöst, mit 1 ccm Perhydrol und 3 ccm 2-n. Natronlauge ver-

setzt. Unter stürmischer Sauerstoff-Entwicklung aus dem Perhydrol scheidet sich das Natriumsalz der Spaltsäure aus, welches bei Wasserzusatz in Lösung geht. Beim Ansäuern fällt ein farbloser Niederschlag aus, der, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmp. 189° zeigt. Es liegt *p*-Benzylxybenzoësäure vor, die schon von J. Cohen und H. Dudley¹⁾ erhalten wurde.

Kondensation von *p,p'*-Dibenzylxybenzil mit
α,β-Naphthylendiamin-Chlorhydrat.

0.5 g des Dibenzyläthers werden mit dem gleichen Gewicht des Salzes und 10 g *N*-Dimethyl-anilin 20 Min. zum Sieden erhitzt; das Reaktionsgefäß wird nur mit einem kurzen Steigrohr verbunden, damit das gebildete Wasser entweichen kann. Das Reaktionsprodukt wird in kalte wäßrige Salzsäure (20-proz.) gegossen und 1 Stde. digeriert. Das ausgeschiedene Chinoxalin wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und mit 50-proz. Alkohol, worin es sehr schwer löslich ist, ausgekocht. Der Rückstand wird aus Eisessig oder Benzin (Sdp. 100—110°) umkristallisiert. Prismen vom Schmp. 156°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Eisessig, Benzol und Toluol. Schwefelsäure-Reaktion: blauviolett.

0.2845 g Sbst.: 0.8706 g CO₂, 0.1352 g H₂O. — 0.2015 g Sbst.: 8.8 ccm N (15°, 756 mm).

C₃₈H₂₈O₂N₂. Ber. C 83.79, H 5.18, N 5.15.
 Gef. » 83.48, » 5.32, » 5.15.

413. J. Böeseken und P. H. Hermans: Über die Fähigkeit
 der 1,3-Glykole zur Bildung von Aceton-Verbindungen.

(Eingegangen am 28. Oktober 1922.)

Die Veröffentlichung von Mannich und Brose²⁾ läßt es uns wünschenswert erscheinen, an dieser Stelle Folgendes mitzuteilen: Im Jahre 1895 hat Speier³⁾ versucht, die Aceton-Verbindung des Trimethylenglykols zu erhalten. Seine Bemühungen sind aber »überhaupt erfolglos geblieben«. Dieser Versuch ist später von Fischer und Pfähler⁴⁾ wiederholt worden und hat ebenfalls nur Negatives ergeben; denn sie kommen zum Schluß, daß »offenbar eine Verbindung mit dem Aceton entweder gar nicht, oder doch nur in

¹⁾ Soc. 97, 1732; C. 1910, II 1380.

²⁾ B. 55, 3155 [1922].

³⁾ B. 28, 2531 [1895].

⁴⁾ B. 53, 1611 [1920], vergl. Fußnote zu S. 1623.