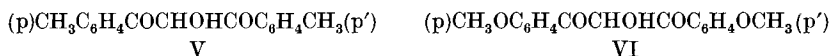
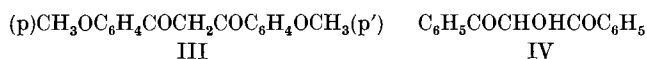
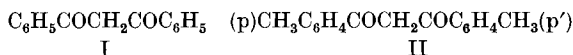


123. Dibenzoyl-carbinol, [p,p'-Dimethyl-dibenzoyl]-carbinol, Dianisoyl-carbinol

von P. Karrer, J. Kehrle und U. Albers-Schönberg.

(18. IV. 51.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ ist über die Oxydation des Dibenzoyl-methans (I) durch Perbenzoesäure und über die Eigenschaften des hierbei entstehenden Dibenzoylcarbinols eingehend berichtet worden. Wir haben die Untersuchung jetzt auf das [p, p'-Dimethyl-dibenzoyl]-methan (II) und das [p, p'-Dimethoxy-dibenzoyl]-methan (III) ausgedehnt, um die Eigenschaften der 3 erhaltenen Carbinole IV, V und VI vergleichen zu können.



Dibenzoylcarbinol (IV) schmilzt bei 110°, Ditoluyldcarbinol (V) bei 95—97°, Dianisoylcarbinol (VI) bei 81°.

Die Beständigkeit der 3 Verbindungen gegenüber Natriumhydrogencarbonatlösung ist verschieden: Dibenzoylcarbinol wird durch NaHCO₃ innerhalb 20—30 Sekunden zerstört bzw. in Benzoylcarbinol-benzoat umgelagert, die Toluyldverbindung V ist gegen NaHCO₃-Lösung wesentlich beständiger, noch beständiger das Dianisoylcarbinol VI. Die geringere Alkaliempfindlichkeit der letzteren beiden Verbindungen erleichtert ihre Isolierung und Reinigung (vgl. experimenteller Teil).

In unserer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir gezeigt, dass Dibenzoylcarbinol (IV) durch OH' enolisiert und das gebildete Endiol als instabile Verbindung in Benzoylcarbinol-benzoat umgelagert wird. Parallel seiner geringeren Empfindlichkeit für OH' zeigt das Carbinol V eine geringere Enolisierungstendenz, und beim Dianisoylcarbinol ist diese noch kleiner. Diese Tatsache lässt sich beweisen:

- a) durch den Vergleich der Endiolgehalte der 3 Carbinole IV, V und VI durch reduktometrische Titrations bei verschiedenem pH;
- b) durch Bestimmung der Enolisierungsgeschwindigkeit, d. h. der Zeit, die für die Reduktion einer bestimmten Menge Oxydationsmittel (z. B. 80 % der Theorie) gebraucht wird;

¹⁾ P. Karrer, J. Kehrle & R. M. Thakkar, Helv. **33**, 1711 (1950).

c) durch die Absorptionsspektren im UV. und Vergleich der durch die Enolisierung bewirkten Verschiebung der Absorptionsmaxima.

a) Reduktometrische Titration mit 0,01-n. Jodlösung bei verschiedenem pH:

Diese lässt sich in gepufferter, wässrig-methanolischer Lösung befriedigend ausführen (vgl. auch unsere früheren Ausführungen¹⁾. 1,5 mg Substanz werden in 3 cm³ Methanol gelöst, 2 cm³ Citronensäurepuffer und sehr verdünnte Stärkelösung als Indikator zugesetzt. Die Titration beginnt sofort nach Zugabe des Puffers. Als Endiolgehalt wird jene Substanzmenge betrachtet, die sich durch rasche Titration (Tropfenabstand maximal 1 Sekunde) erfassen lässt. In den 3 Carbinolen IV, V und VI liessen sich in dieser Weise folgende ungefähre Endiol-Gehalte ermitteln:

	Eniolgehalt in %			
	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
Dibenzoylcarbinol . . .	10	18	38	—
Ditoluylcarbinol	8	12	18	38
Dianisoylcarbinol . . .	4	7	12	20

In Figur 1 sind die Ergebnisse der Titration graphisch wiedergegeben. Die Kurven zeigen den Endiol-Gehalt der 3 Verbindungen bei verschiedenem pH und lassen erkennen, dass dieser beim Dibenzoylcarbinol am grössten, beim Dianisoyl-carbinol am geringsten ist. Die Enolisierungsgeschwindigkeit des Dibenzoylcarbinols (IV) in dem gemessenen pH-Bereich ist so gross, dass die zwischen freiem Endiol und nachgeliefertem Endiol liegende Grenze nur sehr unscharf bestimmt werden kann. Vergrössert man den Tropfenabstand der zugefügten Jodlösung auf 3–4 Sekunden, so erhält man höhere Endiolgehalte²⁾. Bei den andern beiden Carbinolen (V und VI) sind die Grenzwerte schärfer zu erfassen.

b) Bestimmung der Enolisierungsgeschwindigkeit bzw. Reduktionsgeschwindigkeit bei verschiedenem pH:

Je ca. 1,5 mg des Carbinols (IV, V, VI) wurden in 3 cm³ Methanol gelöst, mit 2 cm³ Citronensäurepufferlösung versetzt und zu jeder Probe auf einmal ca. 80% der theoretisch notwendigen Jodlösung hinzugefügt. Die Entfärbungszeiten der Jodlösung bei verschiedenem pH sind in Figur 2 graphisch aufgetragen.

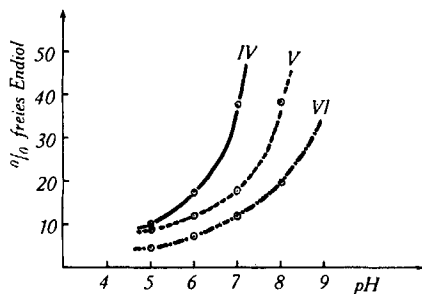


Fig. 1.

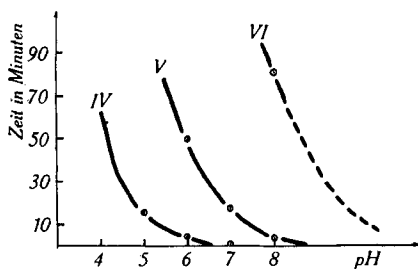


Fig. 2.

Die gemessene Reduktionszeit kann als Mass für die Enolisierungsgeschwindigkeit dienen. Der in den Präparaten von Anfang an vorhandene, verschiedene Gehalt an Endiol

¹⁾ Helv. **33**, 1711 (1950).

²⁾ Helv. **33**, 1715 (1950).

verursacht einen Fehler, der aber wegen der sehr grossen Unterschiede in der Reduktionsgeschwindigkeit der 3 Carbinole nicht stark ins Gewicht fällt.

Figur 2 zeigt, dass die Enolisierungsgeschwindigkeit des Dibenzoylcarbinols am grössten, diejenige des Dianisoylcarbinols am kleinsten ist. Die Unterschiede sind bedeutend: bei pH 7 werden 80% der theoretisch notwendigen Jodmenge vom Dibenzoylcarbinol in 55 Sekunden, vom Ditoluyldcarbinol in 18 Minuten, vom Dianisoylcarbinol erst in 2 Stunden verbraucht.

Diese Unterschiede erklären die verschiedene Stabilität der 3 Carbinole gegen Natriumhydrogencarbonat-Lösung; je langsamer das gegen OH' und damit gegen NaHCO_3 -Lösung empfindliche Endiol nachgeliefert wird, um so weniger Substanz wird durch die NaHCO_3 -Behandlung zerstört werden.

Enolgehalt und Enolisierungsgeschwindigkeit der 3 Carbinole IV, V und VI zeigen eine gewisse Parallelität.

c) Absorptionsspektren im UV. und Vergleich der durch die Enolisierung bewirkten Verschiebung der Absorptionsmaxima: Die Absorptionsspektren der 3 Carbinole IV, V und VI in verschiedenen Lösungsmitteln (Methanol, Äthanol, Chloroform und Hexan) werden durch die Figuren 3—5 wiedergegeben. Die Absorptionsbande mit Max. bei $360\text{ m}\mu$ scheint für die Endiolformen charakteristisch (vgl. auch Helv. **33**, 1711 u. f.).

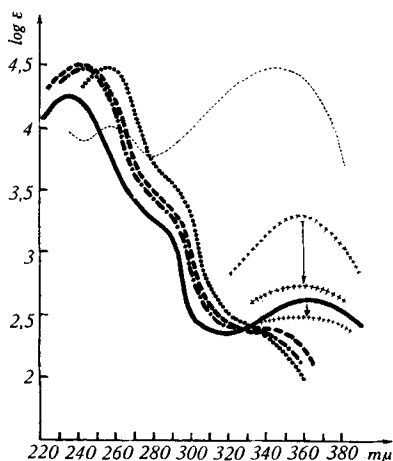


Fig. 3.

Absorptionsspektrum von Dibenzoylcarbinol.

Dibenzoylcarbinol in	Maxima
— Methanol	234, $360\text{ m}\mu$
- - - Alkohol	242, — $\text{m}\mu$
..... Chloroform	255, — $\text{m}\mu$
- · - · - n-Hexan	244, — $\text{m}\mu$
xxxxxx Alkohol-Wasser pH 7	—, $360\text{ m}\mu$
..... Dibenzoylmethan in Alkohol	254, $345\text{ m}\mu$

Aus Figur 3 ist zu entnehmen, dass Dibenzoylcarbinol in Methanol am stärksten, in Äthanol merklich, in CHCl_3 und Hexan sehr schwach enolisiert ist. Das Maximum bei $360 \text{ m}\mu$ ist instabil und nimmt rasch ab; bei $\text{pH} = 7$ ist das viel stärker ausgebildete Absorptionsmaximum bei $360 \text{ m}\mu$ noch instabiler und dessen Extinktion fällt schnell.

Figur 4 lässt erkennen, dass Ditoluyldcarbinol in Methanol die für das Endiol charakteristische Bande Max. $355 \text{ m}\mu$ aufweist; diese ist aber längere Zeit stabil. In der auf $\text{pH} = 7$ abgepufferten Lösung ist diese Absorptionsbande schwächer ausgebildet als diejenige des Dibenzoylcarbinols; sie ist aber viel beständiger.

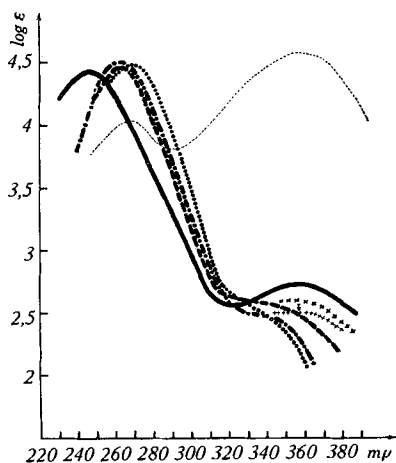


Fig. 4.

Absorptionsspektrum von Ditoluyldcarbinol.

Ditoluyldcarbinol in	Maxima
— Methanol	245, 355 $\text{m}\mu$
- - - Alkohol	263, — $\text{m}\mu$
..... Chloroform	269, — $\text{m}\mu$
-.-.- n-Hexan	264, — $\text{m}\mu$
xxxxxx Alkohol-Wasser pH 7	—, 355 $\text{m}\mu$
..... Ditoluyldmethan in Alkohol	270, 358 $\text{m}\mu$

Figur 5 zeigt, dass Dianisoylcarbinol in Methanollösung keine Endiolbande (Max. $360 \text{ m}\mu$) besitzt, und in der auf $\text{pH} = 7$ gepufferten Lösung ist sie kaum angedeutet. Dieses Carbinol hat, wie auch die anderen oben erwähnten Untersuchungen zeigten, von den 3 Vergleichssubstanzen das geringste Enolisierungsvermögen.

Die bei $360 \text{ m}\mu$ liegenden Absorptionsmaxima, welche an den auf $\text{pH} = 7$ gepufferten Lösungen der 3 Carbinole bestimmt worden

sind, wiesen folgende zeitliche Abnahmen auf: die Extinktionen gingen innerhalb 7 Minuten zurück beim

Dibenzoylcarbinol um ca. 0,6 log. ϵ -Einheiten

Ditoluylcarbinol um ca. 0,1 log. ϵ -Einheiten

Dianisoylcarbinol um ca. 0,01 log. ϵ -Einheiten.

Das spektrale Verhalten der 3 Carbinole steht daher mit dem chemischen in Übereinstimmung. Alle mitgeteilten Beobachtungen bestätigen, dass die Substitution der p, p'-Stellungen im Dibenzoylcarbinol durch CH_3 - bzw. $-\text{OCH}_3$ -Gruppen, also durch positive Substituenten, die Enolisierung und die Enolisierungsgeschwindigkeit des Carbinols vermindert.

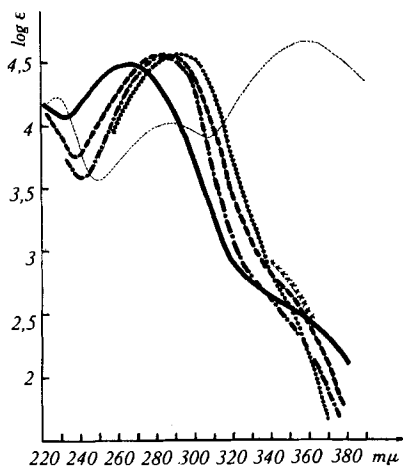


Fig. 5.

Absorptionsspektrum von Dianisoylcarbinol.

Dianisoylcarbinol in	Maxima
— Methanol	264 mμ
- - - Alkohol	286 mμ
..... Chloroform	292 mμ
- · - · - n-Hexan	287 mμ
xxxxxx Alkohol-Wasser pH 7	— mμ
..... Dianisoylmethan in Alkohol	292, 361 mμ

Was den Mechanismus der Bildung des [p, p'-Dimethyldibenzoyl]-carbinols (V) und des [p, p'-Dimethoxy-dibenzoyl]-carbinols (VI) aus Ditoluylmethan bzw. Dianisoylmethan sowie ihre durch OH' bewirkte Umlagerung in Ester anbelangt, so verweisen wir auf unsere früheren Ausführungen über das Dibenzoylcarbinol¹⁾.

¹⁾ Helv. **33**, 1713 und 1719 (1950).

Im experimentellen Teil dieser Abhandlung wird noch über Versuche referiert, die bezweckten, aus Benzoyl-cinamoylmethan und Benzoylacetone die entsprechenden Carbinole $C_6H_5COCHOHCOCH=CHC_6H_5$ und $C_6H_5COCHOHCOCH_3$ durch Oxydation mit Persäuren zu gewinnen. Das erwartete Benzoyl-cinamoyl-carbinol bzw. seine Endiolform scheinen aber so unbeständig zu sein, dass ihre Isolierung nicht gelang. Dagegen erhielten wir das Umlagerungsprodukt des unbeständigen Endiols, den Zimtsäureester des Benzoylcarbinols (Smp. 138°).

Die Oxydation des Benzoylacetons mit Perphthalsäure führte zu einer kristallinen Substanz, die nach der Enoltitration zu ca. 80% aus Benzoyl-acetylcarbinol zu bestehen scheint. Die Reindarstellung der Verbindung steht aber noch aus.

Experimenteller Teil.

Oxydation von [p, p'-Dimethoxy-dibenzoyl]-methan mit Benzopersäure. 10 g des durch *Claisen*-Kondensation aus Anissäureester und p-Methoxy-acetophenon leicht zugänglichen [p, p'-Dimethoxy-dibenzoyl]-methans wurden in Chloroformlösung mit 3,7 g Benzopersäure (1 Mol pro Mol Diketon) oxydiert. Nach 10 Stunden war die gesamte Persäure verbraucht. Das Chloroform wurde im Vakuum verdampft und der halb feste, gelbe Rückstand mit wenig Methanol versetzt, wobei die Hauptmenge des bei der Reaktion entstandenen Anisoyl-carbinol-anisoats $CH_3OC_6H_4COCH_2O \cdot COC_6H_4OCH_3$ ungelöst blieb. Man nutschte dieses ab, wusch es mit wenig Methanol, dampfte die methanolische Lösung im Vakuum ein, nahm den Rückstand in Äther auf, entzog die in der Ätherlösung vorhandene Benzoesäure durch kurzes Ausschütteln mit wässriger Hydrogencarbonatlösung, wusch die Ätherlösung mit wenig Wasser und trocknete sie. Hierauf engten wir die Ätherlösung ein und versetzten sie mit Ligroin. Im Verlaufe einiger Stunden kristallisierte dann aus ihr das [p, p'-Dimethoxy-dibenzoyl]-carbinol aus. Es liess sich aus Ligroin leicht umkristallisieren und wurde dabei in blendend weissen, feinen Nadeln von wateähnlicher Beschaffenheit erhalten.

[p, p'-Dimethoxy-dibenzoyl]-carbinol schmilzt bei 81° unter Gelbfärbung; es löst sich leicht in Methanol, wobei die Lösung eine schwach gelbe Farbe annimmt. Gegen Natriumhydrogencarbonat ist es verhältnismässig beständig.

$C_{17}H_{16}O_5$ Ber. C 67,97 H 5,37 OCH_3 20,66 akt. H für 1 H 0,336; für 2 H 0,671%
(300,1) Gef. „ 68,17 „ 5,35 „ 20,85 „ H 0,33—0,49%

Die Titration mit *Tillmans*-Reagens unter Stickstoff bei pH 7 ergab einen Endiol-Gehalt von 98%, die Titration mit Jod bei pH 6 einen solchen von 99,5%.

Die Farbe der methanolischen Lösung des [p, p'-Dimethoxy-dibenzoyl]-carbinols ist bei pH 6 farblos, bei pH 7 ganz schwach gelb, bei pH 8 deutlich gelb.

Das bei der Oxydation des [p, p'-Dimethoxy-dibenzoyl]-methans gleichzeitig entstandene Anisoyl-carbinol-anisoat haben wir mehrmals aus siedendem Alkohol umkristallisiert und so in grossen, schweren Prismen erhalten, die bei 142° schmolzen. Der Hydroxamsäure-Test fiel mit der Verbindung positiv aus. Eine Synthese des Anisoyl-carbinol-anisoats aus Bromacetyl-anisol und dem Natriumsalz der Anissäure führte zu einer Verbindung, welche mit der unsrigen keine Schmelzpunktsdepression ergab.

$C_{17}H_{16}O_5$ Ber. C 67,97 H 5,37 OCH_3 20,66%
(300,1) Gef. „ 68,10 „ 5,47 „ 20,69%

Oxydation des [4,4'-Dimethyl-dibenzoyl]-methans mit Perbenzoesäure. Zwecks Feststellung, ob die Oxydation des Diketons mit äquimolekularen Mengen Persäure die optimalen Mengen Endiol liefert oder ob bei kleineren oder grösseren Quantitäten Perbenzoesäure höhere Ausbeuten an Endiol erzielt werden können, haben wir folgende Versuche angestellt:

4 Ansätze, die gleiche Mengen von Diketon in Chloroform gelöst enthielten, wurden mit 30 bzw. 60 bzw. 90 bzw. 120% der für 1 Mol berechneten Menge Perbenzoesäure versetzt. Nachdem die Oxydation beendet war, hat man je 1 cm³ der Lösungen entnommen, vom Chloroform befreit und den Rückstand in 2 cm³ Methanol aufgenommen. Nach Zufügen von 2 cm³ Puffer (pH 7) wurde mit *Tillmans*-Reagens unter Stickstoff titriert. Es zeigte sich, dass der Endiol-Gehalt der 4 Proben parallel mit dem Persäurezusatz anstieg und in allen Fällen ca. 20% der Theorie, bezogen auf die angewandte Persäure, betrug. Trotzdem die 4. Probe die höchste Endiol-Ausbeute lieferte, haben wir für die Oxydation des [4,4'-Dimethyl-dibenzoyl]-methans mit Perbenzoesäure doch das molare Verhältnis 1:1 gewählt, da ein Überschuss an Persäure Abbau-Produkte erzeugt, die bei der Isolierung des Endiols stören.

10 g [4,4'-Dimethyl-dibenzoyl]-methan wurden im Minimum der notwendigen Menge Chloroform bei Zimmertemperatur gelöst und dazu innerhalb von 3 Stunden die äquimolekulare Menge Perbenzoesäure in Chloroformlösung zugesetzt. Durch Kühlung mit Wasser haben wir die Reaktionslösung zuerst bei ca. 15° gehalten. In einigen Stunden war die Oxydation beendet. Nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, dass das gebildete [4,4'-Dimethyl-dibenzoyl]-carbinol gegen kalte Natriumhydrogencarbonat-Lösung verhältnismässig stabil ist, hat man die Chloroform-Lösung mit kalter Hydrogencarbonatlösung schnell ausgeschüttelt, hierauf mit Wasser alkalifrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Dann wurde die Chloroformlösung im Vakuum verdampft und der kristalline, gelbliche Rückstand fraktioniert aus Ligroin kristallisiert. Die ersten 3 Kristallfraktionen bestanden hauptsächlich aus p-Toluyldibenzoyl-toluylsäureester. Dieser Ester kristallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 145° schmelzen. Die weiteren Fraktionen lieferten Kristallgemische, welche reich an [p, p'-Dimethyl-dibenzoyl]-carbinol waren und aus denen die letztere Verbindung durch weitere Kristallisationen in Form farbloser Nadelchen rein erhalten werden konnte. [p, p'-Dimethyl-dibenzoyl]-carbinol schmilzt bei 95–97° unter Gelbfärbung; seine methanolische Lösung ist gelb und wird bei Natriumhydrogencarbonat-Zusatz intensiv gelb. Die Substanz löst sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht, besonders in Methanol. Titrationen mit *Tillmans*-Reagens und mit Jod ergaben bei pH 6 Werte, welche annähernd 100% Enol entsprachen.

C₁₇H₁₆O₃ Ber, C 76,12 H 6,01 akt. H für 1 H 0,376; für 2 H 0,751%
(268,1) Gef. „ 75,86 „ 6,09 „ H 0,465%

Oxydation von Benzoyl-cinamoyl-methan mit Perbenzoesäure. 10 g Benzoyl-cinamoyl-methan wurden mit der äquivalenten Menge (1 Mol auf 1 Mol) Perbenzoesäure in Chloroformlösung unter Kühlung oxydiert. Nach 12 Stunden war die Reaktion beendet. Eine Vorprobe zeigte, dass das entstandene Endiol gegenüber Natriumhydrogencarbonat sehr instabil ist, so dass eine Entfernung der Benzoesäure aus der Lösung durch Ausschütteln mit Natriumhydrogencarbonat nicht in Frage kam. Die Chloroformlösung wurde daher im Vakuum eingedampft und der kristalline Rückstand in absolutem Äther aufgenommen. Es hinterblieb ein farbloses, kristallines Produkt, das aus Alkohol in feinen farblosen Nadeln kristallisierte, die bei 138° schmolzen. Die Verbindung erwies sich als der Zimtsäureester des Benzoyl-carbinols, welcher aus dem primär gebildeten Epoxid bzw. dem Endiol durch Umlagerung entstanden war. Der Ätherauszug wurde vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand einer fraktionierten Kristallisation aus Alkohol unterworfen. Infolge der Instabilität des Endiols war es aber nicht möglich, diese Verbindung rein zu isolieren. Lösungen der Endiol-haltigen Fraktionen färben sich auf Zusatz von Natriumhydrogencarbonat-Lösung tief orange und reduzieren für kurze Zeit *Tillmans*-Reagens sehr schnell. Eine solche, mit Natriumhydrogencarbonat versetzte Lösung verliert aber ihr Reduktionsvermögen innerhalb von 20–30 Sekunden. Hierbei entsteht durch Umlagerung der schon erwähnte Zimtsäureester des Benzoyl-carbinols.

Oxydation von Benzoyl-aceton mit Perbenzoesäure und Perphthalsäure. 10 g Benzoyl-aceton wurden mit der äquimolekularen Menge Perbenzoesäure in Chloroformlösung unter Kühlen oxydiert. In einer Stunde war die Oxydation beendet. Wir haben die Lösung mit kalter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen

und nach dem Trocknen vom Chloroform befreit. Durch Auflösen in möglichst wenig Methanol und starkes Abkühlen wurde so viel wie möglich von dem unveränderten Ausgangsmaterial (Benzoyl-aceton) kristallin abgetrennt. Die nicht kristallisierenden Rückstände der Mutterlauge hat man im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Dabei liessen sich indessen keine Fraktionen abtrennen, die einen höheren Endiol-Gehalt als ca. 20% aufwiesen.

Aus diesen Gründen wurde eine zweite Probe Benzoylacetone mit Perphthalsäure in Äther oxydiert. Nach der Oxydation haben wir den Äther verdampft, den kristallinen Rückstand, der hauptsächlich aus Perphthalsäure, Benzoesäure und Ausgangsmaterial bestand, so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis die wässrigen Auszüge praktisch keine Reduktion von *Tillmans*-Reagens aufwiesen. Der wässrige Extrakt wurde hierauf mit Natriumchlorid gesättigt, filtriert und erschöpfend extrahiert. Nach der Befreiung des getrockneten Ätherauszuges vom Lösungsmittel blieben ca. 2 g eines hellgelben kristallinen Produktes zurück, welches, mit *Tillmans*-Reagens bei pH 6 titriert, einen Endiol-Gehalt von ca. 73% aufwies. Die Analyse stimmte auf das erwartete Endiol.

$C_{10}H_{10}O_3$ (178,08) Ber. C 67,39 H 5,66% Gef. C 67,59 H 5,51%

Der bei der Titration zu niedrig ausfallende Endiolgehalt weist darauf hin, dass die Verbindung nicht ganz einheitlich war und wahrscheinlich von dem Umlagerungsprodukt (Benzoyl-carbinol-acetat oder Mono-oxy-aceton-benzoat) enthielt.

Das rohe Endiol-Präparat liess sich in alkoholischer Lösung mit o-Phenylendiamin leicht zum 2-Phenyl-3-oxy-chinoxalin kondensieren, das bei 247° schmolz. Ein auf anderem Wege hergestelltes Präparat von 2-Phenyl-3-oxy-chinoxalin ergab mit dem vorgenannten keine Schmelzpunktsdepression.

$C_{14}H_{10}ON_2$ Ber. C 75,65 H 4,55 N 12,61%
(222,08) Gef. „ 75,30 „ 4,60 „ 12,50%

Zusammenfassung.

Durch Oxydation von [p, p'-Dimethyl-dibenzoyl]-methan (II) und [p, p'-Dimethoxy-dibenzoyl]-methan (III) mit Perbenzoesäure wurden das Ditoluyicarbinol V und das Dianisoylcarbinol VI dargestellt und ihre Eigenschaften mit dem früher beschriebenen Dibenzoylcarbinol verglichen.

Durch reduktometrische Titrations, Bestimmung der Enolisierungsgeschwindigkeit und durch die Absorptionsspektren wurde gezeigt, dass die beiden Carbinole V und VI eine geringere Enolisierungstendenz besitzen als Dibenzoylcarbinol IV, und dass ihre Endiolformen gegen OH-Ionen weniger empfindlich sind als die Endiolform des Dibenzoylcarbinols. Alle 3 Carbinole werden durch OH-Ionen mehr oder weniger schnell in die isomeren Ester: Benzoylcarbinolbenzoat bzw. Toluylicarbinol-toluylsäureester bzw. Anisoylcarbinolanisat umgelagert.

Versuche zur Oxydation des Benzoyl-cinamoylemethans und Benzoylacetons mit Benzopersäure bzw. Perphthalsäure führten bisher nicht zu den reinen Carbinolverbindungen. Immerhin liess sich zeigen, dass auch in diesen Fällen die Oxydationen im Prinzip analog verlaufen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.