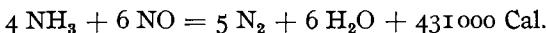
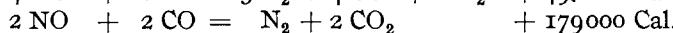
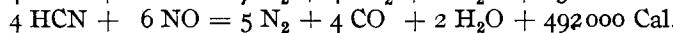
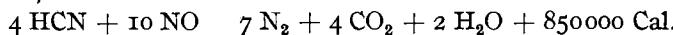


quantitativ untersucht worden. Nach Wartenberg¹⁵⁾ soll die Zerfalls geschwindigkeit von HCN bedeutend kleiner sein als die von NH₃.

Es wurde von mir (loc. cit.) gezeigt, daß die am Platin von 500° an meßbare Reaktion:



durch den thermischen Zerfall des NH₃ und NO bedingt ist: der Isothermen Verlauf ist im allgemeinen derselbe, wenn auch der Zerfallsgrad des NH₃-NO-Gemisches im Vergleich zu reinem NH₃ etwas erhöht ist. Die Reaktionen:



sind zwar noch nicht kinetisch untersucht; man muß aber auch hier dasselbe Verhalten erwarten.

Wie aus dem Kurvendiagramm ersichtlich ist, hat die Gasströmungsgeschwindigkeit bei der Cyanwasserstoffsäure-Oxydation einen etwas kleineren Einfluß auf die Stickoxyd-Ausbeute als bei der Ammoniak-Oxydation. Das muß in erster Linie dem großen angewandten Luftüberschuß, der anderen Beschaffenheit des Kontaktes, wie der geringeren Zersetzungsfähigkeit der Cyanwasserstoffsäure zugeschrieben werden.

75. W. Borsche:

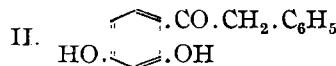
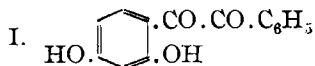
Studien über die Synthese von Phenol-ketonen nach Hoesch,

I.: W. Borsche und C. Walter: Über „Hydroxy-benzile“.

[Aus d. Allgem.-chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 2. Februar 1926.)

Im „Journal of The Chemical Society“¹⁾ ist vor kurzem eine Abhandlung von J. T. Marsh und H. Stephen über „Hydroxy-benzile“ erschienen, in der die Kondensation von Benzoylcyanid und einigen substituierten Benzoylcyaniden mit Resorcin und Phloroglucin nach der Methode von Hoesch beschrieben wird. Sie hat nach den Angaben der Verfasser zu den erwarteten Hydroxy-benzilen geführt. Von diesen ist das 2,4-Dioxybenzil (I) bereits von Finzi²⁾ durch Oxydation von 2,4-Dioxy-desoxy-



benzoin (II) mit Fehlingscher Lösung als braunes, amorphes Pulver vom Schmp. 239° erhalten und durch ein schön krystallisierendes Dioxim-dichlorhydrat vom Schmp. 155–156° näher charakterisiert worden. Das Präparat von Marsh und Stephen stimmt nun zwar im Schmelzpunkt mit dem Stoff von Finzi überein, ist aber in seinen übrigen Eigenschaften vollkommen davon verschieden. Von diesen Unterschieden heben Marsh und Stephen besonders seine Farblosigkeit und seine Indifferenz gegen die üblichen Keton-Reagenzien hervor, die sich auch bei den übrigen von ihnen beschriebenen „Hydroxy-benzilen“ wiederfinden. Sie deuten sie durch die Annahme, daß

¹⁾ Wartenberg, Z. a. Ch. 52, 310 [1907].

²⁾ Soc. 127, 1633 [1925]; C. 1925, II 1847.

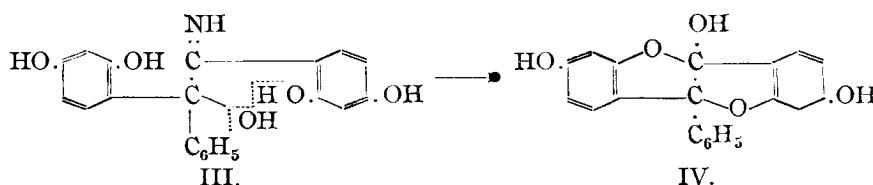
²⁾ M. 26, 128 [1905].

in ihnen Strukturisomere der echten Hydroxy-benzile von peroxyd-artiger Konstitution vorlägen, wie in den farblosen Substitutionsprodukten des Benzils, die Irvine³⁾, Vorländer⁴⁾ und vor allem Schönberg und seine Mitarbeiter⁵⁾ kennen gelehrt haben. Diese Annahme scheint uns aber nach den Erfahrungen, die wir selbst bei der Untersuchung der fraglichen Stoffe gemacht haben, nicht zulässig.

Wir beschäftigen uns schon seit etwa zwei Jahren damit, die Nitrile von α -Ketonsäuren nach Hoesch mit mehrwertigen Phenolen zu kondensieren und sind dabei zu einer ganz anderen Auffassung von der Natur der Kondensationsprodukte gekommen wie Marsh und Stephen, vor allem auf Grund unserer Analysenresultate. Diese haben uns für das Kondensationsprodukt aus Benzoylcyanid und Resorcin nicht auf die Bruttoformel $C_{14}H_{10}O_4$ des Dioxy-benzils, sondern auf die Formel $C_{20}H_{14}O_5$ geführt, die wir durch Molekulargewichts-Bestimmungen und die Untersuchung einiger Derivate bestätigen konnten. So fanden wir für das auch von Marsh und Stephen dargestellte Acetylierungsprodukt die Formel $C_{26}H_{20}O_8$ [= $C_{20}H_{11}O_2(O.CO.CH_3)_3$], für das Benzoylderivat die Formel $C_{41}H_{26}O_8$ [= $C_{20}H_{11}O_2(O.CO.C_6H_5)_3$] und für ein recht glatt entstehendes Bromierungsprodukt die Formel $C_{20}H_{10}O_5Br_4$. Auch das Kondensationsprodukt aus *p*-Methoxy-benzoylcyanid und Resorcin, dem Marsh und Stephen die Formel $C_{15}H_{12}O_6$ beilegen, schließt sich nach unseren Analysen in seiner Zusammensetzung diesen Stoffen an. Es ist $C_{21}H_{16}O_6$.

Aus den angeführten Bruttoformeln geht hervor, daß sich bei der Kondensation der Aryl-glyoxylsäurenitrile mit Resorcin durch Chlorwasserstoff ein Mol. der erstenen mit zwei Mol. des letzteren vereinigt. Bei der Wahl unter den Konstitutionsformeln, die danach für die Produkte dieser Reaktion in Frage kommen, ist zu berücksichtigen: 1. daß ein Resorcin-Molekül mit dem Carbonyl des Glyoxylsäurenitrils reagiert haben muß, weil zunächst leicht hydrolysierbare Ketimide entstehen; 2. daß bei der Hydrolyse der Ketimide Stoffe erhalten werden, in denen man nur noch drei Hydroxyle und kein Keton-Carbonyl mehr nachweisen kann.

So ergibt sich als wahrscheinlichster Ausdruck für die Konstitution des Ketimids aus Benzoylcyanid und Resorcin Formel III, für die Konstitution der Verbindung $C_{20}H_{14}O_5$ Formel IV, nach der sie als eigenartiges Anhydrid

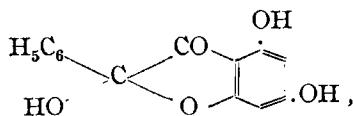


eines tetrahydroxylierten Diphenyl-benzoyl-carbinols anzusprechen ist. Die Färbung ihrer Alkalilösungen wäre dann auf Sprengung des einen O-haltigen Ringes und das Auftreten von Ionen mit einem chinoiden Benzolkern zurückzuführen.

³⁾ Soc. 91, 541 [1907]; C. 1907, II 65. ⁴⁾ B. 44, 2455 [1911].

⁵⁾ B. 55, 1174, 3746, 3753 [1922].

Ob sich auch die Kondensationsprodukte aus Aryl-glyoxylsäurenitrilen und Phloroglucin aus einem Mol. Nitril und zwei Mol. des Phenols aufbauen, oder ob sich in ihnen äquimolekulare Mengen der beiden Komponenten miteinander verbunden haben, haben wir bisher noch nicht mit der wünschenswerten Sicherheit feststellen können — weshalb nicht, würde hier zu weit führen. Nach unseren bisherigen Beobachtungen scheint es uns nicht ausgeschlossen, daß hier in der Tat Stoffe von der Bruttoformel der Trioxy-benzile vorliegen. Damit soll aber nicht gesagt sein, daß wir sie auch ihrer Konstitution nach als solche bzw. als die strukturisomeren Stilben-peroxyde auffassen. Wir sind vielmehr geneigt, sie ähnlich wie die Kondensationsprodukte aus Aryl-glyoxylsäurenitrilen und Resorcin zu formulieren, d. h. für den einfachsten Fall (Benzoylcyanid + Phloroglucin) folgendermaßen:



möchten aber ein näheres Eingehen auf diese Frage verschieben, bis wir unser Versuchsmaterial darüber noch weiter vervollständigt haben.

Beschreibung der Versuche.

I. Benzoylcyanid und Resorcin:

Phenyl-2,4-dioxyphenyl-dioxybenzoyl-carbinol-anhydrid, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_5$.

Das Benzoylcyanid für unsere Versuche gewannen wir nach Claisen⁶⁾ aus Isonitroso-acetophenon, indem wir 14.8 g davon unter guter Kühlung mit 8 g Acetylchlorid übergossen. Überläßt man das Gemisch bei Zimmertemperatur sich selbst, so tritt bald eine lebhafte Reaktion ein, nach deren Ablauf man den krystallisierten Rückstand bei gewöhnlichem Druck destilliert. Der oberhalb 200° übergehende Anteil des Destillates besteht aus Benzoylcyanid. Er erstarrt beim Abkühlen mit Eiswasser und schmilzt danach bei 33°. Ausbeute 60-70% der Theorie.

Auch durch die berechnete Menge Thionylchlorid läßt sich Isonitroso-acetophenon recht glatt zu Benzoylcyanid entwässern.

6.5 g des Nitrils werden zusammen mit 11 g Resorcin in 75 ccm trocknein Äther gelöst, 1 g frischgeschmolzenes Chlorzink hinzugefügt und unter Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Dabei scheidet sich bald ein zähflüssiges, rotbraunes Harz ab. Nach 48 Stdn. wird die Äthermutterlauge davon abgegossen. Der Rückstand verwandelt sich beim Durchkneten mit kalter verd. Salzsäure in ein weißliches Krystallpulver, das salzsäure Salz des Ket-imids. Es wird abgesaugt⁷⁾ und durch Erwärmen mit 100 ccm Wasser + 10 ccm *n*-Salzsäure zerlegt. Das gelbliche Rohprodukt⁸⁾ wird durch wiederholtes

⁶⁾ B. 20, 2197 [1887].

⁷⁾ Aus dem Filtrat fällt beim Erwärmen noch etwas Carbinol-anhydrid aus. Eine weitere Menge davon kann aus den Äthermutterlaugen von der Kondensation gewonnen werden, indem man sie mit verd. Salzsäure ausschüttelt, den Auszug mit Ammoniak nahezu neutralisiert und aufkocht.

⁸⁾ Wir haben Anhaltspunkte dafür, daß die Färbung durch eine geringe Menge 2,4-Dioxy-benzil verursacht wird, haben letzteres aber noch nicht in Substanz isolieren können.

Umkristallisieren aus 40-proz. Alkohol in farblosen, breiten Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 242° erhalten. Gesamtausbeute daran etwa 11 g (Theorie für $C_{14}H_{10}O_4$ 12.1 g, für $C_{20}H_{14}O_5$ 16.7 g).

Wir haben auch schon vor der Veröffentlichung von Marsh und Stephen die Kondensation von gleichen Molekülen Benzoylcyanid und Resorcin ohne Chlorzink durchgeführt, weil wir hofften, sie so in der Hauptsache auf der Stufe des Dioxy-benzils festhalten zu können. Wir haben aber unter diesen Bedingungen ebenfalls nur den Stoff $C_{20}H_{14}O_5$ bekommen, allerdings in sehr viel schlechterer Ausbeute.

Die folgenden Analysen sind unabhängig von einander von drei verschiedenen Experimentatoren und von verschiedenen Präparaten ausgeführt:

0.1263 g Sbst.: 0.3307 g CO_2 , 0.0483 g H_2O . — 0.1310 g Sbst.: 0.3440 g CO_2 , 0.0512 g H_2O . — 0.1392 g Sbst.: 0.3642 g CO_2 , 0.0557 g H_2O . — 0.0928 g Sbst.: 0.2434 g CO_2 , 0.0374 g H_2O . — 2.802 mg Sbst.: 7.374 mg CO_2 , 1.170 mg H_2O .

$C_{14}H_{10}O_4$. Ber. C 69.42, H 4.13.

$C_{20}H_{14}O_5$. „ „ 71.84, „ 4.22.

Gef. „ 71.43, 71.63, 71.37, 71.53, 71.80, „ 4.28, 4.37, 4.47, 4.51, 4.67.

Mol.-Gew. nach Rast. 0.0140 g Sbst. in 0.1216 g Campher: Δ 14.5°. — 0.0116 g Sbst. in 0.1834 g Campher: Δ 7.5°.

$C_{14}H_{10}O_4$. Ber. Mol.-Gew. 242.14.

$C_{20}H_{14}O_5$. Ber. Mol.-Gew. 334.21. Gef. Mol.-Gew. 318, 337.

Unsere Beobachtungen über die Eigenschaften der Verbindung stimmen im ganzen mit den Angaben von Marsh und Stephen überein. Sie löst sich sehr schwer in heißem Wasser, schwer in Benzol und Chloroform, leicht in Methanol, Äthanol, Aceton und Essigester, reagiert unter den üblichen Bedingungen weder mit Hydroxylamin, Semicarbazid, Phenyl-hydrazin und seinen Substitutionsprodukten, noch lässt sie sich zu 2,4-Dioxy-benzilsäure umlagern. Auch beim Schütteln ihrer alkoholischen, mit kolloidalem Pd versetzten Lösung bleibt sie unverändert⁹⁾. Mit Diazobenzol kuppelt sie unter Bildung eines roten Farbstoffes.

Triacetyl derivat: Aus 2.2 g Ausgangsmaterial + 20 ccm Acetanhydrid durch 1/2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade. Mäßig löslich in heißem Alkohol, setzt sich daraus in farblosen Krystallen vom Schmp. 159° ab, wie auch Marsh und Stephen angeben.

0.0796 g Sbst.: 0.1994 g CO_2 , 0.0319 g H_2O . — 0.0870 g Sbst.: 0.2180 g CO_2 , 0.0352 g H_2O .

$C_{18}H_{14}O_6$. Ber. C 66.40, H 4.33..

$C_{26}H_{20}O_8$. „ „ 67.80, „ 4.38.

Gef. „ 68.32, 68.34, „ 4.48, 4.52.

Mol.-Gew. nach Rast. 0.0220 g Sbst. in 0.1291 g Campher: Δ 15.2°. — 0.0126 g Sbst. in 0.1016 g Campher: Δ 10.8°. — 0.0197 g Sbst. in 0.1233 g Campher: Δ 14.5°. 0.0024 g Sbst. in 0.1210 g Campher: Δ 1.75¹⁰⁾. — 0.0062 g Sbst. in 0.1186 g Campher: Δ 4.45¹⁰⁾.

$C_{18}H_{14}O_6$. Ber. Mol.-Gew. 326.11.

$C_{26}H_{20}O_8$. „ „ 460.15.

Gef. „ 448, 459, 440, 453, 469.

⁹⁾ Benzil wird unter denselben Bedingungen glatt zu Benzoin reduziert: 2.1 g davon in 21 ccm Alkohol + 0.05 g Pd (koll.) absorbierten, bei Atmosphärendruck mit Wasserstoff geschüttelt, 260 ccm davon (ber. 224 ccm). Beim Verdunsten des Alkohols blieb ein Stoff zurück, der nach einmaligem Umkristallisieren für sich und mit Benzoin gemischt bei 133—134° schmolz.

¹⁰⁾ Thermometer in 1/10-Grade geteilt!

Tribenzoylderivat: Aus 2.2 g Ausgangsmaterial in 20 ccm Pyridin durch 4 g (etwas mehr als 4 Mol.) Benzoylchlorid. Beim Eintragen in 10-proz. Essigsäure fiel ein bräunliches Harz aus, das sich beim Erwärmen mit Alkohol in ein weißes Krystallmehl verwandelte. Es wurde in Aceton gelöst und heiß mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Nach dem Abdestillieren des Acetons kam es in farblosen, diamantglänzenden Krystallen vom Schmp. 204° wieder heraus.

0.0896 g Sbst.: 0.2498 g CO₂, 0.0357 g H₂O. — 0.0820 g Sbst.: 0.2280 g CO₂, 0.0311 g H₂O.

C₂₈H₁₈O₆. Ber. C 74.65, H 4.03.
C₄₁H₂₆O₈. „, 76.15, „, 4.65.
Gef. „, 75.85, 76.04, „, 4.24, 4.45.

Mol.-Gew. nach Rast. 0.0107 g Sbst. in 0.0997 g Campher: Δ 7°. — 0.0180 g Sbst. in 0.1130 g Campher: Δ 9.7°. — 0.0193 g Sbst. in 0.1008 g Campher: Δ 11.5°.

C₂₈H₁₈O₆. Ber. Mol.-Gew. 450.28.
C₄₁H₂₆O₈. „, „, 646.42.
Gef. „, „, 626, 656, 666.

Bromierung: 3.34 g Ausgangsmaterial wurden mit 4 g wasserfreiem Natriumacetat zusammen in 150 ccm Eisessig gelöst und 8 g (= 5 Mol.) Brom (+ 10 ccm Eisessig) unter gutem Rühren dazu getropft. Seine Farbe verschwand im Anfang augenblicklich, dann langsamer und blieb schließlich bestehen. Am nächsten Tage hatten sich 4.5 g des Bromierungsproduktes in gelblichen Krystallen ausgeschieden. Eine weitere Menge davon konnte, allerdings in ziemlich unreiner Form, durch Einengen der Mutterlaugen gewonnen werden. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig sinterte der Stoff langsam erhitzt um 125° und schmolz bei 246—247°. Wurde er in ein Heizbad gebracht, das auf etwas höhere Temperatur als 125° vorgewärmt war, so schmolz er vorübergehend unter lebhaftem Aufkochen. Die Krystalle schienen also Eisessig zu enthalten, was ihre Analyse bestätigte.

a) 0.0866 g Sbst. (bei 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet): 0.1184 g CO₂, 0.0158 g H₂O. — 0.1435 g Sbst.: 0.1394 g AgBr.

C₂₀H₁₀O₅Br₄ + 2 C₂H₄O₂. Ber. C 37.42, H 2.35, Br 41.50.
Gef. „, 37.29, „, 2.04, „, 41.34.

b) Gewichtsverlust beim Trocknen über Ätzkali im Vakuum bei 120°. 0.1820 g Sbst.: 0.0290 g. — 0.1642 g Sbst.: 0.0265 g.

C₂₀H₁₀O₅Br₄ + 2 C₂H₄O₂. Ber. Gew.-Verlust 15.60. Gef. Gew.-Verlust 16.04, 16.13.

c) 0.0820 g Sbst. (bei 120° im Vakuum getrocknet): 0.1125 g CO₂, 0.0140 g H₂O. — 3.199 mg Sbst.: 4.346 mg CO₂, 0.575 mg H₂O. — 0.1377 g Sbst.: 0.1580 g AgBr.

C₁₄H₈O₄Br₂. Ber. C 42.00, H 2.02, Br 39.98.
C₂₀H₁₀O₅Br₄. „, „, 36.93, „, 1.55, „, 49.21.
Gef. „, 37.43, 37.07, „, 1.90, 2.01, „, 48.83.

Bei der Methylierung mit Diazomethan lieferte der Stoff einen Trimethyläther, der aus Äther in derben, farblosen, bei 177—178° schmelzenden Krystallen anschoß.

0.0874 g Sbst.: 0.1282 g CO₂, 0.0195 g H₂O. — 0.0116 g Sbst.: 0.1100 g AgBr. — 0.0910 g Sbst.: 0.0952 g AgJ.

C₂₀H₇O₂Br₄(OCH₃)₃. Ber. C 39.91, H 2.33, Br 46.20, OCH₃ 13.45.
Gef. „, 40.01, „, 2.49, „, 46.07, „, 13.82.

II. *p*-Methoxy-benzoylcyanid und Resorcin:

p-Methoxyphenyl-2,4-dioxyphenyl-dioxybenzoyl carbinol-anhydrid, $C_{21}H_{16}O_6$.

p-Methoxy-benzoylcyanid¹¹⁾ gewannen wir aus *p*-Methoxyisonitroso-acetophenon, letzteres, indem wir *p*-Methoxy-acetophenon mit der berechneten Menge Isoamylnitrit verflüssigten, das Gemisch in die eiskühlte Natriumäthylat-Lösung eintropfen ließen und das Ganze eine Woche im Eisschrank aufbewahrten. Danach wurde das ausgeschiedene Natriumsalz wie üblich weiter verarbeitet. Die freie Isonitrosoverbindung krystallisiert aus Chloroform in farblosen, flachen Nadeln (langgestreckten Rhomboiden) vom Schmp. 120°.

0.1018 g Sbst.: 0.2254 g CO_2 , 0.0485 g H_2O .

$C_9H_9O_3N$. Ber. C 60.27, H 5.06. Gef. C 60.38, H 5.33.

9 g davon wurden mit 5.5 g Acetanhydrid, das in diesem Fall bessere Ausbeute an Nitril lieferte als Acetylchlorid, $\frac{1}{2}$ Stde. bei Zimmertemperatur aufbewahrt, danach 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt und schließlich bei 12 mm destilliert. Dabei ging das Nitril bei 145—150° als farbloses, schnell erstarrendes Öl über. Ausbeute 6.5 g.

1.6 g davon wurde mit 2.2 g Resorcin in 25 ccm Äther gelöst, 1 g Chlorzink hinzugefügt und Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei fiel ein bräunlicher Sirup aus, der ebenso wie der im Äther zurückgebliebene Rest des Kondensationsproduktes nach 24 Stdn. in 20 ccm *n*-Salzsäure gelöst, mit Wasser auf 200 ccm verdünnt und nach annähernder Neutralisation mit Ammoniak kurze Zeit gekocht wurde. Dabei begann das Carbinol-anhydrid bald in farblosen Krystallen auszufallen. Löslichkeitsverhältnisse wie bei dem methoxyl-freien Stoff, Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure tiefblau. Aus stark verdünntem Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 229—230°, die zur Analyse im Vakuum bei 120° getrocknet wurden (kein Gewichtsverlust).

0.1133 g Sbst.: 0.2889 g CO_2 , 0.0426 g H_2O . 0.0943 g Sbst.: 0.2394 g CO_2 , 0.0380 g H_2O . — 0.1063 g Sbst.: 0.0676 g AgJ.

$C_{15}H_{12}O_5$.	Ber. C 66.16,	H 4.44,	OCH_3 11.39.
$C_{21}H_{16}O_6$.	„ „ 69.22,	„ 4.42,	„ 8.51.

Gef. „, 69.56, 69.26, „, 4.20, 4.50, „, 8.41.

Aus Cinnamoylcyanid (dargestellt aus 10 g Benzal-isonitrosoaceton durch Destillation mit 8 g Acetanhydrid; Ausbeute 6 g) und Resorcin haben wir bisher nach dem Verfahren von Hoesch kein krystallisiertes Reaktionsprodukt erhalten, mit Phloroglucin einen Stoff, der nach dem Umkristallieren aus 50-proz. Methanol bei 142—143° schmolz und sich ohne Färbung in konz. Schwefelsäure löste. Er wird später noch eingehender beschrieben werden.

¹¹⁾ bereits von Mauthner, B. 42, 188 [1909], aus Anissäurechlorid und Cyanwasserstoff nach dem Verfahren von Claisen dargestellt.