

Über die Alkalisalze von o-Diketonen und die Benzilsäure-Umlagerung.

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich
zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte
Nr. 338. Promotionsarbeit
vorgelegt von
August Binkert, dipl. Ingenieur-Chemiker
aus Littau (Luzern).

Referent: Herr Prof. Dr. H. Staudinger.
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz.

Weida i. Thür. 1923.

Druck von Thomas & Hubert.
Spezialdruckerei für Dissertationen.

Leer - Vide - Empty

Meiner Mutter.

Leer - Vide - Empty

Gerne benütze ich die Gelegenheit, auch an dieser Stelle
meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Hermann Staudinger,

auf dessen Anregung hin vorliegende Arbeit unternommen wurde,
für sein außerordentlich reges Interesse, mit dem er meine Unter-
suchungen verfolgte, und sein vielseitiges Wissen, das er mir stets
in reichem Maße zur Verfügung stellte, meinen ebenso verbind-
lichsten wie aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Leer - Vide - Empty

Theoretischer Teil.

1. Einleitung.

Über den Einfluß der Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit von Doppelbindungen sind im hiesigen Institut schon zahlreiche Arbeiten ausgeführt worden. Diese Arbeiten hatten das Ergebnis, daß ungesättigte Gruppen durch anorganische Substituenten an Reaktionsfähigkeit verlieren, und daß gleichzeitig die Farbe abnimmt, während durch organische Reste die Reaktionsfähigkeit zunimmt.

Eine Tabelle mag den Einfluß der Substituenten bei verschiedenen Doppelbindungen illustrieren:

	Ester	Säure	Salz
$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{=} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ <p>farblos, reaktionsfähig</p>	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{=} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ <p>farblos</p>	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{=} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ <p>farblos</p>	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{ONa} \\ \diagup \\ \text{=} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ <p>farblos</p>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{O}$ <p>grün, polymerisiert</p>	$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{O}$ <p>farblos</p>	$\text{HO}-\text{N}=\text{O}$ <p>farblos, nur in Lösung</p>	$\text{NaO}-\text{N}=\text{O}$ <p>farblos</p>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O}$ <p style="text-align: center;"> </p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O}$ <p>gelb</p>	$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}=\text{O}$ <p style="text-align: center;"> </p> $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}=\text{O}$ <p>farblos</p>	$\text{HO}-\text{C}=\text{O}$ <p style="text-align: center;"> </p> $\text{HO}-\text{C}=\text{O}$ <p>farblos</p>	$\text{NaO}-\text{C}=\text{O}$ <p style="text-align: center;"> </p> $\text{NaO}-\text{C}=\text{O}$ <p>farblos</p>
$\text{C}_6\text{H}_5 \diagup \text{C}=\text{S}$ <p style="text-align: center;"> </p> $\text{C}_6\text{H}_5 \diagdown \text{C}=\text{S}$ <p>blau</p>	$\text{CH}_3 \diagup \text{C}=\text{S}$ <p style="text-align: center;"> </p> $\text{CH}_3 \diagdown \text{C}=\text{S}$ <p>farblos</p>		$\text{NaO} \diagup \text{C}=\text{S}$ <p style="text-align: center;"> </p> $\text{NaO} \diagdown \text{C}=\text{S}$ <p>farblos.</p>

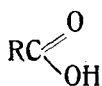
Überall nimmt infolge der Substituenten sowohl Reaktionsfähigkeit wie auch Farbe von links nach rechts ab, ein Zeichen,

daß beide zusammenhängen und wohl durch den ungesättigten Charakter hervorgerufen werden. Anders verhält es sich aber bei Kohlenstoffdoppelbindungen, ihre Reaktionsfähigkeit wird durch anorganische Substituenten eher gesteigert; und dies in allen Fällen, ob aliphatische, aromatische, einfache wie konjugierte Doppelbindungen vorliegen¹⁾.

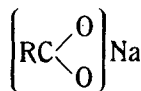
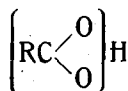
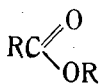
Auf die besondere Reaktionsfähigkeit der Enolverbindungen hat K. H. Meyer²⁾ aufmerksam gemacht, deren Additionsfähigkeit gegenüber Halogen, Diazoverbindungen, salpetriger Säure lediglich durch den Eintritt einer —OR-Gruppe in eine Doppelbindung verursacht ist. Der reagierende Teil ist die Kohlenstoffdoppelbindung selbst, ihre Reaktionsfähigkeit wird nur gesteigert. Die Doppelbindungen im Benzol erhalten durch den Eintritt von Hydroxyl eine „Aktivierung“³⁾.

Durch die Salzbildung wird der Charakter der OH-Gruppe noch weiter verstärkt, und zwar bei den erstgenannten chromophoren Gruppen in dem Sinn, daß der ungesättigte Charakter noch weniger hervortritt.

So absorbieren die Salze in der Regel noch weniger als die freien Säuren. Dies hat besonders Hantzsch⁴⁾ bei der Untersuchung der Carbonsäuren gezeigt, wo er nachwies, daß die carbonsauren Salze viel schwächer absorbieren als die Carbonsäureester und die freien Carbonsäuren. Die freien Carbonsäuren können dagegen in zwei Formen auftreten, einer stärker absorbierenden, die den Estern, und einer schwächer absorbierenden, die den Salzen gleicht:



absorbieren stärker,



absorbieren schwächer.

¹⁾ Staudinger und Kon, A. 384, 38 (1911); A. 387, 254 (1912); H. Schneider, Diss. Zürich, 1916; E. Suter, Diss. Zürich, 1920.

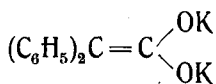
²⁾ K. H. Meyer, A. 398, 66 (1913); B. 54, 2265 (1921).

³⁾ Schon vor K. H. Meyer haben Staudinger und Kon (l. c.) diese Ansicht vertreten.

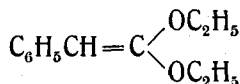
⁴⁾ Hantzsch, B. 50, 1422 (1917).

Bei den Äthylenderivaten finden wir wieder gerade die umgekehrte Wirkung. Die Enolate absorbieren stärker und sind reaktionsfähiger als die freien Enolverbindungen. Weiter zeigt sich das bei den Phenolen, wo die Phenolate reaktionsfähiger sind (autoxydabler) als die freien Phenole und ein andersartiges Absorptionsspektrum zeigen¹⁾.

Ganz besonders auffallend ist die Reaktionsfähigkeit der Methylenkohlen säurederivate, den Enolverbindungen von Säuren. Die K-Salze sind gelb und sehr reaktionsfähig²⁾, während die Acetale träge und farblos sind³⁾:



gelb, reaktionsfähig.



farblos, reaktionsträge.

Die Äthylenbindung erhält durch Substitution von —OMe-Gruppen einen stark ungesättigten Charakter. Die besondere Reaktionsfähigkeit der mehrwertigen Phenole in alkalischer Lösung läßt sich damit in Zusammenhang bringen. In allen Fällen wird die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung deshalb stark verändert, weil wir nicht mehr die normalen Valenzverbindungen haben, sondern Komplexe. Die Äthylenbindung im Komplex wird danach viel reaktionsfähiger.

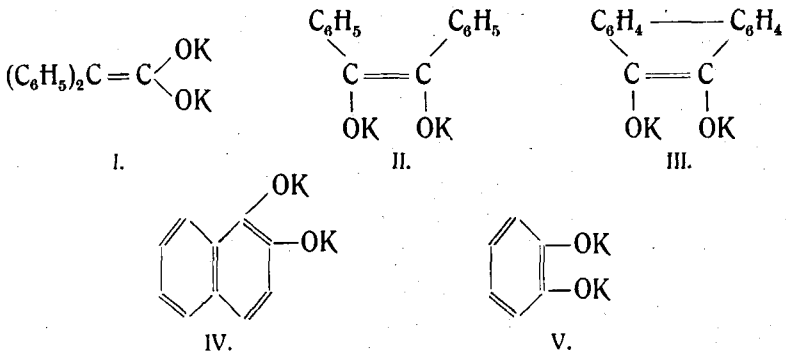
Äther	Freie OH-Verbindung	Salze	Salze als Komplexe
$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{C} = \text{CHCOOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{C} = \text{CHCOOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OH} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{C} = \text{CHCOOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{ONa} \end{matrix}$	$(\text{CH}_3\text{C} = \text{CHCOOC}_2\text{H}_5)' \text{Na}^+$
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{C} \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{matrix} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}) \\ \text{unbeständig} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{C} \begin{matrix} \text{OK} \\ \text{OK} \end{matrix} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} \end{matrix}$	$\begin{matrix} (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix})'' \text{K}_2 \\ (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})' \text{Na}^+ \end{matrix}$

¹⁾ Vergl. Ley, Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen, Leipzig 1911, Seite 88.

²⁾ Vergl. P. J. Meyer, Diss. Zürich, 1922 [Helv. 5, 656 (1922)].

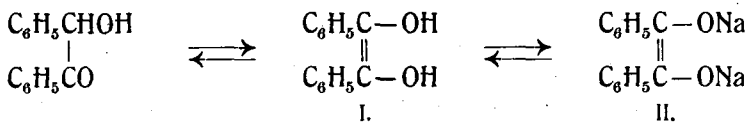
³⁾ Staudinger und Rathsam, Helv. 5, 652 (1922).

Um diese Annahme zu prüfen schien es von Interesse, einfache Äthylenderivate mit zwei symmetrischen Hydroxylgruppen zum Vergleich heranzuziehen, die analog dem Brenzkatechin gebaut sind. Es wurden daher das Stilbendioldikalium (II.) [Benzildikalium], das dem diphenylmethylenkohlsauren Kalium (I) isomer ist, das Phenanthrenchinon- (III.), β -Naphthochinon- (IV.) und Brenzkatechindikalium (V.) hergestellt und näher untersucht, was im folgenden besprochen werden soll:



2. Stilbendiolderivate.

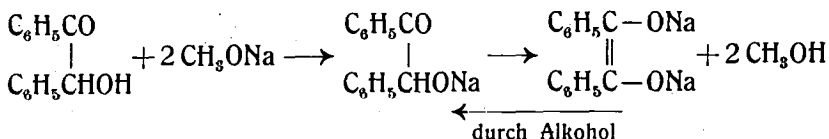
Das Stilbendiol (I.) ist das Enolderivat des Benzoin und bildet sich nach Thiele¹⁾ primär bei der Reduktion des Benzils. Die freie Enolverbindung ist unbekannt, da sie sich sofort in das Benzoin umlagert. Hingegen wurde ihr Auftreten bei der Reduktion des Benzils dadurch nachgewiesen, daß bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gearbeitet wurde, wobei das Stilbendiol gleich nach Entstehen acetyliert wird. Die beiden möglichen stereoisomeren Diacetate sind von Thiele erhalten worden und bilden farblose, beständige Verbindungen:



¹⁾ Thiele, A. 306, 142 (1899).

Es war nun zu erwarten, daß die Alkalisalze des Stilbendiols (II.) beständiger als die freie Verbindung, als Enolate aber sehr reaktionsfähig und tiefarbig wären.

Von der Annahme ausgehend, Benzoin könne in Lösung, wenn auch nur in geringer Menge, enolisiert sein, somit ein Gleichgewicht zwischen viel Benzoin und wenig Stilbendiol bilden, wurde versucht, die Enolform durch Umsatz mit Natriummethylat zu fixieren, um so das Dinatriumsalz zu erhalten. Es zeigte sich aber, daß beim Einwirkenlassen von 2 Mol festem, pulverisiertem Natriummethylat auf 1 Mol Benzoin, in Benzol gelöst, in der Kälte keine Färbung, keine Reaktion eintritt, in der Wärme dagegen, trotz Arbeiten in Wasserstoffatmosphäre, tiefgreifende Zersetzung in Benzoe- und Benzilsäure neben unkristallisierbaren Produkten¹⁾. Die Tendenz zur Enolisierung scheint sehr gering zu sein, resp. wie sich nachher zeigte, wird die vorhandene Enolverbindung sofort hydrolysiert, sie ist bei Gegenwart von Alkohol nicht beständig:



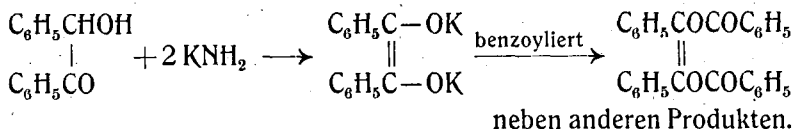
Analoge Verhältnisse haben Staudinger und Meyer²⁾ beim Einwirken von Natriumäthylat auf diphenylelessigsäures Natrium beobachtet, wo auch die Bildung des methylenkohlsauren Salzes nicht eintritt.

Etwas mehr Erfolg hatte ich bei der Einwirkung von Kaliumamid auf Benzoin in flüssigem Ammoniak. Dabei entsteht eine tiefrote Verbindung, die das gesuchte Dikaliumsalz enthält, wie durch Überführen in Derivate nachgewiesen wurde. Die Ausbeuten sind aber schlecht, nur 10—20%, da keine einheitliche Reaktion eintritt. Neben dem Stilbendiolderivat treten Reduktionsprodukte, wie Hydrobenzoin, dazu noch Kondensationsprodukte mit Ammoniak auf. Obwohl Benzoin von flüssigem Ammoniak

¹⁾ Die Zersetzung von Benzoin durch Alkalien hat besonders Limpricht und Mitarbeiter untersucht; B. 4, 335 (1871); A. 155, 89 (1870).

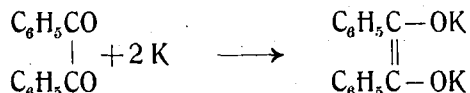
²⁾ Staudinger und Meyer, Helv. 5, 674 (1922).

nicht angegriffen wird, scheint die Enolform, das Stilbendiol, viel reaktionsfähiger gegen Ammoniak zu sein, wie die Ketoform¹⁾:



Das farblose Stilbendioldibenzoat, das sogenannte Isobenzil, ist schon auf anderem Weg dargestellt und untersucht worden²⁾, ich werde bei späteren Versuchen nochmals darauf zurückkommen.

Viel leichter erhält man das gesuchte Salz, statt vom Benzoin und seinem Enolprodukt auszugehen, durch direkte Addition von Kalium an Benzil:



Alkaliadditionsprodukte des Benzils sind schon vielfach untersucht worden. Alle früher ausgeführten Arbeiten beschränkten sich mit der Einwirkung von 1 Mol Benzil auf 1 Atom Kalium oder Natrium. Die Anlagerung von 2 Molekülen Alkalimetall an 1 Mol Benzil wurde bis anhin noch nicht vorgenommen.

Die ersten Angaben stammen von Beckmann und Paul³⁾, die das Auftreten einer tiefvioletten Verbindung aus 1 Mol Benzil und 1 Mol Natrium beobachtet haben und sie als ein dimolekulares Produkt ansahen (Formel III).

Schlenk und Thal⁴⁾ haben auf andere Weise eine entsprechend zusammengesetzte blaue Kaliumverbindung isoliert und formulieren sie, wie die Kaliumadditionsprodukte an Ketone, als monomolekulares Metallketylderivat (Formel IV), da sie auf analoge Weise wie andere Metallketylyle erhalten worden war. Derivate wurden keine

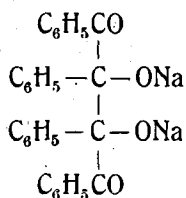
¹⁾ Anmerkung: Es ist irrtümlicher Weise angegeben worden [Helv. 5, 703 (1922)], Benzoin werde durch flüssiges Ammoniak verändert.

²⁾ Brigel, A. 135, 172 (1865); Klinger, B. 16, 994 (1883); 19, 1862 (1886); Nef, A. 308, 287 (1899).

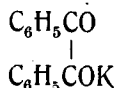
³⁾ Beckmann und Paul, A. 266, 1 (1891).

⁴⁾ Schlenk und Thal, B. 46, 2850 (1913).

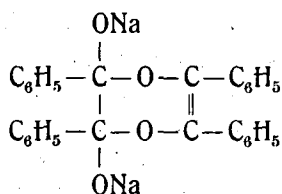
hergestellt. Eine andere Auffassung über diese Verbindungen hat Nef¹⁾ schon vor dieser letzten Arbeit vertreten, er hielt das Salz für eine molekulare Verbindung von Benzil mit dem Dinatriumsalz des Stilbendiols (Formel V), die leicht dissoziiert und so die Reaktionen des Stilbendiols zeigt, denn bei Einwirkung von Benzoylchlorid und Acetylchlorid erhielt er neben Benzil 1 Mol der entsprechenden Stilbendiolderivate.



III.



IV.



V.

Meine Untersuchungen führen zu Ergebnissen, die sich den Nef'schen Anschauungen nähern, dagegen von der Ansicht sowohl von Beckmann und Paul als auch von Schlenk und Thal abweichend sind. Nach Besprechen der Versuche werde ich meine Auffassung über diese Salze näher präzisieren. Anfangs arbeitete ich in flüssigem Ammoniak, entsprechend der von Schlubach²⁾ empfohlenen Methode, weil sie die großen Vorteile hat, daß man bei tiefer Temperatur arbeiten kann und daß das Kalium in sehr reaktionsfähiger, gelöster Form vorliegt. Nach früheren Angaben soll Benzil in flüssigem Ammoniak ohne Veränderung löslich sein³⁾. Bei den Versuchen wurden aber immer schlechte Ausbeuten erhalten und es zeigte sich später, daß Benzil und Ammoniak doch miteinander reagieren, unter Bildung stickstoffhaltiger Kondensationsprodukte wie sie bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Benzil erhalten werden⁴⁾.

Bei Zugabe von 1 Molekül Benzil zu einer Lösung von 2 Atomen Kalium in flüssigem Ammoniak erhält man eine tief-

¹⁾ Nef, A. 308, 286 (1899).

²⁾ Schlubach, B. 48, 12 (1915).

³⁾ Vergl. Bronn, Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel, Berlin 1905, S. 240.

⁴⁾ Vergl. Henius, A. 228, 343 (1885).

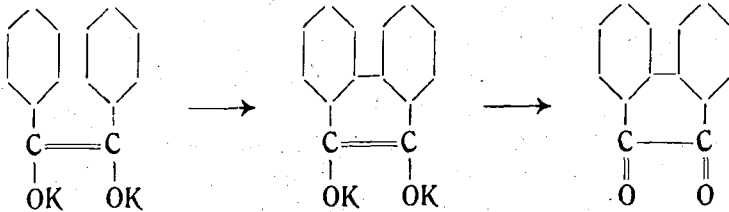
rote Lösung, und aus dieser beim Abdunsten des Ammoniaks ein rotes Salz, das nicht weiter gereinigt werden konnte. Dasselbe besteht zum Teil aus dem gesuchten Dikaliumsalz, zum Teil aber auch aus stickstoffhaltigen Körpern, die durch Einwirken von Ammoniak entstanden sind. Die Anwesenheit von Dikaliumsalz wurde durch Überführen ins Acetat, Benzoat nachgewiesen, aber diese Derivate nur in 10—20% Ausbeute erhalten. Läßt man auf 1 Atom Kalium nur 1 Molekül Benzil einwirken, so erhält man unreines Monokaliumsalz als eine tiefviolette Verbindung.

Zu reineren Salzen kommt man dagegen bei Vornahme der Reaktion in kochender Benzollösung. Läßt man 1 Molekül feingepulvertes Kalium in kochendem Benzol in Stickstoffatmosphäre unter peinlichem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit unter heftigem Schütteln auf 1 Mol Benzil einwirken, so erhält man eine tiefblauviolette Lösung, aus der sich ein schwarzvioletter Niederschlag abscheidet. Diese blauviolette Verbindung, das sogen. Monokaliumsalz bildet sich recht leicht und kann auch schon in der Kälte erhalten werden. Versucht man aber ein zweites Atom Kalium in das Molekül des Monokaliumsalzes einzufügen, also das Dikaliumsalz zu erhalten, so gelingt dies nur langsam im Verlauf von $1\frac{1}{2}$ Stunden. Das tiefrote Dikaliumsalz ist ziemlich löslich in Benzol, die heiße Lösung ist dunkelrotbraun, die erkaltete tiefrot. Gibt man von Anfang an 2 Atome Kalium mit 1 Mol Benzil zusammen, so geht die Reaktion auch hier zuerst über das violette Monokaliumsalz, während überschüssiges Kalium vorhanden ist, das im Lauf der weiteren Umsetzung verbraucht wird. Mit Kalium in Pyridin verläuft die Reaktion schon in der Kälte analog; mit Rubidium in Benzol dagegen bildet sich ein braungelbes Salz.

Sowohl Monokaliumsalz wie Dikaliumsalz wurden nicht analysiert, weil sie schwer umzukristallisieren waren und auch nicht ganz rein vorliegen, doch kann man aus den Reaktionsprodukten schließen, daß sie sich fast quantitativ bilden.

Zersetzt man das rote Dikaliumsalz mit Wasser, so wird das freie Stilbendiol gebildet, das sich in Benzoin umlagert, nebenher entsteht Phenanthrenchinon, das durch Austritt von 2 Atomen Wasser-

stoff und Ringschluß aus dem Benzil sich gebildet haben muß¹⁾, und primär wohl als Phenanthrenhydrochinon-dikalium vorliegt:



Es wäre daher wichtig, das reine Stilbendioldikaliumsalz herzustellen um seine Farbe zu beurteilen, denn das Phenanthrenhydrochinon-dikalium ist rot und könnte eventuell die starke Farbe verursachen. Wahrscheinlich ist das Dikaliumsalz nicht so tief-farbig, denn Benzil gibt schon in der Kälte mit einer Kaliumnatriumlegierung eine tiefbraunrote Lösung, die auf Ätherzusatz ein gelbbraunes Salz abscheidet.

Zur weiteren Charakterisierung wurde Benzoylchlorid auf das rote Salz einwirken gelassen und so das schon lange bekannte Isobenzil²⁾ (zu 90⁰/₁₀) erhalten, ein Zeichen, daß das Dikaliumsalz vorliegt. Neben der bekannten Form vom Smp. 159⁰ wurde noch ein zweiter isomerer Körper vom Smp. 187⁰ isoliert, der als α -Produkt bezeichnet werden muß. Mit Essigsäureanhydrid tritt momentan Entfärbung ein. Die Ausbeuten sind schlecht, da das Diacetat anfangs sehr schwer kristallisiert. Hauptsächlich wird die tiefer-schmelzende β -Form (110⁰) erhalten und nur bei den Versuchen in flüssigem Ammoniak auch die α -Isomere (153⁰). Beide Körper wurden schon von Thiele³⁾ dargestellt.

Beim Methylieren erhält man als Hauptmenge ein flüssiges Produkt, die β -Form, und in geringer Menge die höher-schmelzende α -Verbindung (127⁰). Diese Äther waren bis jetzt noch unbekannt.

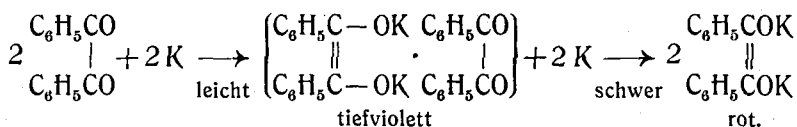
¹⁾ Vergleiche die Arbeiten von Scholl, A. 394, 111 (1912), wonach Benzil bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Ringschluß ebenfalls Phenanthrenchinon bildet (Seite 136).

²⁾ Brigel, A. 135, 172 (1865).

³⁾ Thiele, A. 306, 142 (1899).

In allen Fällen wird als Hauptprodukt die tieferschmelzende β -Form gewonnen, die voraussichtlich die cis-Verbindung darstellt. Wahrscheinlich liegt auch das Stilbendioldikalium in dieser Form vor¹⁾.

Läßt man 1 Atom Kalium auf 1 Molekül Benzil einwirken, so erhält man ein blauviolettcs Monokaliumsalz. Gibt man ein weiteres Atom Kalium zu und läßt reagieren, so bildet sich das rote Dikaliumsalz. Setzt man nun nochmals 1 Molekül Benzil zu, so tritt momentaner Farbenumschlag nach violett ein. Auf erneuten Kaliumzusatz (1 Mol) wird das Salz im Verlauf einer Stunde wieder rot, abermals mit 1 Mol Benzil versetzt sofort violett. Dies Farbenspiel läßt sich öfter wiederholen. Das violette Produkt ist eine Molekülverbindung, ein Chinhydron, das sich leicht bildet. Dies wird von weiterem Kalium nur schwer angegriffen und geht langsam aber vollständig in das Dikaliumsalz über:



Daß ein Chinhydron vorliegt und nicht ein Monokaliumsalz nach Schlenk und Thal²⁾ mit 3-wertigem Kohlenstoff, beweist auch der sofortige Farbenumschlag beim Zusammenbringen von Dikaliumsalz und Benzil, eine Erscheinung die für Chinhydronc charakteristisch ist.

Die Farbvertiefung entspricht der allgemein bei der Chinhydronbildung beobachteten; diese Verbindung ist also den tief-farbigcn Chinhydronen aus Phenanthrenhydrochinonkalium und Phenanthrenchinon, aus Hydrochinonkalium und Chinon, an die Seite zu stellen.

Die Zusammensetzung dieses violetten Körpers geht auch aus seinem Verhalten bei Umsetzungen hervor. Läge das Monokaliumsalz des Benzils vor, so sollte man quantitativ seine

¹⁾ Es wäre von Interesse beide Formen (cis und trans) zu isolieren, wozu allerdings wenig Möglichkeit vorhanden ist.

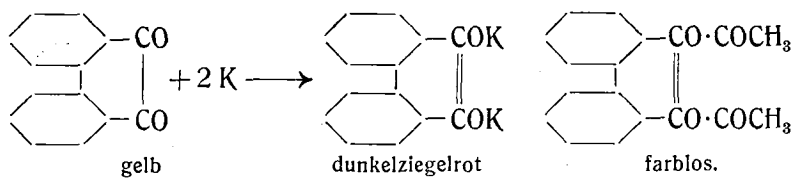
²⁾ Schlenk und Thal, B. 46, 2850 (1913).

Derivate erhalten. Nef¹⁾ hat aber schon gezeigt, daß sowohl beim Acetylieren und Benzoylieren, als auch beim Zersetzen mit Wasser, der Körper nicht als Benzilmonokaliumsalz reagiert, sondern so, wie wenn er aus 1 Mol Dikaliumsalz und 1 Mol Benzil zusammengesetzt wäre. Diese Befunde haben Nef auch veranlaßt, das Salz wie oben angegeben (Formel V) zu schreiben.

Ich habe die Angaben von Nef nachgeprüft und völlig richtig gefunden. Beim Zersetzen mit Wasser spaltet sich das Chinhydron in 1 Mol Benzoin und 1 Mol Benzil. Benzoyliert man das Chinhydron, so erhält man ein Gemisch von α - und β -Stilbendioldibenzoat, genau wie beim Benzoylieren des Dikaliumsalzes, nur mit dem Unterschied, daß hier noch eine äquivalente Menge Benzil sich unverändert vorfindet.

Um die Salzbildung auch an anderen o-Diketonen zu prüfen, wurde Phenanthrenchinon gewählt. Dies kann als ein Benzil aufgefaßt werden mit geschlossenem Ring, entstanden durch Austritt von 2 Atomen Wasserstoff. Die freie Enolform, das Reduktionsprodukt, ist hier als Phenanthrenhydrochinon bekannt, ein relativ beständiger Körper, der sich nicht wie das Stilbendiol umlagert.

Die Anlagerung von Kalium an Phenanthrenchinon kann in flüssigem Ammoniak vorgenommen werden, da es sich damit nicht umsetzt. In Wasserstoffatmosphäre läßt man auf 2 Mol Kalium in Ammoniak gelöst 1 Mol feinst gepulvertes, trockenes Phenanthrenchinon einwirken. Die anfangs dunkelbraun (Chinhydron) gefärbte Lösung wird im Verlauf einer halben Stunde dunkelviolett. Nach Abtreiben des Ammoniaks bleibt das dunkelziegelrote Phenanthrenchinondikaliumsalz zurück. Zur Identifizierung wurde es acetyliert; mit Essigsäureanhydrid geht es unter momentaner Entfärbung in das Diacetat über. Der Umsatz ist quantitativ.



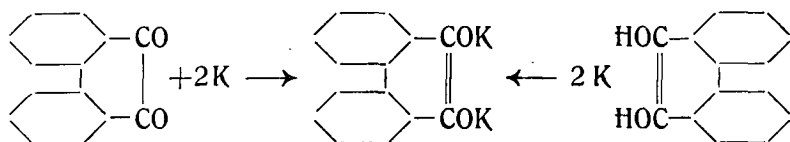
¹⁾ Nef, A. 308, 286 (1899).

Das Diacetat tritt nur in einer Form auf, in Folge der Ringbildung sind keine Stereoisomeren möglich. Es ist ein farbloser, kristallisierter Körper, der bei 200° schmilzt.

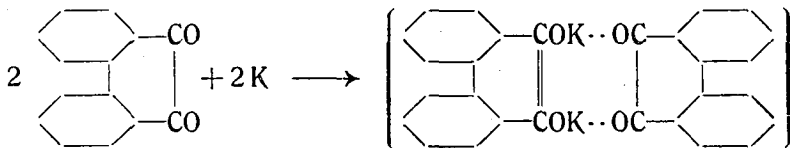
Man kommt also hier durch Acetylieren des Dikaliumsalzes zu Derivaten, die mit denjenigen des Phenanthrenhydrochinons identisch sind.

Um die Frage zu entscheiden, ob das Phenanthrenchinondikaliumsalz, wie es durch direkte Addition von Kalium an Phenanthrenchinon erhalten wird, dasselbe ist, wie das Phenanthrenhydrochinondikaliumsalz, wurde auch letzteres in trockenem Zustand hergestellt und acetyliert. Da Brenzkatechindikalium weiß ist, so könnte auch das Phenanthrenhydrochinondikalium weiß sein, und das rote Additionsprodukt wäre eine andersartig gebaute Verbindung. Allerdings hat schon Graebe¹⁾ erwähnt, daß die Lösung von Phenanthrenhydrochinon in Kalilauge unter Luftabschluß gelb bis rot gefärbt sei, je nach Reinheit.

Die Versuche zeigen, daß sowohl Phenanthrenchinondikaliumsalz, als auch Phenanthrenhydrochinondikalium, beides rote Salze sind, die dasselbe Acetylderivat, nämlich Phenanthrenhydrochinondiaceat liefern, somit identisch sind:



Läßt man Phenanthrenchinon und Kalium im Verhältnis 1:1 Mol aufeinander einwirken, so erhält man das Chinhydron:



Schon Graebe¹⁾ hat dieses Alkalisalz als ein Chinhydron betrachtet und erwähnt, es sei grün. Schlenk und

¹⁾ Graebe, A. 167, 146 (1873).

Thal¹⁾ fassen es entsprechend ihren Ansichten wieder als Metallketyl auf, als Monokaliumsalz mit dreiwertigem Kohlenstoff und geben an, daß es braun sei.

Was die Formel anbelangt, schließe ich mich der Auffassung von Graebe an, daß es sich auch hier um ein Chinhydron handelt, denn beim Acetylieren erhält man zum Teil das Diacetat des Dikaliumsalzes, zum Teil unverändertes Phenanthrenchinon zurück.

Über die Farbe des Salzes hingegen stimmen beide Angaben. Das völlig trockene Chinhydron ist ein schokoladenbraunes Pulver, bei Gegenwart von Wasser (wie bei Graebe) ist es dunkelgrün, säuert man an, so setzt sich das Alkalisalz des Chinhydrons zum freien Chinhydron um und dies ist wieder braun²⁾.

Ein anderes o-Diketon, das auf seine Fähigkeit Alkalimetall zu addieren und so Salze zu bilden untersucht wurde, ist das β -Naphthochinon. Es zeigt sich aber, daß das Keton selbst bei längerem Kochen mit Kalium in Benzol nicht reagiert.

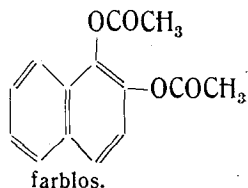
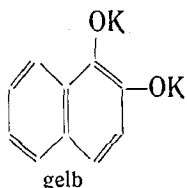
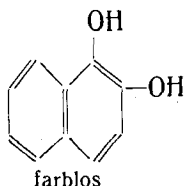
In flüssigem Ammoniak kann die Addition nicht vorgenommen werden, weil das β -Naphthochinon darin zu einem blauschwarzen Körper sich kondensiert. Auch hier ist, wie beim Phenanthrenchinon, die Diolverbindung beständig. Es ist dies das β -Naphthohydrochinon (das 1,2-Dioxynaphthalin).

Dinatrium und Dikaliumsalze des 1,2-Dioxynaphthalins sind als gelbe Pulver bekannt³⁾, die sich an der Luft grün färben. Ich habe diese Angaben nachgeprüft und richtig gefunden. Ein Molekül β -Naphthohydrochinon wird in absolutem Alkohol gelöst, in Wasserstoffatmosphäre mit 2 Atomen Kalium versetzt, es resultiert eine gelbe Lösung, die nach Abtreiben des Alkohols ein dunkelgelbes, kompaktes Salz zurück läßt. Zur Identifizierung des Salzes wurde es mit Essigsäureanhydrid acetyliert:

¹⁾ Schlenk und Thal, B. 46, 2840 (1913).

²⁾ Ähnliche Farbänderungen bei der Salzbildung der Chinhydronen, wie sie hier vorliegen, sind auch beim Phenochinon beobachtet worden, das beim Übergang in sein Kaliumsalz eine Farbvertiefung von Rot nach Blau zeigt (Jackson und Oenslager, Beilst. III, Bd. III, 344).

³⁾ Russig, J. pr. (2) 62, 57 (1900).



Das Diacetat, ein farbloser Körper, ist ebenfalls schon bekannt¹⁾. Vermischt man in Wasserstoffatmosphäre 1 Molekül hellgelbes Dikaliumsalz, in Methylalkohol gelöst, mit einer ebenfalls gelben Lösung eines Moleküls β -Naphthochinon, so findet sofort Chinhydronbildung statt, was an der tiefdunkelbraunen Farbe zu erkennen ist. Treibt man den Alkohol ab, so hinterbleibt ein braunviolettes Pulver.

Beim o-Chinon ist das Diolderivat, das Brenzkatechin, wiederum ein recht beständiger Körper, die Salze sind, wie bekannt, farblos und äußerst empfindlich gegen Sauerstoff. Schlenk und Thal²⁾ haben die Addition von Kalium an das o-Chinon untersucht und dabei beim Übergang ins Brenzkatechindikalium intensive Färbungen beobachtet. Ich habe keine Versuche in dieser Richtung ausgeführt, nehme aber an, daß es sich auch hier um chinhydronartige Zwischenprodukte handelt, während Schlenk und Thal die tiefe Farbe einem o-Chinonmonokaliumsalz zuschreiben.

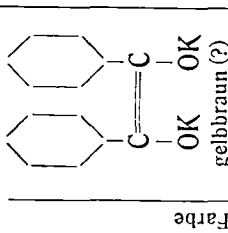
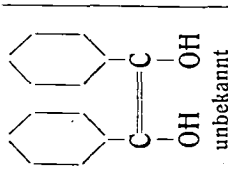
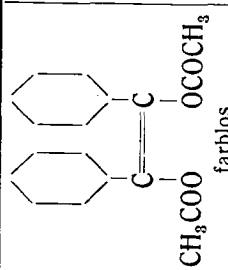
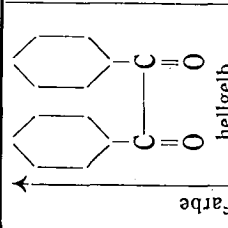
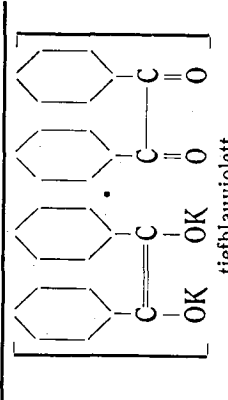
3. Farbe und Reaktionsfähigkeit der Äthylendiolderivate.

Vergleicht man die nebenstehenden Verbindungen in bezug auf ihre Farbe und Reaktionsfähigkeit, so fällt auf, daß der Einfluß bei den Stilbendiolderivaten und ihren Ketonen (Rubrik I, IV) sich gerade umgekehrt äußert. Je reaktionsfähiger das Stilbendiolderivat, um so träger das Diketon.

Je mehr der Benzolcharakter hervortritt, um so stärker macht sich bei den o-Diketonen der Chinoncharakter geltend (Farbe und

¹⁾ Korn, B. 17, 3025 (1884).

²⁾ Schlenk und Thal, B. 46, 2840 (1913).

I. Kaliumsalze	II. Freie Verbindung	III. Ester	IV. Diketon	V. Chinhydron
 <p>gelbbraun (?) ziegelrot</p>	 <p>unbekannt farblos</p>	 <p>farblos farblos</p>	 <p>hellgelb dunkelgelb</p>	 <p>tiefblauviolett braun</p>
<p>Abnahme der Reaktionsfähigkeit und Farbe</p>			<p>Abnahme der Reaktionsfähigkeit und Farbe</p>	
<p>Abnahme der Reaktionsfähigkeit und Farbe</p>				

Reaktionsfähigkeit), während die Diolverbindungen phenol-ähnlicher werden.

Die Chinhydrone der Verbindungen aus Gruppe I und IV sind alle tieffarbig, wie es den Chinhydrone entspricht.

Betrachtet man die Farbe der Äthylenderivate (I mit II und III), so ist auffallend, daß überall die Salze tieferfarbig sind als die freien Verbindungen und Ester. Beim Brenzkatechin ist dieser Farbenunterschied allerdings nicht bemerkbar. Aber es ist nach den vorliegenden Untersuchungen wahrscheinlich, daß es im Ultraviolett sehr viel stärker absorbiert als die freie Verbindung oder deren Ester und Äther¹⁾.

Es zeigt sich dabei, daß die tieferfarbigen Verbindungen sich besonders leicht umsetzen (z. B. mit Sauerstoff), die farblosen (II und III) dagegen nicht reagieren.

Aber auch die Salze unter sich sind verschieden reaktionsfähig. Das tieffarbige Benzildikalium ist weitaus empfindlicher, als das gelbe β -Naphthochinon- oder farblose Brenzkatechinsalz.

Das Benzildikalium besitzt eine rein aliphatische Doppelbindung und ist demzufolge am ungesättigsten. Beim Phenanthrenchinon hat der Benzolkern, dem die beiden Carbonylgruppen angehören, noch wenig den eigentlichen Typus eines aromatischen Rings. Wir können es am ehesten mit dem Benzil vergleichen (durch Ringschluß entstanden)²⁾.

Beim Salz des β -Naphthochinons tritt der Benzolcharakter schon typischer hervor und ist beim Brenzkatechin-Kalium völlig ausgebildet³⁾.

Es fragt sich nun, warum diese Salze so tieffarbig und reaktionsfähig sind gegenüber den freien Enolen und Estern.

¹⁾ Hantzsch [B. 43, 3049 (1910)] hat nachgewiesen, daß normalerweise die Gruppe $-\text{ONa}$, als stärkeres Auxochrom, die Absorptionsbande weit mehr nach längeren Wellen verschiebt, als das schwächere $-\text{OC}_2\text{H}_5$.

²⁾ Wie beim Benzil gehen Reaktionen beim Phenanthrenchinon besonders leicht an den beiden Carbonylkohlenstoffatomen vor sich (Reduktion, Oxydation, Diphenylenglykolsäure-Umlagerung).

³⁾ Dieser Unterschied wird auch durch die Theorie der Partialvalenzen erklärt.

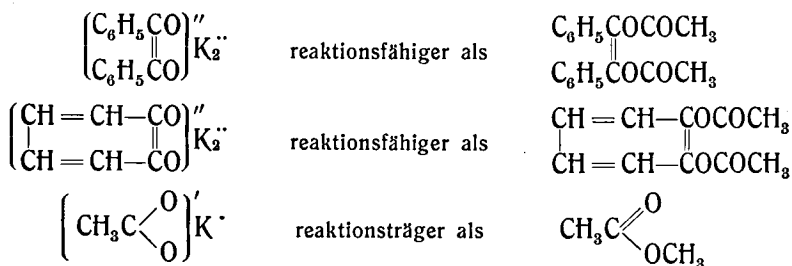
Man macht allgemein die Beobachtung, daß die Enolate reaktionsfähiger sind als die freien Verbindungen und ihre Äther. Deutlich zeigt dies ein Vergleich der mehrwertigen Phenole; z. B. Pyrogallol in alkalischer Lösung ist gegen Sauerstoff sehr empfindlich, zum Unterschied von freiem Pyrogallol und den Pyrogalloläthern.

Dasselbe Verhältnis findet sich bei den oben beschriebenen Stilbendiolderivaten.

Nach Hantzschs¹⁾ Untersuchungen sind die Salze der organischen Säuren nicht entsprechend den alten Strukturformeln konstituiert, sondern Komplexverbindungen, während die Säuren häufig ein ähnliches Spektrum aufweisen wie die Ester.

Der große Unterschied ist verständlich, weil die Salze in Normallösung zu 60—70% dissoziiert sind, während die Säuren meist nur wenig dissoziierte Verbindungen sind.

Überträgt man diese Ansicht auf die Enolverbindungen, so wird der starke Eingriff (die starke Änderung) bei der Salzbildung verständlich, weil die freien Enolverbindungen sehr schwache Säuren darstellen, die Salze dagegen wieder stark dissoziiert sein dürften und so bei ihnen der Komplexcharakter wieder hervortritt. Dabei gewinnt die Kohlenstoffdoppelbindung eine große Reaktionsfähigkeit, bei den Säuren dagegen nimmt die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe durch die Komplexbildung ab:



Als wesentliches Ergebnis dieser Untersuchungen ist zu betrachten, auf die starke Veränderung der Reaktionsfähigkeit der Äthylengruppe bei den Enolaten, hervorgerufen durch die Salzbildung (Komplexbildung), aufmerksam gemacht zu haben.

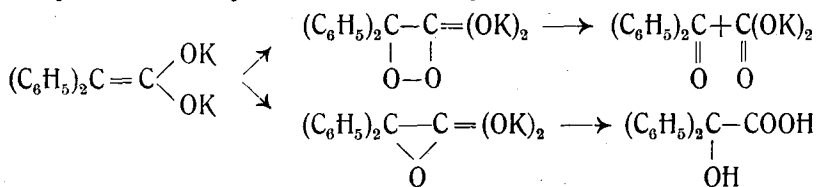
¹⁾ Hantzsch, B. 50, 1422 (1917).

4. Autoxydation.

In alkalischer Lösung sind die mehrwertigen Phenole sehr empfindlich gegen Sauerstoff, zum Unterschied von den freien Verbindungen, ihren Estern und Äthern, ohne daß bis anhin die Frage angeschnitten wurde, warum dieser Unterschied bestehe.

Die obigen Zusammenhänge geben eine Erklärung dafür. Wo Salzbildung auftritt, wird die Reaktionsfähigkeit sehr gesteigert.

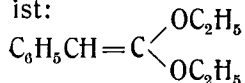
Einen sehr charakteristischen Fall haben wir bei der Enolform der Säuren¹⁾. Diphenylelessigsäures Kalium ist nicht autoxydabel, das Enolat, das methylenkohlen-saure Salz, aber außerordentlich, dabei bildet sich je nach den Bedingungen vorwiegend ein explosives Peroxyd oder ein Monoxyd:



Das Peroxyd zerfällt glatt in Benzophenon und Pottasche, das Monoxyd lagert sich in Benzilsäure um.

Daß wirklich die Salzbildung die Ursache der großen Sauerstoffempfindlichkeit ist, zeigt ein Vergleich mit den Ketenacetalen²⁾.

Das Phenylketenacetal, das ganz analog den methylenkohlen-sauren Salzen gebaut ist:



wird von Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht angegriffen, bei höherer aber gespalten.

Ähnliche Verhältnisse finden sich bei den Stilbendiolderivaten und mehrwertigen Phenolen:

Salze	Freie Verbindung	Ester, Äther
sehr autoxydabel, z. B. Phenanthren- chinondikalium	wenig autoxydabel, Phenanthren- hydrochinon	nicht autoxydabel, Phenanthrenhydro- chinondiacetat.

¹⁾ Vergl. Staudinger und Meyer, Helv. 5, 663 (1922).

²⁾ Vergl. Staudinger und Rathsam, Helv. 5, 653 (1922).

Die Ester und Äther verändern sich an der Luft nicht, etwas empfindlicher sind die freien Enole; Phenanthrenhydrochinon, 1,2-Dioxynaphthalin färben sich an der Luft langsam dunkel, dagegen sind die Salze wiederum sehr empfindlich gegen Sauerstoff.

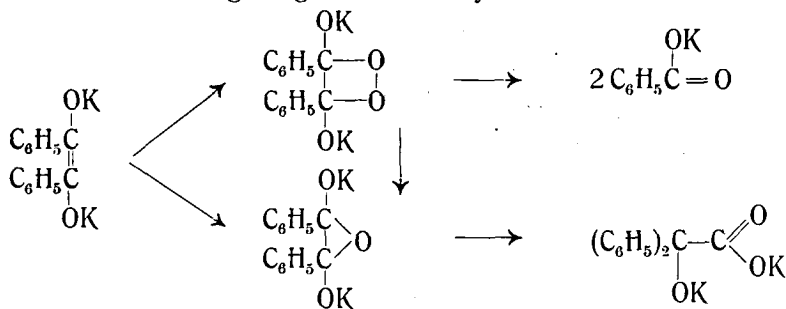
Was die Autoxydationsprodukte von mehrwertigen Phenolen betrifft, liegen zahlreiche Versuche vor¹⁾, die aber vor allem mit wässrigen Lösungen ausgeführt wurden, dagegen ist die Autoxydation der trockenen Salze oder in indifferenten Lösungsmitteln noch nicht untersucht worden.

Ich habe mich nun eingehend mit diesen Versuchen beschäftigt, einmal um die primären Peroxyde zu finden, dann um Bildung und Zersetzung der Autoxydationsprodukte kennen zu lernen.

In keinem Fall, auch nicht beim Arbeiten bei -80° , konnte ein explosives Peroxyd erhalten werden, wie es Staudinger und Meyer beobachtet haben²⁾.

Läßt man über das trockene Stilbendioldikalium einen langsamen, trockenen und kohlensäurefreien Luftstrom streichen, so entfärbt es sich und zurück bleibt ein weißes Pulver, ein Gemisch von benzo- und benzilsaurem Kalium. Der Umsatz des Salzes in diese Säuren ist fast quantitativ.

Das benzoesaure Kalium, das bei der Autoxydation entsteht, muß durch Zerfall eines Peroxyds gebildet sein, während die Benzilsäure durch Umlagerung eines Monoxyds entstanden sein muß:



¹⁾ Schönbein, J. pr. **81**, 16 (1860); Bach, *Moniteur scientifique* (4), **11**, II, 479 (1897); Berthelot, *Compt. rend.* **126**, 1066, 1459 (1898); Harries, *B.* **35**, 2954 (1902); Graebe, *A.* **167**, 146 (1873); Mauchot, *A.* **314**, 178 (1900).

²⁾ Staudinger und Meyer, *Helv.* **5**, 663 (1922).

Man konnte nun erwarten, daß bei tiefer Temperatur die Bildung eines Peroxyds und bei höherer diejenige eines Monoxyds begünstigt sei. Aber die Autoxydation bei +80° und bei -80° des trockenen Salzes zeigt, daß die Temperatur kaum von Einfluß ist, man erhält ungefähr 20% Benzilsäure neben 80% Benzoessäure.

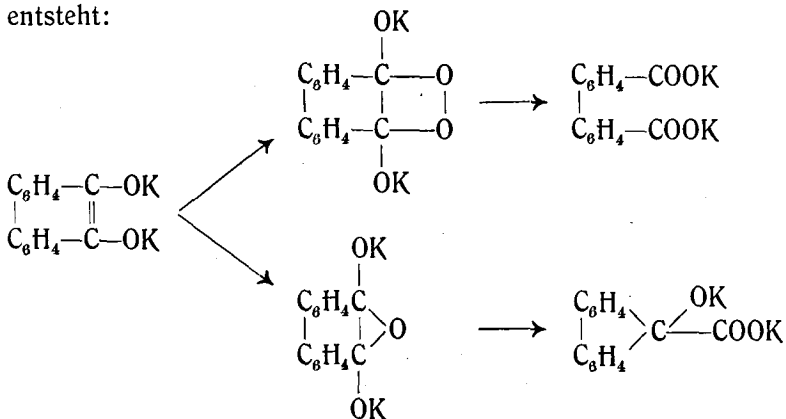
Nimmt man die Autoxydation in Benzollösung vor, so ist das in der Kälte ohne Einfluß auf das Verhältnis der Säuren, in der Wärme tritt etwas mehr Benzilsäure auf (30%).

Viel wichtiger ist die Konzentration des Sauerstoffes und dies nur in der Wärme.

Während man durch Einwirken von reinem Sauerstoff auf die erwärmte Lösung nur 20% Benzilsäure erhält, bilden sich bei sehr langsamer Einwirkung 62%.

Was den Verlauf der Autoxydation betrifft, kann das Peroxyd, wie oben ausgeführt, in zwei Richtungen zerfallen; weiter ist aber die Möglichkeit vorhanden, daß der Sauerstoff nicht nur symmetrisch sondern auch asymmetrisch reagiert¹⁾ und so das Monoxyd bildet. Der Übergang des Monoxyds in Benzilsäure wird im nächsten Abschnitt behandelt.

Bei der Autoxydation des Phenathrenhydrochinon-dikaliums ist zu erwarten, wenn sie wie beim Benzil verläuft, daß ein Gemisch von Diphensäure und Diphenylglykolsäure entsteht:

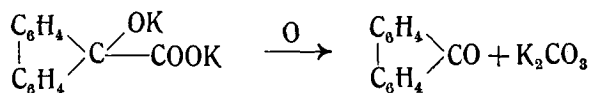


¹⁾ Vergl. Staudinger, Die Ketene (Stuttgart 1912), Seite 54.

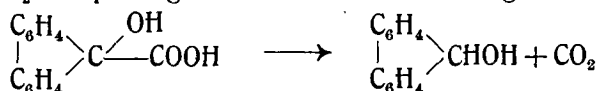
Das feste Salz liefert aber mit trockenem Sauerstoff fast keine dieser Säuren, sondern wesentlich Phenanthrenchinon (resp. das Chinhydronsalz), dagegen mit feuchtem Sauerstoff neben Phenanthrenchinon Diphensäure.

Gibt man indifferente Lösungsmittel Benzol oder Toluol zu, so nimmt die Autoxydation denselben Verlauf, nur treten harzige Produkte (kondensierte Säuren) reichlicher auf. Auch beim Arbeiten in der Wärme konnte keine Diphenylenglykolsäure nachgewiesen werden.

Glatter verläuft die Autoxydation in Pyridin. In der Kälte liefert das Dikaliumsalz größere Mengen Diphensäure, besonders bei starker Verdünnung, in der Hitze aber tritt neben Harz hauptsächlich Fluorenon auf. Dies ist so entstanden, daß primär auftretende Diphenylenglykolsäure weiter autoxydiert wurde. Ich konnte nachweisen, daß das Dikaliumsalz der Diphenylenglykolsäure unter den gleichen Bedingungen zu Fluorenon autoxydiert wird:



Daß die Empfindlichkeit gegen Sauerstoff vor allem den Alkalisalzen eigen ist, zeigt auch die Autoxydation der freien Diphenylenglykolsäure, die in Pyridin bei 100° nicht oxydiert, sondern nur unter CO₂-Abspaltung zum Fluorenalkohol zerlegt wird¹⁾:



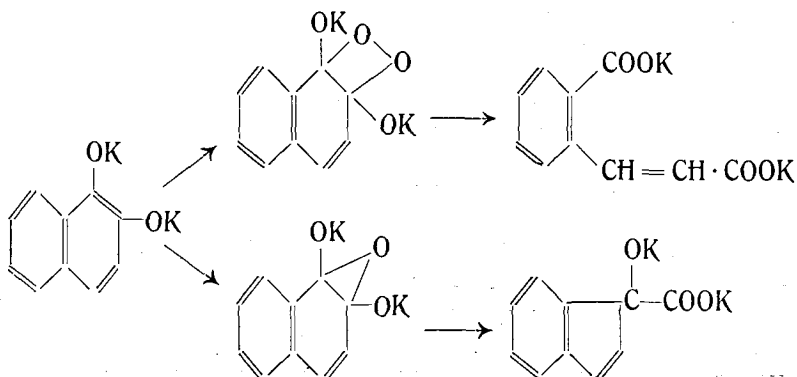
In einer Tabelle mögen die Resultate dieser Versuche nochmals zusammengestellt sein:

No.		Verteilungsmittel	Temperatur	Resultate
1.	Festes Salz	mit trockener Luft	14°	viel Phenanthrenchinon, fast keine Säure.
2.	Festes Salz	mit feuchter Luft	14°	Phenanthrenchinon und Diphensäure wie 1:1.

¹⁾ Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei anderen Diphenylenessigsäurederivaten vor, vergl. Wislicenus, B. 46, 2770, 2772 (1913).

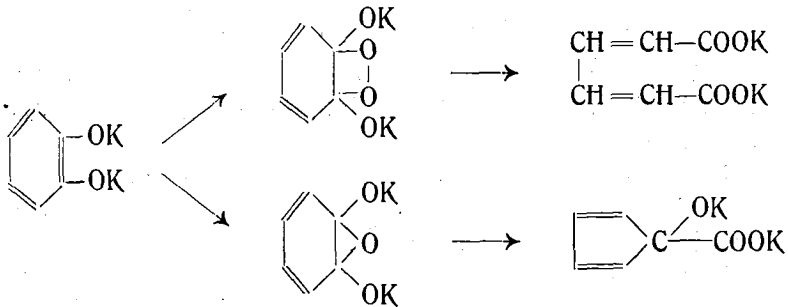
No.		Verteilungsmittel	Temperatur	Resultate
3.	In der Kälte	Pyridin	-20°	Phenanthrenchinon und Säure wie 1:1.
4.		viel Pyridin	-20°	Phenanthrenchinon und Säure wie 1:2.
5.		viel Benzol	14°	Phenanthrenchinon und Säureharz wie 1:1.
6.	In der Wärme	viel Pyridin	100°	Fluorenon und Harz wie 1 ² / ₃ :1.
7.		viel Toluol	100°	Phenanthrenchinon und Harz wie 1:1.
8.		viel Benzol	75°	viel Phenanthrenchinon, wenig Säure.

Das Dikaliumsalz des β -Naphthohydrochinons sollte bei der Autoxydation Zimt-o-Carbonsäure oder eine Oxy-Inden-carbonsäure liefern:



Es zeigt sich aber, daß das trockene Salz auffallend beständig ist, auch in Benzol; in Pyridin dagegen tritt starke Zersetzung ein, man erhält nur undefinierbare Produkte.

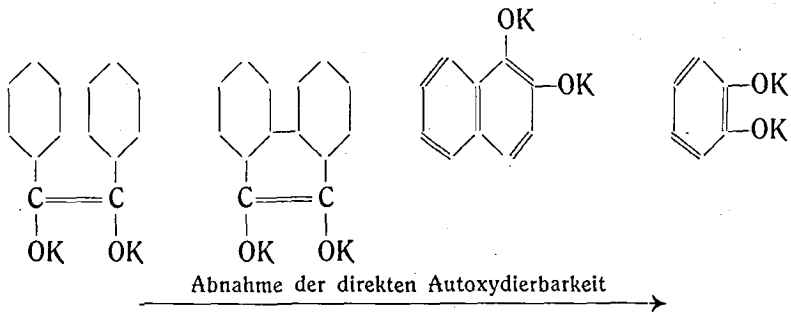
Bei der Autoxydation des Brenzkatechinkaliums hoffte ich Muconsäure oder eine Oxy-Cyclopentadiencarbonsäure zu erhalten:



Aber weder in trockenem Zustand, noch in Benzolsuspension, mit Luft noch mit reinem Sauerstoff tritt Änderung ein, auch in der Hitze in Benzol ist die Einwirkung nur gering, erst nach achttägigem Sauerstoffdurchleiten bräunt sich die weiße Masse ein wenig¹⁾.

Bei Gegenwart von Wasser treten harzige Produkte auf, die nicht weiter untersucht wurden.

Zusammenfassend zeigen diese Autoxydationsversuche, wie schon früher hervorgehoben, daß die farbigen Salze gegen Sauerstoff sehr reaktionsfähig sind, die farblosen dagegen kaum. Die trockenen Salze des Stilbendiols und Phenanthrenchinons autoxydieren sich leicht, während diejenigen des 1,2-Dioxy-naphthalins und Brenzkatechins von Sauerstoff nicht mehr direkt, sondern nur bei Gegenwart von Wasser angegriffen werden:



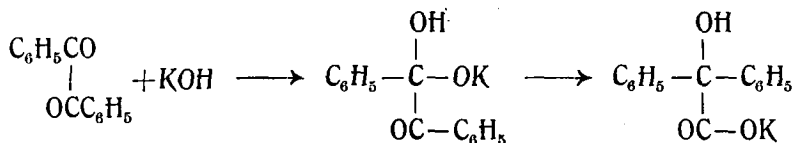
¹⁾ Auch trockenes Pyrogallolnatrium ist gegen trockenen Sauerstoff sehr beständig, ebenso trockenes Hexaoxybenzolkalium wird von trockenem Sauerstoff nicht angegriffen [vergl. Lerch, A. 124, 21 (1862)], vielleicht entsteht mit feuchtem Sauerstoff ein Peroxyd, das die bekannt explosiven Eigenschaften erklären könnte.

5. Die Benzilsäureumlagerung.

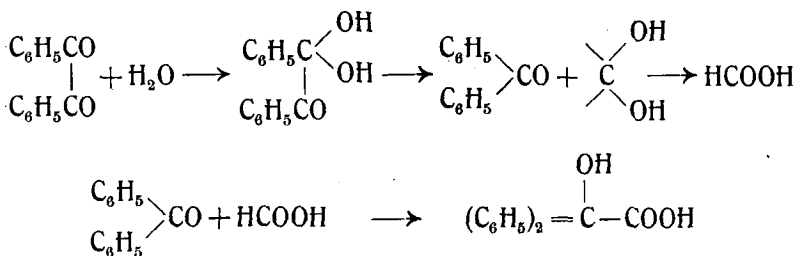
Bei der Autoxydation des Benzildikaliumsalszes entsteht zum Teil Benzilsäure. Diese muß aus einem primär gebildeten Oxyd, das sich in diese Säure umlagert, entstanden sein.

Über die Umlagerung von Benzil in Benzilsäure ist schon viel publiziert worden, allerdings mehr theoretische Betrachtungen als wirklich experimentelle Tatsachen.

Die ersten Beobachtungen vom Auftreten einer Säure beim Erwärmen von Benzil (damals noch als Benzoyl angesprochen) mit alkoholischer Kalilauge stammen von Liebig¹⁾. Hoogewerff und van Dorp²⁾ nehmen dann die Benzilsäureumlagerung so an, daß ein Alkalihydroxyd sich an eine Carbonylgruppe anlagert und hierauf eine Wanderung der Gruppe innerhalb des Moleküls sich vollziehe:



Nef³⁾ formuliert die Umlagerung so, daß er annimmt, ein Molekül Wasser addiere sich an eine Carbonylgruppe, hierauf finde Spaltung in Benzophenon und Dioxymethylen statt, das sich in Ameisensäure umlagere und von neuem an das Benzophenon addiert werde:



¹⁾ Liebig, A. 25, 27 (1838).

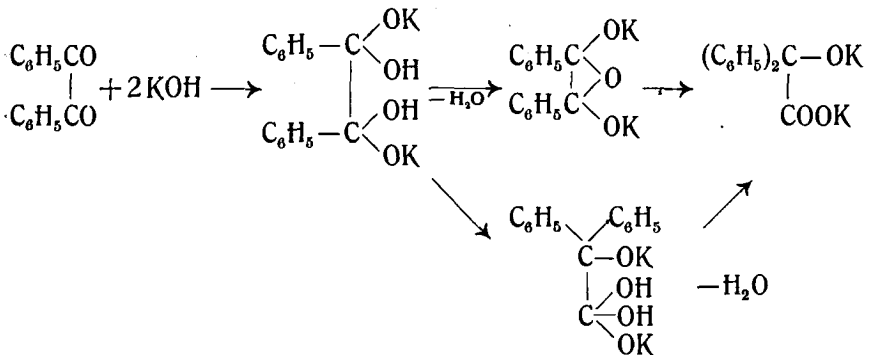
²⁾ Hoogewerff und van Dorp, Rec. trav. Chim. 9, 226 (1890) [B. 24, 195 (1891)].

³⁾ Nef, A. 298, 372 (1897).

Nun ist es aber bis anhin nicht gelungen, Ameisensäure an Benzophenon unter Bildung von Benzilsäure anzulagern, auch würde das nach dieser etwas unwahrscheinlichen Hypothese auftretende Dioxymethylen sich eher in Kohlenoxyd und Wasser zersetzen als umlagern.

Erlenmeyer¹⁾ und besonders Tiffeneau²⁾ reihen die Benzilsäureumlagerung zu derjenigen der Pinakone in die Pinakoline.

Als primäres Additionsprodukt wird die Anlagerung von je einem Alkali an jede Carbonylgruppe betrachtet, worauf unter Wasserabspaltung ein Oxyäthylenderivat entsteht, das sich in Benzilsäuredikalium umlagert:



Nach Erlenmeyer könnte sich das primäre Additionsprodukt zuerst umlagern und dann Wasser abspalten, also derselbe Mechanismus wie bei den Pinakonen. Gegen diese Auffassung richtet sich Michael³⁾ mit dem Einwand, daß es unerwiesen sei, ob Benzil die Fähigkeit besitze 2 Alkali zu addieren und die Benzilsäure ein zweibasisches Salz bilde. Letzteres hat sich mittlerweile als möglich erwiesen.

Eine andere Auffassung der Umlagerung entwickelt Schroeter⁴⁾: Primär bildet sich das Anlagerungsprodukt von

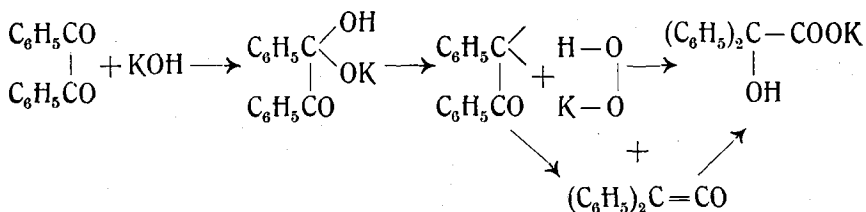
¹⁾ Erlenmeyer, A. 316, 83 (1901).

²⁾ Tiffeneau, Rev. gén. sci. 1907, 585 (C. 1908, I, 112).

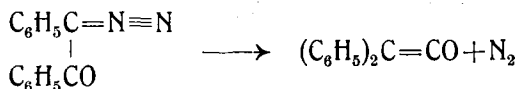
³⁾ Michael, J. Americ. Chem. Soc. 42, 787 (1920) (C. 1920, III, 181).

⁴⁾ Schroeter, B. 42, 2336 (1909).

einem Alkali an Benzil, dies wird in einen Körper mit zweiwertigem Kohlenstoff und Kaliumhydroperoxyd gespalten, der erstere lagert sich in Diphenylketen um und vereinigt sich mit dem letzteren wieder zum benzilsauren Kalium:



Schroeter macht diese Annahme aus Analogie zu Beobachtungen beim Azibenzil, das beim Erwärmen die beiden Stickstoffatome verliert und sich zum Diphenylketen umformt:



Dagegen ist einzuwenden, daß, wenn Diphenylketen auftreten würde, dies z. B. bei Gegenwart von Alkohol zum Diphenylessigsäureester sich umsetzen würde, was aber noch nie beobachtet wurde.

Dann haben in neuester Zeit Nicolet und Pelc¹⁾ nachgewiesen, daß Kaliumhydroperoxyd unter keinen Bedingungen sich an Diphenylketen unter Bildung von Benzilsäure anlagern läßt. Damit ist diese Auffassung unwahrscheinlich geworden.

Alle bisherigen Erklärungen findet Michael (l. c.) zu ungenügend, da die energetische Seite der Umwandlung zu sehr außer Acht gelassen wurde; nach ihm ist die Umlagerung bedingt durch die „große, positive Energie des Alkalis“ und durch die infolge der Sauerstoffatome stark verminderte Affinität der Carbonylkohlenstoffatome.

Die ganze Hypothese wird nun aber hinfällig durch die Untersuchungen von Lachmann²⁾, daß die Benzilsäureumlagerung auch ohne Gegenwart von Alkali erfolgen kann. Seine Versuche

¹⁾ Nicolet und Pelc, C. 1921, III, 537.

²⁾ Lachmann, J. Americ. Chem. Soc. 44, 330 (1622) (C. 1922, III, 363).

gehen auf eine ältere Angabe von Klinger¹⁾ zurück, der beobachtet hat, daß eine Lösung von Benzil in feuchtem Äther dem Sonnenlicht ausgesetzt Benzilsäure bildet.

Wird Benzil mit Wasser auf höhere Temperaturen erhitzt, so findet die Umlagerung ebenfalls, nur rascher statt, als beim Belichten. Unter dem Einfluß von sehr verdünntem Alkali verläuft sie etwas schneller, aber nicht im Verhältnis der Zunahme der OH-Ionen.

Auch Lachmann nimmt die Anlagerung von 2 Molekülen Wasser auf ein Benzil und einen der Pinakolinumlagerung entsprechenden Prozeß an.

Eine etwas ältere Arbeit von Montagne²⁾ über „Intramolekulare Atomverschiebungen“ erbringt den Beweis, daß der wandernde Benzolkern durch dasselbe C-Atom, durch das er im Benzil an der CO-Gruppe haftet, auch in der Benzilsäure mit der COH-Gruppe verknüpft ist.

Schon nach Abschluß der vorliegenden Arbeit ist vor wenigen Wochen eine Publikation von Scheuing³⁾ erschienen, wonach primäre, farblose Additionsprodukte von Kaliumhydroxyd und Alkoholat an Benzil isoliert wurden, die diese obigen Annahmen bestätigen und mit einer Auffassung übereinstimmen, die von Staudinger und Binkert schon früher vertreten wurde⁴⁾.

Die oben angegebene Bildung der Benzilsäure bei der Autoxydation des Stilbendioldikaliums läßt sich in Übereinstimmung mit früheren Ansichten folgendermaßen deuten: Es entsteht bei der Autoxydation ein Monoxyd, das sich weiter in benzilsaures Kali umlagert, ähnlich wie Äthylenoxydderivate

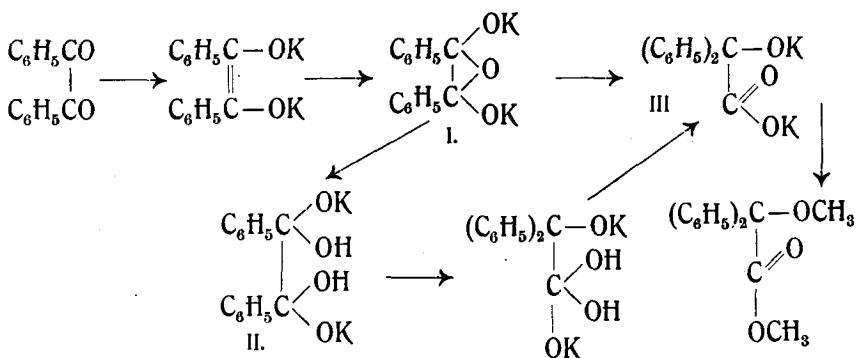
¹⁾ Klinger, B. 19, 1868 (1886).

²⁾ Montagne, Rec. trav. Chim. 21, 6 (1902) (C. 1902, I, 1012).

³⁾ Scheuing, B. 56, 252 (1923) Eine additionelle Zwischenverbindung von Benzil und KOH haben schon Hoogewerff und van Dorp (l. c.) angenommen, für andere o-Diketone sind solche labile Additionsverbindungen, die mit Wasser wieder in die Ausgangsprodukte zerfallen, zum Teil schon länger bekannt; für das Acenaphthenchinon vergl. Graebe und Gfeller, A. 276, 7 (1893), für das Campherchinon vergl. Bredt, J. pr. (2), 95, 63 (1917).

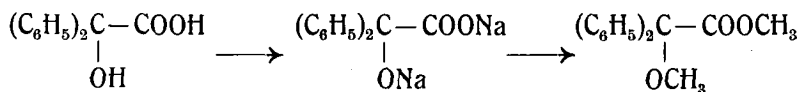
⁴⁾ Vergleiche die vorläufige Mitteilung von Staudinger und Binkert, Helv. 5, 703 (1922).

in Pinakone übergehen. Dadurch ist bewiesen, daß die Benzilsäureumlagerung in die Gruppe der Übergänge der Pinakone in die Pinakoline gehört:



Ob das Zwischenprodukt (I.) bei der Autoxydation beständig ist, versuchte ich durch Überführen in das Methylderivat nachzuweisen. Ich erhielt dabei aber sofort Methoxy-diphenyl-essigsäuremethylester, so daß die Umlagerung des Produktes I. in III. schon vor Zutritt von Wasser erfolgt, daß eine direkte Umwandlung von I. in III. und nicht über II. stattfindet.

Zum Vergleich wurde der noch unbekannte Methoxybenzilsäuremethylester, durch Methylieren des trockenen Dinatriumsalzes mit Dimethylsulfat, dargestellt:



der ein farbloses, dickflüssiges Öl ist, das beim Verseifen erst Methoxybenzilsäure, dann Benzilsäure liefert.

Bei der Einwirkung von Benzil auf Alkoholate entstehen tieffarbige Produkte, über deren Zusammensetzung schon viel gearbeitet wurde, ohne indessen deren Konstitution aufzuklären. Im Zusammenhang mit meinen Versuchen beschäftigte ich mich ebenfalls mit diesen tieffarbigen Verbindungen, um Aufschluß über den Verlauf der Benzilsäureumlagerung zu erhalten.

Eine blauviolette Färbung hat schon Laurent¹⁾ beim Behandeln von Benzil mit alkoholischer Lauge beobachtet. Bamberger²⁾ sah die Farbenreaktion als charakteristisch bei o-Diketonen an, während Scholl³⁾ dann zeigte, daß reines Benzil sie in der Kälte nicht gibt, erst beim Kochen oder bei Gegenwart von Benzoin. Scholl ist der Ansicht, daß durch das Kochen ein Teil des Benzils zum Benzoin reduziert werde, das dann mit Benzil bei Gegenwart von Alkali eine tieffarbige chinhydronartige Verbindung gebe⁴⁾. Anderer Ansicht ist Hantzsch⁵⁾ über die Ursache der violetten Färbung. Die Annahme eines Chinhydrons verwirft er, weil Dichlorbenzil und Dichlorbenzoin unter den gleichen Bedingungen eine andere Färbung geben als Dichlorbenzil allein. Er nimmt als Muttersubstanz der Farbe ein Benzilaldol an, das allerdings nur in minimen Mengen und nach kompliziertem Verfahren erhalten wurde, das mit Alkali ein violettes Salz gibt, sich aber nicht in Benzilsäure überführen läßt. Der tiefviolette Körper aber, der auftritt, wurde früher öfter als Zwischenprodukt bei der Benzilsäureumlagerung angenommen⁶⁾.

In einer neueren Arbeit zeigt nun Hantzsch⁷⁾, daß bei farbigen Zwischenprodukten beim Alloxantin 3-wertiger Kohlenstoff auftritt und zieht Vergleiche zu Produkten, die beim Benzil entstehen. Da früher ein Produkt beobachtet wurde, ein rotes Salz aus einem polymeren Diphenylketen und Natriumäthylat, so schien zu Beginn der Arbeit folgende Annahme nicht ausgeschlossen:

¹⁾ Laurent, A. **17**, 91 (1836).

²⁾ Bamberger, B. **18**, 865 (1885).

³⁾ Scholl, B. **32**, 1809 (1899).

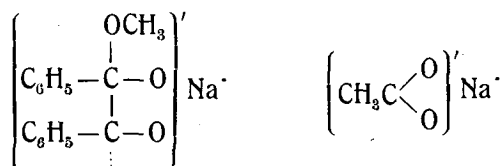
⁴⁾ Anmerkung: Bei einer ganzen Reihe von o-Diketonen werden solche Färbungen mit Alkali beobachtet, so, wie schon erwähnt, beim Acenaphthenchinon, Campherchinon. Ähnliche Verhältnisse dürfen bei den Indandionen vorliegen [vergl. Braun, B. **46**, 3042 (1913)]. Hierher gehören vielleicht auch die Färbungen mancher Isatinsalze [vergleiche die Arbeiten von Heller B. **40**, 1291 (1907); **49**, 2757 (1916); Claasz, B. **50**, 511 (1917); Hantzsch, B. **54**, 1221, 1257 (1921)].

⁵⁾ Hantzsch, B. **40**, 1519 (1907).

⁶⁾ In der Arbeit von Scheuing (l. c.) wird dies nun bestritten, da er bei der Umlagerung keine Farbe beobachtet hat.

⁷⁾ Hantzsch, B. **54**, 1267 (1921).

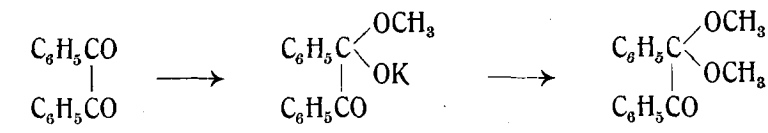
durch Anlagerung von Methylat an Benzil entsteht ein Reaktionsprodukt, das zu formulieren wäre:



und so mit den carbonsauren Salzen¹⁾ verglichen werden könnte. Die Farbe dieser Anlagerungsprodukte an o-Diketone ließe sich auch darauf zurückführen, daß ein Kohlenstoffatom in den 3-wertigen Zustand übergeht.

Um diese Annahme zu verfolgen, wurden eine größere Reihe von Untersuchungen ausgeführt, dabei stellte sich aber heraus, daß diese Hypothese unrichtig ist, denn trockenes Natrium-methylat und Benzil geben in der Kälte keine Färbung, erst beim Erhitzen findet unter Aufwallen stürmische Reaktion statt, wobei sich die violette Verbindung bildet. Arbeitet man dann nach Zusatz von Wasser auf, so resultiert unter sofortiger Entfärbung ein Gemisch von Benzil, Benzoin, Benzilsäure, Benzoessäuremethylester, es erfolgt also tiefgreifende Einwirkung.

Um das primäre farbige Produkt zu fassen, methylierte ich das Reaktionsprodukt mit Dimethylsulfat. Dabei wird es entfärbt, man erhält gelbe Öle, die Gemische von Benzoessäuremethylester, Methoxybenzilsäuremethylester und Benzilacetal darstellen. Die Anwesenheit von Methoxybenzilsäuremethylester wurde durch Verseifen in Methoxybenzilsäure nachgewiesen, das Acetal durch Behandeln mit Salz- oder Salpetersäure, wobei es quantitativ in Benzil gespalten wird. Rein konnte das Acetal erhalten werden durch Methylieren des Anlagerungsproduktes, das von Scheuing (l. c.) beschrieben wurde:



¹⁾ Hantzsch, B. 50, 1422 (1917).

Danach ist zur Bildung der violetten Farbe notwendig, daß Benzoin zugegen ist. Das zeigt sich auch daran, daß mit Phenolat die Färbungen nicht auftreten, da eine Reduktion nicht möglich ist. Benzoin selbst unter Luftabschluß bleibt mit Methylat ebenfalls farblos, wenn sich durch Autoxydation Benzil bildet tritt dieselbe Färbung auf. Das sehr tieffarbige Produkt wird am besten erhalten, wenn man Benzil, Benzoin und Natriummethylat in Benzol, noch besser bei Gegenwart von Pyridin, mischt. Interessant ist, daß die farbigen Produkte durch Feuchtigkeit oder Alkohol hydrolisiert und so entfärbt werden, und zwar sind sie gegen Methylalkohol, der dem Wasser näher steht, empfindlicher als gegen Äthylalkohol. Durch Zugabe von viel Benzol wird die Farbe heller, auf -80° gekühlt verschwindet sie vollständig. Ähnliche Erscheinungen treten auch bei Gegenwart von Alkohol auf. Eine schwach farbige alkoholische Lösung stark abgekühlt entfärbt sich, die Farbe tritt beim Erhitzen wieder auf.

Dieses Verhalten erinnert an Versuche von Haakh¹⁾, der beobachtet hat, daß tieffarbige chinhydronartige Verbindungen sich in der Wärme bilden, beim Abkühlen aber wieder zerfallen.

Daher scheint die Annahme nicht unbegründet, daß Benzil mit Benzoinnatrium oder einem Anlagerungsprodukt mit Methylat chinhydronartige Verbindungen gibt. Anfangs vermutete ich, daß das Stilbendioldikali entstehen könnte, das mit Benzil das Chinhydron gäbe, welches mit dem früheren identisch wäre. Dies scheint nicht der Fall zu sein, denn beim Benzoylieren tritt kein Stilbendioldibenzoat, sondern Benzil, Benzoin neben Benzoesäuremethylester auf. Gegen Sauerstoff sind diese farbigen Produkte alle empfindlich, diese Zersetzung wurde nicht näher untersucht.

Um zu sehen ob Benzil und Benzoin durch andere Komponenten sich ersetzen ließen, wurden eine Reihe von Diketonen näher geprüft. Acenaphthenchinon und Phenanthrenchinon geben mit Benzoin Färbungen, aber nach vorläufigen Versuchen auch Benzo-

¹⁾ Haakh, B. 42, 4594 (1909).

phenon, Fluorenon und Dibenzalaceton. Ob Benzoin sich durch andere Alkohole ersetzen läßt, ist noch zweifelhaft, obwohl Benzylalkohol mit obigen Ketonen und Natriummethylat ebenfalls tieffarbige Produkte gibt¹⁾.

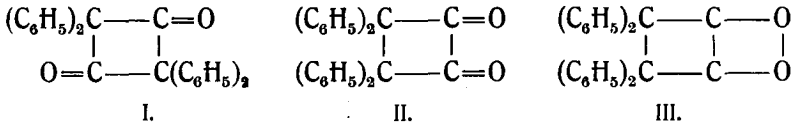
Es scheint, daß hier eine Gruppe von neuen, farbigen Produkten vorliegt, die aus aromatischen Alkoholen und Ketonen bei Gegenwart von Alkoholaten entstehen. Über ihre Konstitution kann noch nichts gesagt werden.

6. Über Polymerisationsprodukte des Diphenylketens.

Bei der Polymerisation des Diphenylketens erhält man einmal Tetraphenyldiketocyclobutan (I.) [Smp. 244–245°], dann zwei andere Produkte, deren Konstitution noch nicht völlig aufgeklärt ist. Das eine zeigt den Smp. 174° und wird durch Erhitzen von Diphenylketenchinolin neben Tetraphenyldiketocyclobutan erhalten. Auffallend ist, daß es in Lösung stark assoziiert, die Molekulargewichte fallen bei der Siedepunktmethode viel zu hoch aus, weisen auf ein 4–6fach molekulares Produkt hin, während sie bei der Gefrierpunktmethode ungefähr auf einen dimolekularen Körper hindeuten. Diese Verbindung liefert mit Äthylat ein rotes Anlagerungsprodukt, das mit Säure zersetzt wird und dabei ein isomeres Produkt vom Smp. 186° liefert. Dieser schwach gelbliche, dimolekulare Körper entsteht auch beim Erhitzen von Keten mit einer Reihe von Aldehyden, Acetaldehyd, ferner mit Schwefelkohlenstoff als Nebenprodukt. Er gibt normale Werte bei der Molekulargewichtsbestimmung und liefert mit Alkoholat die rote Verbindung zurück. Möglicherweise ist dieses rote Anlagerungsprodukt eine ähnliche Verbindung wie die farbigen Produkte aus Benzil und Benzoin bei Gegenwart von Alkali. Da das Ausgangsmaterial mühsam darzustellen ist, wurden diese Verhältnisse nicht näher untersucht, nachdem sich gezeigt hatte, daß einfache, farbige Salze mit 3-wertigem Kohlenstoff nicht vorhanden sind.

¹⁾ Vielleicht wirkt Benzylalkohol schon in der Kälte stärker reduzierend als andere Alkohole.

In den beiden isomeren polymeren Ketenen (II. und III.) liegt vielleicht eine Isomerie vor, wie sie in neuerer Zeit zwischen Peroxyden und Diketonen beobachtet wurde¹⁾:



¹⁾ Vergl. Schönberg und Kraemer, B. 55, 1174 (1922).

Experimenteller Teil.

Versuche mit Benzoin.

1. Benzoin und Natriummethylat.

Um zu sehen ob Benzoin enolysiert würde, wurden 10,0 g Benzoin (1 Mol) und 5,0 g trockenes Natriummethylat (2 Mol) fein gepulvert und unter Wasserstoff in 100 cm³ Benzol gegeben. 30 Minuten wurde unter Rückfluß und Schütteln gekocht. In einem Falle trat schwache Rotfärbung ein, im andern blieb die Masse farblos. Der eine Versuch wurde benzoiliert, aber kein Dibenzoat erhalten, sondern neben unverändertem Benzoin, Benzoe- und Benzilsäure, die mit Petroläther getrennt und durch Mischproben identifiziert wurden. Bei einem weiteren Versuch wurde durch längeres Erhitzen in Wasserstoffatmosphäre der Alkohol völlig ausgetrieben, aber auch so bildete sich kein Dinatriumsalz, sondern hauptsächlich ein Gemisch von Säuren (5,5 g aus 10 g Benzoin).

2. Benzoin und Kaliumamid.

Dagegen kann man das Dikaliumsalz in unreinem Zustand erhalten, wenn man Kaliumamid auf Benzoin in flüssigem Ammoniak einwirken läßt.

In die farblose Lösung aus 1,0 g Kalium hergestelltem Kaliumamid werden in Stickstoffatmosphäre 2,7 g feinst gepulvertes, trockenes Benzoin gegeben¹⁾. Es tritt langsam Dunkel- färbung und plötzlich Reaktion ein, das Reaktionsprodukt färbt sich dunkelrot. Man läßt den Ammoniak völlig abdunsten und treibt die letzten Reste durch Evakuieren weg.

¹⁾ Benzoin reagiert nicht mit flüssigem Ammoniak, erst bei Gegenwart von Kaliumamid, was wohl auf die größere Reaktionsfähigkeit des Stilben- dioldikaliums zurückzuführen ist.

Das zurückbleibende rote Salz ist nicht rein, sondern enthält stickstoffhaltige Substanzen. Gibt man das Benzoin, statt in fester Form, in reinem Pyridin gelöst zu, so geht der Umsatz rascher vor sich, ändert aber am Resultate nichts. Das so erhaltene Salz wurde mit Benzoylchlorid (3,5 g), in absolutem Äther gelöst, versetzt und dabei als Neutralteil ein Gemisch von Isobenzil, Hydrobenzoin und ein stickstoffhaltiger Körper erhalten.

Aus Alkohol scheidet sich letzterer zuerst aus und schmilzt bei 192—193°, dann fallen Kristalle aus vom Smp. 135—140°, die wiederholt aus Chloroform und Alkohol umkristalliert unverändert bei 147° schmelzen. Mischprobe mit Isobenzil (Smp. 159°), Smp. 156° unter Erweichen¹⁾.

Aus allen Mutterlaugen scheiden sich bei längerem Stehen Kristalle vom Schmelzpunkt 135° ab, die mit Benzoin eine Depression auf 115° geben, und aus Äther oder Chloroform umkristalliert konstant bei 135° schmelzen. Der Körper erweist sich als Hydrobenzoin.

Benzil und Kalium in Benzol.

Stilbendioldikalium.

Das Salz wurde durch Einwirken von Kalium auf Benzil in Benzol unter kräftigem Schütteln hergestellt. Dabei muß in Stickstoffatmosphäre und unter Ausschluß von Feuchtigkeit gearbeitet werden. Man benutzt dazu einen langhalsigen Rundkolben (500 cm³), der mit Einleitungsrohr und Rückflußkühler versehen ist.

1,6 g Kalium werden mit 4,2 g Benzil in 200 cm³ reinem Benzol auf der Steinkopfschen Schüttelmaschine durch einen Babo-Trichter mit freier Flamme erhitzt. Das Kalium überzieht sich mit einer violetten Kruste. Beim Siedepunkt des Benzols bläht sich das Kalium auf, es reagiert mit dem Benzil. Jetzt

¹⁾ Literaturangaben über den Schmelzpunkt von Isobenzil:

A. 135, 173 (1865) Smp. 146°,

B. 16, 996 (1883) Smp. 155—156°,

A. 308, 287 (1899) Smp 159°,

manchmal soll Isobenzil bei 145—146° schmelzen, aus CS₂ immer bei 156°.

wird intensiv geschüttelt, wodurch bewirkt wird, daß das Kalium, fein pulverisiert, gut in Reaktion treten kann. Diese setzt stürmisch ein, unter Aufwallen färbt sich die Benzollösung tiefviolett (Chinhydrin). Durch weiteres Kochen verschwindet die violette Farbe und nach $1\frac{1}{2}$ Stunden hat sich das tiefrote Salz gebildet. Der größte Teil des Salzes befindet sich in Lösung, die in der Hitze eine braunrote, erkaltet aber eine tiefrote Farbe zeigt. Für die Bildung des Salzes darf nicht zu wenig, aber auch nicht zu viel Benzol verwendet werden. Arbeitet man mit wenig Lösungsmittel, so tritt starke Zersetzung ein, nimmt man viel, so erfolgt die Reaktion zu langsam. Statt Benzol kann auch Toluol benutzt werden, zeigt aber keine besonderen Vorteile. Wird das Benzol im Vakuum abgesaugt, so erhält man ein rotes, sehr luftempfindliches Pulver, das Stilbendioldikalium, verunreinigt mit Phenanthrenhydrochinondikalium.

Um zu sehen ob wirklich das Dikaliumsalz vorliegt, gibt man ein zweites Molekül Benzil, in Benzol gelöst, zur roten Lösung. Diese färbt sich momentan wieder violett (Chinhydrin). Gibt man abermals 1 Atom Kalium zu und kocht eine Stunde, so wird die Lösung wieder rot; auf erneuten Benzilzusatz wieder violett. Der Farbumschlag kann beliebig oft wiederholt werden.

Verwendet man an Stelle von Kalium eine Legierung von Kalium-Natrium, die flüssig ist (2:1), und arbeitet in Pyridin, so findet die Bildung des Dialkalisalzes schon in der Kälte statt, es resultiert eine tiefbraunrote Lösung, die auf Zusatz von absolutem Äther ein gelbbraunes Salz abscheidet. Ebenso reagiert auch Kalium allein in Pyridin; mit Rubidium in Benzol erhält man eine braungelbe Lösung.

Reaktionen des Stilbendioldikaliumsalzes.

1. Zersetzen mit Wasser.

Man läßt die rote Benzollösung des Stilbendioldikaliumsalzes aus 10,5 g Benzil und 3,9 g Kalium in 200 ccm³ Benzol sich abgekühlten (unter Stickstoff) und gibt, erst einige Kubikzentimeter Alkohol, um letzte Spuren unangegriffenes Kalium zu zersetzen, hierauf Wasser zu.

Läßt man nun ohne abzutrennen stehen, so scheidet sich Phenanthrenchinon (0,5 g) ab, das abfiltriert, auf Ton gepreßt und aus heißem Benzol umkristallisiert, goldgelbe Nadeln vom Smp. 205° darstellt (Mischprobe 205°)¹⁾.

Aus dem wässerigen Auszug fällt beim Ansäuern 0,6 g harzige Säure (5%), aus heißem Wasser umkristallisiert farblose Kristalle vom Smp. 150° und mit Benzilsäure eine Mischprobe vom Smp. 150°. Die mit Chlorcalcium getrocknete Benzollösung hinterläßt 8,7 g bräunliches Benzoin (85%), das aus Alkohol umkristallisiert bei 134—135° schmilzt (Mischprobe 135—135°).

Ein anderer Versuch, ausgehend von 6,3 g Benzil, ergab 5,8 g Benzoin und 0,4 g nicht kristallisierter Produkte.

2. Acetylierung.

Man acetyliert das Stilbendioldikaliumsalz durch Zugabe der berechneten Menge Essigsäureanhydrid in etwas Benzol gelöst. Die rote Farbe verschwindet momentan unter Selbsterwärmung. Die Lösung färbt sich schwach gelblich und essigsaures Kalium scheidet sich aus. Der Benzollösung wird mit Wasser letzteres entzogen, nach dem Trocknen über Chlorcalcium das Benzol abdestilliert oder im Vakuum abgesaugt. Es hinterbleibt ein etwas dunkelgefärbtes gelbes Öl, das wenig Neigung zur Kristallisation zeigt. Nimmt man das Öl in wenig Benzol auf, so kristallisiert, oft erst nach Wochen, das Stilbendioldiacetat in farblosen, großen Säulen vom Smp. 108—110° aus.

Der Körper erweist sich als identisch mit demjenigen von Thiele²⁾ und Nef³⁾. Mit alkoholischer Kaulilauge verseift liefert er Benzoin, aus Alkohol Smp. 133°, Mischprobe 133°. Mit dem nach der Vorschrift von Thiele hergestellten Körper

¹⁾ Das Phenanthrenchinon ist wahrscheinlich aus Phenanthrenhydrochinon bei Gegenwart von Alkali entstanden.

²⁾ Thiele, A. 306, 142 (1899).

³⁾ Nef, A. 308, 289 (1899).

zeigt das Diacetat keine Schmelzpunktserniedrigung (vergleiche Anmerkung).

Die höherschmelzende, stereoisomere α -Form, vom Smp. 153°, konnte nach dieser Arbeitsweise nicht isoliert werden; dagegen bei den Versuchen in flüssigem Ammoniak.

3. Benzoylierung.

Läßt man auf das Stilbendioldikaliumsalz die berechnete Menge Benzoylchlorid einwirken, so resultiert das entsprechende Dibenzoat, das sogen. Isobenzil. Die Aufarbeitung geschieht wie beim Acetylierungsprodukt. Das zurückbleibende Öl wird in wenig Alkohol aufgenommen. Es scheiden sich erst Kristalle vom Smp. 185—187° ab, die in Chloroform gelöst, mit Äther wieder gefällt den Smp. 187° zeigen. Mit Alkali wird der Körper in Benzoin (Smp. 133—134°) und Benzoesäure (Smp. 120°) verseift (Mischproben).

0,1125 g Substanz geben 0,3283 g CO₂ und 0,0483 g H₂O.

Für C₂₈H₂₀O₄ berechnet: 79,97% C, 4,79% H,
gefunden: 79,70% C, 4,81% H.

Es dürfte sich somit um die stereoisomere Form des gleich zu erwähnenden Isobenzils vom Smp. 159° handeln.

Der größte Teil der sich weiter abscheidenden Kristalle schmilzt tiefer, zwischen 140—150°, und gibt aus CS₂ umkristallisiert das schon länger bekannte Isobenzil vom Smp. 159°. Es zeigt dieselben Eigenschaften, wie sie in der Literatur angegeben sind¹⁾.

Anmerkung: Verfährt man zur Darstellung der Stilbendioldiacetate genau nach den Angaben von Thiele, so erhält man α - und β -Form im angegebenen Verhältnis; viel α -, wenig β -Produkt. Läßt man aber das Reaktionsprodukt statt $\frac{1}{2}$ Stunde über Nacht stehen und arbeitet dann auf, so erhält man ausschließlich das β -Stilbendioldiacetat vom Smp. 108—110°. Die α -Form hat sich in die stereoisomere β -Form umgelagert.

¹⁾ Brigel, A. 135, 172 (1865); Klinger, B. 16, 995 (1883), 19, 1862 (1886); Nef, A. 308, 287 (1899).

Die Mengenverhältnisse der beiden Formen sind folgende:
aus 3,6 g Benzil wurden erhalten:

1,2 g α -Isobenzil (Smp. 187°),

5,2 g β -Isobenzil (Smp. 159°),

d. h. 90% Ausbeute an Dibenzoaten.

4. Methylierung.

Versetzt man das Stilbendioldikaliumsalz aus 10,5 g Benzil und 3,9 g Kalium in 200 cm³ Benzol nach dem Erkalten mit 13,0 g Dimethylsulfat und arbeitet das entfärbte Reaktionsprodukt wie bei der Acetylierung auf, so erhält man wieder ein Öl.

Auf Zusatz von wenig Methylalkohol scheidet sich über Nacht der α -Dimethyläther in feinen Blättchen ab; oft kristallisiert er erst nach Tagen in Form kleiner Würfel, die aus Methylalkohol bei 127° schmelzen. Erhalten 0,5 g dieser Kristalle. Mit alkoholischer Kalilauge verseift liefern sie Benzoin (Mischprobe). Der Körper ist ungesättigt gegen Brom.

0,1255 g Substanz geben 0,3663 g CO₂ und 0,0722 g H₂O.

Für C₁₆H₁₆O₂ berechnet: 79,96% C, 6,71% H,

gefunden: 79,66% C, 6,44% H.

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

0,2882 g Substanz geben 0,5645 g AgJ.

Für C₁₄H₁₀(CH₃O)₂ berechnet: 25,85% CH₃O,

gefunden: 25,86% CH₃O.

Der Rückstand (0,25 g) ist Desoxybenzoin, Smp. 54°, Mischprobe 56—57°.

Die übrigen Neutralteile, die begierig Brom addieren und Kaliumpermanganat sofort entfärben, werden in niedrigsiedendem Petroläther aufgenommen. 1,0 g harziger Rückstand ist darin unlöslich. Nach Absaugen des Petroläthers bleiben 8,7 g mit Benzil durchsetztem Öl zurück.

Dies wird in 15 cm³ Methylalkohol aufgenommen und mit 5 g Hydrazinhydrat versetzt eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt.

Über Nacht scheiden sich 0,5 g weiße Kristalle von Benzilmonohydraton ab, Mischprobe 148° (Monohydraton Smp. 151°).

Das Filtrat wird nach Zusatz von Äther zweimal mit verdünnter Essigsäure, dann mit Soda und zweimal mit Wasser behandelt, über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum der Äther abgesaugt. Zurück bleibt ein dickes, gelbliches Öl, das im absoluten Vakuum (0,20 mm Hg) zwischen 130—160° als hellgelbes Öl übergeht. Zur völligen Reinigung wird dies nochmals in reinem Petroläther aufgenommen, bei -80° letzte Schmierien ausgefroren, der Petroläther abgesaugt und nochmals im absoluten Vakuum destilliert (bei 150—160°). Es wurden so 3,2 g eines hellgelben, dickflüssigen Öls erhalten, das die stereoisomere β -Form des Dimethyläthers darstellt.

0,2358 g Substanz geben 0,6881 g CO₂ und 0,1406 g H₂O.

Für C₁₆H₁₆O₂ berechnet: 79,96% C, 6,71% H,
gefunden: 79,62% C, 6,67% H.

Behandelt man das Öl zur Entfernung des Benzils nicht mit Hydrazin und versucht es durch bloße Destillation zu reinigen, so tritt starke Verharzung ein.

Chinhydron aus Stilbendioldikalium und Benzil.

Das Chinhydron wird erhalten, wenn man, wie oben angegeben, 1 Atom Kalium mit 1 Mol Benzil in Benzol unter Schütteln und Kochen aufeinander einwirken läßt. Es entsteht eine tiefviolette Lösung mit ebensolcher Ausscheidung. Wie erwähnt kann das Chinhydron durch erneuten Kaliumzusatz in das Dikaliumsalz verwandelt werden, und dies mit Benzil wieder in das Chinhydron.

Zum Nachweis der Chinhydronnatur des violetten Salzes wurden folgende Reaktionen ausgeführt:

1. Zersetzung mit Wasser.

Das Stilbendioldikaliumsalz aus 3,15 g Benzil und 1,2 g Kalium wird nach einstündigem Kochen mit einer Lösung von 3,15 g Benzil, in wenig Benzol, versetzt, wobei die rote Farbe sofort in violett umschlägt. Es wird noch eine Stunde weiter gekocht, dann abkühlen gelassen, das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt und das Benzol abgesogen. Der Rückstand in wenig Alkohol aufgenommen scheidet ein Gemenge von Benzil und Benzoin ab, die durch Behandeln mit warmem Äther getrennt, durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurden. Die quantitative Trennung der beiden Körper gelingt nicht vollständig. Es wurden im ganzen isoliert 2,8 g Benzil neben 1,6 g Benzoin. Aus der Mutterlauge konnten keine kristallisierten Produkte mehr erhalten werden.

2. Benzoylierung.

8,4 g Benzil werden mit 1,6 g Kalium in 150 cm³ Benzol durch zweistündiges Kochen und Schütteln in das Chinhydron übergeführt. Beim Abkühlen scheidet sich ein Teil in tiefvioletten Krusten ab. Durch Zugabe von 6,0 g Benzoylchlorid in 20 cm³ Benzol tritt sofortige Entfärbung der Lösung ein, langsamer werden die Krusten angegriffen. Aufarbeiten mit Wasser. Aus dem Benzol scheiden sich 0,25 g Kristalle vom α -Isobenzil, Smp. 187°, ab, Wasser und Sodauszug des Benzols enthalten keine Säure. Das Benzol wird auf dem Wasserbad weggetrieben, das zurückbleibende Öl mit Äther versetzt, es scheiden sich 3,0 g β -Isobenzil vom Smp. 154° ab. Der Äther wird abgesogen, der Rückstand in wenig Alkohol aufgenommen, wobei sich 3,0 g Benzil vermischt mit wenig Isobenzil (0,2 g) abscheiden. Um alle kristallisierbaren Produkte zu erhalten, wird die alkoholische Mutterlauge in 10 cm³ Äther aufgenommen und bei -80° nochmals 2,8 g β -Isobenzil und 0,5 g Benzil ausgefroren.

Benzil und Isobenzil werden durch Behandeln mit warmem Äther getrennt, worin nur Benzil löslich ist. Das Benzil schmilzt bei 95° (Mischprobe 95°).

Das β -Isobenzil aus CS_2 umkristallisiert gibt rein weiße, filzige Kriställchen vom Smp. 159° .

Es wurden aus den 8,4 g Benzil erhalten:

α -Isobenzil, Smp. 187°	0,25 g,
β -Isobenzil, Smp. 159°	6,00 g,
Benzil, Smp. 95°	3,30 g.
Harziges Öl als Rückstand.	

1 Benzil entspricht der doppelten Menge Isobenzil, da sich beim Benzoylieren das Molekül gerade verdoppelt. Das Chinhydron reagiert somit als eine Molekülverbindung, bestehend aus 1 Mol Dikaliumsalz und 1 Mol Benzil.

3. Autoxydation.

Aus 4,2 g Benzil und 0,8 g Kalium wird in 200 cm^3 Benzol das Chinhydron dargestellt. Im ganzen wurde 4 Stunden gekocht. Die violette Lösung wird durch das lange Erhitzen kaum zersetzt.

Bis zum Verschwinden der violetten Farbe wird nun in der Hitze Luft eingeleitet (20 Minuten).

Die Aufarbeitung geschieht wie bei der Autoxydation des Dikaliumsalzes näher ausgeführt wird (vergleiche später).

Das Wasser enthält 1,9 g Säure. Als Neutralteil bleibt 1,9 g Benzil zurück (aus Alkohol Smp. 95° , Mischprobe). Die gereinigte Säure erweist sich als ein Gemisch von 43% Benzilsäure und 57% Benzoessäure. Das Chinhydron reagiert auch hier so, daß Säure und Benzil im Verhältnis wie 1:1 auftreten, was wieder zeigt, daß es sich um eine Molekülverbindung handelt.

Versuche mit Benzil in flüssigem Ammoniak.

Durch Einwirken von Kalium, in flüssigem Ammoniak gelöst, auf Benzil, hoffte ich, glatt das Stilbendioldikalium zu erhalten. Es zeigte sich aber erst im Verlauf der Versuche, daß Benzil, entgegen der Aufgabe in der Literatur¹⁾ doch mit flüssigem

¹⁾ Bronn, Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel, Berlin 1905, Seite 240.

Ammoniak reagiert, und stickstoffhaltige Kondensationsprodukte neben Benzoin, Hydrobenzoin und den Stilbendiolderivaten gebildet werden. Die Ausbeuten sind infolgedessen immer schlecht. Das Stilbendioldikalium wurde so erhalten, daß unter Stickstoff in die blaue Lösung von 2,0 g Kalium in 35–40 cm³ flüssigem Ammoniak 5,5 g gepulvertes und trockenes Benzil eingetragen wurde, dabei ist das Reaktionsprodukt erst blau dann rot. Nach beendeter Umsetzung wird bei Zimmertemperatur der Ammoniak vertrieben und das Salz im Vakuum völlig davon befreit. Das unreine Salz bleibt als hellziegelrotes, trockenes Pulver zurück. Das Stilbendioldikalium wurde durch folgende Umsetzungen nachgewiesen:

1. Acetylierung.

Das durch Zugabe der berechneten Menge Essigsäureanhydrid in absolutem Äther sofort entfärbte Salz liefert beim Aufarbeiten ein Öl, das in wenig Alkohol aufgenommen im Verlauf einiger Tage erst Kristalle vom Smp. 135–140°, dann solche vom Smp. 110° abscheidet. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigen sie folgende Schmelzpunkte: die schwerlöslichen Kristalle, Smp. 153°, geben mit dem α -Stilbendioldiacetat nach Thiele¹⁾ (Smp. 153°) eine Mischprobe vom Smp. 152–153°. Die etwas leichter löslichen Kristalle, Smp. 110°, geben mit dem β -Stilbendioldiacetat (Smp. 110–115°) eine Mischprobe vom Smp. 110–111°.

2. Methylierung.

Mit der berechneten Menge Dimethylsulfat in absolutem Äther gelöst, wird das Salz methyliert und liefert beim Aufarbeiten den unreinen Dimethyläther vom Smp. 121–123°, der aus Chloroform und Methylalkohol bei 127° schmilzt. Aus 5,5 g Benzil wurden 0,3 g erhalten.

3. Benzoylierung.

Durch Zugabe von Benzoylchlorid bildet sich das Dibenzoat, das Isobenzil, allerdings wurde nur die tieferschmelzende β -Form

¹⁾ Vergleiche Seite 43/44.

beobachtet, die anfangs bei 142–143° schmilzt, aus Alkohol aber den Smp. 158–159° zeigt. Aus der Mutterlauge kristallisieren noch Körper mit tieferem, unscharfem Schmelzpunkt, vermutlich Gemische.

4. Autoxydation.

Wird über das trockene Salz eine Nacht lang ein trockener Luftstrom geleitet, so entfärbt es sich und gibt in Wasser aufgenommen zum Teil Benzoesäure (Smp. 120° aus Wasser, Mischprobe), zum Teil Benzoin (Smp. 133°, Mischprobe). Aus dem Dikaliumsalz hergestellt aus 5,5 g Benzil wurden erhalten: 0,1 g Benzoin neben 1,7 g, bei einem anderen Versuch 3,0 g Benzoesäure.

Phenanthrenchinondikaliumsalz.

(Dikaliumsalz des Phenanthrenhydrochinons.)

Das Phenanthrenchinondikaliumsalz kann nach zwei Methoden hergestellt werden:

1. Durch Addition von Kalium an Phenanthrenchinon in flüssigem Ammoniak¹⁾.

Zu 0,8 g Kalium (2 Mol), in 20 cm³ flüssigem Ammoniak gelöst, werden 2,1 g feinst gepulvertes, über P₂O₅ getrocknetes Phenanthrenchinon (1 Mol), unter Kühlung auf –80° und Wasserstoffatmosphäre, eingetragen. Es tritt sofortige Reaktion ein, die anfangs dunkelbraun gefärbte Lösung färbt sich bis nach 30 Minuten dunkelviolet. Man läßt den NH₃ bei Zimmertemperatur abdestillieren und stellt das Kölbchen, um alles NH₃ zu vertreiben, während 1/2 Stunde in Wasser von 50°. Das zurückbleibende Phenanthrenchinondikaliumsalz ist ein dunkel ziegelrotes Pulver.

¹⁾ Phenanthrenchinon wird von flüssigem Ammoniak nicht angegriffen, wie durch besondere Versuche nachgewiesen wurde.

2. Als Dikaliumsalz des Phenanthrenhydrochinons.

2,1 g Phenanthrenhydrochinon werden unter Wasserstoff in 20 cm³ absolutem Alkohol zur schwach bräunlich gefärbten Lösung gelöst. Zu dieser Lösung wird 0,8 g Kalium gegeben. Es resultiert eine dunkelrote Lösung unter H₂-Entwicklung. Im Ölbad wird unter H₂-Durchleiten der Alkohol abgetrieben. Temperatur bis 210° und 20 Minuten so gelassen. Der wieder erhaltene Alkohol mißt, wie der angewandte, genau 20 cm³, zurück bleibt ein dunkelrotes, glasigerstarrtes Salz, das an der Luft sofort grün (Chinhydron), dann gelb wird (Phenanthrenchinon).

Zur Identifizierung wurde sowohl das rote Salz nach 1. wie auch nach 2. acetyliert, und so das Phenanthrenhydrochinondiacetat erhalten: 2,5 g reines Essigsäureanhydrid, in 20 cm³ Benzol gelöst, wird zum Dikaliumsalz gegeben, wobei unter Selbsterwärmung sofort Reaktion eintritt, das Salz wird entfärbt. Langsamer reagiert das glasige Phenanthrenhydrochinondikalium. Die Reaktionsmasse wird in eine Schale gegeben, das Benzol auf dem Wasserbad abgetrieben und der Rückstand durch Auskochen mit Wasser vom Kaliumacetat befreit. Das wasserunlösliche Diacetat wird abfiltriert, auf Ton gepreßt, getrocknet und stellt ein braunes, sandiges Pulver dar. Die Ausbeute ist quantitativ, aus 2,1 g Phenanthrenchinon wurden 2,9 g rohes Diacetat erhalten (theoretisch 2,96 g). Auch aus dem Phenanthrenhydrochinondikalium sind die Mengen dieselben. Aus Benzol umkristallisiert, eventuell unter Zusatz von etwas Tierkohle, scheidet sich das Diacetat in farblosen, spitzen Kristallen vom Smp. 198° aus. Die Mischprobe der beiden Diacetate zeigt keine Schmelzpunktsdepression. Zum Vergleich wurde auch das Phenanthrenhydrochinondiacetat durch Acetylieren des Phenanthrenhydrochinons dargestellt¹⁾, das bei 200° schmilzt und sich als völlig identisch mit den über die Dikaliumsalze erhaltenen Diacetaten erweist.

¹⁾ Nach Graebe, A. 167, 146 (1873), dabei ist nicht nötig im Bombenrohr zu arbeiten; wenn man das Phenanthrenhydrochinon, in Essigsäureanhydrid gelöst, mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, so fängt nach kurzer Zeit unter Selbsterwärmung die Ausscheidung der Kristalle an.

Chinhydron aus Phenanthrenhydrochinondikalium und Phenanthrenchinon.

Dies wird wie das Dikaliumsalz aus 0,4 g Kalium (1 Mol) und 2,1 g Phenanthrenchinon (1 Mol) in 20 cm³ flüssigem Ammoniak dargestellt. Das Chinhydron ist in festem Zustand ein braunes Pulver. Es wird ebenfalls durch Zugabe von 2,0 g Essigsäureanhydrid in 20 cm³ Benzol acetyliert. Auch hier tritt unter Selbsterwärmung sofort Entfärbung ein. Das Aufarbeiten geschieht wie oben. Der in Wasser unlösliche Rückstand ist olivgrün und wiegt trocken 2,2 g (theoretisch 2,5 g). Zur Isolierung des Phenanthrenchinons wurde das Reaktionsprodukt zweimal mit lauer Natriumbisulfidlauge behandelt (je 15 cm³), filtriert, aus dem angesäuerten Filtrat fallen 0,6 g Phenanthrenchinon, Smp. 203°, Mischprobe 203°.

Der Rückstand ist braunes, rohes Diacetat (1,5 g), das aus heißem Benzol bei 200° schmilzt (farblose Kristalle).

Mischprobe mit Phenanthrenhydrochinondiacetat, Smp. 200°.

Dikaliumsalz des 1,2-Dioxynaphthalins.

Durch direkte Anlagerung von Kalium an β -Naphthochinon läßt sich das Salz nicht herstellen. In Benzollösung tritt keine Reaktion ein, das Metall bleibt blank und von flüssigem Ammoniak wird das Naphthochinon verändert. Dagegen kann, wie schon bekannt, das Salz aus dem 1,2-Dioxynaphthalin und Kalium erhalten werden¹⁾.

1,4 g β -Naphthohydrochinon (1 Mol) werden in 10 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst und unter Wasserstoffatmosphäre mit 0,7 g Kalium (2 Mol) versetzt. Es bildet sich eine dunkelgelbe Lösung. Man destilliert den Alkohol im Ölbad (Temperatur bis 230°) ab, es bleibt ein gelbes kompaktes Salz zurück (durch Zugabe von absolutem Äther zur alkoholischen Lösung fällt das zitronengelbe Salz kristallinisch aus). An die Luft genommen wird das Salz schnell grün. Nach dem Erkalten wird

¹⁾ Russig, J. pr. (2) 62, 57 (1900).

durch Zugeben von 2,0 g Essigsäureanhydrid in 20 cm³ absolutem Äther unter sofortiger Entfärbung acetyliert. Das farblose Reaktionsprodukt wird mit Äther und Wasser zugleich ausgeschüttelt, das Kaliumacetat geht in das Wasser, das 1,2-Naphthohydrochinondiacetat in den Äther, der es beim Abdunsten, als schwach rötlichen Körper zurückläßt (1,4 g). In den meisten Lösungsmitteln ist es leicht löslich und schmilzt nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure bei 104–105°). Selbst aus sehr verdünnter Lösung kristallisiert das Diacetat außerordentlich langsam und bildet dabei kleine, farblose Würfelchen.

Chinhydron aus β -Naphthochinon und 1,2-Dioxy-naphthalindikalium.

1,6 g β -Naphthohydrochinon werden wieder durch Lösen in wenig Methylalkohol unter Wasserstoffatmosphäre und Zugeben von 0,8 g Kalium in das Dikaliumsalz übergeführt (1 Mol). Versetzt man nun diese hellgelbe Lösung mit einer ebenfalls gelben Lösung von 1,6 g β -Naphthochinon (1 Mol) in Methylalkohol, so tritt momentan tiefdunkelbraune Färbung ein infolge Bildung des Chinhydrons. Treibt man den Alkohol im Ölbad ab, so bleibt ein dunkelbraunviolett Pulver zurück.

Brenzkatechindikaliumsalz.

Da schon im vorigen Fall die direkte Anlagerung von Alkalimetall an das Chinon nicht zum gewünschten Ziele führte, wurde hier die Addition von Kalium an o-Chinon nicht versucht, da man ja das Salz leicht aus dem Brenzkatechin erhält: 5,5 g Brenzkatechin, in 40 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst, werden unter H₂-Atmosphäre mit 3,9 g Kalium versetzt und der Alkohol im Ölbad (bis 210°) abgetrieben; es bleibt das rein weiße Brenzkatechinkalium als kompaktes Salz zurück.

¹⁾ Korn, B. 17, 3025 (1884).

Autoxydationsversuche.

Autoxydation des Stilbendioldikaliumsalses.

Aus 4,2 g Benzil und 1,6 g Kalium wird in 200 cm³ Benzol das Dikaliumsals hergestellt. Dieses ist sehr empfindlich gegen Sauerstoff. Leitet man, unter weiterem Erhitzen und Schütteln, einen langsamen und mit Stickstoff verdünnten, trockenen Luftstrom durch den Apparat, so entfärbt sich die Lösung rasch. Man läßt abkühlen, gibt einige Kubikzentimeter Alkohol zu, um eventuell unangegriffenes Kalium zu zersetzen, und hierauf Wasser. Schüttelt man die Benzollösung mit Wasser aus und verseizt letzteres mit Salzsäure, so fallen 4,2 g Säure aus. Die Benzollösung mit Soda ausgeschüttelt liefert keine weitere Säure mehr. Dampft man die Benzollösung zur Trockene ein, so hinterbleiben nur geringe Mengen (0,1 g) brauner, harziger Massen. Der Umsatz des Stilbendioldikaliums in Säure ist somit fast quantitativ. Die Säure zeigt den Schmelzpunkt von 85–100° und gibt mit H₂SO₄ konz. eine intensive Benzilsäure-Reaktion.

Kocht man diese Rohsäure wiederholt mit niedrigsiedendem Petroläther aus, so geht die Benzoessäure in Lösung, während die Benzilsäure zurückbleibt. Kristallisiert man diese aus siedendem Wasser um, so schießen farblose Nadeln vom Smp. 148–150° an (Mischprobe mit Benzilsäure, Smp. 150°). Die aus dem Petroläther erhaltene Säure aus heißem Wasser umkristallisiert schmilzt bei 121° (Mischprobe mit Benzoessäure keine Schmelzpunktserniedrigung). Da die Benzilsäure nur wenig schwerer löslich ist in Petroläther als die Benzoessäure, ist eine quantitative Trennung auf diese Weise nicht möglich. Um das Mengenverhältnis der beiden Säuren in dem Gemisch zu ermitteln, wird dieses mit Natronlauge titriert. Vorerst aber wird die Rohsäure in Äther aufgenommen, diesem mit Sodalösung entzogen und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Die so gereinigte Säure, mit Wasser ausgewaschen, im Vakuum-Exsikkator über P₂O₅ getrocknet wird zur Analyse verwendet.

Es brauchen zur Neutralisation:

0,665 g meines Säuregemisches 21,26 cm³ $\frac{n}{5}$ -NaOH (F = 1,00);
 0,665 g Benzoesäure 27,25 cm³ $\frac{n}{6}$ -NaOH;
 0,665 g Benzilsäure 14,58 cm³ $\frac{n}{6}$ -NaOH;

daraus ergibt sich ein Mengenverhältnis von: 47% Benzilsäure und
 53% Benzoesäure.

Einfluß der Temperatur, der Konzentration des Lösungsmittels und der Sauerstoffkonzentration bei der Autoxydation auf die Bildung von Benzil- resp. Benzoesäure.

Um zu entscheiden, durch welche Einflüsse das Mengenverhältnis der beiden Säuren bei der Autoxydation variiert würde, wurde diese unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt. Es wurde jeweils solange trockene Luft auf das Salz einwirken gelassen bis völlige Entfärbung eintrat, dann wie angegeben auf Säuren aufgearbeitet. Als Neutralteile bleiben nur geringe Mengen umkristallisierter Produkte zurück. Die Resultate dieser Versuche mögen in einigen Tabellen zusammengestellt sein. Für die Autoxydation des festen Salzes wurde dies so erhalten, daß, nach Darstellung in Benzollösung, das Benzol im Vakuum abgesogen wurde, und, nachdem die Apparatur mit N₂ gefüllt war, die Autoxydation unter der gewünschten Bedingung ausgeführt:

No.	Ange- wandtes Benzil	Bedingung	Tem- peratur	Autoxy- dations- dauer	Er- haltene Säure	Gemisch von Benzoe- säure Benzil- säure		Bemerkung
1	4,2 g	festes Salz	-80°	20 Std.	3,9 g	82%	18%	Autoxy- dations- produkt: rein weiß bis schwach grau
2	4,2 g	festes Salz	-20°	16 Std.	4,0 g	84%	16%	
3	4,2 g	festes Salz	0°	12 Std.	3,5 g	75%	25%	
4	4,2 g	festes Salz	+80°	3 Std.	4,0 g	75%	25%	

Es zeigt sich, daß bei der Autoxydation des festen Salzes die Temperatur nur von geringem Einfluß ist. Aber auch in Lösung wird in der Kälte das Verhältnis von Benzoe- und Benzilsäure

nicht stark verändert, etwas mehr in der Wärme. Auch die Verdünnung ist ziemlich belanglos:

No.	Angewandtes Benzil	Bedingung	Temperatur	Autoxydationsdauer	Erhaltene Säure	Gemisch von	
						Benzoesäure	Benzilsäure
5	4,2 g	in 50 cm ³ C ₆ H ₆	5°	24 Std.	3,9 g	77%	23%
6	10,5 g	in 400 cm ³ C ₆ H ₆	15°	24 Std.	10,0 g	76%	24%
7	4,2 g	in 500 cm ³ C ₆ H ₆	5°	15 Std.	3,9 g	84%	16%
8	4,2 g	in 50 cm ³ C ₆ H ₆	80°	2 Std.	4,1 g	69%	31%
9	4,2 g	in 500 cm ³ C ₆ H ₆	80°	30 Min.	3,9 g	70%	30%
10	4,2 g	in 100 cm ³ Toluol	100°	30 Min.	4,0 g	70%	30%

Hingegen ist die Sauerstoffkonzentration von Einfluß, wenn in der Wärme gearbeitet wird; um langsam zu autoxydieren wird der verwendete Luftstrom entsprechend der gewünschten Bedingung mit Stickstoff vermischt. Ganz langsam kann die Autoxydation durchgeführt werden, wenn nur der Sauerstoff verwendet wird, der durch ein Chlorcalciumrohr, durch Diffusion, in den Apparat eintritt:

No.	Angewandtes Benzil	Bedingung	Temperatur	Autoxydationsdauer	Erhaltene Säure	Gemisch von		Bemerkung
						Benzoesäure	Benzilsäure	
11	4,2 g	in 50 cm ³ C ₆ H ₆	80°	2 Min.	3,9 g	69%	31%	} mit (reinem O ₂) ¹⁾
12	4,2 g	in 200 cm ³ C ₆ H ₆	80°	20 Min.	3,9 g	63%	37%	
13	4,2 g	in 200 cm ³ C ₆ H ₆	80°	90 Min.	4,2 g	54%	46%	
14	4,2 g	in 200 cm ³ C ₆ H ₆	80°	7 Std.	3,7 g	55%	45%	
15	4,2 g	in 500 cm ³ C ₆ H ₆	80°	12 Std.	4,0 g	38%	62%	
16	4,2 g	in 200 cm ³ Toluol	110°	20 Min.	3,9 g	74%	26%	
17	4,2 g	in 100 cm ³ C ₆ H ₆	15°	14 Tage	4,0 g	62%	38%	O ₂ durch Diffusion

¹⁾ Bei der Autoxydation mit reinem Sauerstoff muß darauf geachtet werden, daß kein Kalium mehr unangegriffen sein darf (z. B. Kolbenhals), da sonst heftige Explosion der Benzol-Sauerstoffdämpfe eintreten kann, trotz Arbeiten mit völlig trockenem Sauerstoff.

Autoxydation des Phenanthrenchinondikaliumsalses.

Für diese Autoxydationsversuche wurde das Salz immer durch Addition von Kalium an Phenanthrenchinon in flüssigem Ammoniak erhalten, das von Ammoniak befreite Salz entweder in trockenem Zustand oder bei Gegenwart von Lösungsmitteln mit einem trockenen Luftstrom behandelt. Für die Versuche in Pyridin wurde das Salz direkt in diesem Lösungsmittel hergestellt.

1. Trockenes Salz mit trockener Luft.

Das Dikaliumsals, hergestellt aus 2,1 g Phenanthrenchinon, wurde während 3 Tagen mit einem langsamen, trockenen Luftstrom behandelt. Das rote Salz färbt sich dabei schokoladebraun (Chinhydron). Das braune Pulver, in Wasser aufgenommen und filtriert, hinterläßt 1,6 g einer grünen Masse, sie färbt sich mit Säure braun (freies Chinhydron), an der Luft gelb (Phenanthrenchinon). Das nach einigen Tagen völlig gelb gewordene Produkt gibt aus kochendem Benzol Phenanthrenchinon vom Smp. 200°, Mischprobe 200°. Das braune, wässrige Filtrat des Chinhydrons liefert mit HCl gefällt ein schwarzes Säureharz (0,1 g).

2. Trockenes Salz mit feuchter Luft.

Das Dikaliumsals aus 1,1 g Phenanthrenchinon und 0,4 g Kalium wird, auf einem Uhrglas verteilt, der atmosphärischen Luft ausgesetzt. Der rote Körper entfärbt sich langsam.

Er ist nach 15 Minuten grün (Chinhydron),
nach 3 Stunden okerfarbig, zusammengeschrumpft und
nach 3 Tagen braungelb und feucht.

Er wird mit Wasser aufgenommen, filtriert. Aus dem Filtrat fällt mit HCl eine Säure (0,4 g). Der Filtrerrückstand ist gelb (0,6 g). Aus Benzol umkristallisiert gibt er mit Phenanthrenchinon eine Mischprobe vom Smp. 205°. Die aus Wasser umkristallisierte Säure schmilzt mit Diphensäure (226°) bei 222°.

3. In Benzol bei Zimmertemperatur.

Das Dikaliumsalz aus 2,1 g Phenanthrenchinon und 0,8 g Kalium wird unter reinem Benzol im Kölbchen zerstoßen und mit 50 cm³ überschichtet. Durch das Benzol wird bei Zimmertemperatur ein trockener Luftstrom gesogen. Das Salz färbt sich langsam braun, das Benzol ebenfalls. Durch ein Tropftrichterchen wird das abdunstende Benzol ergänzt. Es wurde 45 Stunden autoxydiert. Nach Absaugen des Benzols bleibt ein hellbraunes Pulver zurück, das in Wasser aufgenommen sich grün löst (Chinhydron). Angesäuert fällt ein dunkler Niederschlag aus (Chinhydron und Säure) der nicht isoliert, sondern direkt in Äther aufgenommen wurde. Dabei bleiben 0,9 g Phenanthrenchinon, als Äther schwer löslich, zurück, aus Eisessig Smp. 198°, Mischprobe 200°. Der Äther wird zweimal mit Sodalösung ausgeschüttelt, welche beim Ansäuern eine braungelbe Schmiere liefert. Diese mit Wasser ausgekocht gibt eine unreine Säure (0,1 g), die mit sehr verdünnter KMnO₄-Lösung behandelt, aus heißem Wasser umkristallisiert, sich als Diphensäure erweist, Smp. 218° (Mischprobe 222°). Vom heißen Wasser unangegriffen bleiben 0,6 g hellbraunes, sprödes Säureharz.

4. In Benzol in der Wärme.

Wie oben wird mit gleichen Mengen das Dikaliumsalz hergestellt, nur wird erst autoxydiert nachdem das Kölbchen durch Einstellen in warmes Wasser auf 75° erwärmt ist. Es wird 3 Stunden bei dieser Temperatur Luft durchgesogen. Das Aufarbeiten geschieht wie oben und es wurde erhalten:

- 0,25 g unreine Diphensäure, Smp. 215°, Mischprobe 223°;
- 0,25 g braunes sprödes Säureharz; beim Aufarbeiten und aus dem Äther;
- 1,50 g unreines Phenanthrenchinon, das aus Benzol bei 195° schmilzt, Mischprobe 199°.

5. In Toluol in der Wärme.

Dabei entsteht bei 100° ungefähr dasselbe wie in Benzol, aus dem Dikaliumsalz aus 2,1 g Phenanthrenchinon wurden erhalten: 0,8 g unreine Diphensäure und 0,9 g Phenanthrenchinon (Mischproben).

6. In Pyridin bei -20°.

In Wasserstoffatmosphäre werden 0,8 g Kalium in 15 cm³ NH₃ tropfenweise unter Umschwenken mit einer Lösung von 2,1 g Phenanthrenchinon in 20 cm³ reinem Pyridin versetzt. Dann wird im H₂-Strom das NH₃ abdestilliert. Es resultiert eine tiefrote Lösung des Dikaliumsalzes. Die Lösung wird auf -20° gekühlt und ein langsamer, trockener Luftstrom durchgesogen. Nach 1 Stunde wird die Flüssigkeit plötzlich fest unter schwacher Selbsterwärmung. Das Reaktionsgemisch ist in Wasser völlig löslich. Beim Aufarbeiten, das wie angegeben ausgeführt wird, werden 0,8 g Phenanthrenchinon erhalten (aus Eisessig Smp. 200°, Mischprobe). Der Soda-Auszug liefert beim Ansäuern eine schwach bräunliche Säure, die aus wenig Alkohol und Wasser den Smp. 224° zeigt. Mischprobe mit Diphensäure Smp. 226°. Es wurden 0,9 g Säure erhalten.

7. In viel Pyridin bei -20°.

In viel Pyridin (50 cm³) bei -20° und einer Autoxydationsdauer von 16 Stunden verlief der Versuch ungefähr gleich. Aus dem Dikaliumsalz aus 2,1 g Phenanthrenchinon wurden erhalten: 1,1 g Diphensäure (Smp. 224°) und 0,6 g Phenanthrenchinon (Smp. 198°).

8. In viel Pyridin in der Wärme.

Der Versuch wurde genau wie der vorige mit denselben Mengen ausgeführt. Nur wird das Reaktionskölbchen nach Vertreiben des NH₃ in ein Ölbad gestellt und auf 100° erhitzt. Von da an wird ein trockener, CO₂-freier Luftstrom statt H₂ durchtreten

gelassen. Nach 20 Minuten hat sich ein fester Körper aus der roten Lösung abgeschieden. Nach 1 Stunde ist die Lösung schmutziggrün. Im ganzen wurde während 2 Stunden autoxydiert (Ölbad 105–108°).

Das Pyridin wird durch Einstellen in warmes Wasser im Vakuum abgesogen und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Er ist nur zum Teil löslich. Aus dem Filtrat fallen beim Ansäuern 0,9 g eines braunen Säureharzes, die Säure selber konnte nicht charakterisiert werden. Der wasserunlösliche Körper ist ein gelbes Pulver (1,2 g). Er schmilzt unscharf bei 80°. Aus verdünntem Alkohol scheiden sich hellgelbe Kristalle vom Smp. 82–83° aus, die sich als Fluorenon erweisen. Dies zeigt den Smp. 82–83°. Mischprobe 83°.

8a. Autoxydation des diphenylenglykolsauren Dikaliumsalzes¹⁾.

1,15 g reine, wasserfreie Diphenylenglykolsäure (1 Mol) werden in 10 cm³ absolutem Methylalkohol in H₂-Atmosphäre mit 0,4 g Kalium (2 Mol) versetzt. Nach beendeter Reaktion wird der Methylalkohol im Ölbad abdestilliert (bis zu 230° und 20 Minuten so gelassen). Zu dem schwach gelblichen Pulver werden 15 cm³ reines Pyridin gegeben (darin löslich) und bei 105–108° (Ölbad) ein langsamer, trockener Luftstrom während 2 Stunden durchgesogen. Hierauf wird das Pyridin im Vakuum vertrieben und der Rückstand gleichzeitig mit Wasser und Äther behandelt. Aus dem Wasser fällt beim Ansäuern keine Säure, dagegen entwickelt sich lebhaft CO₂ (nachgewiesen mit Ba(OH)₂). Der Äther hinterläßt beim Abdunsten dunkelgelbes Fluorenon (1,0 g), das aus verdünntem Alkohol bei 82° schmilzt und eine Mischprobe vom Smp. 82–83° gibt.

Erhitzt man die freie Diphenylenglykolsäure unter diesen Bedingungen im Sauerstoffstrom, so entsteht unter CO₂-Abspaltung Fluorenalkohol, Smp. 150°, Mischprobe 152–153 (Fluorenalkohol 153°).

¹⁾ Ganz ähnlich verläuft die von Wislicenus und Ruthing, B. 46, 2770 (1913), untersuchte Autoxydation des diphenylenessigsäuren Natriums.

Autoxydation des 1,2-Dioxynaphthalindikaliumpulveres.

1,6 g 1,2-Dioxynaphthalin, in 10 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst, werden mit 0,8 g Kalium zum Dikaliumsalz umgesetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt das Salz in gelben Krusten zurück, die sich durch Schütteln pulverisieren lassen. Zur Autoxydation wird bei gewöhnlicher Temperatur ein langsamer, trockener Luftstrom durch den Kolben gesogen. Nach 1½ Stunden ist das Salz noch völlig unangegriffen. Nach Zugabe von 30 cm³ reinem Pyridin tritt dagegen Autoxydation ein (das Salz ist darin weniger löslich als das Phenanthrenchinondikaliumsalz). Der Luftstrom wird durch die Lösung geschickt. Nach 25 Stunden wird das Reaktionsprodukt, eine braune Masse, mit Äther und Wasser behandelt. In den Äther geht nichts über, wie sich beim Abdunsten zeigt. Aus dem Wasserauszug fällt beim Ansäuern ein dunkler, spröder Harzklumpen. Durch Extrahieren mit Natriumbicarbonatlösung wird eine dunkelbraune Lösung erhalten. Der größte Teil des Harzes bleibt ungelöst. Beim Ansäuern fällt aber keine Säure aus; erst beim Ausäthern und Abdunsten des Äthers wird wenig eines hellbraunen Körpers erhalten, der bei 173° unter Dunkelfärbung schmilzt. In Alkohol ist er leicht löslich. Aus sehr verdünntem Alkohol umkristallisiert, schwach gelblich, Smp. 183–184°. Zimt-o-Carbonsäure zeigt den Smp. 173–175° oder 183–184°¹⁾. Nach der Vorschrift von Ehrlich und Benedikt¹⁾ hergestellte Säure gibt den Smp. 183–184°; eine Mischprobe mit meiner Säure aber eine Depression auf 160°, somit liegt keine Zimt-o-Carbonsäure vor.

Autoxydation des Brenzkatechindikaliumpulveres.

Wie angegeben wird aus 5,5 g Brenzkatechin und 3,9 g Kalium das weiße Dikaliumsalz hergestellt. An die feuchte Luft genommen färbt es sich rasch grün, dann schwarz. Bei Zutritt

¹⁾ Gabriel und Michael, B. 10, 2200 (1877) (173–175°); Ehrlich und Benedikt, M. 9, 528 (1888) (183–184°).

von trockener Luft ändert es sich in 3 Wochen nicht. Läßt man reinen Sauerstoff einwirken, so wird das Salz nicht angegriffen (10 Stunden), in Benzolsuspension ebenfalls nicht (nach 60 Stunden) und hält man die Benzollösung auf 80°, so ist die Veränderung selbst nach achttägigem Sauerstoffdurchleiten nur gering. Das Salz färbt sich schwach hellbraun, mit Wasser dagegen sofort wieder grün.

Ebenso verhält sich trockenes Pyrogallolnatrium, das wie das Brenzkatechinsalz hergestellt wurde; in trockenem Zustand, und in Benzolsuspension, wird es durch Sauerstoff nur äußerst langsam verändert.

Methoxybenzilsäuremethylester.

a) Aus dem Dinatriumsalz der Benzilsäure.

10,1 g Na (2 Mol) werden in 150 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst. Zur Alkoholatlösung wird unter Wasserstoff eine Lösung von 50 g Benzilsäure (1 Mol), in 50 cm³ reinem Methylalkohol, gegeben und der Alkohol im Ölbad (bis 230° und 20 Minuten so gelassen) abgetrieben. Der Kolben darf nicht zu klein gewählt werden, da das Salz sich stark aufbläht. Nach dem Abkühlen wird das so dargestellte weiße Dinatriumsalz in 150 cm³ reinem Benzol aufgeschlemmt und nach Zugabe von 60 g destilliertem Dimethylsulfat (10% Überschuß) 5 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbad gekocht. Beim Aufarbeiten mit Wasser wird keine Säure mehr erhalten, auch der Sodauszug enthält nichts. Die mit Wasser gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Lösung wird auf dem Wasserbad vom Benzol befreit. Es bleibt ein gelbliches, dickflüssiges Öl zurück, das im Hochvakuum destilliert wird. Als Vorlauf geht das überschüssige Dimethylsulfat über (4,5 g), während der gesuchte Ester als farbloses Öl zwischen 159° und 163° überdestilliert (0,27 mm). Ausbeute 50 g Methoxybenzilsäuremethylester. Als Rückstand verbleiben nur kleine Mengen brauner Produkte. Bei kürzerem Kochen sind die Ausbeuten schlechter (65%).

Aur Analyse wurde eine Mittelfraktion des nochmals destillierten Öls (155–157°, bei 0,22 mm) verwandt.

0,2662 g Substanz: 0,7310 g CO₂, 0,1476 g H₂O.

Für C₁₆H₁₆O₂ berechnet: 74,96% C, 6,29% H,
gefunden: 74,92% C, 6,20% H.

Eine Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab:

0,2424 g Substanz: 0,4383 g AgJ.

Für C₁₄H₁₀O(OCH₃)₂ berechnet: 24,2% CH₃O,
gefunden: 23,9% CH₃O.

Das Öl ist ziemlich schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es in der Wärme die Benzilsäure-Reaktion. Durch längeres Kochen (3 Stunden) unter Rückfluß mit methylalkoholischer Kalilauge (2 Mol) wird es zur Benzilsäure verseift, Smp. 150° (Mischprobe), durch Lösen in 5%igem Na-Methylat, ohne zu Erwärmen und Stehenlassen, dagegen nur bis zur Methoxybenzilsäure, Smp. 108–109¹⁾, Mischprobe keine Depression (aus Chloroform und Petroläther farblose Würfel). Durch Acetylyse, in wenig Essigsäureanhydrid mit 1 Tropfen Schwefelsäure und 10 Minuten im Wasserbad erwärmt, wird nach Ausschütteln mit Wasser und Umkristallisieren aus CH₃OH der Acetoxybenzilsäuremethylester erhalten, Smp. 123°.

b) Aus dem Diphenylchloroessigsäurechlorid.

9,5 g (1 Mol) Diphenylchloroessigsäurechlorid (C₆H₅)₂CCl·COCl, in 50 cm³ reinem Benzol, werden mit 4,0 g (2 Mol) festem, feingevulvertem Natriummethylat unter Ausschluß von Feuchtigkeit vermischt. Es tritt unter Selbsterwärmung sofort Reaktion ein, ohne daß alles Methylat verbraucht würde. Auch durch einstündiges

¹⁾ Nach anderen Angaben, vergl. K. Dyckerhoff, Diss. Karlsruhe, 1910, Seite 79, soll die Methoxybenzilsäure bei 120–122° schmelzen, und von methylalkoholischer Natronlauge selbst durch 10stündiges Kochen nicht verändert werden.

Kochen unter Rückfluß ist noch ungefähr die Hälfte unverändert vorhanden. Nach dem Abfiltrieren und Aufarbeiten wird ein Öl erhalten, das nicht zum Erstarren zu bringen und noch stark chlorhaltig ist. Voraussichtlich liegt der Diphenylchloroessigsäuremethylester vor¹⁾.

Methylierung des Autoxydationsproduktes.

Um die Konstitution der primären Produkte bei der Autoxydation kennen zu lernen wurde methyliert.

Das Stilbendioldikaliumsalz, hergestellt aus 15,7 g Benzil und 5,8 g Kalium in 200 cm³ Benzol, wird mit weiteren 200 cm³ Benzol versetzt und die schwachsiedende Lösung unter Schütteln mit einem sehr langsamen Luftstrom autoxydiert. Dauer 4¹/₂ Stunden bis zur Entfärbung. Man läßt etwas abkühlen und gibt 19,5 g Dimethylsulfat in 40 cm³ Benzol zu. Die Benzollösung ist anderen Tags gelb, der Bodenkörper ein graues Salz. Man gibt einige Kubikzentimeter Alkohol zu, dann Wasser und schüttelt die Benzollösung damit aus. Aus dem wässrigen Auszug fällt beim Ansäuern eine Säure, die, auf Ton gepreßt, im Vakuum über P₂O₅ getrocknet 6,5 g wiegt. Sie gibt eine schwache Benzilsäurereaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und besteht hauptsächlich aus Benzoessäure, Smp. 120°, Mischprobe Smp. 122°¹⁾). Die nochmals mit Wasser ausgeschüttelte Benzollösung, über Chlorcalcium getrocknet, hinterläßt nach Abdestillieren des Benzols ein gelbes dünnflüssiges Öl, das im Hochvakuum destilliert wird. Bei 0,11 mm gehen über:

bei 50–60° ein Vorlauf, Dimethylsulfat 7,5 g,
bei 141–146° ein dickes gelbliches Öl . . 7,3 g,
Rückstand 1,5 g.

Nochmals destilliert geht das Öl zwischen 142° und 143° über und stellt eine hellgelbe Flüssigkeit dar.

¹⁾ Vergl. Bickel, B. 22, 1538 (1889), der ebenfalls so nicht den Diphenylmethoxyester erhielt.

²⁾ Benzoesaures Kalium wird also in Benzollösung nicht methyliert.

Benzoessäure und gelbes Öl stehen im Verhältnis wie 1:1, wie Benzoe- und Benzilsäure bei der Autoxydation in verdünnter Lösung in der Wärme. Eine Reihe von analog ausgeführten Versuchen, die aber beim Aufarbeiten nicht mit Wasser behandelt wurden, sondern so, daß die Benzollösung nach dem Methylieren vom ausgeschiedenen benzoesauren Kalium abfiltriert und nach Abdestillieren des Benzol das zurückbleibende Öl destilliert wurde, zeigen, daß dasselbe Öl erhalten wird, ob bei Ausschluß von Feuchtigkeit aufgearbeitet wird oder nicht.

Untersuchung des gelben Öls.

Das so erhaltene und destillierte Öl ist kein einheitliches Produkt; in den meisten Fällen destilliert es innerhalb fünf und mehr Graden über. Auch findet oft vor dem Siedepunkt Zersetzung statt unter Spaltung in Benzil; der sich spaltende Körper ist wahrscheinlich das isomere Benzilacetal. Die Analysenwerte fallen daher gewöhnlich zu hoch für den Kohlenstoff und zu niedrig für den Wasserstoff aus. Eine Mittelfraktion vom Sdp. 142–143° (0,11 mm) ergab:

0,3432 g Substanz: 0,9471 g CO₂ und 0,1801 g H₂O.

Für C₁₆H₁₆O₃ berechnet: 74,96% C, 6,29% H,
gefunden: 75,29% C, 5,87% H.

Das Öl dürfte somit einen mit Benzil (resp. Benzilacetal) verunreinigten Methoxybenzilsäuremethylester darstellen, dies zeigt auch die weitere Untersuchung.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich orange, beim Erwärmen blutrot. Mit verdünnter alkoholischer Kalilauge schwach erwärmt, scheiden sich nach einiger Zeit Kristalldrüsen von benzilsaurem Kalium ab. Mit 5%iger Kaliummethylatlösung verrieben und über Nacht stehen gelassen scheidet sich methoxybenzilsaures Kalium ab, die freie kristallwasserhaltige Säure schmilzt bei 80° (unscharf) und gibt eine Mischprobe ohne Depression. Durch Acetolyse, in Essigsäureanhydrid mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, bildet sich der Acetoxy-

benzilsäuremethylester, der beim Schütteln mit Wasser ausfällt und nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 123° schmilzt. Von konzentrierter Salz- oder Salpetersäure wird das Öl in der Kälte nicht angegriffen und zeigt so, daß kein Benzil-acetal resp. Äthylenoxyd vorliegt, das zum Benzil hätte verseift werden können¹⁾.

Einwirkung von Benzil auf Natriummethylat.

Behandelt man Benzil mit verdünnter Alkoholatlösung, so tritt erst beim Kochen, verschieden rasch und intensiv, die weinrote Färbung auf. Je konzentrierter die Lösung an Alkoholat ist, um so rascher tritt die Farbe auf. In alkoholischer Lösung läßt sich das Anlagerungsprodukt von Alkoholat an Benzil nicht abscheiden; wohl aber in Benzollösung unter Anwendung von festem Alkoholat.

Anfangs wurde so gearbeitet, daß Kalium in Benzol fein verteilt mit der berechneten Menge absolutem Methylalkohol versetzt wurde, wobei sich das Alkoholat als Gallerte abscheidet. Dann stellte ich festes, trockenes Natriummethylat her, das fein gepulvert in Benzolsuspension mit Benzil umgesetzt wurde. Die Resultate sind in allen Fällen dieselben. 25,3 g Benzil in 300 cm³ Benzol gelöst werden unter Stickstoff mit 6,5 g fein gepulvertem Natriummethylat versetzt. Bei Zimmertemperatur tritt ein Umsatz nur äußerst langsam ein. Erwärmt man dagegen bis zum Siedepunkts des Benzols, so tritt plötzlich Reaktion ein und unter Aufwallen siedet die Lösung von selbst weiter (einige Minuten).

Der ganze Kolbeninhalt hat sich tief permanganatrot gefärbt und ist gallertartig fest geworden. Man gibt noch 100 cm³ Benzol zu und erwärmt während einer Stunde über kleiner Flamme unter Schütteln. Die Reaktionsmasse wird dadurch etwas dünnflüssiger.

¹⁾ Versucht man das Autoxydationsprodukt statt zu methylieren zu allylieren, so zeigt sich, daß Allylbromid überhaupt nicht einwirkt, man erhält fast quantitativ die Autoxydationsprodukte Benzoe- und Benzilsäure.

Zersetzen mit Wasser.

Gibt man nach dem Abkühlen Wasser zu, so tritt sofort Entfärbung ein. Schüttelt man mit Sodalösung das Benzol aus und arbeitet Wasser- und Sodauszug auf Säure auf, so erhält man zirka ein Drittel des angewandten Benzils als Benzilsäure (Mischprobe). Daneben befinden sich im Neutralteil geringe Mengen (1–3 g) Benzoin, ferner Benzoessäuremethylester, ziemlich Benzil und harzige Rückstände. Über die Zersetzung mit Wasser (resp. verdünnter Säure) herrscht noch nicht völlige Klarheit.

Zersetzung durch Sauerstoff.

Filtriert man das rote Salz unter Stickstoff und bringt es an die Luft, so entfärbt es sich nach kurzem unter starker Selbsterwärmung. Zur Hauptsache entsteht dabei benzilsaures Kalium.

Methylieren des roten Salzes.

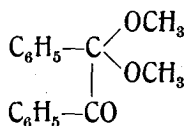
Wie eben beschrieben wird aus 24,1 g Benzil und 6,2 g Natriummethylat in 300 cm³ Benzol das Anlagerungsprodukt dargestellt. Man läßt etwas erkalten und gibt hierauf 14,5 g Dimethylsulfat in 30 cm³ Benzol zu. Die Masse entfärbt sich unter Selbsterwärmung. Man läßt entweder über Nacht unter Stickstoff fertig reagieren oder beschleunigt die Reaktion durch schwaches Erwärmen ($\frac{1}{2}$ Stunde). Ist die rote Farbe verschwunden, so schüttelt man mit Sodalösung aus. Der Sodauszug enthält bisweilen geringe Mengen Benzilsäure. Die Benzollösung wird mit Wasser geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum bei 50–60° das Benzol abgesaugt. Zum Entfernen von schmierigen Zersetzungsprodukten wird das zurückbleibende braungelbe Öl in viel Petroläther aufgenommen, Schmieren bleiben ungelöst. Dann wird der Petroläther abgesogen und das Öl der Destillation im Hochvakuum unterworfen. Es wurden 21,0 g Öl erhalten, davon 20,0 g destilliert und lieferten bei 0,25 mm:

Vorlauf	58–65°	1,8 g
Hauptfraktion 157–161°		15,5 g dickflüssiges gelbes Öl
Rückstand		2,3 g

Der Verlauf erweist sich als Benzoesäuremethylester. Mit Kalilauge verseift liefert er Benzoesäure, Smp. 121° (Mischprobe).

Die Hauptfraktion zeigt ähnliches Verhalten wie das gelbe Öl, erhalten durch Methylieren des Autoxydationsproduktes des Stilbendioldikalis. Manche Reaktionen sind die gleichen wie sie dort beschrieben. Der durch Acetolyse hergestellte Acetoxybenzilsäuremethylester beider Öle zeigt denselben Schmelzpunkt und gibt in der Mischprobe keine Depression, ebenso verhält es sich mit der durch Verseifung erhaltenen Methoxybenzilsäure. Nur kann aus diesem Öl beim Behandeln mit HCl oder HNO₃ Benzil erhalten werden, ein Zeichen, daß Benzilacetal vorliegt, das im ersten Öl nicht oder nur in geringen Mengen vorhanden ist. Auch beim Erhitzen auf höhere Temperatur (4 Stunden auf 250°) findet zur Hälfte Spaltung in Benzil statt.

Benzilacetal.



a) Durch Methylieren des Anlagerungsproduktes von Natriummethylat an Benzil¹⁾.

26,4 g Benzil (1 Mol) werden mit 6,8 g Natriummethylat (1 Mol) fein verrieben und mit 30 cm³ reinem Benzol versetzt. Es wird geschüttelt bis das Gemisch sich dunkler färbt (15—20 Minuten). Durch Eintauchen in Eiswasser wird die Reaktionstemperatur niedrig gehalten. Die Masse wird langsam fest und rötlichbraun.

Nach 10 Minuten wird 17,0 g Dimethylsulfat, mit 10 cm³ Benzol verdünnt, zugegeben. Unter Selbsterwärmung tritt rasch Entfärbung ein, kompaktere Partien reagieren erst über Nacht. Das gelbe Reaktionsprodukt wird mit absolutem Äther verdünnt,

¹⁾ Scheuing, B. 56, 252 (1923).

filtriert (aus dem Ätherunlöslichen wird 0,9 g eines Säuregemisches erhalten), nach dem Absaugen der Lösungsmittel bleibt ein gelbes Öl zurück, das Benzilnadeln abscheidet. Durch Aufnehmen in Petroläther (Schmierer bleiben zurück) werden bei -80° 7,3 g reines Benzil ausgefroren, Smp. 94° , Mischprobe $94-95^{\circ}$. Das vom Petroläther befreite Öl liefert im Hochvakuum destilliert (0,24 mm):

Vorlauf bis 163° Dimethylsulfat,
Hauptfraktion $163-164^{\circ}$ 13,2 g Benzilacetal,
0,2 g Rückstand.

Bei einer zweiten Destillation tritt schon etwas Zersetzung ein, es destilliert das Öl zwischen $155-162^{\circ}$, die Hauptmenge zwischen $160-161^{\circ}$ über. Das Öl zeigt außerordentlich wenig Neigung zur Kristallisation. An der Luft liegen gelassen wird es allmählich zu einer gelblichen Masse. Nimmt man sie in Petroläther auf, so scheiden sich neben Benzilnadeln große, farblose Kristalle vom Smp. 65° ab. Der Körper ist das gesuchte Acetal. Zur Analyse wurde er zweimal aus Petroläther umkristallisiert.

0,1376 g Substanz geben 0,3771 g CO_2 und 0,0782 g H_2O .

Für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$ berechnet: 74,96% C, 6,29% H,
gefunden: 74,77% C, 6,36% H.

Bei der Zeisel'schen Methoxylbestimmung ergeben:

0,3115 g Substanz = 0,5596 g AgJ.

Für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}(\text{OCH}_3)_2$ berechnet: 24,2% CH_3O ,
gefunden: 23,7% CH_3O .

Der Rückstand der Bestimmung ist Desoxybenzoin, Schmelzpunkt aus Petroläther $57-58^{\circ}$, Mischprobe $57-58^{\circ}$.

Das Acetal zeigt folgende Reaktionen:

In konzentrierter Schwefelsäure ist es mit gelber Farbe löslich, beim Erwärmen blutrot. Mit konzentrierter Salpetersäure in der Kälte verrieben scheidet sich quantitativ Benzil ab; 1,35 g Acetal mit 5 cm^3 Salpetersäure, über Nacht stehen gelassen, ergaben 1,25 g Benzil; Schmelzpunkt aus Alkohol 95° , Mischprobe 95° .

Beim Erwärmen mit Salpetersäure entweicht ein brennbares, zuweilen explodierendes Gas, vermutlich Dimethyläther. Durch Salzsäure wird das Acetal ebenfalls in Benzil gespalten. Durch Acetolyse wird nicht der Acetoxybenzilsäuremethylester gebildet, sondern es tritt wieder Zersetzung in Benzil ein. Erhitzt man das Acetal einige Zeit bis zum Sieden, so wird es gespalten, es färbt sich gelb und gibt aus wenig Methylalkohol umkristallisiert quantitativ Benzil, Smp. 95°, Mischprobe 95°.

b) Durch Umsatz von Chlorobenzil mit Natriummethylat.

6,6 g Chlorobenzil ($C_6H_5CCl_2 \cdot COC_6H_5$) (1 Mol) und 2,7 g trockenes Natriummethylat (2 Mol) werden verrieben und mit 50 cm³ Benzol unter Rückfluß 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Darauf wird das Reaktionsprodukt filtriert, der Rückstand mit Äther ausgelaugt und nach dessen Absaugen ein Öl erhalten, das farblose Kristalle vom Smp. 159° abscheidet. Sie erweisen sich als Tetrachlortolan (symmetrisches Diphenyltetrachloräthan), dies zeigt dem Smp. 162°, eine Mischprobe 161°.

Die Mutterlaugen im Hochvakuum destilliert gehen zum größten Teil bei 55–60° über und bestehen aus Benzoesäuremethylester (mit Alkoholat verseift Benzoesäure, Smp. 121°, Mischprobe 122°).

Einwirkung von Benzil und Benzoin auf Natriummethylat.

Benzil und Benzoin geben mit Methylat, besonders in Pyridin, Benzol eine tiefe Färbung. Zur Aufklärung der Konstitution dieser Verbindung versuchte ich das tieffarbige Salz zu benzoylieren.

29,6 g Benzil (1 Mol) und 29,8 g Benzoin (1 Mol) werden in 300 cm³ Benzol gelöst und die gekühlte Lösung in eine Suspension von 7,6 g Natriummethylat (1 Mol) in Benzol unter Stickstoff gegeben. Sofort tritt unter schwacher Selbsterwärmung (Kühlen in Eiswasser) tiefviolette Färbung ein. Nach einer halben Stunde wird die violette Gallerte durch Zugabe von 20,0 g Benzoyl-

chlorid unter sofortiger Entfärbung benzoiliert. Der Wasser-
auszug der gelben Benzollösung liefert 1,0 g Benzoesäure (Smp. 121°),
im Sodauszug findet sich keine Säure mehr. Über Nacht
scheidet sich aus dem Benzol 9,7 g reines Benzoin ab (Smp. 133°,
Mischprobe 134°). Die mit dem gleichen Volumen Petroläther
versetzte Lösung liefert beim Kühlen auf -20° ein Gemisch von
Benzil und Benzoin (32,0 g, Trennen durch Äther, Mischproben)
bei stärkerer Abkühlung (-80°) scheidet sich noch 3,2 g un-
reines Benzil ab (80—85°). Nach dem Absaugen der Lösungs-
mittel bleiben 14,5 g einer hellgelben Flüssigkeit zurück, aus
der sich beim Versetzen mit Alkohol 2,5 g farblose Kristalle
vom Smp. 110—115° abscheiden¹⁾. Die Mutterlaugen im Hoch-
vakuum destilliert geben 3,0 g Benzoesäuremethylester (verseift
Benzoesäure, Mischprobe) und hinterlassen 5,2 g unreines Benzil
(aus Alkohol nach Zusatz von Tierkohle Smp. 94°, Mischprobe 95°).
Stilbendioldibenzoat konnte nicht nachgewiesen werden.

Auch bei einem Versuch mit 2 Mol Alkoholat wurde dieses
Benzoat nicht beobachtet. Er wurde in Pyridin ausgeführt und dieses
im Vakuum abgesogen (6 Stunden, Temperatur bis 45°) und bei
-80° kondensiert. In dieser Zeit hatte sich das Reaktions-
gemisch fast weiß gefärbt, konnte also kein Chinhydron aus
Stilbendioldikalium und Benzil darstellen. Das abgesogene und
mit verdünnter Salzsäure versetzte Pyridin liefert beim Destillieren
einen Vorlauf, der mit p-Nitrobenzoylchlorid Methylalkohol als
p-Nitrobenzoesäuremethylester (Smp. 95°) nachweisen läßt. Da-
neben befinden sich im Vorlauf geringe Mengen Benzoesäure-
methylester.

Färbungen anderer Ketone mit Benzoin und Natriummethylat.

Gibt man Benzil, Benzoin und Natriummethylat in Pyridin
unter Stickstoff zusammen, so tritt sofort tiefblauviolette Färbung
ein. Durch Zusatz von Benzol wird die Farbe nach rot ver-
schoben, sie wird auch durch Äthylalkohol aufgehellt, durch
Methylalkohol noch stärker.

¹⁾ Nach Mischprobe kein Benzoinbenzoat (Smp. 125°).

Auch andere Ketone verhalten sich ähnlich. Die auftretenden Färbungen verschwinden meist beim Schütteln mit Luft, treten aber beim Stehenlassen wieder auf. Kühlt man die alkoholische oder mit Benzol versetzte Pyridinlösung auf -80° , so verschwindet die Farbe völlig, erscheint aber wieder beim Erwärmen. Die auftretenden Färbungen und deren Veränderung durch Zusatz anderer Lösungsmittel mögen in einer Tabelle zusammengestellt sein:

Keton in Pyridin	Mit Benzoin in Pyridin + CH_3ONa (fest)	Durch Zusatz von		
		C_6H_6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3OH
Benzil	tiefblauviolett	tiefrot	rot	hellrot
Acenaphthen- chinon	tiefultra- marinblau	tiefultra- marinblau	ultra- marinblau	hellblau
Phenanthren- chinon	tiefgrün	tiefgrün	dunkelbraun	rotbraun
Benzophenon . .	tiefbraunrot	mit wenig Lösungsmittel aufhellen mit viel Lösungsmittel verschwindet Farbe völlig		
Fluorenon	tiefrot	hellbraun	braun	gelb
Dibenzalaceton	dunkelbraun	Farbe verschwindet		

Wie es scheint, läßt sich auch das Benzoin durch andere Alkohole ersetzen. Mit Benzylalkohol und obigen Ketonen treten bei Gegenwart von Natriummethylat ebenfalls ähnliche tiefe Färbungen, nur langsamer auf. Nimmt man aber statt Benzoin oder Benzylalkohol Phenol, so werden keine farbigen Anlagerungsprodukte erhalten, auch nicht beim Kochen.

Polymerisationsprodukte aus Diphenylketen¹⁾.

a) Polymerisation des Diphenylketen durch Erhitzen.

10 g reines Diphenylketen werden im Bombenrohr während 3 Wochen auf 200° erhitzt, es resultiert eine dicke, braunrote Flüssigkeit, die in Äther aufgenommen auf Zusatz von Wasser keine Diphenylessigsäure mehr liefert, ein Zeichen, daß kein freies Diphenylketen mehr vorhanden ist. Der Äther wird nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert und ein braunrotes nicht kristallisierbares und unzersetzdestillierbares Öl erhalten. Eine bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Probe ergab:

0,1068 g Substanz: 0,3485 g CO₂, 0,0559 g H₂O.

Für C₂₈H₂₀O₂ berechnet: C 86,56%, H 5,19%,
gefunden: C 88,99%, H 5,85%.

Das Produkt wurde untersucht, da man vermutete, es könnte hochmolekular sein, aber es scheint, daß tiefgreifende Zersetzung eingetreten ist.

b) Polymerisation durch Erhitzen von Diphenylketenchinolin.

100 g Diphenylketenchinolin werden in Portionen von je 10 g mit 20 cm³ Benzol 80 Stunden im Bombenrohr auf zirka 170° erhitzt.

Bei kürzerem Erhitzen auf höhere Temperatur, ebenso bei längerem auf niedrigere ist noch unverändertes Diphenylketen vorhanden.

In den Röhren herrscht großer Druck.

Es resultiert eine tiefviolette Lösung, die mit Kristallen, die bei 240° schmelzen, durchsetzt ist. Der Inhalt der Röhren wird vereinigt, die Röhren mit Äther nachgespült und so die Hauptmenge des Körpers vom Smp. 240° gewonnen.

Das Filtrat wird zur Entfernung des Chinolins mit Salzsäure behandelt, dann mit Sodalösung geschüttelt. Es werden so

¹⁾ Die Versuche wurden schon vor einigen Jahren von Dr. Göller begonnen, ich habe sie nachgeprüft und zum Teil weiter fortgeführt.

geringe Mengen Diphenylessigsäure (aus unverändertem Keten) entfernt.

In der rotviolettten Benzol-Ätherlösung befinden sich zwei polymere Körper. Große Mengen des bei 170° und geringe des bei 240° schmelzenden.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels lassen sie sich durch Behandeln mit CS₂ trennen. Das Polymere vom Smp. 240° ist in der Wärme leichter löslich als das andere, in der Kälte aber schwerer. Das Polymere vom Smp. 170° wird gewonnen nach Abdestillieren des CS₂ und Aufnehmen in Äther (200 cm³). Es scheidet sich beim Stehen als schwach gefärbtes Pulver aus. Im Äther bleiben schmierige Produkte zurück.

Es wurden erhalten: 7,5 g, Smp. 244°, und 41 g, Smp. 170°.

Die Polymerisation des Ketenchinolins kann auch durch Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 180—200° (50—80 Stunden) im langsamen CO₂- oder H₂-Strom herbeigeführt werden, nur ist dann die Menge der nichtkristallisierten Produkte größer als im obigen Falle.

Durch einen besonderen Versuch wurde erwiesen, daß beim Erhitzen sich nur wenig CO₂ entwickelt, auch die CO-Abspaltung ist nur *minim*.

Polymeres Diphenylketen, Smp. 174°.

Das Rohprodukt wird am besten durch öfteres Umkristallisieren aus Aceton oder Eisessig gereinigt. Es ist in allen Lösungsmitteln etwas leichter löslich als das bei 244° schmelzende Polymere.

Zur Analyse wurde es mehrmals aus Aceton umkristallisiert, Smp. 174—175°.

0,1775 g Substanz: 0,5632 g CO₂, 0,0844 g H₂O.

Gefunden: 86,53% C, 5,32% H.

0,1424 g Substanz: 0,4529 g CO₂, 0,0680 g H₂O.

Gefunden: 86,77% C, 5,34% H.

Für C₂₈H₂₀O₂ berechnet: 86,56% C, 5,19% H.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode:

12,0 g C ₆ H ₆ ,	0,2276 g Substanz:	$\Delta = 0,153^\circ$,	M = 619,
12,0 g C ₆ H ₆ ,	0,4591 g Substanz:	$\Delta = 0,355^\circ$,	M = 538,
12,8 g C ₆ H ₆ ,	0,4160 g Substanz:	$\Delta = 0,350^\circ$,	M = 509,
13,2 g C ₆ H ₆ ,	0,2628 g Substanz:	$\Delta = 0,190^\circ$,	M = 504,
14,5 g C ₆ H ₆ ,	0,1439 g Substanz:	$\Delta = 0,100^\circ$,	M = 495:

berechnet: M = 388.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktmethode:

12,0 g C ₆ H ₆	0,2624 g Substanz:	$\Delta = 0,057^\circ$,	M = 997,
12,0 g C ₆ H ₆	0,4468 g Substanz:	$\Delta = 0,113^\circ$,	M = 856,
20,0 g Eisessig . .	0,2045 g Substanz:	$\Delta = 0,252^\circ$,	M = 1027,
20,0 g Eisessig . .	0,3689 g Substanz:	$\Delta = 0,339^\circ$,	M = 1376,
22,0 g Chloroform,	0,3349 g Substanz:	$\Delta = 0,052^\circ$,	M = 1053,
22,0 g Chloroform,	0,4249 g Substanz:	$\Delta = 0,080^\circ$,	M = 939.

Bei höherem Erhitzen ist das Produkt nicht beständig (um 250° Zersetzung). Destilliert man aber 2 g im CO₂-Strom, so entpolymerisiert es sich, es destilliert Diphenylketen über, das durch Überführen ins Anilid nachgewiesen wurde. Es wurden aus 2 g 0,35 g Anilid erhalten. Im Kölbchen bleibt ein harziger Körper zurück, aus dem durch Lösen in Eisessig Kristalle vom Smp. 260° erhalten wurden. Letzterer Körper wurde nicht weiter untersucht.

Mit Anilin tritt bei 100° keine Reaktion ein, bei hohen Temperaturen Zersetzung. Der Körper ist gesättigt, in Tetrachlorkohlenstofflösung wird Brom nicht entfärbt. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht in der Kälte keine Färbung, in der Wärme eine schmutzig braune. Mit alkoholischer Kalilauge entsteht eine tiefviolette Färbung.

2 g Polymeres mit 1 g KOH und 50 cm³ CH₃OH werden 2 Stunden gekocht, in dieser Zeit hat sich alles gelöst. Andern Tags ist die violette Farbe verschwunden, schwach gelb. Nach Abdestillieren des Alkohols, Versetzen mit Wasser und Ausäthern werden aus dem Äther 0,2 g Benzhydrol gewonnen. Es kristallisiert langsam und schmilzt bei 68°, Mischprobe keine Depression,

mit konzentrierter Schwefelsäure rot. Aus dem wässerigen Auszug wird eine allmählich erstarrende Säure erhalten, die in Soda unlöslich ist, leicht in Natronlauge, Alkohol, Äther, keine Eisenchloridreaktion und mit Schwefelsäure keine anhaltenden Färbungen gibt.

Polymeres und Natriumäthylat.

2,0 g des Polymeren in 20 cm³ Benzol werden mit einer Lösung von 0,24 g Na (1 Mol) in 5 cm³ absolutem Alkohol versetzt. Beim Erwärmen tritt eine rote Färbung auf. Nach 1/2 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad hat sich ein tieferer Körper in schillernden Blättchen abgeschieden, die abfiltriert und mit Äther gewaschen werden. In der Kälte tritt die Rotfärbung langsam ein, erst nach zirka einer Stunde scheiden sich die Kristalle aus. Aus 7 g Polymeren wurden 3,5 g Na-Salz erhalten. Auch eine Reihe weiterer Versuche zeigt, daß immer nur die Hälfte vom Ausgangsmaterial als Salz erhalten wird. Die rot gefärbte Mutterlauge wird mit Wasser und Schwefelsäure geschüttelt, wobei Gelbfärbung eintritt. Mit Soda wird der Äther-Benzollösung Diphenylessigsäure (1,4 g) entzogen und aus der neutralen Lösung nach Abdestillieren des Lösungsmittels ein gelbes Öl erhalten, das langsam erstarrt und aus Diphenylessigester besteht (Smp. 55° aus Petroläther, Mischprobe).

Das Salz ist in Wasser etwas löslich, wird mit Säure sofort entfärbt, mit Alkali wieder rot.

0,1119 g Substanz:

0,3260 g CO₂, 0,0525 g H₂O = 79,45% C, 5,25% H;

0,0860 g Substanz:

0,2503 g CO₂, 0,0380 g H₂O = 79,37% C, 4,94% H;

0,1212 g Substanz:

0,3534 g CO₂, 0,0536 g H₂O = 79,52% C, 4,99% H.

0,4440 g Substanz: 0,0796 g Na₂SO₄ = 5,81% Na,

0,1969 g Substanz: 0,0308 g Na₂SO₄ = 5,07% Na;

berechnet für (C₂₈H₂₀O₂ + C₂H₅ONa): 78,95% C, 5,52% H, 5,05% Na.

Das Salz ist ziemlich luftbeständig, bei längerem Aufbewahren entfärbt es sich unter Bildung von Diphenylelessigsäure. Eine Probe hatte sich im Verlauf eines Jahres völlig weiß gefärbt. In Soda aufgenommen fällt beim Ansäuern Diphenylelessigsäure aus, die aus Wasser umkristallisiert den Smp. 144—145° zeigt (Mischprobe 146°).

Da nur immer die Hälfte des angewandten Polymeren als Na-Salz auftritt, wurde versucht die Ausbeute quantitativ zu gestalten durch Zugabe der doppelten Menge Alkoholat: 1 g Polymeres in 10 cm³ Benzol mit 4,4 cm³ Na-Äthylat (0,23 g Na) versetzt und das Na-Salz hergestellt, gibt wiederum nur die Hälfte, nämlich 0,5 g rotes Na-Salz. Wird das Natriumsalz in Eisessig durch Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst, wobei sofort Entfärbung eintritt, so scheidet sich nach kurzem eine gelbliche Kristallmasse ab (Smp. 180—181°). Der Körper ist kein Polymeres vom Smp. 174° (Mischprobe 155°); ist auch in Eisessig, Alkohol, Äther schwerer löslich als dieses.

Polymeres Diphenylketen, Smp. 186°.

Werden wie eben erwähnt 5,5 g rotes Na-Salz mit 30 cm³ Eisessig zersetzt, so erhält man 4,2 g eines neuen Polymerisationsproduktes.

Beim Erwärmen mit NaOH geht der Körper mit roter Farbe in Lösung. Beim langen Erhitzen mit Eisessig, überhaupt mit Lösungsmitteln, tritt Zersetzung ein. Kristallisiert man aus Aceton um, so tritt weitgehende Bildung von grünen umkristallisierten Produkten ein.

Leicht läßt sich der Körper durch Lösen in Chloroform und Ausfällen durch Ätherzusatz reinigen und schmilzt dann bei 186° unter Bräunung.

0,1091 g Substanz:

0,3454 g CO₂, 0,0526 g H₂O = 86,34% C, 5,39% H;

0,1513 g Substanz:

0,4799 g CO₂, 0,0699 g H₂O = 86,53% C, 5,17% H;

für C₂₈H₂₀O₂ berechnet: 86,57% C, 5,19% H.

Molekulargewichtsbestimmung, Siedepunktmethode:

18,2 g Chloroform, 0,2809 g Substanz: $\Delta = 0,149^\circ$, $M = 373$;

18,2 g Chloroform, 0,3913 g Substanz: $\Delta = 0,207^\circ$, $M = 374$.

Gefrierpunktmethode:

37,22 g Äthylenbromid, 0,1610 g Substanz: $\Delta = 0,141^\circ$, $M = 362$;

37,22 g Äthylenbromid, 0,3083 g Substanz: $\Delta = 0,265^\circ$, $M = 369$;

berechnet: $M = 388$.

Alle Mutterlaugen des Polymeren 186° geben mit konzentrierter Schwefelsäure eine rote Färbung, das reine Produkt gibt diese nicht. Destilliert man das Lösungsmittel ab, versetzt den Rückstand mit Äther, so scheiden sich weiße Massen ab, die abgenutscht, auf Ton gepreßt, den Smp. 94° zeigen.

Ein altes Präparat des Polymeren vom Smp. 186° , das mir zur Verfügung stand, schmolz ehemals bei 186° . Beim Nachprüfen zeigte es sich, daß der Schmelzpunkt auf 170 – 175° gesunken war. Durch Umkristallisieren aus Eisessig konnte das besonders in der Kälte schwerer lösliche Tetraphenyldiketo-cyclobutan vom Smp. 242° (Mischprobe 242°) isoliert werden. Dies ist wahrscheinlich durch Zersetzung aus dem Ketten-Polymeren entstanden.

Versuche zur Herstellung des Dikaliumsalzes des polymeren Diphenylketens, Smp. 174° .

3,9 g Polymeres (1 Mol) werden mit 0,8 g Kalium (2 Mol) in 50 cm^3 Benzol unter Rückfluß und Schütteln in N_2 -Atmosphäre aufeinander einwirken gelassen. Es bildet sich ein tiefrotviolettes, recht beständiges Salz. Nach 10 Stunden ist noch nicht alles Kalium verbraucht, das Reaktionsgemisch fängt an sich schmutzig zu färben. Es wurde vom Kalium durch Glaswolle abfiltriert und die rote Lösung durch Schütteln mit Luft im Verlauf eines Tages autoxydiert. Beim Aufarbeiten wurden vornehmlich Harze neben einer undefinierten Säure vom Smp. 110 – 120° erhalten.

Zu 0,4 g Kalium (2 Mol), in 5 cm^3 NH_3 gelöst, werden unter H_2 -Atmosphäre 2,0 g (1 Mol) Polymeres, in 30 cm^3 Pyridin ge-

löst, zutropfen gelassen (-80°)¹⁾. Es resultiert sofort eine tiefviolette Lösung. Nach Vertreiben des NH_3 wird Luft statt H_2 durchgeleitet, das Salz ist außerordentlich beständig und entfärbt sich erst im Verlauf von 18 Stunden. Die gelbe Lösung hinterläßt nach Absaugen des Pyridins ein bräunliches Salz, das nach Aufnehmen mit Äther und Wasser wiederum undefinierte Produkte liefert, wovon das eine bei 85° schmilzt.

Zu weiteren Untersuchungen sind die Mengen zu gering. Tetraphenylbernsteinsäure konnte als Autoxydationsprodukt nicht nachgewiesen werden, auch nicht beim folgenden Versuch.

Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd.

Das Polymere (174^o) in Eisessig gelöst mit 30%igem H_2O_2 versetzt und zum Sieden erwärmt, wird nicht angegriffen. Die weiße sich ausscheidende Masse wurde andern Tags abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, auf Ton gepreßt und schmilzt bei 173° , es ist unverändertes Polymeres (Mischprobe 174^o).

¹⁾ Das Polymere wird vom NH_3 nicht verändert, wie durch besonderen Versuch nachgewiesen wurde.

Lebenslauf.

Am 19. September 1896 wurde ich, August Binkert von Littau (Kanton Luzern), als Sohn des Eduard und der Ida Binkert (geborene Siegwart von Luzern) in Basel geboren.

Nach Besuch der Primarschulen in Lausanne und Zürich, wohin meine Eltern übergesiedelt waren, absolvierte ich das Kantonale Zürcher Gymnasium, an welcher Schule ich im Herbst 1916 die Maturitätsprüfung bestand. Das folgende Jahr war zum größten Teil durch militärische Inanspruchnahme ausgefüllt.

Im Herbst 1917 begann ich meine Studien an der chemischen Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, legte im Frühjahr 1919 den ersten, im Herbst desselben Jahres den zweiten Teil der Vordiplomsprüfungen ab, und erwarb mir im Frühjahr 1921 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Den darauffolgenden Sommer arbeitete ich im Laboratorium von Herrn Prof. Dr. H. Staudinger, dessen Vorlesungsassistent ich seit dem Herbst 1921 bin. Während dieser Zeit war ich mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

Im März 1923.