

Oxydation des β -Isomeren.

1.87 g Sbst. wurden in 50 ccm Aceton gelöst und zur Lösung allmählich in kleinen Portionen eine Lösung von 1 g Permanganat in 60 ccm Aceton und 10 ccm Wasser zugegeben. Die Reaktion dauerte 11 Tage (bei 9–13°). Beim Verarbeiten des Reaktionsgemisches wurden 1.2 g des Glykols zurückgewonnen. Von neutralen Oxydationsprodukten wurde nur Benzophenon (0.25 g) aufgefunden. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung ergaben sich Krystalle, die durch ihren Schmp. (149°; Mischprobe) und die rote Färbung mit konz. Schwefelsäure als Benzilsäure erkannt wurden.

Hydrierung der Tetraphenyl-butendiole.

2.2 g α -Tetraphenyl-butendiol wurden in 70 ccm Alkohol gelöst und 20 mg kolloidales Palladium in 2 ccm Wasser zugegeben. In 2 Tagen wurden 110 ccm Wasserstoff aufgenommen. Es resultierte Tetraphenylbutandiol, das durch seinen Schmp. (202°; Mischprobe) und die Bildung von Tetraphenyl-butadien bei der Einwirkung von Brom erkannt wurde.

Das β -Isomere, das in Alkohol viel schwerer löslich ist, ließ sich noch langsamer hydrieren (0.2 g Glykol in 2 Tagen), lieferte aber dasselbe gesättigte Glykol, welches wie oben identifiziert wurde.

Leningrad, Chem. Laborat. d. Pädagog. Instituts, 22. April 1929.

278. G. Ponzio: Untersuchungen über Dioxime.

(Eingegangen am 13. Mai 1929.)

In meiner L. Mitteilung¹⁾ habe ich berichtet, daß das α -*p*-Methoxybenzil-dioxim, $C_6H_5.C(:N.OH).C(:N.OH).C_6H_4.OCH_3$, bei 223° schmilzt und nicht bei 206–207° wie Meisenheimer, Lange und Lamparter²⁾ geglaubt hatten. Jetzt bin ich genötigt, ergänzend mitzuteilen, daß auch der Schmelzpunkt des β -*p*-Methoxy-benzil-dioxims, das von den obengenannten Forschern ebenfalls bereitet worden ist, nicht richtig ist und um 9° höher liegt, d. h. bei 185°, anstatt bei 176°. Das letztere Dioxim, welches nach meiner Nickelsalz-Methode dargestellt und gereinigt wurde, schmolz, aus wässrigem Alkohol krystallisiert, bei 185°. Als das Präparat aus seinem Diacetyl-derivat (Schmp. 130°) oder aus seinem Dibenzoyl-derivat (Schmp. 129–130°) durch Hydrolyse mit Natriumhydroxyd wieder-gewonnen wurde, blieb der Schmelzpunkt unverändert.

Wenn das β -*p*-Methoxy-benzil-dioxim (Schmp. 185°) nach meiner Natrium-hypochlorit-Methode³⁾ dehydrogeniert wird, scheidet sich sofort das Oxydationsprodukt mit quantitativer Ausbeute als feste, flockige Substanz ab. Das Rohprodukt verflüssigt sich bei 101–102°; der Schmelzpunkt steigt aber nach dem Umkristallisieren aus Alkohol sofort auf 106–107°, bei welcher Temperatur auch das sog. α -Phenyl-anisil-furoxan schmilzt, das Meisenheimer, Lange und Lamparter aus ihrem γ -*p*-Methoxy-benzil-dioxim erhalten haben.

Turin, Chem. Institut d. Kgl. Universität.

¹⁾ B. 61, 1316 [1928]. ²⁾ A. 444, 94 [1928]. ³⁾ Gazz. chim. Ital. 36, II 101 [1906].