

Bei der Berechnung der theoretisch zu erwartenden Menge Kohlenoxyd muß vom Gesamt-Kohlenoxydgehalt der angewandten Substanz zuvor die CO-Menge in Abzug gebracht werden, die im gefundenen Nickelcarbonyl gebunden ist.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die die Arbeiten durch Überlassung von Mitteln und Gewährung eines Forschungs-Stipendiums an den einen von uns (F. Mühlbauer) unterstützte, sind wir zu außerordentlichem Dank verpflichtet. Auch der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg und der I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Ludwigshafen und Oppau, danken wir für ihre wertvolle Unterstützung.

#### 214. D. Vorländer und Alfons Apel: Die Richtung der Kohlenstoff-Valenzen in Benzolabkömmlingen (II.)<sup>1)</sup>.

[Mitteilung a. d. Chemischen Institut d. Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 25. Mai 1932.)

Wir haben Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon mit *p*-Phenetolazoxy-benzoesäure esterifiziert, um die krystallin-flüssigen (kr.-fl.) Eigenschaften der Ester in Beziehung zu bringen mit den Richtungen der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen in den 3 isomeren Dioxy-benzolen. Die bisher unbekannte *p*-Phenetolazoxy-benzoesäure — wir nennen sie der Kürze wegen Phenobenzoesäure — entsteht durch Kuppelung von *p*-Diazobenzoesäure mit Phenol, durch Äthylierung der gebildeten *p*-Oxybenzolazo-benzoesäure und durch Oxydation der Phenetolazo-benzoesäure mit Wasserstoffsuperoxyd. Sie ist sehr stark kryst.-flüssig, schmilzt nach vorangehender Sublimation (205°) bei etwa 234° zur kryst. Flüssigkeit, die sich bei stärkerem Erhitzen allmählich zersetzt; die amorphe Schmelze ist kaum zu erreichen<sup>2)</sup>. Die aus konz. Essigsäure umkrystallisierte Säure (prismatische Täfelchen) läßt sich in gut krystallisierende Ester, Amide usw. verwandeln und scheint zur Kennzeichnung von Alkoholen, Phenolen und Aminen besser als alle anderen Carbonsäuren geeignet zu sein, denn hier dienen außer den gewöhnlichen Schmelzpunkten noch die kr.-fl. Eigenschaften zur Charakterisierung der Verbindungen.

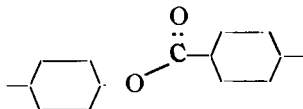
Wir erhielten die Mono-phenobenzoyl-ester der drei Dioxybenzole  $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{O}.\text{OC.C}_6\text{H}_4.\text{N}_2\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{OC}_2\text{H}_5$ , sowie deren Acetyl- und Benzoylabkömmlinge, z. B.  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{O}.\text{OC.C}_6\text{H}_4.\text{N}_2\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{OC}_2\text{H}_5$ , und auch die Bis-phenobenzoyl-ester  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{N}_2\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{CO}.\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{O}.\text{OC.C}_6\text{H}_4.\text{N}_2\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{OC}_2\text{H}_5$ .

Von diesen letzteren sind die Bis-ester des Hydrochinons, wie zu erwarten war, bei weitem am stärksten kr.-fl., während die isomeren Bis-ester des Resorcins und Brenzcatechins infolge der Winkelbildung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen am Benzol viel schwächer kr.-fl. auf-

<sup>1)</sup> B. 62, 2831 [1929].

<sup>2)</sup> Ztschr. Krystallogr. 79, 288 [1931]; eine ausführlichere Beschreibung der Säure folgt später an anderer Stelle.

treten. Die Winkelwirkung der Sauerstoffatome<sup>3)</sup> selbst kommt kaum zur Geltung gegenüber der kräftigen Wirkung der *ortho*-, *meta*- und *para*-Richtung



der äußeren Kohlenstoffvalenzen am Benzol. Charakteristisch für diese Wirkung sind auch die Unterkühlungserscheinungen der Schmelzen<sup>4)</sup>.

Der Bis-phenobenzoyl-ester des Hydrochinons ist äußerst stark supra-kr.-fl. und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen der kr. Flüssigkeit, ohne amorph zu schmelzen. Ähnliche Eigenschaften haben der Mono-phenobenzoyl-ester des Hydrochinons und dessen Acetylverbindung. Die kr.-fl. Schmelzen erstarren ohne Unterkühlungserscheinungen kr.-fest.

Der Bis-phenobenzoyl-ester des Resorcins ist en.-kr.-fl. (= enantiotrop krystallinisch-flüssig) mit einem Existenzgebiet von 34–35° (Schmp. I 218,5°; II. 184°). Der Übergang der kr. Flüssigkeit zur kr.-festen Phase erfolgt beim Erkalten ohne stärkere Unterkühlung. Die Acetylverbindung des Mono-phenobenzoyl-esters des Resorcins ist mo.-kr.-fl. (= monotrop krystallinisch-flüssig); die kr. Flüssigkeit kann weitgehend bis auf Zimmertemperatur unterkühlt werden. Auch die Benzoylverbindung des Monoesters ist mo.-kr.-fl. und im kr.-fl. Zustand unterkühlbar.

Der Bis-phenobenzoyl-ester des Brenzcatechins ist en.-kr.-fl. mit einem Existenzgebiet von etwa 40° (Schmp. I 213°; II 164°), nur wenig stärker als die isomere Resorcin-Verbindung. Die kr.-fl. Schmelze ließ sich leicht unterkühlen. Die Acetylverbindung des Mono-phenobenzoyl-esters des Brenzcatechins ist mo.-kr.-fl., ebenfalls als kr. Flüssigkeit leicht zu unterkühlen. Die Benzoylverbindung des Mono-esters ist nicht kr.-fl.; ihre amorphe Schmelze bleibt beim Erkalten sehr beständig unterkühlt und zeigt beim Berühren mit der Nadel starke mechanische Doppelbrechung<sup>5)</sup>.

Aus diesen Tatsachen wird man einige für die Struktur der kr. Flüssigkeiten wesentliche Ergebnisse entnehmen dürfen. Aus den kr.-fl. Eigenschaften der winkligen Brenzcatechin- und Resorcin-Abkömmlinge muß man folgern, daß die Winkelbildung an sich die kr.-fl. Eigenschaften keineswegs ganz verhindert, wenn nur die Schenkel des Winkels hinreichend linear kr.-fl. wirksam sind, wie im vorliegenden Falle die langen *p*-Phenobenzoylreste. Die kr.-fl. Eigenschaften der winkelig gestalteten Moleküle können nicht gut dadurch hervorgerufen werden, daß ein Molekül sich an das andere im Winkel von 60° bzw. 120° mit Richtung der Schenkel, also unter weitreichender Verlängerung derselben, anlagert, wohl aber sind die kr.-fl. Eigenschaften ohne weiteres begreiflich, wenn man ein Molekül auf das andere packt und bündelt, etwa so, daß die Benzolscheiben der Dioxy-benzole und die linearen Schenkel, die Phenobenzoylreste zwischenmolekular parallel

<sup>3)</sup> Vorländer, Ztschr. Elektrochem. **26**, 506 [1920]; Ztschr. angew. Chem. **35**, 249 [1922]; F. H. Weber, Dissertat., Halle 1914.

<sup>4)</sup> Vorländer, Ztschr. physikal. Chem. **105**, 246 [1923]; Ztschr. angew. Chem. **43**, 13 [1930]; B. **62**, 2836 [1929].

<sup>5)</sup> Vorländer, Ztschr. physikal. Chem. **105**, 246 [1923], **118**, 1 [1925], Abt. A. **152**, 47 [1930]; B. **62**, 2836 [1929].

übereinander liegen. Zugleich mögen, zumal in den Ortho-Bisestern, die beiden langen Phenobenzoyl-Schenkel infolge von innermolekularer Assoziation parallelisiert und aus ihrer sperrigen Winkelstellung abgelenkt werden. Gleichwohl muß durch die Winkelstellung bei den Estern des Brenzcatechins und Resorcins (im Gegensatz zu den straffer linearen Hydrochinon-estern), der niedere Grad von molekularer Symmetrie wirksam sein, indem temperatur-abwärts die kr.-fl. und amorphen Schmelzen leichter unterkühlbar und temperatur-aufwärts die kr. Flüssigkeiten mit kleinerem Existenzgebiet d. h. schwächer krystallinisch auftreten<sup>6)</sup>. Man könnte nun meinen, daß jene winklige Ordnung bei den Brenzcatechin- und Resorcin-Abkömmlingen durch eine besondere Struktur der kr. Flüssigkeiten ausgezeichnet wäre. Doch ließ sich in dieser Richtung kein wesentlicher Unterschied im Vergleich mit den zahllosen anderen kr.-fl. Substanzen erkennen. Mehr als zwei kr.-fl. Phasen wurden bei keinem der Dioxy-benzol-Ester sichtbar.

### Beschreibung der Versuche.

Chlorid der *p*-Phenetolazoxy-benzoesäure (Phenobenzoesäure).

Man erwärmt 15 g Phenetolazoxy-benzoesäure mit 75 ccm Thionylchlorid im Schließkolben am Rückflußkühler auf dem Wasserbad bis zur Lösung der Säure und zur Beendigung der HCl-Entwicklung (etwa 1 Stde.). Dann wird das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert, zuletzt im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende, rotgelbe, krystalline Säurechlorid ist bei Ausschluß von Feuchtigkeit sehr lange haltbar und ohne weiteres verwendbar. Es ist leicht löslich in Benzol, läßt sich aus Petroläther umkrystallisieren (hellgelbe Nadelchen) und bildet 2 kr.-feste Formen, von denen die höher schmelzende (Schmp. etwa 140°) mo.-kr.-fl., die niedriger schmelzende en.-kr.-fl. erscheint.

### Mono-phenobenzoyl-brenzcatechin.

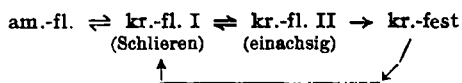
Eine Lösung von 16.5 g Brenzcatechin (5-fach molekulare Menge) in der gerade ausreichenden Menge (etwa 70 ccm) heißem, über Natrium getrocknetem Benzol wird mit 9 g in 30 ccm heißem trockenem Benzol gelösten Phenobenzoylchlorid vermischt und am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Entweichende HCl-Dämpfe zeigen den Beginn der Veresterung an. Nach Ablauf von 5 Stdn. wird die dem Säure-chlorid äquivalente Menge Pyridin (4.5 g) durch den Kühler zugesetzt und das Gemisch weitere 2 Stdn. erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich ein gelber Körper ab, der abgesaugt und sorgfältig mit Wasser und verd. Salzsäure gewaschen wird; erhalten nach dem Trocknen im Exsiccator 7.2 g. Der so gewonnene rohe Mono-ester ist in Chloroform, Aceton, heißem Benzol, heißem absol. Alkohol leicht löslich und läßt sich aus letzterem umkrystallisieren. Der Ester krystallisiert in gelborangen, tafligen Prismen. Bei der Beobachtung im Schmelzröhrchen bildet sich bei 150° eine trübe undurchsichtige Schmelze, die bei 171° durchsichtig klar wird. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

In absol. Alkohol gelöst und durch Wasser in feiner Verteilung wieder ausgefällt, löst sich der Ester nur schwer in kalter 2-n. Natriumcarbonat-Lösung. Leicht löslich

<sup>6)</sup> Vorländer, B. 41, 2037 [1908]; Chem. Krystallogr. d. Flüssigkeiten, Leipzig 1924, S. 10; Ztschr. Krystallogr. 79, 72 [1931].

dagegen ist er in kalter 0.5-n. Natronlauge, doch trübt sich die klare Lösung nach kurzer Zeit. Mit konz. Schwefelsäure gibt der Körper eine gelbrote Lösung, die sich nach kurzer Zeit unter Zersetzung des Esters dunkel färbt. Einige mit 2-n. Natronlauge verriebene Krystalle zerfließen, bilden innerhalb der Natronlauge rötlichgelbe, scharf umgrenzte Inseln, die anfangs durchsichtig klar erscheinen, sich aber bald unter Abscheidung von kr-festen Sphärolithen trüben.

Mikro-beobachtung (M.-B.) ohne Deckglas (o. D.): Die tafeligen Krystalle werden beim Erwärmen grießelig, ohne zusammenzulaufen. Bei Temperatur-Steigerung entstehen krystallin-flüssige Schlieren, und schließlich wird die Substanz ohne ersichtliche Zersetzung am-fl. (= amorph-flüssig). Beim Abkühlen bildet sich zunächst die kr-fl. Schlieren-Phase, dann kommt es zur ruckartigen Bildung eines Achsen-Kreuzes (geringe Andeutung von Stäbchen); schließlich wird die Masse nach beträchtlicher Unterkühlung kr-fest. Ahermals erwärmt, entsteht scheinbar unmittelbar die kr-fl. Schlieren-Phase. Es existieren zwei kr-fl. Phasen, von denen kr-fl. II wahrscheinlich monotrop ist; beide lassen sich einachsigt aufrichten und sind opt. positiv.



$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$ . Ber. C 66.7, H 4.8, N 7.4. Gef. C 66.8, H 5.0, N 7.7.

Acetyl-monophenobenzoyl-brenzcatechin: 1 g Monophenobenzoyl-brenzcatechin wird mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid 4 Stdn. im Wasserbade erhitzt. Der Ester löst sich dabei allmählich auf; die gelbbraune Lösung wird in kaltes Wasser gegossen. Die ausfallende Acetylverbindung läßt sich aus absol. Alkohol leicht umkrystallisieren; lichtgelbe Blättchen. Bei der Beobachtung im Schmelzröhrchen beginnt die Verbindung bei 121° zu sintern und schmilzt bei 126° trübe-undurchsichtig auf. Bereits bei 130° wird die Schmelze durchsichtig klar.

M.-B. o. D.: Die Substanz bewegt sich beim Anwärmen, doch ist die Umwandlung in eine zweite kr-feste Form fraglich. Dann schmelzen die Krystalle am-fl. auf; beim Abkühlen entsteht eine grießelige kr-fl. Phase (sie geht beim Erwärmen sofort wieder in den am-fl. Zustand über), und beim weiteren Erkalten wird die grießelige Struktur ohne scharfen Übergang an Korn größer. Nach Unterkühlung bis auf Zimmer-Temperatur wächst die kr-feste Phase allmählich sphärolithisch ein. Beim abermaligen Erwärmen wird eine kr. Flüssigkeit (Gerinnsel) angedeutet. Wahrscheinlich ist der Körper monotrop kr-fl. (und monomorph), oder aber enantiotrop kr-fl. mit sehr kleinem Existenzgebiet.

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$ . Ber. C 65.7, H 4.8, N 6.7. Gef. C 65.5, H 4.7, N 6.9.

Benzoyl-monophenobenzoyl-brenzcatechin: 3.6 g Monophenobenzoyl-brenzcatechin werden unter Zusatz von 1.6 g Pyridin in 60 ccm Benzol gelöst und am Rückflußkühler im Wasserbade zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung läßt man im Verlauf von 2—3 Stdn. eine Lösung von 2.1 g Benzoylchlorid in 40 ccm Benzol allmählich eintropfen und erhitzt weitere 5 Stdn. Während der Reaktion scheiden sich, bedingt durch den Pyridin-Verbrauch, gelbe Krystallnadeln des Mono-esters aus, die jedoch nach geraumer Zeit wieder in Lösung gehen. Die Benzoylverbindung ist in Benzol leichter löslich als der Mono-ester. Nach erfolgter Reaktion scheiden sich beim Erkalten gelbliche Krystalle von unverändertem Mono-ester ab.

Das Benzol-Filtrat kam, nachdem es im Scheidetrichter gründlich mit verd. Salzsäure und Wasser durchgeschüttelt war, zur freiwilligen Verdunstung. Der undeutlich krystalline Rückstand wird mit heißem absol. Alkohol

ausgezogen, um evtl. noch vorhandenen Mono-ester zu entfernen, und dann aus Pyridin-Alkohol (5 : 1) umkrystallisiert. Die Benzoylverbindung scheidet sich in einheitlichen, rötlich-gelben, tafeligen Krystallen aus. Im Schmelzpunkts-Röhrchen beginnt sie bei 135° zu sintern, gibt bei 140° eine trübe, undurchsichtige Schmelze, die bei 144° vollständig klar wird. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Pyridin-Wasser erhält man hellgelbe, speerblattförmige Krystalle, die im Schmelzröhrchen dieselben Umwandlungspunkte zeigen.

M.-B. o. D.: Lichtgelbe, prismatische Krystalle und gestreifte Wachstums-Form gehen beim Anwärmen anscheinend in eine zweite kr.-feste Form über, um dann amorph aufzuschmelzen. Beim Erkalten bleibt die amorphe Masse lange unterkühlt; sie wird beim Berühren mit der Nadel stark doppelbrechend, ohne zu erstarren. Bei gelindem Anwärmen erstarrt sie nach Berühren mit der Nadel (Impfen) sofort kr.-fest; nicht kr.-fl.

M.-B. m. D.: Beim Berühren bzw. Reiben mit der Nadel werden Luftblasen-Ränder und andere Randschichten der am. Schmelze stark doppelbrechend. Die konoskopische Untersuchung ergibt keine Interferenz-Figuren. Die am. Schmelze zeigt eine außerordentliche Empfindlichkeit gegen mechanische Einflüsse.

$C_{28}H_{22}O_4N_2$ . Ber. C 69.7, H 4.6, N 5.8. Gef. C 69.8, H 4.6, N 6.0.

Mol.-Gew. Ber. 482. Gef. (in siedendem Benzol) 447, 492, 461.

Bis-phenobenzoyl-brenzcatechin: 4.8 g Brenzcatechin und 12 g Phenobenzoylchlorid werden in je 80 ccm heißem, über Natrium getrocknetem Benzol gelöst, beide Lösungen gemischt und am Rückflußkühler unter langsamem Zutropfen einer Lösung von 11 g Pyridin in 40 ccm Benzol 16 Stdn. im Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich geringe Mengen eines hellgelben Körpers ab, der, filtriert und gewaschen, sich aus absol. Alkohol leicht umkrystallisieren läßt. Schmelzpunkt und Löslichkeit in kalter Natronlauge kennzeichnen ihn als den oben beschriebenen Mono-ester. Das Benzol-Filtrat wird mit Wasser und verd. Salzsäure durchgeschüttelt. Der sich dabei abscheidende Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Im Gegensatz zum Mono-ester ist der so gewonnene Körper in absol. Alkohol schwer löslich und läßt sich aus einem Gemisch von Benzol-Alkohol (3:1) umkrystallisieren; erhalten etwa 6 g. Der Bis-ester krystallisiert in orange-farbigem, prismatischen Nadeln, schmilzt bei 164° undurchsichtig trübe und bei 213° durchsichtig klar. In 2-n. Natronlauge ist der Bis-ester unlöslich, und die Krystalle behalten bei tagelangem Stehen unter der Natronlauge im Gegensatz zum Mono-ester ihre Struktur bei. Durch Kochen mit der Lauge bilden sich allmählich Brenzcatechin und Phenobenzoesäure als Alkalisalze.

Das Benzol-Filtrat vom Bis-ester hinterläßt nach dem Waschen mit verd. Salzsäure und Wasser beim Verdunsten des Benzols einen undeutlich krystallinen, rotgelben Rückstand, der aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert wurde. Der sich ergebende Körper ist mit dem Bis-ester identisch. Er ist schwer löslich in absol. Alkohol und Petroläther, leicht löslich dagegen in Pyridin, Chloroform und heißem Benzol.

M.-B. o. D.: Die orangefarbenen, tafeligen Krystalle schmelzen beim Anheizen kr.-fl. in Schlieren und dann bald am.-fl. Beim Abkühlen tritt die kr.-fl. Schlieren-Phase wieder auf, und möglicherweise folgt dieser eine zweite kr.-fl. Phase. Beide lassen sich bis auf Zimmer-Temperatur unterkühlen und ergeben dann eine zähflüssige kr. Masse, die gegen Impfung und Reibung fast unempfindlich ist, jedoch bei gelindem Erwärmen sofort kr.-fest erstarrt.

Steigert man die Temperatur nunmehr wieder, so entsteht zuerst eine zweite kr.-feste Form und erst dann die kr.-fl. Schlieren-Phase. Danach wird die Substanz am.-fl. Ab-

wärts entsteht zuerst wieder die Schlieren-Phase (kr.-fl. I), die dann bei Unterkühlung meist ohne scharfen Übergang strukturlos und stellenweise einachsigt wird (kr.-fl. II). Bei gelindem Erwärmen tritt sofort die kr.-feste Phase ein. Es existieren demnach zwei kr.-feste Formen, und vielleicht auch zwei kr.-fl. Phasen.

$C_{26}H_{30}O_8N_4$ . Ber. C 66.9, H 4.6, N 8.7. Gef. C 66.6, H 4.6, N 8.7.

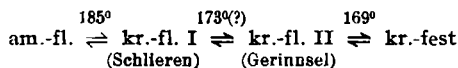
Mol.-Gew. Ber. 646. Gef. (in siedendem Benzol) 633, 680, 652, 669, 653.

### Mono-phenobenzoyl-resorcin.

Eine Lösung von 5.5 g Resorcin und 0.8 g Pyridin in 40 ccm heißem Benzol wird mit einer heißen Lösung von 3 g Phenetolazoxy-benzoylchlorid in 20 ccm Benzol versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 6 Stdn. erhitzt. Aus der heißen, von dem sich abscheidenden Öl möglichst getrennten Benzol-Lösung krystallisiert beim Erkalten der Mono-ester in hellgelben, warzen-artigen Gebilden aus (filtriert, mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen). Der Mono-ester ist in absol. Alkohol wenig löslich und läßt sich aus Chlor-benzol umkrystallisieren; gelbe, prismatische Nadeln. Das Benzol-Filtrat wird mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und hinterläßt nach dem Abdunsten des Benzols einen undeutlich krystallinen Rückstand, der ebenfalls aus Mono-ester besteht.

In absol. Alkohol gelöst und durch Wasser in feiner Verteilung wieder ausgefällt, löst sich der Ester nur schwer in 2-n. Natriumcarbonat-Lösung, leicht dagegen in 0.5-n. Natronlauge, doch setzt sofort danach Trübung ein, wie sie schon beim entsprechenden Mono-ester des Brenzcatechins beobachtet wurde. Eine Probe der alkohol. Lösung des Esters, mit Ferrichlorid-Lösung versetzt, ergibt keine Phenol-Reaktion. Bei der Beobachtung im Schmelzröhrchen schmilzt das Präparat bei 169° trübe zähflüssig, bei 173° ruckartig dünnflüssig, läuft unter zunehmender Trübung zusammen und wird schließlich bei 185° durchsichtig klar. Bei langsamem Erkalten wachsen nach Unterkühlung bis auf 150° nach kurz vorhergehender Klärung der Schmelze die festen Krystalle allmählich ein. Der Übergang von dünnflüssig-schlierig zu zähflüssig kann hierbei nicht einwandfrei ermittelt werden.

M. B. o. D.: Die nadeligen oder prismatischen Krystalle schmelzen zu einem kr.-fl. Gerinnsel auf. Beim weiteren Erwärmen gehen sie in eine kr.-fl. Schlieren-Phase über und werden dann am.-fl. Beim Abkühlen entstehen zunächst die kr.-fl. Schlieren, dann das kr.-fl. Gerinnsel (wahrscheinlich Stäbchen-Phase). Schließlich wird die Masse ohne wesentliche Unterkühlung kr.-fest. Die Verbindung bildet zwei enantiotrop kr.-fl. Phasen.



$C_{21}H_{18}O_8N_2$ . Ber. C 66.7, H 4.8, N 7.4. Gef. C 66.4, H 4.8, N 7.4.

Acetyl-monophenobenzoyl-resorcin: 2 g Mono-phenobenzoyl-resorcin werden mit 45 ccm Essigsäure-anhydrid 8 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei der Mono-ester schließlich vollständig in Lösung geht. Beim Eingießen derselben in kaltes Wasser scheidet sich ein gelber Körper ab, der filtriert, mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank getrocknet wird. Aus einem Gemisch von Pyridin-Wasser (5:1) läßt er sich leicht umkrystallisieren und kommt aus der konz. Lösung in Sphärolithen, aus einer verd. Lösung in sehr feinen, zu Büscheln vereinigten, hellgelben Nadeln heraus. Die so erhaltene Acetylverbindung beginnt bei der Beobachtung im Schmelzröhrchen bei 129° zu sintern und schmilzt bei 135°

zähflüssig trübe auf. Bereits bei 138° wird die Schmelze dünnflüssig klar. Ob die vorhergehende Trübung von restlichen festen Krystallteilchen herrührt oder aber eine krystalline Flüssigkeit andeutet, bleibt zweifelhaft. Beim langsamen Erkalten bleibt die am. Schmelze bis etwa 116° klar unterkühlt. Bei dieser Temperatur wachsen nach plötzlich auftretender Trübung die festen Krystalle allmählich strahlig ein. Wieder erwärmt, schmelzen diese bei 133–135° klar auf.

M.-B. o. D.: Die sphärolithischen Krystalle schmelzen nach vorübergehender fragwürdiger Verwandlung amorph auf. Beim Erkalten entsteht ein kr.-fl. Gerinnsel (an kleinen Tropfen hell einachsigt), das sich bis auf Zimmer-Temperatur unterkühlen läßt, so daß bei großen Tropfen ein Übergang zur eigentlich kr.-festen Phase selbst beim Anwärmen und Impfen nicht erkenntlich wird. Dagegen verschwindet bei den kleinen Tropfen das Achsenkreuz ruckartig und deutet so den Übergang kr.-fl. → kr.-fest an. Die ausgekühlte kr.-feste Masse ist schließlich beim Berühren mit der Nadel brüchig; mo.-kr.-fl.

$C_{13}H_{20}O_6N_2$ . Ber. C 65.7, H 4.8. Gef. C 66.0, H 4.6.

Benzoyl-monophenobenzoyl-resorcin: In die siedende Lösung von 3.6 g Mono-phenobenzoyl-resorcin und 0.8 g Pyridin in 60 ccm Benzol läßt man im Verlauf von 2–3 Stdn. eine Lösung von 1.4 g Benzoylchlorid in 40 ccm Benzol allmählich eintropfen; man hält die Mischung weitere 3 Stdn. im Sieden. Beim Erkalten scheidet sich ein gelber, undeutlich krystalliner Körper ab. Er wird abfiltriert, mit Wasser und verd. Salzsäure gewaschen und aus Pyridin-Wasser (6:1) umkrystallisiert. Der in hellgelben Nadeln auskrystallisierende Körper schmilzt bei 169° trübe auf; die Schmelze wird klar bei 185°. Es handelt sich also um unveränderten Mono-ester.

Das Benzol-Filtrat hinterläßt nach dem Waschen mit verd. Salzsäure und Wasser beim Verdunsten des Benzols einen undeutlich krystallinen Rückstand der Benzoylverbindung, die aus Pyridin-Wasser (6:1) in hellgelben, tafeligen Krystallen gewonnen wird, im Schmelzröhrchen bei 122° zu sintern beginnt und bei 127° trübe zähflüssig schmilzt; bei 129° wird die Schmelze dünnflüssig klar. Läßt man allmählich erkalten, so bleibt die Schmelze klar unterkühlt bis auf 111°, bei welcher Temperatur die Masse sich zunächst trübt und dann sofort kr.-fest wird. In verd. Alkalien ist die Benzoylverbindung unlöslich.

M.-B. o. D.: Die tafeligen Krystalle bzw. Krystall-Bruchstücke schmelzen amorph. Beim Erkalten entsteht ein kr.-fl. öliges Gerinnsel (es geht beim Erwärmen wieder in den am.-fl. Zustand über), das sich bis auf Zimmer-Temperatur unterkühlen läßt. Beim erneuten Erwärmen geht sprunghaft die Umwandlung in die kr.-feste Form vor sich unter Erhaltung der gerinnseligen Struktur. Ein Versuch mit der Nadel zeigt, daß die Masse nunmehr kr.-fest und spröde ist. Erwärmt man stärker, so ergibt sich zunächst wieder die amorphe Schmelze, doch erscheint zuweilen in ihr eine strahlige zweite (?) kr.-feste Form. Die Benzoylverbindung ist also monotrop kr.-fl.

$C_{28}H_{22}O_6N_2$ . Ber. C 69.7, H 4.6, N 5.8. Gef. C 69.9, H 4.6, N 5.8.

Bis-phenobenzoyl-resorcin: Man setzt zu einer Lösung von 2.4 g Resorcin in 35 ccm heißem Benzol und einigen Tropfen Pyridin eine heiße Lösung von 6 g Phenetolazoxy-benzoylchlorid in 60 ccm Benzol und schließlich nochmals Pyridin (insgesamt 5.5 g). Nach 16-stdg. Erhitzen des Gemisches am Rückflußkühler auf dem Wasserbade wird die heiße Benzol-Lösung von der geringen Menge des abgeschiedenen dunkeln Öles getrennt. Beim Erkalten der Benzol-Lösung krystallisiert der Bis-ester in hellgelben

Sphärolithen aus. Er wird abfiltriert, mit verd. Salzsäure, dann mit Wasser und schließlich mit Äther gewaschen. Umkrystallisiert aus Pyridin, kommt er (wie auch aus Benzol, Chlor-benzol und Chloroform) ebenfalls in Sphärolithen wieder heraus; unlöslich in Natronlauge.

Das Benzol-Filtrat wird im Scheidetrichter mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, wobei abermals, jedoch nur in geringer Menge, ein hellgelber Körper ausfällt. Abfiltriert und mit Äther gewaschen, krystallisiert er aus Chlor-benzol in gelben Nadeln, doch zeigen sich diese vermisch mit vielen sphärolithischen Gebilden. Anscheinend liegt ein Gemisch von Mono- und Bis-ester vor. Da die Menge des so gewonnenen Körpers nur gering ist, und eine Trennung mittels Alkohols wie bei den entsprechenden Estern des Brenzcatechins sich schlecht durchführen läßt und auch andere Trennungsmethoden versagen, haben wir uns in Anbetracht der geringen Menge des Gemisches auf den aus der ursprünglichen Reaktionslösung in Sphärolithen abgeschiedenen Bis-ester beschränkt.

Bei der Beobachtung im Schmelzröhrchen beginnt der Bis-ester bei 179° zu sintern, schmilzt bei 184° trübe zähflüssig und bei 218° dünnflüssig klar.

M.-B. o. D.: Die sphärolithischen Krystalle schmelzen kr.-fl. in der typischen Stäbchenform (Puppen usw.) auf und gehen dann in den am.-fl. Zustand über. Beim Erkalten erscheint zunächst wieder die Stäbchen-Phase. Dann wird die Masse fast ohne Unterkühlung kr.-fest. Der Bis-ester ist also monomorph und enantiotrop kr.-fl.

$C_{36}H_{30}O_8N_4$ . Ber. C 66.9, H 4.6, N 8.7. Gef. C 66.7, H 4.3, N 8.5.

Mol.-Gew. Ber. 646. Gef. (in siedendem Chloroform) 616, 685, 646, 634, 626.

### Mono-phenobenzoyl-hydrochinon

(bearbeitet mit Walter Galka)

entsteht neben dem Bis-ester bei 2-stdg. Kochen einer Mischung von 5 g in 40 ccm Benzol gelöstem Phenobenzoylchlorid und von 4.5 g in 6.5 ccm Pyridin und 40 ccm heißem Benzol gelöstem Hydrochinon. Der während des Kochens gebildete braungelbe Niederschlag wird von dem heißen Benzol-Filtrat getrennt, mit verd. Salzsäure, Wasser und Soda-lösung, dann wieder mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Äthylalkohol ausgekocht: in Lösung geht der Mono-ester, und als Rückstand bleibt der Bis-ester. Nach dem Erkalten der filtrierten alkohol. Lösung scheidet sich das Mono-phenobenzoyl-hydrochinon in hellgelben Krystallen (0.4 g) aus; löslich in Benzol, Alkohol, Äther und Chloroform. Das heiße Benzol-Filtrat ergibt beim Erkalten eine gelbe, mikro-krystalline Fällung (2.5 g), welche die Hauptmenge des gebildeten Mono-esters enthält; leicht löslich in kalter verd. Alkalilauge (nach dem Ausspritzen aus alkohol. Lösung mit Wasser). Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Weingeist gelbe, rautenförmige Krystallblättchen, schief auslöschend (17–18°); Sintern bei etwa 165°; Schmp. 172° zu trüber, am Glas klebender kr. Masse, die bei etwa 188° zusammenläuft und sich oberhalb 225° unter Braunfärbung und Gasentwicklung zu zersetzen beginnt.

M.-B. o. D.: Erhitzt man den Mono-ester bis zur Bildung der kr.-fl. Schlieren-Phase und läßt dann erkalten, so wächst die I. kr.-feste Phase allmählich strahlig ein, welcher sehr bald — am besten beim Wiederanwärmen — ruckartig die II. kr.-feste Phase folgt; letztere schmilzt dann bei mäßigem Erhitzen kr.-fl. schlierig, an kleinen Tropfen einachsiger aufgerichtet; bei stärkerem Erhitzen verdampft die Substanz unter Zersetzung aus dem kr.-fl. Zustand und hinterläßt, ohne amorph zu schmelzen, ein zähes, braunes, doppelbrechendes Harz als Zersetzungsprodukt.

$C_{21}H_{18}O_5N_2$ . Ber. C 66.7, H 4.8, N 7.4. Gef. C 66.6, H 4.8, N 7.3.



Acetyl-monophenobenzoyl-hydrochinon: 0.5 g des Mono-phenobenzoyl-hydrochinons werden mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt bis zur klaren Lösung. Dann gießt man diese in 500 ccm kaltes Wasser, filtriert den dabei entstehenden Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn bei 90–95°. Die so erhaltene Acetylverbindung krystallisiert aus einem Gemisch von Pyridin-Wasser (6:1) in lichtgelben, feinen Nadeln. Bei der Beobachtung im Schmelzröhrchen schmilzt das Präparat bei 180° zähflüssig trübe. Bei 183° wird die Schmelze unter teilweiser Klärung dünnflüssig. Ein völliges Klarwerden ist nicht zu erreichen, da bei hohen Temperaturen Schwärzung und Zersetzung eintritt.

M.-B. o. D.: Die nadligen oder prismatischen Krystalle schmelzen kr.-fl. zu Stäbchen und Pocken unter Bewahrung der langen prismatischen Gestalt der festen Krystalle. Bei weiterem Erwärmen bildet sich eine kr.-fl. Schlieren-Phase. Läßt man von hier aus erkalten, so erscheint zunächst wieder die Stäbchen-Phase (kr.-fl. II), und mit geringer Unterkühlung wird die Masse kr.-fest. Wieder erwärmt, kommen in der Reihenfolge kr.-fl. II (Stäbchen) und kr.-fl. I (Schlieren). Bei stärkerem Heizen wird die am.-fl. Schmelze kaum erreicht, sondern die Substanz verdampft aus dem kr.-fl. Zustand unter geringer Zersetzung und Hinterlassung von wenig doppelbrechendem Lack.

am.-fl.  $\rightleftharpoons$  kr.-fl. I  $\rightleftharpoons$  kr.-fl. II  $\rightleftharpoons$  kr.-fest  
 (nicht erreichbar; Zersetzung) (Schlieren) (Stäbchen)

$C_{28}H_{20}O_8N_2$ . Ber. C 65.7, H 4.8, N 6.7. Gef. C 65.8, 65.9, H 5.0, 5.0, N 7.2, 7.1.

Bis-phenobenzoyl-hydrochinon entsteht als Hauptprodukt bei allen Versuchen, bei denen 2 und mehr Mol. Phenobenzoylchlorid (15 g in 65 ccm Benzol) mit 1 Mol. Hydrochinon (2.7 g) in kochender benzolischer Lösung bei Gegenwart von Pyridin (30 ccm Benzol und 7 ccm Pyridin) zur Reaktion kommen (2½-stdg. Kochen); man erhält den in heißem Benzol schwer löslichen rohen Bis-ester (10.7 g), der nach dem Waschen mit verd. Salzsäure, Sodalösung und Wasser und nach dem Auskochen mit Äthylalkohol oder mit Äther aus einem Gemisch von Nitro-benzol und wenig Weingeist umkrystallisiert wurde (etwa 5 g); gelbe Krystallblättchen; sintern bei etwa 220°; Schmp. 231° trübe zähflüssig; oberhalb 240° Verdampfung und Zersetzung unter Bräunung; unlöslich in kalter verd. Natronlauge.

M.-B. o. D.: Wird eine Überhitzung und Zersetzung vermieden, so erkennt man die I. kr.-fl. Phase in Schlieren, am Rande des Tropfens einachsigt aufgerichtet; temperatur-abwärts entsteht aus den Schlieren mit scharfem Übergang eine zähflüssige II. kr.-fl. Phase (in Pocken), die auch temperatur-aufwärts deutlich sichtbar wird. Bei stärkerem Erhitzen verdampft die schlierige I. kr.-fl. Schmelze unter Zersetzung, ohne amorph zu werden, und hinterläßt einen doppelbrechenden, harten, braunen Lack, der bei Rotglut verkohlt.

Die im Schmelzröhrchen beobachteten Sinterungspunkte entsprechen bei diesen und ähnlichen Substanzen den Übergangspunkten kr.-fest  $\rightarrow$  kr.-fl. (zähflüssig); die Substanzen schmelzen nicht erst dann, wenn sie im Röhrchen zusammenlaufen.

$C_{36}H_{30}O_8N_4$ . Ber. C 66.9, H 4.6, N 8.7. Gef. C 66.9, H 4.8, N 8.6.

Bei der Verseifung mit kochender wäßriger Alkalilauge unter Luft-Abschluß entstehen aus dem Mono- und auch aus dem Bis-ester Hydrochinon und Phenobenzoesäure als Alkalisalze.