

über die Hälfte eingeengt. Beim Abkühlen und Stehen schieden sich schön dunkelgrüne Krystallchen aus, die abgesaugt, mit wenig Pyridin gewaschen und kurz über Schwefelsäure, länger über Chlorcalcium getrocknet wurden. Mutterlauge und abdestilliertes Pyridin dienten erneut zur Extraktion des reichlichen Rückstandes.

Zur Analyse wurde eine Probe mehrmals im Tiegel mit Ammoniak abgedampft und dann bis zur Gewichtskonstanz verglüht. 0.3305 g lufttrockne Substanz hinterließen 0.0486 g Cr₂O₃; ber. Cr 9.83 %, gef. Cr 10.06 %.

Von diesem Präparat wurden 6.7 g (entspr. 2 g CrCl₃) mit einer Grignard-Lösung aus 1.2 g Mg, 8 g C₆H₅.Br und 50 ccm Äther umgesetzt. In schneller Reaktion färbte sich hierbei unter vorübergehender Bildung einer violetten Zone die Lösung wie sonst schwarzbraun, während das Salz teilweise in eine zäh-klebrige Masse überging, die in viertelständlichen Pausen aufgelockert wurde. Nach Stehen über Nacht unter Eiskühlung war die Reaktion beendet. Beim Behandeln mit 1.5 ccm konz. Schwefelsäure und 45 g Eis färbte sich die ätherische Schicht nur allmählich hellbraun, und erst auf Zusatz von Jodkalium wurden die Organochromverbindungen praktisch vollständig vom Äther emulgiert. Hieraus wurden sie nach Ablassen der wäßrigen Schicht mit Kieselgur niedergeschlagen und diese nach Abfiltrieren, ebenso wie die wäßrige Lösung, mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Aus den Chloroform-Extrakten wurde das „Rohjodid“ wie früher isoliert. Ausbeute 0.3 g überwiegend alkohol-lösliches Salz.

Alle diese Präparate waren dadurch charakterisiert, daß sie zum größeren Teil in Alkohol mit rotbrauner, der eventuelle Rest zum Teil in Chloroform mit olivbrauner Farbe löslich waren. Die Alkohol-Lösungen ergaben typische Fällungen mit Quecksilberchlorid oder Reinecke-Salz bzw. Silbernitrat. Trocken erhitzt, zersetzen sie sich unter Abgabe von organischer Substanz (Diphenyl) und Hinterlassung von Chromoxyd.

421. S. Danilow: Isomerisation der Oxy-aldehyde, I.: Umwandlung von Diphenyl-glykolaldehyd in Benzoin¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Staatsuniversität zu Leningrad.]

(Eingegangen am 31. August 1927.)

Die isomeren Umwandlungen von Aldehyd- zu Keton-Gruppierungen, die bei Aldehyden festgestellt wurden²⁾, sollten auch bei verschiedenen Aldehyd-Derivaten mit gemischten Funktionen zu beobachten sein. Diese Isomerisierbarkeit der Aldehyde zu Ketonen steht in Zusammenhang mit der bekannten gegenseitigen Umwandlung³⁾ in der Reihe von Hexosen und Triosen (in alkalischen Medien). Ferner entsteht beim Erhitzen des dimeren

¹⁾ S. Danilow, Protokoll d. Sitzung d. Russ. phys.-chem. Ges. vom 3. März 1927.

²⁾ S. Danilow und E. Venus-Danilowa, B. **60**, 1050 [1927] und frühere Mitteilungen.

³⁾ Lobry de Bruyn, Rec. Trav. chim. Pay-Bas **14**, 203 [1895], **15**, 92 [1896], **16**, 257, 262, 274, 282 [1897], **19**, 9 [1900]; B. **28**, 3078 [1895]. — E. Fischer und Tafel, B. **20**, 1092, 2566. 3384 [1887]. — Schmitz, B. **46**, 2327 [1913]. — Wohl und Neuberg, B. **33**, 3099 [1900]. — Siehe auch Neef, A. **385**, 266; Ewans, Journ. Amer. chem. Soc. **35**, 1770 [1913].

Glycerinaldehyds in Pyridin nach den neuesten Literatur-Angaben⁴⁾ α, α' -Dioxy-aceton.

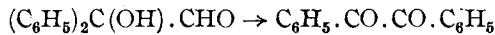
Die Wanderung der Radikale bei der von A. Faworsky⁵⁾ und seinen Mitarbeitern entdeckten Isomerisation der α -Keto-alkohole hängt eng zusammen mit der Phenyl-Wanderung bei der Isomerisation des Diphenyl-glykolaldehyds zu Benzoin:



Hier findet ein Austausch zwischen dem Wasserstoffatom der Aldehydgruppe und einem Phenyl des die Hydroxylgruppe tragenden Kohlenstoffatoms statt.

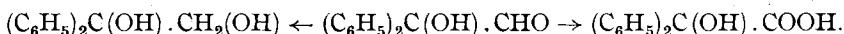
Eine solche Umwandlung verläuft unter dem Einflusse zweier Ursachen: 1. Umlagerung der Oxy-aldehyd- zur Oxy-keton-Gruppierung, 2. Veränderung des Skeletts unter Verschwinden tertiärer Kohlenstoffatome. Diese zweite Ursache wirkt in der Richtung, daß zum Unterschied von den Hexosen und Triosien die umgekehrte Umwandlung von Benzoin in Diphenyl-glykolaldehyd nicht durchzuführen ist.

Die Umwandlung des Diphenyl-glykolaldehyds in Benzoin verläuft beim Erhitzen einer alkohol. Lösung des Oxy-aldehyds mit einigen Tropfen Schwefelsäure. Als Nebenprodukt entsteht eine kleine Menge Äthyl-benzoin, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$, und vielleicht etwas Benzophenon (als Zersetzungprodukt des Oxy-aldehyds). Zum Unterschied von der dimeren Form des Glycerinaldehyds isomerisiert sich der Diphenyl-glykolaldehyd in Gegenwart von Pyridin sogar nach Zusatz von Mineralsäure nicht. Das Verhalten des Diphenyl-glykolaldehyds zu Alkalien wurde noch nicht untersucht. Zu erwähnen ist, daß die Oxydation des Diphenyl-glykolaldehyds mittels Kupfersulfats in Gegenwart von Kalilauge unter anderen Produkten eine bedeutende Menge von Benzil liefert:



In dieser Richtung verläuft die Reaktion auch beim Erhitzen einer alkohol. Lösung des Oxy-aldehyds mit Sublimat.

Der Diphenyl-glykolaldehyd entsteht leicht aus Brom-diphenyl-acetaldehyd, welcher nach der alten Methode durch Bromieren entsprechender Ketone und Aldehyde dargestellt werden kann⁶⁾. Der so gewonnene Brom-aldehyd wurde dann in Gegenwart von frischgefälltem Bariumcarbonat zu dem entsprechenden Oxy-aldehyd verseift (Schmp. 162°, unscharf; gibt Verbindungen mit Lösungsmitteln). Die angenommene Konstitution des erhaltenen Oxy-aldehyds, der weiterhin für die Isomerisation zu Benzoin diente, wurde durch die leichte und quantitative Bildung eines Oxims und Semicarbazons, durch Oxydation zu Benzophenon und Benzilsäure, sowie durch Reduktion zu *asymm.* Diphenyl-äthylen-glykol bewiesen:

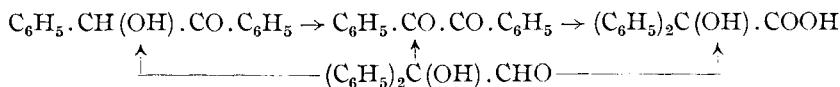


⁴⁾ H. O. L. Fischer, C. Taube und E. Baer, B. **60**, 479 [1927].

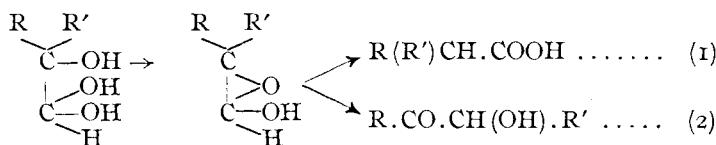
⁵⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 618 [1914]; Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 218 [1926].

⁶⁾ Staedel und Kleinschmidt, B. **13**, 837 [1880]; Limpicht und Schwanert, A. **155**, 68; Knövenagel, B. **21**, 1355 [1888]; Franke, Monatsh. Chem. **21**, 205.

Die Umwandlung des Diphenyl-glykolaldehyds in Benzoin und in Benzil erscheint als ein neues Glied der Kette, deren erstes Glied bereits von Liebig⁷⁾ aufgefunden wurde, der die Umlagerung von Benzil in Diphenyl-glykolsäure entdeckt hat. Diese gegenseitigen Umwandlungen des von Arylen symmetrisch substituierten Äthans zu dem asymmetrisch substituierten Äthan und umgekehrt kann man wie folgt zum Ausdruck bringen:



Bei Anwendung des Schemas, welches A. Faworsky⁸⁾ mit großem Erfolge auch auf eine ganze Reihe von verwandten Reaktionen übertragen hat, auf die α -Oxy-aldehyde sind folgende Richtungen der Umwandlung zu erwarten:



R und R' stellen verschiedene Radikale oder Wasserstoffatome dar. In den intermediär entstehenden Oxydformen zerfällt dann je nachdem die eine oder die andere Bindung mit dem einen oder dem anderen Kohlenstoffatom. Die erste Umwandlung wird von einer Wanderung von Wasserstoff, die zweite von einer Verschiebung des einen der Radikale begleitet. Beim Diphenyl-glykolaldehyd ist demnach eine Umwandlung in Diphenyl-essigsäure oder in Benzoin zu erwarten. Die Umlagerung in Benzoin ist in dieser Mitteilung festgestellt; auch die Isomerisation zur Diphenyl-essigsäure ist wahrscheinlich unter geeigneten Bedingungen ausführbar. Es ist nämlich längst bekannt, daß Chloral in alkalischen Medien Dichlor-essigsäure⁹⁾ und analog der Dichlor-acetaldehyd¹⁰⁾ Monochlor-essigsäure, wenn auch mit nur kleinen Ausbeuten, liefert. Ferner hat erst vor kurzem Kirrmann¹¹⁾ mitgeteilt, daß bei Behandlung von α -Brom-önanthaldehyd mit Bleioxid Önanthsäure entsteht. Kirrmann setzt hierbei voraus, daß der α -Brom-aldehyd eine Beimischung von Brom-önanthsäure-anhydrid enthielt. Es wäre dann vielleicht anzunehmen, daß zwischen den α -Brom-aldehyden und den Brom-säure-anhydriden eine Gleichgewichts-Isomerie bestehen kann; ich halte es allerdings für wahrscheinlicher, daß Kirrmann tatsächlich die Umwandlung eines α -Brom-aldehyds in eine gesättigte Säure, wie das oben angegebene Schema sie voraussehen läßt, verwirklicht hat.

Nach dem angegebenen Schema verläuft die Umwandlung des Diphenyl-glykolaldehyds in Benzoin oder in Diphenyl-essigsäure über die Oxydform. Schon lange sind von verschiedenen Autoren Carbonyl- und Oxydformen (mono- und dimolekulare) bei den Monosens, α -Oxy-aldehyden und α -Oxy-

⁷⁾ A. 25, 25.

⁸⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 26, 559 [1894], 27, 8 [1895], 46, 1097 [1914], 50, 582 [1918]; Dissertat.: Untersuchung isomerer Umwandlungen ... [1895].

⁹⁾ Wallach, A. 173, 288; B. 10, 1525, 2120 [1877].

¹⁰⁾ A. Faworsky, Dissertat. S. 58 [1895].

¹¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 184, 1463 [1927].

ketonen angenommen worden. Von diesem Standpunkte aus kann Diphenylglykolaldehyd, außer in der Carbonylform, noch in einer monomeren und dimeren Oxydform existieren; dies muß jedoch noch genauer untersucht werden.

Wegen ihrer Labilität in sauren Lösungen können die α -Oxydformen allerdings keine wesentliche Rolle bei der Isomerisation der α -Oxy-aldehyde in sauren Medien, sowie bei der Dehydratation der α -Glykole¹²⁾ spielen. Die verschiedenen Schemata, bei welchen die struktur-wahrscheinlichen Zwischenprodukte benutzt werden, lassen sich aber schon jetzt als Arbeits-Hypothesen zur Auffindung der Richtungen, in welchen die Umwandlungen der Ausgangssubstanz möglich sind, verwerten, wenn auch die hierfür nötigen Reaktions-Bedingungen noch aufzusuchen bleiben. Die von Molekular-Umlagerungen begleiteten chemischen Umwandlungen verlaufen in einer oder mehreren energetischen Stufen in beiden Richtungen, entweder allmählich stufenweise oder mehrere Stufen überspringend¹²⁾. Eine genaue Kenntnis der Energetik der einzelnen Reaktions-Umwandlungen und der reale Zustand der Substanz unter verschiedenen Bedingungen geben die Möglichkeit, diese Umwandlungen vorauszusagen und die Mittel zu ihrer Durchführung aufzufinden.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß es sehr leicht ist, Hydro-benzoin durch Reduktion von Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischen Lösungen mit Zink und Salzsäure darzustellen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Hydro-benzoin.

Hydro-benzoin wird gewöhnlich durch Reduktion von Benzoin dargestellt. Die Reduktion mittels Natrium-aminalgams führt aber nach meinen Versuchen zu sehr geringen Ausbeuten. Bessere Resultate liefern Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Ferner ist es mir gelungen, Hydro-benzoin in ebenfalls guter Ausbeute durch Reduktion von Benzoin mit Magnesium-tertiärbutylchlorid oder -amylchlorid in ätherischer Lösung (unter Zusatz von Benzol) zu erhalten. In letzterem Fall wurde unter Verwendung eines Überschusses an Lösungsmittel fein zerriebenes Benzoin in kleinen Portionen zu der wie üblich dargestellten Magnesiumverbindung hinzugegeben. Doch ist diese Methode ziemlich umständlich und teuer.

Am besten aber entsteht Hydro-benzoin durch Reduktion von Benzaldehyd mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung¹³⁾. Bei genauem Innehalten aller Bedingungen und bei rascher Durchführung des Versuches liefert die Reaktion sehr günstige Ausbeuten an Hydro-benzoin.

Die Reduktion wurde in einer Wulffschen Flasche (mit drei Öffnungen) durchgeführt. Die Flasche war mit Rührer, Kühler, Tropftrichter, Eberhard'scher Röhre, Thermometer und Gas-Zuleitungsröhrchen zum Verdrängen der Luft aus dem Apparat durch Wasserstoff oder Kohlendioxyd versehen.

Zu 127 g in 150 ccm 96-proz. Alkohol gelöstem Benzaldehyd und 60 g Zinkspänen wurde unter raschem Umrühren eine Lösung von 180 g Salzsäure ($d = 1.19$) + 100 g Alkohol zugetropft. Nach 5—7 Min. stieg die Temperatur auf 40°; alsdann wurde das Zufließen der Säure so reguliert, daß die Temperatur nicht höher als 40—50° stieg. Die Reaktion war nach 1½—2 Std. zu Ende. Das Produkt wurde dann in Wasser gegossen.

¹²⁾ S. Danilow und E. Venus-Danilowa, B. **60**, 1056 [1927].

¹³⁾ Hinweise auf diese Methode hat schon Zinin, A. **123**, 125 [1862], gegeben, jedoch fehlt eine vollständige Beschreibung.

und die ausgeschiedene feste Masse abfiltriert; hierbei gelang es, aus den Mutterlaugen noch Alkohol und Reste von Hydro-benzoin zu erhalten. Die Substanz wurde getrocknet und aus Benzol oder aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin, schließlich nochmals aus Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute an reinem Hydro-benzoin (Schmp. 136°) stieg bis auf 70% d. Th. und höher.

Diphenyl-acetaldehyd.

Der Diphenyl-acetaldehyd wurde aus Hydro-benzoin durch Erhitzen mit kryst. Oxalsäure, wie schon früher beschrieben¹⁴⁾, dargestellt. Nach der Destillation siedete der Aldehyd unter 7 mm Druck bei 157.5°.

Um die Reinheit und Gleichartigkeit des Aldehyds zu beweisen, wurde sein spez. Gew. ermittelt und das entsprechende Semicarbazone dargestellt.

Sbst. o° = 3.6014 g, Sbst. 20° = 3.5529 g. — H₂O o° = 3.2197 g, H₂O 20° = 3.2159 g.

$$d_0^0 = 1.1185; d_{20}^{20} = 1.1048; d_4^{20} = 1.1027.$$

Die erhaltenen Zahlen liegen den früher¹⁴⁾ angegebenen nahe.

1.15 g Diphenyl-acetaldehyd-Semicarbazone wurden aus 1 g Aldehyd wie gewöhnlich in wäßrig-alkoholischer Lösung dargestellt und zeigten nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 160.5—161°.

Bromieren des Diphenyl-acetaldehyds.

Der Aldehyd wurde mit Brom in trocknem, frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff behandelt. Der Apparat war mit Rührer und Gas-Zuleitungsröhrchen versehen. 25 g Diphenyl-acetaldehyd wurden in 100 g Schwefelkohlenstoff gelöst; die Lösung wurde bis auf -5° abgekühlt und die Temperatur während der Reaktion dann bei -3° erhalten. In diese Lösung wurden 21 g Brom unter Umrühen eingetropft. Vor Beginn und nach Beendigung der Reaktion wurde in die Flüssigkeit ein Strom von Kohlendioxyd eingeleitet, um die Luft und den Bromwasserstoff zu verdrängen.

Anfangs verließ die Entfärbung des Broms sehr rasch; als aber die Hälfte des Halogens zugetropft war, verschwand die Färbung viel langsamer. Nach beendiger Reaktion wurde das Umrühen und Gasdurchleiten noch 8 Std. fortgesetzt, um den Bromwasserstoff vollständig zu verjagen. Die erhaltene gelbliche Flüssigkeit wurde vom Schwefelkohlenstoff im Vakuum erst bei gewöhnlicher Temperatur, später durch Erwärmung im Wasserbade bis auf 40° befreit. Der hellgelbe, ölige Rückstand (33 g) ging im Vakuum bei 8 mm Druck nicht unzersetzt über, und es gelang auch nicht, ihn krystallisiert zu erhalten. Das Produkt lieferte eine scharfe Reaktion nach Beilstein und gab einen Niederschlag mit Silbernitrat-Lösung; ferner bildete es leicht ein Oxim und ein Semicarbazone, welche dem Oxim und Semicarbazone des Diphenyl-glykolaldehyds entsprachen.

1 g Brom-diphenyl-acetaldehyd, in 10 ccm Alkohol gelöst, wurde mit einem Gemisch von 1 g salzaurem Semicarbazid, 1.5 g Kaliumacetat und 3 ccm Wasser etwa 3 Std. im CO₂-Strom auf dem Wasserbade erhitzt und dann in Wasser gegossen. Das abfiltrierte Pulver war in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, außer in 80—90-proz. Essigsäure. Nach dem Umkristallisieren schmolz die Substanz bei 243° unter Aufschäumen und gänzlicher Zersetzung; sie war ihren Eigenschaften nach mit dem Diphenyl-glykolaldehyd-Semicarbazone (S. 2397) völlig identisch. Die Ausbeute war die theoretische.

¹⁴⁾ S. Danilow und E. Venus-Danilowa, B. 59, 1041 [1926].

In gleicher Weise lieferte Brom-diphenyl-glykolaldehyd nach einwöchigem Stehen und 1-stdg. Erhitzen mit einer alkohol. Lösung von salzaurem Hydroxylamin + Soda ein Oxim, das mit dem Oxim des Diphenyl-glykolaldehyds (S. 2396) identisch war.

Diphenyl-glykolaldehyd.

Dieser Oxy-aldehyd wurde aus dem Brom-diphenyl-acetaldehyd durch 10—15-stdg. Erhitzen bis auf 100° mit frisch gefälltem Bariumcarbonat unter Umrühren im CO₂-Strom dargestellt. 33 g Brom-diphenyl-acetaldehyd lieferten hierbei 25 g einer hellgelben, ölichen Flüssigkeit, die mit Äther extrahiert wurde. In der wäßrigen Schicht wurde Calciumbromid nachgewiesen. Das ölige Produkt reagierte mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung und reduzierte Fehlingsche Lösung schon in der Kälte.

Die hellgelbe, ölige Masse schied beim Stehen ziemlich bald große Krystalle aus, erstarrte aber nicht vollständig. Die Zugabe kleiner Mengen Alkohol zum Öl begünstigte die Krystallisation.

Das ölige und das krystallinische Produkt bildeten gleichartige Oxime und Semicarbazone, wobei die Ausbeute aus dem ölichen Teil etwas geringer als theoretisch war. Aus diesen Angaben ist zu ersehen, daß die ölige Masse annähernd aus demselben Produkt besteht wie die krystallinische.

Nachdem es gelungen war, aus der ölichen Masse gegen 80% Krystalle abzuscheiden, wurde der ölige Rückstand in das entsprechende Oxim und Semicarbazone übergeführt. Auf diese Weise ließ sich beweisen, daß das ganze ölige Produkt, welches aus dem entsprechenden Brom-aldehyd dargestellt war, fast vollständig aus Diphenyl-glykolaldehyd bestand.

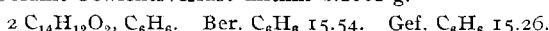
Die folgenden Versuche wurden meistens mit dem krystallisierten, teilweise aber auch mit dem ölichen Oxy-aldehyd durchgeführt. Nach dem Schmelzen krystallisierte die feste Form des Oxy-aldehyds ziemlich langsam. Der ölige Teil war bei 8 mm Druck nicht ohne Zersetzung überzudestillieren.

Das Vorhandensein zweier Formen von Diphenyl-glykolaldehyd (flüssig und fest) könnte man durch Isomerisation oder Polymerisation erklären; die leichte Bildung von Oxim und Semicarbazone, sowohl aus der flüssigen, wie auch aus der festen Form des Oxy-aldehyds, widerspricht jedoch in gewissem Sinne der Annahme von Isomerie oder Polymerie. Das starke Schwanken des Molekulargewichtes der krystallinischen Form könnte allerdings auf eine Polymerie hinweisen; jedoch kann man die beobachteten hohen Molekulargewichte auch durch Ausscheidung des Oxy-aldehyds aus den Lösungsmitteln beim Gefrierpunkt oder durch Bildung von Molekülverbindungen zwischen dem Oxy-aldehyd und den Lösungsmitteln erklären.

Der krystallinische Oxy-aldehyd ist am besten in heißem Benzol löslich und scheidet sich beim Abkühlen der Lösung in Form großer Krystalle aus, die Benzol enthalten. Beim Aufbewahren, besonders in offenen Gefäßen, verwittern die Krystalle und zerfallen zu einem Pulver.

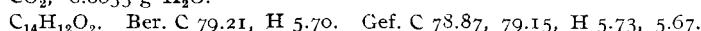
Als Beispiel für die Existenz von Molekülverbindungen des Diphenyl-glykolaldehyds mit Benzol seien einige Zahlen angeführt, welche den Gewichtsverlust des fein zerriebenen, luft-trocknen Oxy-aldehyds beim Erwärmen im Vakuum während einiger Stunden wiedergeben.

0.3634 g Sbst. verloren bei 12-stdg. Stehen im Vakuum bei Zimmer-Temperatur 0.0088 g (0.65 %) und dann bei 2-stdg. Stehen im Vakuuni im siedenden Wasserbade noch 0.1993 g; Gesamt-Gewichtsverlust mithin 0.2081 g.



Die krystallinische Form des Oxy-aldehyds ist in Alkohol ziemlich schwer, für das Umlenkern jedoch genügend löslich. In siedendem Chloroform ist die Substanz leicht löslich. Völlig rein und von Lösungsmitteln befreit, schmolz der Diphenyl-glykolaldehyd bei 162° (unscharf). Die noch benzol-haltigen Krystalle zeigten jedoch einen viel niedrigeren Schmp., besonders im zugeschmolzenen Röhrchen.

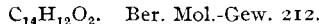
Die im Vakuum bis zu konstantem Gewicht erwärmte Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen: 0.1156 g Sbst.: 0.3343 g CO_2 , 0.0592 g H_2O . — 0.1249 g Sbst.: 0.3625 g CO_2 , 0.0633 g H_2O .



Die Molekulargewichts-Bestimmungen des Oxy-aldehyds lieferten undeutliche Resultate. Die Kryoskopie in Benzol mißlang bei großen Konzentrationen, weil der Aldehyd alsdann beim Abkühlen der Lösungen zu krystallisierte begann. Es ist demnach wohl wahrscheinlicher, daß die Unbestimmtheit der erhaltenen Zahlen besser durch Bildung von Moleküllverbindungen oder durch Ausscheiden des krystallinischen Oxy-aldehyds zu erklären ist, als durch Dissoziation einer di- oder trimeren Form.

Molekulargewichts-Bestimmungen.

Nr.	Methode	Lösungsmittel	Lösungsmittel in g	Sbst. in g	Erniedrig. bzw. Erhöhung (%)	Mol.-Gew.
1	Kryoskopie	C_6H_6	18.00	0.0774	0.095	226
2	"	"	18.00	0.2609	0.235	308
3	"	Eisessig	21.14	0.1704	0.14	224
4	Ebullioskopie ...	C_6H_6	18.74	0.1392	0.08	241
5	"	"	17.43	0.2186	0.12	272
6	"	"	13.17	0.4420	0.24	365



Die chemischen Eigenschaften des krystallinischen Diphenyl-glykolaldehyds sprechen ebenfalls dafür, daß er in monomerer Form vorliegt.

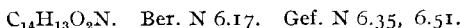
Diphenyl-glykolaldehyd-oxim.

Dieses Oxim bildete sich leicht bei Einwirkung von salzaurem Hydroxylamin und Soda auf den Oxy-aldehyd in wäßrig-alkoholischer Lösung. Es ist empfehlenswert, das Gemisch 1 Stde. in einem siedenden Wasserbade zu erhitzen, da der Oxy-aldehyd in der Kälte aus der Lösung leicht auskrystallisiert. Das erhaltene Produkt wurde in Wasser gegossen, die ausgeschiedene, feste Substanz abfiltriert, getrocknet und aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umgelöst. Das gereinigte Oxim krystallisiert sehr gut aus Benzol (Nadeln); in Alkohol ist es leicht löslich, aber von den Beimischungen schwer trennbar; nur falls das Oxim zuvor vollständig durch Krystallisation aus Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln gereinigt ist, krystallisiert es aus Alkohol in gut ausgebildeten, großen Krystallen. Das Oxim kann auch aus Petroläther umkrystallisiert werden. Schmp. 124° .

Das gleiche Oxim entstand auch aus der ölichen Form des Oxy-aldehyds; nur ist es in diesem Falle von dunkelgelber Farbe und durch ein Öl verun-

reinigt. Aus 9.5 g öligem Oxy-aldehyd wurden 8 g krystallinisches Oxim erhalten.

0.1198 g Sbst.: 6.5 ccm N (14°, 760 mm). — 0.1538 g Sbst.: 8.65 ccm N (17°, 762 mm).

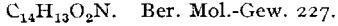


Ber. N 6.17. Gef. N 6.35, 6.51.

Das analysierte Oxim wurde zunächst eine Nacht im Vakuum aufbewahrt; es verlor aber auch nach dem Erwärmen im Vakuum nicht an Gewicht.

Da die Frage nach dem Molekulargewicht des Oxy-aldehyds unklar war, wurde auch das Molekulargewicht des Oxims nach der ebullioskopischen Methode bestimmt. Es entsprach der einfachen monomeren Form.

0.4546 g Sbst. in 12.65 g Benzol (K = 50): $\Delta = 0.40^\circ$, Mol.-Gew. 234.



Ber. Mol.-Gew. 227.

Die Zersetzung des Oxims in Gegenwart von verd. Säure lieferte ein stark verunreinigtes Öl, aus welchem geringe Mengen Benzoin oder Diphenyl-glykolaldehyd zu erhalten waren.

Versuch 1: 1 g Oxim wurde mit 8 g 10-proz. Schwefelsäure (1 Gew.-Tl. H_2SO_4 ($d = 1.84$) + 9 Gew.-Tln. H_2O) in einem Ölbade unter Umrühren im CO_2 -Strom bis zum Sieden der Säure erhitzt. Die Krystalle verschwanden, und am Boden des Gefäßes bildete sich eine grüngraue Ölschicht, welche mit Äther extrahiert wurde. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, welches fast vollständig zu Krystallen (0.3 g) erstarnte, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 134° schmolzen und keine Schmp.-Depression mit Benzoin lieferten. Die ölige Masse, die durch eine harzige Beimischung stark verunreinigt war, wurde nicht analysiert. Sie enthielt wahrscheinlich durch Zersetzung des Oxy-aldehyds entstandenes Benzophenon.

Versuch 2: 1.5 g Oxim, 2 g Schwefelsäure ($d = 1.84$), 5 g Wasser und 10 g Alkohol wurden $1\frac{1}{2}$ Stde. im zugeschmolzenen Rohr im siedenden Wasserbade erhitzt. Die erhaltene dunkle Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Hierbei wurde ein dunkles Öl erhalten, das teilweise krystallisierte. Das Ganze wurde dann mit Semicarbazid-Lösung behandelt. Das so erhaltene Semicarbazon (0.15 g) schmolz bei 243° und zeigte keine Depression des Schmelzpunktes mit dem Semicarbazon des Diphenyl-glykolaldehyds. In diesem Falle hatte also die Hydrolyse des Oxims eine kleine Menge Oxy-aldehyd geliefert.

Diphenyl-glykolaldehyd-Semicarbazon.

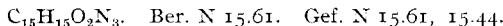
Dieses Semicarbazon entsteht leicht bei 1—2-stdg. Erhitzen des krystallinischen Oxy-aldehyds mit einer alkoholischen Lösung von salzaurem Semicarbazid und Kaliumacetat. Das rohe Semicarbazon schmolz unt. Zers. gegen 240°. Es ist in Benzol schwer löslich; in Alkohol löst es sich etwas leichter und lässt sich aus einer großen Menge Alkohol krystallisieren. Am besten und bequemsten löst man das Semicarbazon aus siedender 90-proz. Essigsäure um, die beim Erkalten fast die gesamte Substanzmenge in kleinen Krystallen wieder abscheidet. Das Semicarbazon ist in Pyridin ziemlich leicht löslich. Nach dem Umkristallisieren schmolz es bei 243° unter plötzlicher Zersetzung (Aufschäumen).

Dasselbe Semicarbazon entstand auch aus dem ölichen Diphenyl-glykolaldehyd. 3 g desselben lieferten mehr als 2 g reines Semicarbazon vom Schmp. 243° (unt. Zers.). Brom-diphenyl-acetaldehyd ergab ebenfalls das Diphenyl-glykolaldehyd-Semicarbazon, wie schon S. 2394 erwähnt wurde.

Zur Analyse diente das aus 90-proz. Essigsäure umkristallisierte, mit Wasser gewaschene und im Exsiccator getrocknete Semicarbazon. Bei $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen im

Vakuum im Wasserbade erlitt ein solches Präparat keinen Gewichtsverlust.

0.1067 g Sbst.: 14.35 ccm N (15°, 757 mm). — 0.1391 g Sbst.: 18.50 ccm N (15°, 757 mm).



Die Hydrolyse des Semicarbazons machte Schwierigkeiten, weil die Substanz sehr schwer löslich ist und der entsprechende Oxy-aldehyd sich beim Erhitzen leicht zersetzt. Am besten verläuft die Hydrolyse in Essigsäure-Lösungen bei Gegenwart von Schwefelsäure:

Ein Gemisch von 0.5 g Semicarbazons, 20 g Eisessig, 5 ccm Wasser und 2 g Schwefelsäure ($d = 1.84$) wurde 1 Stde. im Wasserbade bis auf 100° erhitzt. Die so erhaltene und aus Alkohol umkristallisierte Substanz stellte Diphenyl-glykolaldehyd dar, wie aus dem Schmelzpunkt, den Mischproben und den anderen Eigenschaften zu ersehen war.

Reduktion des Diphenyl-glykolaldehyds.

Es ist gelungen, den Diphenyl-glykolaldehyd mit Hilfe von Tertiärbutyl-magnesiumchlorid¹⁵⁾ vollständig zu dem entsprechenden Glykol zu reduzieren.

Die Magnesiumverbindung wurde wie gewöhnlich in ätherischer Lösung aus 1 g Magnesium und 4 g Alkylchlorid bereitet; dann wurde unter Umrühren, ohne abzukühlen, eine Lösung von 1 g Diphenyl-glykolaldehyd in Benzol + Äther zugegossen. Nach beendigter Reaktion wurde die Masse noch 15 Min. bis zum Sieden des Äthers erhitzt. Nach der üblichen Zersetzung der Magnesiumverbindung wurde das Produkt mit Äther extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde die feste Substanz aus einem Gemisch von Ligroin und Benzol umkristallisiert (seidige Nadeln). So wurden 0.8 g vom Schmp. 122° erhalten, der nach den Literatur-Angaben¹⁶⁾ für das *asymm.* Diphenyl-äthylenglykol zutrifft. Mit Iso-hydrobenzoin gab das erhaltene Produkt eine Depression des Schmelzpunktes.

0.1055 g Sbst.: 0.3044 g CO₂, 0.0645 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂. Ber. C 78.47, H 6.59. Gef. C 78.69, H 6.84.

Um völlig sicherzustellen, daß bei der Reduktion des Diphenyl-glykolaldehyds *asymm.* Diphenyl-äthylenglykol entstanden war, wurden 0.2 g des Glykols mit 10 g Essigsäure-anhydrid und 1 g geschmolzenem Natriumacetat 2 Stdn. bis zum Sieden erhitzt. Das so erhaltene Diacetat zeigte nach dem Umkristallisieren aus Benzol den Schmp. 146°, der nach Stoermer (l. c.) auch dem Diacetat des *asymm.* Diphenyl-äthylenglykols eigen ist.

Oxydation des Diphenyl-glykolaldehyds.

Versuch 1: 0.5 g kryst. Aldehyd wurden in 80-proz. alkoholischer Lösung im Rohr 4 Stdn. im siedenden Wasserbade mit aus 3 g Silbernitrat frisch bereitetem Silberoxyd erhitzt. Saure Reaktionsprodukte waren nicht vorhanden; die neutralen (gegen 0.3 g) stellten ein nach Benzophenon riechendes Öl dar, das beim Stehen krystallisierte und dann gegen 48° schmolz. Als die neutrale Substanz mit einer alkoholischen Lösung von salzaurem

¹⁵⁾ A. Faworsky, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 759 [1906]; V. Egorowa, ibid. **41**, 1454 [1909]; E. Venus, ibid. **46**, 1332 [1914]; vergl. a. S. Danilow, ibid. **51**, 122 [1919], **52**, 415 [1920].

¹⁶⁾ Stoermer, B. **39**, 2292 [1906].

Hydroxylamin und Kaliumhydroxyd 2 Stdn. erwärmt wurde, bildete sich ein Oxim, das den Schmp. 141° des Benzophenon-oxims aufwies.

0.15 g des Oxims wurden in trockenem Äther mit 0.2 g Phosphorpentachlorid behandelt. Das Produkt wurde in Wasser gegossen und das entstandene Benzanilid mit Äther extrahiert. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte es den erwarteten Schmp. 163°, der sich beim Zumischen von Benzanilid anderer Herkunft nicht erniedrigte.

Allen diesen Angaben nach entsteht also bei der Oxydation des Diphenylglykolaldehyds mit Silberoxyd Benzophenon: $(C_6H_5)_2C(OH).CHO \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Es ist bekannt, daß auch das Silbersalz der Diphenyl-glykolsäure bei langem Erhitzen Benzophenon liefert. Der Diphenyl-glykolaldehyd selbst verwandelt sich in Benzophenon schon bei längerem Erhitzen in Alkohol.

Versuch 2: Zu 0.5 g in 7 g Pyridin gelöstem kryst. Diphenylglykolaldehyd wurde eine Lösung von 0.3 g Permanganat in 3 g Wasser zugegossen¹⁷⁾. Nach 12-stündigem Stehen des Gemisches wurde das Pyridin im Vakuum entfernt, der Rückstand in Wasser gelöst und die neutralen Oxydationsprodukte mit Äther extrahiert (Geruch nach Benzophenon). Darauf wurde die hinterbliebene Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und die sauren Reaktionsprodukte ebenfalls mit Äther extrahiert. Nach Entfernung des Äthers hinterblieb in Menge von 0.2 g eine krystallinische Säure, welche nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser (Nadeln) den Schmp. 151° der Diphenyl-glykolsäure (Benzilsäure) besaß. Mischproben mit anderen Präparaten von Benzilsäure schmolzen ebenfalls bei 151°. Mit konz. Schwefelsäure gab die Säure eine rote Färbung, wie sie der Benzilsäure eigen ist. Ferner entstand, als die erhaltenen Krystalle der Säure in wenig Eisessig gelöst und nach der Methode von Tschitschibabin¹⁸⁾ mit Essigsäure, die bei 0° mit Jodwasserstoff gesättigt war, behandelt wurden, eine Säure, die nach der Reinigung bei 147–148° schmolz, keine Schmp.-Depression mit anderen Präparaten von Diphenyl-essigsäure ergab und sich mit konz. Schwefelsäure nicht färbte. Die so erhaltene Säure ist demnach zweifellos Diphenyl-essigsäure.

Die Oxydation von Diphenyl-glykolaldehyd mit Permanganat in Pyridin-Lösung hat demnach zur Benzilsäure geführt: $(C_6H_5)_2C(OH).CHO \rightarrow (C_6H_5)_2C(OH).COOH$.

Versuch 3: Ein Gemisch von 1 g Diphenyl-glykolaldehyd in 25 g Alkohol, mit 3 g krystallinem Kupfersulfat in 7 ccm Wasser und 2 g Kaliumhydroxyd in 2 ccm Alkohol wurde 12 Stdn. im Wasserbade erhitzt. Der Überschuß an Alkohol wurde im Vakuum verjagt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, der Niederschlag abfiltriert, mit heißem Wasser und dann mit Äther gewaschen. Die neutralen und die sauren Reaktionsprodukte wurden einzeln mit Äther extrahiert. Die sauren Produkte enthielten Benzilsäure (0.1 g, Schmp. 151°), die neutralen Benzil, welches dem Geruch nach mit Benzophenon verunreinigt war. Das Benzil (0.4 g) kristallisierte aus Ligroin in großen, gelben Krystallen, die bei 95° schmolzen. Die Eigenschaften und die Mischproben bestätigten, daß die erhaltene Substanz in der Tat Benzil war.

¹⁷⁾ Die Oxydation mittels Permanganats in Pyridin-Lösung ist zu empfehlen, falls die zu oxydierende Substanz in Wasser unlöslich ist.

¹⁸⁾ B. 44, 442 [1911].

Bei der Oxydation des Diphenyl-glykolaldehyds mit Kupfersulfat in alkalischer Lösung entstehen also Benzil und Benzilsäure; die Oxydation ist demnach von einer Isomerisation unter Wanderung einer Phenylgruppe begleitet.

Verhalten des Diphenyl-glykolaldehyds gegen Benzoylchlorid.

Es ist nicht gelungen, die Hydroxylgruppe des Aldehyds zu verestern: Der Oxyaldehyd blieb bei zweimaliger Behandlung mit Benzoylchlorid (3-stdg. Kochen in Benzol unter Zusatz von Bariumcarbonat) unverändert.

Isomerisation des Diphenyl-glykolaldehyds.

Wie schon erwähnt, liefert der Diphenyl-glykolaldehyd bei der Oxydation in alkalischer Lösung Benzil. Ebenso entsteht Benzil beim Erhitzen des Aldehyds mit Sublimat in wäßrig-alkoholischer Lösung. Auch bei Gegenwart kleiner Mengen Schwefelsäure gelang in alkoholischer Lösung eine unmittelbare Umwandlung des Aldehyds in Benzoin. Ferner entstand Benzoin bei der Zersetzung des Diphenyl-glykolaldehyd-oxims. Beim Erhitzen in Pyridin blieb der Oxy-aldehyd unverändert, beim Erwärmen in Alkohol ohne Zusatz von Mineralsäuren wurde er zu Benzophenon abgebaut.

Versuch 1: 2 g des ölichen, frisch aus Brom-diphenyl-acetaldehyd dargestellten Diphenyl-glykolaldehyds wurden mit 8 ccm 96-proz. Alkohol und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure im Rohr $6\frac{1}{2}$ Stdn. auf $130-140^\circ$ erhitzt. Die erhaltene Lösung wurde in Wasser gegossen und zu der ausgeschiedenen, halbfesten Masse Äther hinzugegeben. Hierbei verwandelte sie sich alsbald in ein weißes Pulver, das im Äther sehr schwer löslich war¹⁹⁾. Das Umkristallisieren aus Alkohol und Benzol des abfiltrierten Pulvers und des beim Abdestillieren des Äthers erhaltenen Rückstandes lieferte nur 1.5 g reines Produkt, welches mit Fehlingscher Lösung reagierte, den Schmp. 134° zeigte und eine starke Depression mit Diphenyl-glykolaldehyd ergab, dagegen keine mit Benzoin. Das durch Isomerisation erhaltene Benzoin ist, zum Unterschiede von dem aus Benzaldehyd synthetisierten und dem käuflichen Präparat, vollständig farblos. Die gelbliche Färbung des gewöhnlichen Benzoin hängt wahrscheinlich mit einer Beimischung von Benzil zusammen.

Das durch Isomerisation erhaltene Benzoin wurde in das Semicarbazone (Schmp. 206° unt. Zers.) übergeführt, das vollständig identisch mit dem aus dem gewöhnlichen Benzoin bereiteten Semicarbazone war.

Versuch 2: 1.5 g kryst. Oxy-aldehyd wurden mit 15 g 99.8-proz. Alkohol und 0.15 g konz. Schwefelsäure $4\frac{1}{2}$ Stdn. auf 130° erhitzt. Nach beendigter Reaktion wurde die Säure mit Bariumcarbonat neutralisiert und der Niederschlag von Bariumsulfat abfiltriert. Der Alkohol wurde im Vakuum abgetrieben, der Rückstand mit Wasser verdünnt und die ausgeschiedene Masse durch Krystallisation aus Alkohol und Ligroin in zwei verschiedene Substanzen getrennt: 0.8 g Benzoin vom Schmp. 134° und 0.3 g Äthyl-benzoin vom Schmp. 61° . Die Bildung des Äthyl-benzoin ist wahrscheinlich durch die Anwesenheit von wasser-freiem Alkohol hervorgerufen. Das in hübschen Nadeln krystallisierende Präparat zeigte keine Schmp.-Depression mit einem nach der Methode von Fischer²⁰⁾ bereiteten Äthyl-benzoin.

¹⁹⁾ vergl. betr. der Löslichkeit von Benzoin im Äther S. Danilow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **52**, 375 [1920].

²⁰⁾ B. **26**, 2412 [1893].

Versuch 3: Die Bedingungen dieses Versuches waren den vorigen ähnlich. 2 g kryst. Diphenyl-glykolaldehyd, 10 g 90-proz. Alkohol und 0.1 g konz. Schwefelsäure wurden im Rohr 4 Stdn. auf 130° erhitzt. Die Reaktion lieferte 1.5 g Benzoin vom Schmp. 134° und eine kleine Menge Äthyl-benzoin.

Versuch 4: 1 g Oxy-aldehyd, 1.5 g Sublimat und 8 ccm 96-proz. Alkohol wurden 6 Stdn. im Rohr auf 135° erhitzt. Das Sublimat wurde hierbei zu Quecksilberchlorür reduziert, welches im Rohr einen Niederschlag bildete. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt, die Substanz mit Äther extrahiert und aus Ligroin umkrystallisiert. So wurden 0.3 g Benzil vom Schmp. 95° erhalten; das Übrige war ein Öl, welches Krystalle von Benzil enthielt.

Versuch 5: 0.5 g kryst. Diphenyl-glykolaldehyd wurden mit 3 ccm reinem Pyridin in einem mit CO₂ gefüllten Rohr 4 Stdn. auf 125° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die farblose, homogene Flüssigkeit aus dem Rohr mit Äther herausgewaschen und der Äther, wie auch das Pyridin, im Vakuum abdestilliert. Es hinterblieb ein öliger Rückstand, welcher innerhalb einiger Stunden nicht krystallisierte. Die Substanz wurde deshalb durch 20 Min. langes Erwärmen mit Semicarbazid-Lösung in das entsprechende Semicarbazon (0.4 g) übergeführt, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 243° unt. Zers. schmolz. Mischproben bestätigten, daß das erhaltene Semicarbazon dem Diphenyl-glykolaldehyd-Semicarbazon entsprach.

Der Diphenyl-glykolaldehyd war also beim Erhitzen mit Pyridin unverändert geblieben. Ebenso wurde keine Isomerisation beobachtet, als ein Gemisch von 0.2 g Diphenyl-glykolaldehyd, 2 ccm Pyridin, 1 ccm Wasser und 0.3 ccm Salzsäure der Dichte 1.19 2 Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt wurde.

Versuch 6: 4½-stdg. Erhitzen des Diphenyl-glykolaldehyds in 90-proz. Alkohol ohne Zusatz von Mineralsäuren auf 130—135° ergab ebenfalls keine Isomerisation des Oxy-aldehyds, sondern nur eine erhebliche Zersetzung desselben unter Bildung von Benzophenon, während Benzoin unter diesen Bedingungen unverändert blieb. Das Benzophenon wurde als Semicarbazon (Schmp. 164—165°) identifiziert.

Benzoin aus Diphenyl-glykolaldehyd.

Das durch Isomerisation erhaltene Benzoin wurde durch seinen Schmp., sein Verhalten gegen Lösungsmittel, sein Semicarbazon und durch einige Analysen identifiziert. Es unterschied sich, wie oben erwähnt, vom käuflichen Benzoin durch das Fehlen jeglicher Färbung.

0.1090 g Sbst.: 0.3149 g CO₂, 0.0580 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₂. Ber. C 79.21, H 5.70. Gef. C 78.79, H 5.95.

Es bildete bei 1½-stdg. Erwärmen und nachfolgendem Stehen in wäßrig-alkoholischer Lösung leicht das entsprechende Semicarbazon. Letzteres wurde aus Alkohol umkrystallisiert, in welchem es löslicher ist als das Diphenyl-glykolaldehyd-Semicarbazon. Schmp. 206° unt. Zers. (Aufschäumen). Das Präparat erwies sich als völlig identisch mit einem Semicarbazon, das aus käuflichem Benzoin bereitet wurde, und unterschied sich scharf vom Semicarbazon des Diphenyl-glykolaldehyds, mit dem es in Mischproben eine Depression des Schmp. ergab.

0.1857 g Sbst.: 26.0 ccm N (22°, 759 mm).

C₁₅H₁₅N₃O₂. Ber. N 15.61. Gef. N 15.76.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.