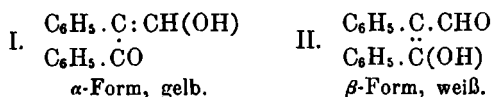


389. Johannes Scheiber und Georg Hopfer: Über das Verhalten der desmotropen Formyl-desoxybenzoine gegen Ozon. (Über Konstitutionsbestimmung von Enolen. III.)

[Mitteilung a. d. Laborat. f. angew. Chemie u. Pharmazie d. Univers. Leipzig.]

(Eingegangen am 30. September 1914.)

Nach den Untersuchungen von W. Wislicenus und A. Ruthing¹⁾ tritt das Formyl-desoxybenzoin in zwei in einander umwandelbaren desmotropen Formen auf. Beide sind Enole. Hiernach wäre Vorliegen geometrisch isomerer Desmotropen wahrscheinlich. Da indes die eine Substanz (α -Form, Schmp. ca. 70—80°) gelb, die andre (β -Form, Schmp. 112—113°) aber weiß ist, wurde die Annahme von Strukturisomerie im Sinne von I und II vorgezogen:



Die Wahl der Formel I für die α -Form erfolgte wegen der Strukturanalogie zum Benzil. Als Bestätigung der Struktur II für die β -Form wurde die größere Reaktionsfähigkeit dieses Stoffes gegenüber fuchsinschwelliger Säure (Besitz einer Aldehydgruppe) angesehen.

Es muß indes darauf hingewiesen werden, daß die verschiedene Farbe der beiden Desmotropen auch bei Vorliegen geometrischer Isomerie plausibel sein würde. So zeigen z. B. die beiden Benzal-desoxybenzoine²⁾, bei denen Strukturisomerie ausgeschlossen ist, die gleichen Farbunterschiede³⁾. Auch das unterschiedliche Verhalten der Formyl-desoxybenzoine gegenüber fuchsinschwelliger Säure spricht nicht gegen Stereoisomerie⁴⁾, indem entweder die Isomerisation der Oxymethylengruppe zur Aldehydgruppe oder aber die Anlagerung von schwelliger Säure an die aktivierte⁵⁾ Doppelbindung durch die jeweilige Konfiguration beeinflußt sein mag⁶⁾. Die bisher bekannten chemischen Umsetzungen der Formyl-desoxybenzoine haben kein

¹⁾ A. 379, 229—261 [1911].

²⁾ H. Stobbe und K. Niedenzu, B. 34, 3897 [1901].

³⁾ Andre Beispiele für Farbdifferenzen bei Stereoisomeren: Elbs, J. pr. [2] 47, 72 [1893]; Paal und Schulze, B. 33, 3795 [1900]; 35, 168 [1902]; Hantzsch, B. 27, 1702 [1894]. Vergl. auch die theoretischen Ausführungen hierzu bei H. Ley, Farbe und Konstitution, S. 39 und 99 [1911].

⁴⁾ Vergl. A. 405, 310 [1914]. ⁵⁾ K. H. Meyer, A. 398, 51 [1913].

⁶⁾ Über den Nachweis der Formylgruppe mittels fuchsinschwelliger Säure vergl. auch A. Michael, A. 406, 150 [1914].

Experimentelles.

A. Enoltitrationen der Formyl-desoxybenzoin.

Bei der Enoltitration der Formyl-desoxybenzoin nach der indirekten Methode von K. H. Meyer ergab sich für die α -Form ein Gehalt von 100.8—101.2% Enol, für die β -Form ein Gehalt von 94.8—95.4% Enol. Die Temperatur betrug -15° ; als Lösungsmittel wurde bei der α -Form absoluter Alkohol, bei der β -Form Chloroform und Alkohol benutzt. Es hat den Anschein, als ob unter den Versuchsbedingungen der β -Form sich bereits etwas Aldo-keto-form (sog. γ -Form¹⁾) beigemischt hat.

α Form: 0.2100 g Sbst.: 18.9 ccm $\frac{1}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, entsprechend 100.8% Enol. — 0.2048 g Sbst.: 18.5 ccm $\frac{1}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, entsprechend 101.2% Enol.

β -Form: 0.2328 g Sbst.: 19.7 ccm $\frac{1}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, entsprechend 94.8% Enol. — 0.2196 g Sbst.: 18.7 ccm $\frac{1}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, entsprechend 95.4% Enol.

B. Einwirkung von Ozon auf α -Formyl-desoxybenzoin.

Frisch bereitetes α -Formyl-desoxybenzoin (1 g) löste sich in gekühltem Tetrachlorkohlenstoff (15 ccm) leicht auf und absorbierte bei -20° reichlich Ozon. Nach beendeter Beladung war die Lösung goldgelb und durch geringe Krystallabscheidung getrübt. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur verschwand die Trübung. Nach dem Ablassen des Lösungsmittels hinterblieb ein gelber, fester Rückstand, der beim Stehen mit Wasser äußerlich keine Veränderung erlitt. Das Wasser hatte indes saure Reaktion angenommen und reduzierte ammoniakalische Silberlösung, gab aber keine Abscheidung mit Phenylhydrazin. Dies Verhalten deutete auf Ameisensäure und bewies gleichzeitig die Abwesenheit von Phenylglyoxal²⁾. Der ungelöste Anteil schmolz roh bei $70-75^{\circ}$, nach Behandlung mit Soda bei ca. 85° , nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 95° . Mit Benzil erfolgte keine Depression. Es lag also dieses vor. Die Soda-Ausschüttelung wurde angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine geringe Menge einer bei ca. 112° schmelzenden Substanz, die, mit Benzoesäure gemischt, keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte (beobachteter Schmp. $118-120^{\circ}$).

Um hinsichtlich der Menge, in der diese Spaltstücke auftraten, einen Anhalt zu gewinnen, wurde je 1.0 g Substanz in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff bei -20° 3 Stunden lang mit Ozon von ca. 6% (Gasgeschwindigkeit ca. 2.5 l pro Stunde) behandelt. Da mit Bildung der leicht in Kohlendioxyd und Wasser zerfallenden Perameisensäure zu rechnen war, wurde die Ozoni-

¹⁾ W. Wislicenus und A. Ruthing, A. 379, 252 [1911].

²⁾ Nach v. Pechmann, B. 22, 2557 [1889] löst sich Phenylglyoxalhydrat in 35 Tln. Wasser von 20° .

sation in der früher¹⁾ beschriebenen Apparatur vorgenommen, die zur Kohlen-säure-Ermittlung beim Zerfall von Enol-ozoniden gedient hat. Nach beendeter Ozonisation wurde 1 Stunde lang Luft durch die Apparatur geleitet und dann der Kaliapparat (nach längerem Durchsaugen von Luft) gewogen. Alsdann wurde Wasser in das Ozonierungsgefäß gebracht und bei Zimmertemperatur so lange langsam Luft durchgeleitet, als noch eine wesentliche Zunahme des Kaliapparates festzustellen war. Diese Operationen waren nach ca. 12 Stunden praktisch beendet. Hierauf wurde die im Ozonierungsgefäß befindliche Mischung getrennt und die Tetrachlorkohlenstoff-Lösung, welche das Benzil und die Benzoesäure (bezw. deren Anhydrid) gelöst enthielt, mit Soda-lösung mehrfach durchgeschüttelt. Nach dem Waschen mit Wasser wurde dann in gewogener Schale verdunstet und der exsiccatorrockne Rückstand bestimmt. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Benzils lag zwischen 85—90°. Es handelte sich also in Anbetracht der großen Empfindlichkeit des Benzilschmelzpunktes gegenüber Verunreinigungen²⁾ um ein bereits ziemlich reines Produkt.

Die wäßrige Lösung reagierte stark sauer und enthielt Wasserstoff-superoxyd, wie sich aus dem Verhalten gegen Ceronitrat und Alkali ergab (Abscheidung von rotgelbem Cerhydroxyd³⁾). Beim Eindunsten des Filtrats traten die charakteristischen Krystalle des Ceroformiates⁴⁾ in reichlicher Menge auf. Versuche zur Identifizierung der Ameisensäure in Form ihres Bleisalzes scheiterten, indem sich (wahrscheinlich infolge Anwesenheit von Benzoesäure) amorphe Abscheidungen zeigten. Außerdem dürfte auch noch Perameisensäure zugegen gewesen sein, so daß die Konzentration an Ameisensäure selbst für die Darstellung des Bleiformiats zu gering ist. Eine quantitative Bestimmung der Ameisensäure erwies sich als nicht ausführbar.

Die Sodaausschüttelung der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Die erhaltenen Mengen an Benzoesäure waren stets nur sehr gering (ca. 0.01 g).

Die während der Ozonisation und der nachfolgenden Behandlung mit Wasser entstandenen Kohlendioxydmengen sind diese:

Substanzmenge 1.0 g.

CO₂ während der Ozonisation: 0.0338 g bezw. 0.0216 g.

CO₂ nach insgesamt 12 Stunden: 0.0682 g bezw. 0.0694 g.

Es sind also bereits 35.2 bezw. 35.8 % der überhaupt möglichen Ameisensäure-Menge während der Ozonisation und beim Stehen der Ozonidlösung mit Wasser zersetzt worden.

Die bei den gleichen Versuchen erhaltenen Rohbenzil-Mengen betragen 0.8996 g bezw. 0.9186 g, d. s. 95.9 bezw. 97.9 % der Theorie. Diese Zahlen dürften allerdings etwas zu hoch sein, da der richtige Schmelzpunkt des

¹⁾ A. 405, 328 [1914]; das Gefäß B blieb leer, C wurde ebenso wie D mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt.

²⁾ Die molekulare Gefrierpunktskonstante des Benzils beträgt 105.

³⁾ Vergl. z. B. Böttger, Qual. Analyse, III. Aufl., S. 527 [1913].

⁴⁾ F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, S. 134.

Benzils erst nach zweimaligem Umkrystallisieren zu erhalten war. Als Verunreinigung kommt noch etwas Benzoesäure-anhydrid in Betracht.

C. Einwirkung von Ozon auf β -Formyl-desoxybenzoin.

Das β -Formyl-desoxybenzoin löst sich zwar nur schwierig aber unverändert in kaltem Tetrachlorkohlenstoff. Deshalb war es unbedenklich, die Suspension von 1 g β -Form in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff bei -20° mit Ozon zu beladen. Nach etwa 3 Stunden war fast völlige Lösung erfolgt. Aufarbeiten der abfiltrierten Reaktionsflüssigkeit ergab äußerlich genau das gleiche Ergebnis wie beim α -Produkt. Phenyl-glyoxal war auch jetzt nicht nachweisbar. Der bei der Ozonisation etwa verbleibende Rückstand war unverändertes β -Formyl-desoxybenzoin.

Die bei der Ozonisation und nachfolgender Behandlung mit Wasser gebildete Kohlendioxyd-Menge betrug bei Anwendung von 1.0 g Substanz während der Ozonisation 0.0152 g, nach insgesamt 17 Stunden 0.0466 g, d. s. 23.7% der Theorie. Außerdem war in der wäßrigen Schicht Ameisensäure durch Überführen in Ceroformiat nachweisbar. Auch Wasserstoffsuroxyd war vorhanden.

Die entsprechende Benzil-Menge (Schmp. 90°) war 0.6762 g, d. s. 72.1% der Theorie.

Weiterhin konnte Benzoesäure nachgewiesen werden. Schließlich fand sich auch noch etwas unverändertes Formyl-desoxybenzoin. Die Mengen an diesen beiden Substanzen waren nur gering.

Aus alledem folgt, daß β -Formyl-desoxybenzoin zwar etwas langsamer von Ozon angegriffen wird als die α -Form, aber trotzdem ebenfalls ausschließlich im Sinne der Formel I reagiert.

390. W. Borsche: Über die Kondensation der γ -Keton-säuren mit Phthalsäure-anhydrid.

[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1914.)

Wie ich vor einigen Monaten an dieser Stelle¹⁾ mitteilte, kann man zu Verbindungen vom Typus des von Thiele entdeckten Benzal-phenyl-crotonlactons in sehr einfacher Weise gelangen, indem man γ -Keton-säuren, $R.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, zweckmäßig in

¹⁾ B. 47, 1108 [1914].