

Krystalle, die nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther bei 137–139° schmolzen.

$[\alpha]_D^{25} = +91.8^0$ (in Wasser, c = 2.16).

Mit Rücksicht auf die bekannte leichte Racemisierbarkeit der Hydantoin¹²⁾ ist eine Verunreinigung mit Racemverbindung nicht ausgeschlossen.

3.554 mg Sbst.: 7.085 mg CO₂, 2.025 mg H₂O (Pregl).

C₇H₁₀O₂N₂. Ber. C 54.51, H 6.54. Gef. C 54.37, H 6.38.

185. W. Madelung und M. E. Oberwegner: α -Keto-aldehyde.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 19. April 1932.)

Die Verbindungsklasse der α -Keto-aldehyde ist in den letzten Jahren vielfach bearbeitet worden, wozu wohl am meisten die Tatsache einen Anreiz gegeben hat, daß ihr einfachster Vertreter, das Methyl-glyoxal, sich als ein wichtiges Glied des Zucker-Abbaus bei Gährungs-Vorgängen und im tierischen Organismus erwiesen hat. Zudem lassen die in Nachbarstellung befindlichen, sehr reaktionsfähigen Carbonylgruppen diese Verbindungen vielfach als geeignetes Ausgangsmaterial für synthetische Versuche erscheinen. Ihrer häufigeren Verwendung stand jedoch bisher der Umstand hindernd entgegen, daß die bekannt gewordenen Darstellungs-Methoden keineswegs einfach und ergiebig sind. Ein neues, von uns ausgearbeitetes Darstellungs-Verfahren, das anscheinend allgemein anwendbar ist und in den bisher untersuchten Fällen zu sehr befriedigenden Ausbeuten geführt hat, dürfte jetzt den Wünschen nach leichter Zugänglichkeit entsprechen.

Von bekannten, allgemein anwendbaren Methoden kommt zunächst das Verfahren von H. v. Pechmann¹⁾ in Frage, Anlagerung von Natriumdisulfit an die Isonitrosoverbindung eines Methylketons und Zersetzung des Anlagerungsproduktes mit verd. Säure. Die Umsätze führen außerordentlich leicht zu Nebenreaktionen; selbst im verhältnismäßig günstigen Falle der Darstellung von Phenyl-glyoxal kann man nicht auf eine wesentlich über 25% d. Th. gehende Ausbeute, bezogen auf das angewandte Acetophenon, rechnen. Die nach dieser Methode versuchte Darstellung von Naphthyl-glyoxal ist v. Pechmann überhaupt nicht gelungen.

Eine weitere Methode ist die von J. U. Nef und seinen Schülern W. L. Evans²⁾ und W. Denis³⁾ gefundene, die auf der oxydierenden Einwirkung von Kupferacetat auf die entsprechenden Ketole beruht. Sie wird für Phenyl-glyoxal neuerdings wieder von M. Henze⁴⁾ empfohlen, der aber nicht erwähnt, daß die von ihm in einer besonderen Mitteilung ausführlich beschriebene Vorschrift zur Darstellung dieser Verbindung nur eine Modifikation des von den genannten Autoren aufgefundenen Verfahrens ist. In Anbetracht der beträchtlichen Verluste, die schon bei der Darstellung der Ketole aus den entsprechenden Methyl-ketonen unvermeidlich sind, und der Langwierigkeit des auch von uns erprobten Verfahrens, das sich nach den vorliegenden Vorschriften durch Wochen hinziehen kann, ist auch dieses Verfahren weder als ausgiebig, noch als bequem anzusprechen.

¹²⁾ Dakin, Journ. chem. Soc. London **107**, 434 [1915].

¹⁾ B. **20**, 2543, 3213 [1887], **22**, 2557 [1889]; A. Pinner, B. **35**, 4132 [1902].

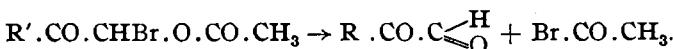
²⁾ A. **835**, 271 [1904].

³⁾ Amer. chem. Journ. **38**, 583 [1907]. ⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. **198**, 82 [1931].

Andere bekannt gewordene Methoden beziehen sich nur auf aliphatische α -Keto-aldehyde bzw. ihr erstes Glied, das Methyl-glyoxal, und gehen von nicht gerade besonders leicht zugänglichen Ausgangsstoffen aus, wie Diäthoxy-essigsäure-piperidid⁵⁾, Diäthoxy-acetessigsäure-ester⁶⁾, Dioxy-aceton⁷⁾, und sind daher auch nicht einfach oder billig.

Das von uns aufgefundene Verfahren, das wir für die Darstellung des Phenyl-, Naphthyl- und Methyl-glyoxals erprobt haben⁸⁾, geht ebenso wie die Verfahren v. Pechmanns und Nefs von den durchweg leicht zugänglichen Methyl-ketonen aus, die zunächst in bekannter Weise durch Umsetzung ihrer Chlorierungs- oder Bromierungsprodukte mit Alkaliacetaten in die Essigsäure-ester der den Ketonen entsprechenden α -Ketole übergeführt werden. Wir fanden, daß diese in ausgezeichneter Ausbeute erhältlichen Ketol-acetate sich in glatter Reaktion bromieren lassen. Das eintretende Brom verdrängt in allen Fällen ein Wasserstoffatom, das am gleichen Kohlenstoff haftet wie die Acetoxygruppe. In keinem Falle wurden wesentliche Nebenprodukte erhalten. Trotz großer Leichtigkeit und Vollständigkeit erfolgt die Bromierung ohne wesentliche Wärme-Tönung und geht, wenigstens bei den aromatischen Ketol-acetaten, nicht über die Aufnahme eines Bromatoms hinaus. Die Ausbeute an bromierten Ketol-acetaten ist trotz der mehrfachen Umsetzung, auf die aromatischen Methyl-ketone bezogen, nahezu quantitativ. Aus Chlor-aceton, dessen Isolierung nach der Chlorierung des Acetons sich für die Überführung in Acetol-acetat erübrigkt, konnte das Bromierungsprodukt des Acetol-acetats in etwa 80-proz. Ausbeute erhalten werden. Die Bromierungsprodukte können dann je nach den weiterhin eingeschlagenen Verfahren ebenfalls in ausgezeichneter Ausbeute in die freien α -Keto-aldehyde, in ihre Hydrate, in Acetale oder andere Derivate übergeführt werden.

Durch einfaches Erhitzen zerfallen die aromatischen Vertreter leicht unter Abspaltung von Acetyl-bromid nach der Gleichung:



Phenyl-glyoxal kann so aus dem bromierten Benzoyl-carbinol-acetat durch Destillation unter verminderter Druck als freier Aldehyd gewonnen werden, der allerdings so noch nicht ganz bromfrei, aber für weitere Umsetzungen geeignet ist. Durch Behandeln mit Wasser lassen sich diese durch Erhitzen oder Destillation im Vakuum gewonnenen freien Aldehyde, die ölige, gelbe Flüssigkeiten darstellen, leicht in ihre farblosen und aus Wasser gut krystallisierenden Hydrate überführen. Man kann aber die bromierten Ketol-acetate auch direkt in die Aldehyd-Hydrate überführen, wenn man sie mit Wasser bzw. verd. Säure kocht.

Im Falle von Phenyl- und Naphthyl-glyoxal ist auch die Behandlung mit Alkohol eine geeignete Methode zur Reinigung von noch brom-haltigen Roh-aldehyd. Beim Eintragen der gelben ölichen Aldehyde entstehen nämlich farblose Alkoholate, die aber bei der Vakuum-Destillation quantitativ

⁵⁾ A. Wohl u. M. Lange, B. 41, 3612 [1908].

⁶⁾ H. D. Dakin u. H. W. Dudley, Journ. chem. Soc. London 105, 2453 [1915].

⁷⁾ H. O. L. Fischer u. L. Feldmann, B. 62, 864 [1929].

⁸⁾ Nach frdl. Mitteilung der I.-G. Farbenindustrie Höchst, wo unser Verfahren am Acenaphthen-methylketon erprobt wurde, läßt sich auch hieraus ein α -Keto-aldehyd in befriedigender Ausbeute darstellen.

zerfallen. Das wesentlich aus dem Aldehyd bestehende Zersetzungprodukt eines bromierten Ketol-acetats enthält offenbar trotz des richtigen, für den Aldehyd stimmenden Siedepunktes noch einen Rest unzersetzter Substanz oder auch hartnäckig anhaftendes Acetyl-bromid, das auch durch wiederholte Destillation nicht völlig entfernt wird. Die Einwirkung von Alkohol in der Hitze führt jedoch den endgültigen Zerfall herbei, und der durch die thermische Zersetzung nicht entfernte Bromrest kann als Bromwasserstoff durch Neutralisieren mittels zugesetzten Bariumcarbonats unschädlich gemacht werden. So erhält man bei der Destillation der alkohol. Lösung des Zersetzungproduktes von bromiertem Benzoyl-carbinol-acetat nach dem Neutralisieren den freien Keto-aldehyd in reinem brom-freien Zustande, während ohne Neutralisation infolge der katalytischen Einwirkung des Bromwasserstoffs je nach Zeittdauer der Erhitzung, neben Phenyl-glyoxal, das höher siedende Acetal in mehr oder weniger großer Menge anfällt. Die Darstellung wasser-freien Aldehyds nach dieser Methode empfiehlt sich aus dem Grunde besonders, da die sonst empfohlene Behandlung des Hydrats mit wasserentziehenden Mitteln leicht zu teilweiser Verharzung führt.

Schließlich hat sich die Umsetzung der bromierten Ketol-acetate mit Alkoholen in der Hitze als sehr geeignet zur direkten Darstellung der Acetale erwiesen, die nach Neutralisieren und Abdestillieren des Alkohols und des durch die Umsetzung entstandenen Essigesters als höher siedende Fraktion unmittelbar erhalten werden. Die Darstellung des Aldehyds in der Form seines Acetals ist besonders im Falle des Methyl-glyoxals zu empfehlen, da der freie Aldehyd nur schwierig aus wäßriger Lösung isolierbar ist und das Acetal im Gegensatz zum freien Methyl-glyoxal und zu dessen wäßriger Lösung im Dunkeln unverändert aufgehoben werden kann. Für die Überführung des Acetals in den Aldehyd steht dann das von Meisenheimer⁹⁾ ausgearbeitete Verfahren zur Verfügung.

Unsere Arbeit hat besonders in der Naphthyl-Reihe zu dem noch unbekannten β -Naphthoyl-carbinol und β -Naphthyl-glyoxal und zu einer Reihe der zu ihnen in Beziehung stehenden Verbindungen geführt, während sie sich in der Phenyl-Reihe auf die nähere Untersuchung von Reaktionen des jetzt so leicht zugänglichen Phenyl-glyoxals erstreckt.

Während die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid mit etwas konz. Schwefelsäure auf Phenyl-glyoxal oder sein Hydrat das bei 53° schmelzende Diacetat¹⁰⁾ ergibt, erhält man bei analoger Behandlung seines Dimethylacetals ein farbloses Öl von fruchtäther-artigem Geruch mit dem Sdp. 160—162°, 14 mm, dessen Analysenwerte auf die Verdrängung nur einer Methoxygruppe durch die Acetoxygruppe schließen lassen. Die beiden Verbindungen lassen sich leicht unter Bildung von Phenyl-glyoxal-Hydrat verseifen.

Die Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf den Aldehyd führt glatt zum Triphenyl-äthanol vom Schmp. 164°, das durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure leicht in Triphenyl-vinylalkohol (Schmp. 135°) übergeführt werden kann. Aus dem Acetal wurde dagegen durch Aufarbeiten des Umsetzungproduktes mit Phenyl-magnesiumbromid eine ölige, bei 194° (17 mm) siedende Verbindung erhalten, die sich

⁹⁾ B. 45, 3612 [1912].

¹⁰⁾ vergl. Madelung u. Oberwegner, A. 490, 233 [1931].

durch die Reaktion mit fuchsin-schwefliger Säure, durch Darstellbarkeit eines Semicarbazons vom Schmp. 238° und die Oxydierbarkeit zur Benzilsäure als der noch nicht beschriebene, dieser Säure entsprechende Aldehyd erwies.

Phenyl-glyoxal kondensiert sich mit Dimethyl-anilin unter Bildung von Benzoyl-tetramethyldiamino-diphenylmethan, Schmp. 164° , einer Verbindung, die bisher nur von Staudinger¹¹⁾ als Kondensationsprodukt von Dimethylamino-benzoin mit Dimethyl-anilin beschrieben worden ist. Sie wird indessen auch direkt durch Erhitzen von Dimethyl-anilin mit Brom-benzoyl-carbinol-acetat, sowie mit ω -Dibrom-acetophenon erhalten. Aus diesem Keton wurde dann weiterhin mit Phenyl-magnesiumbromid ein Carbinol, Schmp. 215° , erhalten, aus dem durch Wasserabspaltung das *asymm.* Tetramethyldiamino-tetraphenyl-äthylen, Schmp. 212° , erhalten wurde, eine Verbindung, die von Staudinger und Kon¹²⁾ bereits als Reaktionsprodukt von Diphenyl-keten und Tetramethyldiamino-benzophenon beschrieben worden ist.

Wir haben schließlich im Hinblick auf die bekannte Umlagerung des Phenyl-glyoxals zur Mandelsäure, die in sehr glatter Reaktion bei Einwirken von wäßrigem Alkali erfolgt, untersucht, welche Einwirkung Natriummethylat in methylalkohol. Lösung auf diese Verbindung hat. Wir erhofften, hierdurch näheren Einblick in den Umlagerungs-Mechanismus zu gewinnen, erhielten aber als einziges, gut definiertes Reaktionsprodukt nur Natriumbenzoat, das sich teils aus der rote Farbe annehmenden Lösung nach kurzer Zeit ausschied, teils nach Verjagen des Alkohols in Wasser löste. Wir beobachteten nichts, was auf die Bildung von Mandelsäure oder einen analogen Vorgang schließen ließ. Die Einwirkung von Natrium-methylat auf Brom-benzoyl-carbinol-acetat ergab ganz ähnliche Erscheinungen, nämlich intensive Rotfärbung der Lösung und Bildung von Natriumbenzoat. Daneben wurde aber auch eine nicht unerhebliche Menge Benzoësäure-methylester neben verharzten Produkten im ätherlöslichen Teile gefunden. Da, wie schon an anderer Stelle beschrieben¹³⁾, diese Reaktionsprodukte auch bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Dibrom-acetophenon entstehen, daneben aber auch Phenyl-glyoxal-acetal und eine als Phenyl-oxenol-methyläther (I) angesehene Verbindung isoliert werden konnte, halten wir es für recht wahrscheinlich, daß bei allen diesen Reaktionen das mit dem Phenyl-glyoxal tautomere Phenyl-oxenol (II) bzw. dessen Natriumverbindung entsteht, und glauben, daß die verschiedenen Umlagerungen und die Entstehung der Spaltungsprodukte durch Anlagerung von Wasser oder Alkohol und durch Spaltung des labilen Dreirings in verschiedener Richtung verständlich werden.



Beschreibung der Versuche.

Brom-benzoyl-carbinol-acetat.

Für die Darstellung des Benzoyl-carbinol-acetates benutzten wir zunächst die Vorschrift von Hunnius¹⁴⁾, fanden dann aber, daß

¹¹⁾ B. 46, 3537 [1913].

¹²⁾ A. 384, 108 [1911].

¹³⁾ Madelung u. Oberwegner, A. 490, 231 [1931].

¹⁴⁾ B. 10, 2020 [1877].

in geeigneter Weise dargestellte Rohprodukte dieser Verbindung hinreichende Reinheit besitzen. Das Bromierungsprodukt von 100 g Acetophenon, das nach der Vorschrift von Möhlau¹⁵⁾ durch Einwirkung von 133 g Brom auf seine Lösung in 500 g Eisessig erhalten war, wurde in eine reichliche Menge mit etwas schwefliger Säure versetzten Wassers eingetragen und das alsbald erstarrnde ω -Brom-acetophenon nach Absaugen und Auswaschen mit Eiswasser in 200 ccm Methanol aufgenommen, darauf 100 g Kaliumacetat zugegeben und geschüttelt. Die schon in der Kälte eintretende Umsetzung wird schließlich durch $1/2$ -I-stdg. Erhitzen am Rückfluß zu Ende geführt. Nach Eingießen der Lösung in 3 l Eiswasser erstarrt das sich zunächst ölig ausscheidende Benzoyl-carbinol-acetat nach kurzer Zeit. Man erhält nach Absaugen und Trocknen 140 g eines Rohprodukts (95% d. Th.), dessen Schmp. nur wenig unterhalb dem der umkristallisierten Verbindung liegt. Das sorgfältig getrocknete Präparat kann dann direkt oder nach vorhergehendem Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff — wegen teilweiser Zersetzung besser als Destillieren — weiter bromiert werden.

17.6 g ($1/10$ Mol.) reines Benzoyl-carbinol-acetat oder 18.5 g Rohprodukt werden in 80 ccm Schwefelkohlenstoff unter Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit allmählich mit 16 g Brom versetzt. Reaktions-Verzögerung wird durch schwaches Erwärmen oder Zusatz eines Körnchens Kupferchlorid behoben. Sobald die Bromierung eingesetzt hat, wird das zugesetzte Brom ohne Temperatur-Erhöhung schnell verbraucht, und die Lösung wird erst dauernd gelb, wenn ein Überschuß von Brom zugesetzt ist. Dieser verschwindet auch bei längerem Erhitzen nicht mehr. Wegen der Zersetzungswertigkeit des Bromierungsproduktes werden das Lösungsmittel und der entstandene Bromwasserstoff unter verminderter Druck verjagt. Das zurückbleibende Öl (25 g) erstarrt nach Verreiben mit Petroläther unterhalb 0°, und die Verbindung kann durch schnelles Abpressen auf dem Tonteller auch für kurze Zeit krystallisiert erhalten werden. Da sie sich bereits bei Zimmer-Temperatur allmählich unter Abgabe von Acetylchlorid zersetzt, konnte sie nicht aufgehoben werden.

Phenyl-glyoxal.

Ein aus 50 g rohem Benzoyl-carbinol-acetat erhaltenes Bromierungsprodukt wird der Destillation unter verminderter Druck unterzogen, wobei bei einer Badtemperatur von 120° (15 mm) die Aufspaltung unter Druck-Erhöhung und Dampf-Entwicklung erfolgt. Das von 100—115° übergehende, grüngelbe Destillat beträgt 40—42 g; es hinterbleibt ein nicht erheblicher, verharzter Rückstand. Das noch brom-haltige Produkt wird zur Reinigung zweckmäßig in der 3-fachen Menge Methylalkohol aufgenommen, worin es sich unter Wärme-Entwicklung und gleichzeitiger Entfärbung löst; darauf wird die Lösung mit Bariumcarbonat bis zur neutralen Reaktion geschüttelt. Bei der Destillation unter verminderter Druck geht nach Verjagen des Methylalkohols reines, brom-freies Phenyl-glyoxal über. Aus den 50 g angewandten rohen Benzoyl-carbinol-acetats werden 31 g Aldehyd vom Sdp. 108—110° (15 mm) erhalten, was einer Ausbeute von 82% entspricht.

¹⁵⁾ B. 15, 2465 [1882].

Für die Darstellung des Hydrats kann das noch brom-haltige Rohprodukt aus heißem Wasser krystallisiert werden. Es verbleibt ein kleiner, in Wasser nicht löslicher, brom-haltiger Anteil, der einen stark stechenden Geruch besitzt. Einfacher ist es, das Bromierungsprodukt des Benzoyl-carbinol-acetats mehrfach mit der 5-10-fachen Menge Wasser oder besser mit 5-proz. Schwefelsäure auszukochen, die nach der bei Eiskälte erfolgenden Ausscheidung des Hydrats wieder für einen neuen Auszug benutzt werden kann. Auch hierbei bleibt ein geringfügiger unverseifbarer Anteil zurück. Das sich zunächst ausscheidende Rohprodukt des Hydrats wird durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Verwendung von etwas Entfärbungskohle leicht in reinem Zustand erhalten. Die Ausbeute an reinem Hydrat beträgt 75% d. Th., bezogen auf angewandtes Benzoyl-carbinol-acetat.

Das Semicarbazone des Phenyl-glyoxals bildet glänzende gelbe Blättchen aus Methylalkohol, die bei 215.5° unt. Zers. schmelzen.

Als Nebenprodukt der Darstellung von Phenyl-glyoxal-Hydrat aus Brom-benzoyl-carbinol-acetat wurde bei längerem Erhitzen der sauren wäßrigen Lösung eine geringe Menge einer neuen Verbindung erhalten, die auch bei gleicher Behandlung des Phenyl-glyoxals entsteht. Sie schied sich beim Einengen der Lösung in derben, braunen Krystallen aus und bildet nach dem Umlösen aus Methanol oder Petroläther eigelbe Prismen, die bei 197-198° unter Rotfärbung schmelzen. Die Verbindung ist in Natronlauge mit intensiv roter Farbe löslich und wird aus der alkalischen Lösung durch Säure-Zusatz wieder ausgeschieden. Sie hat Indicator-Eigenschaft und spricht in organischen Lösungsmitteln auf OH-Ionen kräftig an, deren Konzentration erheblich unterhalb derjenigen liegt, für die Phenol-phthalein noch empfindlich ist. Sie reduziert Kaliumpermanganat in Aceton und gibt keine Aldehyd-Reaktion. In konz. Schwefelsäure ist die Verbindung mit carminroter Farbe löslich.

5.56 mg Sbst.: 16.00 mg CO₂, 2.29 mg H₂O.

C₂₄H₁₈O₄ (= 3C₈H₈O₂-H₂O-O) (?). Ber. C 78.23, H 4.38. Gef. C 78.46, H 4.61.

Durch Essigsäure-anhydrid mit etwas zugesetzter konz. Schwefelsäure wird die Verbindung in ein Acetyl-derivat übergeführt, das aus Benzol-Petroläther in farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 169-170° auskrystallisiert. Durch warme alkohol. Natronlauge wird die farblose Acetylverbindung unter Wiederauftreten der roten Farbe verseift.

5.914 mg Sbst.: 16.50 mg CO₂, 2.12 mg H₂O.

C₂₆H₁₈O₅. Ber. C 76.07, H 4.42. Gef. C 76.09, H 4.01.

Phenyl-glyoxal-dimethylacetal: Die Verbindung wird erhalten durch 1-1¹/₂-stdg. Kochen von Brom-benzoyl-carbinol-acetat mit der 5-fachen Menge Methanol oder auch bei längerem Kochen des noch brom-haltigen Rohprodukts der thermischen Zersetzung dieser Verbindung mit etwa der 3-fachen Menge Methanol, darauffolgendes Verjagen des Lösungsmittels und des gebildeten Essigesters, sowie Destillation unter verminderter Druck. Die Ausbeute betrug bei direkter Erhitzung von 26 g bromiertem Benzoyl-carbinol-acetat 14.5 g = 78-80% d. Th., bei derjenigen nach vorhergehender Hitze-Zersetzung 15.3 g = 85% d. Th. Bei kürzer dauernder Behandlung des durch Zersetzung erhaltenen Roh-aldehyds werden je nach Einwirkungsdauer neben dem Acetal noch mehr oder weniger große Anteile reinen Aldehyds als niedriger siedende Fraktion gewonnen. Das Dimethyl-acetal des Phenyl-glyoxals siedet bei 133-134° (16 mm), bei Atmosphären-Druck ohne wesentliche Zersetzung bei 247-248° und stellt ein viscoses, gelbliches Öl ohne wesentlichen Geruch dar. Durch kurzes Erhitzen

mit verd. Mineralsäure wird es leicht zum Hydrat des Phenyl-glyoxals verseift.

ω -Methoxy- ω -acetoxy-acetophenon: 10 g Phenyl-glyoxal-acetal werden mit 50 g Essigsäure-anhydrid und ein paar Tropfen konz. Schwefelsäure 1 Stde. am Rückfluß erhitzt und nach Zugabe von ein wenig Kaliumacetat unter verminderter Druck destilliert. Man erhält 9.5 g eines farblosen, in Kältemischung nicht erstarrenden Öls vom Sdp.₁₄ 160–162°, das intensiven Himbeer-Geruch besitzt. Durch heiße Mineralsäure erfolgt Verseifung zu Phenyl-glyoxal-Hydrat.

4.67 mg Sbst.: 10.75 mg CO₂, 2.36 mg H₂O.

C₁₁H₁₄O₄. Ber. C 63.42, H 5.81. Gef. C 63.23, H 5.70.

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Phenyl-glyoxal und dessen Dimethylacetal.

5 g Phenyl-glyoxal in 25 g Äther wurden zu einer Grignard-Lösung aus 0.6 g Magnesium und 4 g Brom-benzol in 50 ccm absol. Äther gegeben. Die Umsetzung verlief sehr stürmisch. Der beim Aufarbeiten erhaltene Äther-Rückstand wurde durch Waschen mit kaltem Petroläther von dem als Nebenprodukt entstandenen Diphenyl getrennt und ergab 4 g rohes Triphenyl-äthandiol, das nach Umkristallisieren aus heißem Petroläther bei 164° schmolz. Durch Lösen in konz. Schwefelsäure konnte die Verbindung glatt in Triphenyl-vinylalkohol vom Schmp. 135° übergeführt werden.

Aldehyd der Benzilsäure: 9 g Phenyl-glyoxal-dimethylacetal in 20 ccm Äther wurden tropfenweise zu einer Grignard-Lösung aus 1.2 g Magnesium und 8 g Brom-benzol in 50 ccm Äther gegeben und nach Ablauf der Reaktion noch 1/4 Stde. schwach erwärmt. Bei der Destillation des nach Zersetzung mit Eiswasser erhaltenen Äther-Rückstandes wurde nach einer die Hauptmenge des entstandenen Diphenyls enthaltenden Fraktion (6 g), die bei 158–180° (17 mm) überging, eine zweite (5 g) von 180–194° (17 mm) erhalten, die im wesentlichen das Einwirkungsprodukt der Grignard-Lösung enthielt. Das Reaktionsprodukt gibt nach kurzer Behandlung mit verd. Säure starke Aldehyd-Reaktion mit fuchsin-schwefliger Säure und mit Semicarbazid ein Semicarbazone, das in Form glänzender, rhombischer Blätter aus Benzol-Methanol krystallisiert, die bei 238.5° schmelzen.

5.36 mg Sbst.: 0.760 ccm N (25°, 728 mm).

C₁₄H₁₆O₂N₂. Ber. N 15.60. Gef. N 15.58.

Die Verbindung gibt mit konz. Schwefelsäure die gleiche carminrote Farbe wie Benzilsäure. Der Aldehyd konnte zwar nicht in krystallinem Zustand isoliert werden, seine Oxydation mit konz. Salpetersäure lieferte aber reichlich Benzilsäure, deren Identität durch Misch-Schmp. bei 150° und die charakteristische Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure festgestellt wurde.

Benzoyl-tetramethyldiamino-diphenylmethan.

5 g Brom-benzoyl-carbinol-acetat und 5 g N-Dimethyl-anilin werden mit 3 g Phosphoroxychlorid versetzt. Die Kondensation tritt alsbald ohne einleitendes Erwärmen unter Aufschäumen und blaugrüner Verfärbung ein. Das nach Ausgießen in Eiswasser und Alkalisch-machen abgeschiedene

Produkt ergibt nach Umkristallisieren aus Methylalkohol 6.5 g schwach gelber Nadelchen vom Schmp. 164°, deren Identität mit der von Staudinger¹⁶⁾ erhaltenen Verbindung durch Misch-Schmp. und Analyse festgestellt wurde.

0.1247 g Sbst.: 0.3685 g CO₂, 0.0838 g H₂O. — 0.134 g Sbst.: 9.6 ccm N (16°, 718 mm).
 $C_{24}H_{28}ON_2$. Ber. C 80.39, H 7.32, N 7.82. Gef. C 80.49, H 7.51, N 7.94.

Die Kondensation des Phenyl-glyoxals mit Dimethyl-anilin, die in gleicher Weise durchgeführt wurde, führt zum selben Resultat. ω -Dibromacetophenon ergibt, mit der 5—6-fachen molekularen Menge Dimethyl-anilin erhitzt, ebenfalls das gleiche Reaktionsprodukt. Zusatz von Kondensationsmitteln, wie Phosphoroxychlorid oder Zinkchlorid, ist in diesem Falle ohne Einfluß, aber es ist notwendig, auf ca. 160° zu erhitzen, worauf die Reaktion plötzlich unter starker Wärme-Entwicklung einsetzt. Das nach Abblasen des überschüssigen Dimethyl-anilins erhaltene Reaktionsprodukt ist wesentlich weniger einheitlich als das nach dem erstgenannten Verfahren erhaltene, und die Aufarbeitung ergibt nur eine 30—40-proz. Keton-Ausbeute.

Tetramethyldiamino-diphenylmethyl-diphenyl-carbinol und *asymm.* Tetramethyldiamino-tetr phenyl-äthylen.

Das Keton wird in eine Lösung überschüssigen Phenyl-magnesiumbromids in Äther eingetragen und nach 1-stdg. Erhitzen aufgearbeitet. Nach mehrfachem Umkristallisieren des Reaktionsproduktes aus Benzol-Alkohol erhält man farblose Blätter vom Schmp. 215°, die in Benzol und Aceton leicht löslich sind, sich aber in Alkohol, Äther und Petroläther ziemlich schwer lösen. Die farblose Lösung in Eisessig wird auf Zugabe von Bleisuperoxyd tiefblau, ebenso bei längerem Kochen.

0.1661 g Sbst.: 0.5019 g CO₂, 0.1088 g H₂O. — 0.1854 g Sbst.: 10.9 ccm N (18°, 734 mm).

$C_{30}H_{32}ON_2$. Ber. C 82.51, H 7.39, N 6.42. Gef. C 82.43, H 7.33, N 6.54.

Die Lösung des Carbinols in konz. Salzsäure wird mehrmals eingedampft, der Rückstand nach nochmaliger Aufnahme in Säure durch Ammoniak gefällt. Die aus Alkohol und Benzol umkristallisierte Base bildet gelbe, glänzende Prismen vom Schmp. 212°. Löslichkeits-Eigenschaften und Verhalten gegen Bleisuperoxyd in Eisessig gleichen denen des Carbinols. Der Schmelzpunkt stimmte mit dem von Staudinger und Kon¹⁷⁾ für die Äthylenbase angegebenen überein; der Mischschmelzpunkt der mit dem Carbinol vermischtten Base zeigte starke Depression.

Aus der acetonischen Lösung der Äthylenbase wurde nach Einwirkung von Permanganat-Lösung in sehr geringer Menge eine bei 173° schmelzende Verbindung isoliert, die sich in Eisessig mit der gleichen blauen Farbe löst, wie sie durch Oxydation von Carbinol- oder Äthylenbase mit Bleisuperoxyd entsteht, und die daher vermutlich das diesen Verbindungen entsprechende Glykol, die Carbinolbase des Farbstoffs, darstellt.

β -Naphthoyl-carbinol-acetat und β -Naphthoyl-carbinol.

Für die Darstellung dieser Verbindung wurde von der Firma Schimmel & Co. bezogenes β -Naphthyl-methyl-keton benutzt, das analog der

¹⁶⁾ B. 46, 3537 [1913].

¹⁷⁾ A. 304, 108 [1911].

Darstellung des Brom-acetophenons in das schon von Rabcewicz-Zubkowski¹⁸⁾ beschriebene Monobrom-Derivat (Schmp. 82.5°) übergeführt wurde. Aus 17 g Keton wurden durch Bromieren mit 16 g Brom in 100 ccm Eisessig 23.5 g ω -Brom-acetonaphthon erhalten, die nach 1-stdg. Erhitzen mit 10 g Kaliumacetat in methylalkohol. Lösung (150 ccm) 20 g β -Naphthoyl-carbinol-acetat ergaben. Aus Methylalkohol wurden glänzende, rechteckige Blättchen vom Schmp. 80° erhalten.

Das Acetat konnte durch 1/2-stdg. Erhitzen mit der 50-fachen Menge Wasser unter Zusatz von etwas Bariumhydroxyd verseift werden. Aus der mit Tierkohle gekochten Lösung schieden sich beim Erkalten glänzende Blättchen aus, die das bei 96° schmelzende Hydrat des β -Naphthoyl-carbinols darstellen. Das freie Carbinol erhält man durch Krystallisieren aus Petroläther in glänzenden, fächerförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 114°. Beim Erhitzen mit ammoniakalischer Silberlösung wird diese unter Spiegelbildung reduziert.

Brom- β -naphthoyl-carbinol-acetat, β -Naphthyl-glyoxal und β -Naphthyl-glykolsäure.

Die Bromierung des β -Naphthoyl-carbinol-acetats wurde in der für die analoge Phenylverbindung beschriebenen Weise durchgeführt und ergab aus 20 g Acetat in 100 ccm Schwefelkohlenstoff mit 15 g Brom 27 g des Bromierungsproduktes. Das aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisierte Bromierungsprodukt wurde in kleinen gelblichen, bei 73° schmelzenden Rhomben erhalten. Die Verbindung ist beständiger als das analoge Phenylderivat, kann aber auch nicht für längere Zeit aufgehoben werden; beim Erhitzen auf ca. 135° wird sie unter Abgabe von Acetylchlorid zersetzt.

Die Überführung in β -Naphthyl-glyoxal-Hydrat kann durch Kochen des bromierten Naphthoyl-carbinol-acetats mit Wasser erreicht werden. Vorteilhafter ist es, die Verbindung durch 1/4-stdg. Erhitzen auf 150° im Vakuum zu zersetzen, das Zersetzungprodukt in Methylalkohol aufzunehmen und die Lösung mit Bariumcarbonat zu neutralisieren. Man erhält so eine methylalkohol. Lösung von β -Naphthyl-glyoxal, die bei Wasser-Zusatz das in Wasser sehr schwer lösliche Hydrat ausscheidet. Aus 10 g Bromid werden 5.5 g Hydrat erhalten, das aus heißem Wasser nach Behandeln mit Tierkohle in farblosen Blättchen vom Schmp. 98° auskrystallisiert.

Der freie Aldehyd, der aus seiner alkohol. Lösung oder aus der benzolischen Lösung des Hydrats nach Erhitzen mit Calciumchlorid und Abdestillieren des Lösungsmittels erhalten wurde, ist ein intensiv gelbes Öl, das unter teilweiser Zersetzung bei 183° (20 mm) siedet. Das Dimethyletal ist eine bei 194° (16 mm) siedende Flüssigkeit. Das Diacetat bildet, aus Benzol-Petroläther krystallisiert, farblose Drusen vom Schmp. 150°.

Bei Einwirkung von Natriumacetat auf Brom- β -naphthoyl-carbinol-acetat in methylalkohol. Lösung wurde ein bromfreies Öl erhalten, das vermutlich ein isomeres (cyclo-)Diacetat darstellt¹⁹⁾. Bei der versuchten Destillation im Vakuum tritt Zersetzung

¹⁸⁾ C. 1929, II 2775.

¹⁹⁾ vergl. die analogen Beobachtungen mit Brom-benzoyl-carbinol-acetat, Madelung u. Oberwegner, A. 490, 233 [1931].

unter Essigsäure-Abspaltung ein. Das ölige Acetat gibt, ebenso wie das normale krystallisierte, beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure β -Naphthyl-glyoxal-Hydrat.

Von Alkalilauge wird Naphthyl-glyoxal-Hydrat bereits in der Kälte unter Gelbfärbung gelöst. Beim Ansäuern fällt β -Naphthyl-glykolsäure aus, die, aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert, bei 158° schmilzt.

Nach längerem Erwärmen des Aldehyds oder auch des bromierten Carbinolacetats mit verd. Schwefelsäure wird eine Verbindung gebildet, die offenbar ein Naphthyl-Homologes der S. 936 beschriebenen Verbindung darstellt. Die Verbindung krystallisiert aus Eisessig in gelblichen Blättchen, die bei 260° unter Rotfärbung schmelzen. In organischen Lösungsmitteln ist sie in freiem Zustande sehr schwer löslich; sie gibt ein alkohol-lösliches rotes Natriumsalz, das aber in Wasser so schwer löslich ist, daß es ohne Hydrolyse auf Wasser-Zusatz zur methylalkohol. Lösung ausfällt. Durch Essigsäure-anhydrid mit einer Spur konz. Schwefelsäure wird sie in ein Acetyl-derivat übergeführt, das aus Benzol-Petroläther in hellgelben Nadelchen vom Schmp. 205° krystallisiert.

Acetol-acetat.

Für die Darstellung dieser als Ausgangsmaterial benutzten Verbindung wurde die Vorschrift von Perkin jr.²⁰⁾ mit der Modifikation als vorteilhaft erkannt, daß die Umsetzung zwischen Chlor-aceton und Kaliumacetat nicht in rein methylalkohol. Lösung durchgeführt wird, da das entstehende Kaliumchlorid in diesem Lösungsmittel reichlich löslich ist und durch die bei der Destillation erfolgende Ausscheidung stört. Wir fanden, daß das durch teilweise Chlorierung von Aceton in Gegenwart von Marmor entstehende Gemisch direkt verwendbar ist, wenn der Gehalt an entstandenem Chlor-aceton durch Destillation einer Probe festgestellt und die für die Umsetzung berechnete Menge Kaliumacetat in gesättigter methylalkohol. Lösung zugesetzt wird.

Z. B. wurde ein 35 g Chlor-aceton in 100 g Aceton enthaltenes Chlorierungsmisch mit einer Lösung von 40 g Kaliumacetat in 50 ccm Methylalkohol versetzt und 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Salzbrei scharf abgesaugt, auf dem Wasserbade eingeengt und abermals vom ausgeschiedenen Salz abgesaugt. Das danach von Salz nach Möglichkeit getrennte Umsetzungsprodukt wurde bei möglichst niederem Druck destilliert, solange noch Flüssigkeit überging, und das Gesamtdestillat nochmals bei Atmosphären-Druck der Destillation unterworfen. 37 g Roh-acetat (82 % d. Th.), die bei der Vakuum-Destillation anfielen, ergaben 12 g Vorlauf bei 155 — 168° , 23.5 g Hauptfraktion bei 170 — 174° und 1.5 g Nachlauf, bei 175 — 180° übergehend.

Ein erheblicher Vorlauf, dessen Siedepunkt wesentlich über dem des freien Acetols (146°) liegt, wurde auch bei Benutzung reinsten Chlor-acetols festgestellt. Da auch ein mehrere Wochen altes Präparat von Acetol-acetat, das einheitlich gesiedet hatte, bei erneuter Destillation nicht mehr einheitlich war und so mit der Möglichkeit der Existenz tautomerer Modifikationen gerechnet werden mußte, wurde die Vorlaufs-Fraktion in einem Versuche zur Darstellung des Methyl-glyoxal-diäthylacetals der gleichen, im folgenden beschriebenen Behandlung unterworfen, wie die Hauptfraktion. Das Ergebnis war wesentlich das gleiche, und das Reaktionsprodukt zeigte in Siedepunkt, Geruch, Verseifbarkeit zum Aldehyd und der Bildung von Derivaten desselben keine Unterschiede, so daß die Hypothese des Vorliegens eines niedriger siedenden tautomeren Acetol-acetats eine vorläufige Stütze findet und

²⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 59, 788 [1892].

jedenfalls für die Berechnung der Ausbeute an Acetal in der folgenden Vorschrift die ganze Ausbeute an Roh-acetat eingesetzt werden kann.

Methyl-glyoxal-dimethylacetal: 58 g Acetol-acetat in 100 ccm Chloroform werden allmählich mit 80 g Brom versetzt, das schnell verbraucht wird. Chloroform und entstandener Bromwasserstoff werden sodann durch gelinde Erwärmung im Vakuum verjagt und der Rückstand nach Zugabe von 20 ccm absol. Alkohol 2 Std. am Rückfluß erhitzt. Die jetzt das Acetal des Methyl-glyoxals enthaltende Lösung wird mit Bariumcarbonat neutralisiert und das teilweise in Lösung verbleibende Bariumbromid größtentheils durch Äther-Zusatz ausgefällt. Nach Verjagen des Äthers ergibt die Destillation bei 16 mm Druck 50 g zwischen 56—58° übergehendes Acetal, was einer Ausbeute von 82% entspricht. Bei Atmosphären-Druck siedet das Acetal einheitlich zwischen 159—160°. Vor der Destillation ist auf vollständiges Neutralisieren zu achten, da ein Säure-Gehalt leicht zu erheblicher Verharzung und entsprechender Ausbeute-Verminderung führt. Unsere Präparate zeigten alle von Wohl und Lange²¹⁾ beschriebenen Eigenschaften, ließen sich unter anderem in das von diesen Autoren beschriebene Mono-semicarazon und in das Disemicarazon des Methyl-glyoxals überführen.

186. A. Burawoy: Zur Theorie der Beziehungen zwischen Licht-Absorption und Konstitution.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Leipzig.]

(Vortrag, gehalten in d. Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft am 12. Dezember 1931; eingegangen am 4. April 1932.)

Bekanntlich wird die Licht-Absorption im sichtbaren Spektralgebiet und im langwelligen Ultraviolett, d. h. bei Wellenlängen von ca. 200—750 mμ durch Bewegungen sog. gelockerter Elektronen hervorgerufen. Hieraus ergibt sich für die chemische Forschung folgendes Problem: Welche Atome bzw. Atom-Komplexe (Gruppen) bilden derartige Elektronen aus und bedingen infolgedessen Licht-Absorption? Eng verbunden mit dieser Frage ist die weitere, welche Änderungen die Absorption erleidet bei einer Veränderung dieser Atom-Komplexe.

Hier seien einige Bemerkungen zur Problem-Stellung angeschlossen. Die Valenz-Forschung umfaßt zwei verschiedenartige Probleme. Das Wesen des einen Problems besteht darin, eine möglichst große Anzahl von Erscheinungen, Erfahrungs-Tatsachen zu möglichst wenigen und einfachen Gesetzen zusammenzufassen und diese Gesetze mit Hilfe bildlicher Vorstellungen in Formeln zum Ausdruck zu bringen. Dieses „chemische“ Problem hat zur Ausbildung der sog. Struktur-Chemie und ihren Ergänzungen durch die Einführung der Nebervalenzen und Ionen-Klammern geführt. Alle diese Formulierungen sind nichts anderes als eine Umschreibung bzw. ein Ausdruck gewisser festgestellter Gesetze. Das andere Problem befaßt sich mit der Erforschung des Wesens der bildlichen Vorstellungen der Valenz. Es versucht eine Vertiefung dieser Vorstellungen durch eine physikalische, elektronen-theoretische Interpretation derselben. Hieraus folgt zwangsläufig, daß das „chemische“ Problem die Grundlage, die Voraussetzung

²¹⁾ B. 41, 3615—3618 [1908].