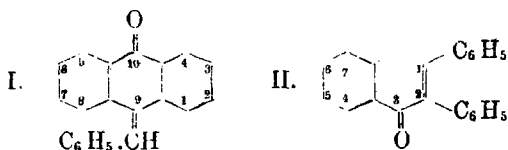


266. Ernst Weitz und Alfred Scheffer: Über die  
Einwirkung von alkalischem Wasserstoffsperoxyd auf un-  
gesättigte Verbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster.]

(Eingegangen am 11. August 1921.)

Gelegentlich anderer Untersuchungen hat der eine von uns<sup>1)</sup> ge-  
funden, daß 9-Benzal-anthron (I.) und 1,2-Diphenyl-inde-  
non-(3) (II.) bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd



und Natronlauge als erste Einwirkungsprodukte farblose Körper  
geben unter Addition von 1 Atom Sauerstoff an 1 Mol. des  
ungesättigten Ketons.

Es hat sich nun gezeigt, daß ganz allgemein  $\alpha,\beta$ -unge-  
sättigte Ketone mit alkalischem Wasserstoffsperoxyd sehr  
leicht reagieren, und wo die ersten Reaktionsprodukte gefaßt  
werden können, haben sie bei einfach  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen die  
Zusammensetzung: Keton + 1 Atom Sauerstoff. So haben  
wir bisher dargestellt die \*Oxyde\* des Benzal-acetons, Benzal-  
acetophenons, des *o*-Chlor-<sup>2)</sup>, *p*-Chlor- und *p*-Nitrobenzal-  
acetophenons, des Anisal-acetophenons und des Mesityl-  
oxyds.

Die Reaktion verläuft in alkoholischer, auch in Aceton- oder Py-  
ridin-Lösung mit wäßrigem Wasserstoffsperoxyd und wäßrigem Al-  
kali bei Zimmertemperatur meist innerhalb weniger Minuten unter  
spontaner Erwärmung<sup>3)</sup>, so daß häufig — um weitere Oxydation zu  
vermeiden — gekühlt werden muß. Nicht immer lassen sich die  
Oxyde wirklich fassen, sondern erst kleinere Spaltstücke, wobei  
nebensächlich erscheinende Umstände offenbar eine entscheidende  
Rolle spielen; z. B. wurde das 9-Benzal-3-dimethylamino-an-  
thron durch alkalisches Wasserstoffsperoxyd sofort in Benzoe-

<sup>1)</sup> Weitz, A. 418, 9, 10, 33 [1919].

<sup>2)</sup> Die Darstellung des anscheinend noch nicht beschriebenen *o*-Chlor-  
benzal-acetophenons ist im Versuchsteil angegeben.

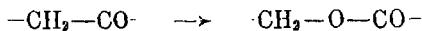
<sup>3)</sup> Bei nicht zu großer Verdünnung.

säure und 2-Dimethylamino-anthrachinon gespalten<sup>1)</sup>, während der Stammkörper, das Benzal-anthron, doch in vorzüglicher Ausbeute ein Oxyd gibt.

So scheint, ganz unabhängig von der Isolierbarkeit eines Oxyds, alkalisches Wasserstoffsperoxyd u. U. ein sehr brauchbares Oxydationsmittel zu sein, wo gewisse empfindliche Gruppen, wie die Dimethylaminogruppe, im Molekül geschont werden sollen. In der schon erwähnten früheren Abhandlung<sup>2)</sup> wurde z. B. ein Dimethylamino-diphenyl-indon weitgehend gespalten unter Erhaltung der Dimethylaminogruppe.

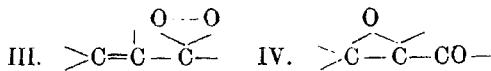
Das Benzochinon und das  $\alpha$ -Naphthochinon schließen sich in der Leichtigkeit, mit der sie durch alkalisches Wasserstoffsperoxyd oxydiert werden, ganz den andern ungesättigten Ketonen an. Die Produkte der Oxydation harren hier noch der Aufklärung; anscheinend ist die Reaktion über die Bildung von Oxyden hinausgegangen.

Bei der Frage nach der Konstitution der neuen Oxyde wird man sich daran erinnern, daß gesättigte cyclische Ketone, wie Campher und Suberon, mit Caroscher Säure, d. i. einem Derivat des Wasserstoffsperoxyds, auch unter Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff reagieren<sup>3)</sup>; dabei bilden sich Lactone, indem die Kohlenstoffkette neben der Carbonylgruppe gesprengt wird:



Die Reaktion spielt sich in saurem Medium ab. Eine analoge Formulierung  $\text{>C}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{CO}-$  ist für unsere — in alkalischer Lösung entstehenden — Oxyde ausgeschlossen, einmal wegen ihrer relativ großen Beständigkeit gegen Alkali und besonders durch den Nachweis, daß die Kohlenstoffkette des ungesättigten Ketons unverändert geblieben ist (s. u.).

Es bleibt dann nur die Wahl zwischen zwei Möglichkeiten: Addition des Sauerstoffs an die Gruppe  $\text{C}=\text{O}$  oder an  $\text{C}=\text{C}$ . Die Oxyde haben einfaches Molekulargewicht, machen aus Jodkalium in der Kälte nur langsam oder überhaupt kein Jod frei und haben sonst keine Superoxyd-Eigenschaften; sie können also kaum Ketonsperoxyde (III.) sein. Dann bleibt nur die Möglichkeit, sie als Äthylenoxyde mit der Gruppierung IV. aufzufassen.

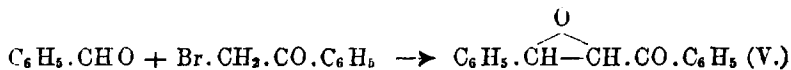


<sup>1)</sup> A. 418, 35 [1919].

<sup>2)</sup> A. 418, 4 [1919].

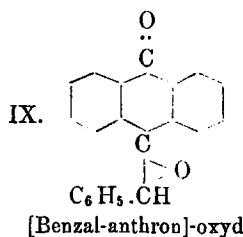
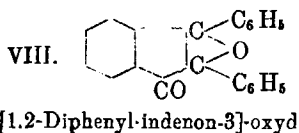
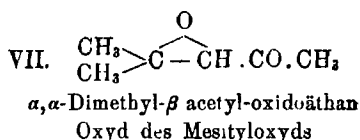
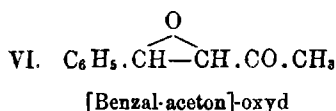
<sup>3)</sup> Baeyer und Villiger, B. 32, 3625 [1899].

Für die Oxyde des Benzal-, *p*-Chlor- und *p*-Nitrobenzal-acetophenons ist diese »Ketoxido-Struktur« eindeutig bestimmt, da diese Verbindungen identisch sind mit den Produkten, die Widman<sup>1)</sup>, Bodfors<sup>2)</sup> und Jörländer<sup>3)</sup> durch Kondensation der entsprechenden Benzaldehyde mit  $\omega$ -Brom-acetophenon (unter dem Einfluß von Äthylat) erhalten haben, z. B.



Das Benzalacetophenon-oxyd ist gleich dem  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl- $[\alpha, \beta$ -oxido-äthan] (V.), *p*-Nitrobenzal-acetophenon-oxyd identisch mit [*p*-Nitro-phenyl]-benzoyl-oxido-äthan, *p*-Chlor-benzal-acetophenon-oxyd mit [*p*-Chlor-phenyl]-benzoyl-oxidoäthan.

Für unsere anderen, nach der Widmanschen Methode nicht dargestellten (oder darstellbaren) Oxyde wird man wegen der für alle gemeinsamen Bildungsweise, auch wegen des meist sehr ähnlichen Verhaltens (s. u. S. 2335), auf eine analoge Struktur schließen dürfen. Es ergeben sich also z. B. die folgenden Formulierungen:



Dem schon beschriebenen<sup>4)</sup> Oxyd des Benzal-anthrone, das formal kein  $\alpha, \beta$ -ungesättigtes Keton ist, ist Formel IX. mit Vorbehalt bereits zuerteilt worden. Für das a. a. O. ebenfalls erwähnte Oxyd des Diphenyl-indenons erschien wegen seines ziemlich merkwürdigen Verhaltens — s. Versuchsteil und die nachfolgende Abhandlung — die Oxido-Struktur damals sehr zweifelhaft.

Mit der gegebenen Formulierung steht es auch im Einklang, daß das Diphenyl-benzocycloheptadienon (X.), das zwei Doppel-

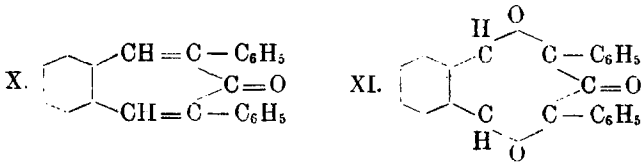
<sup>1)</sup> B. 49, 477 [1916].

<sup>2)</sup> B. 49, 2795 [1916]; 51, 192, 214 [1918].

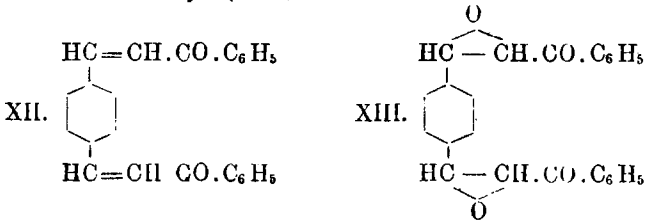
<sup>3)</sup> B. 49, 2782 [1916].

<sup>4)</sup> A. 418, 34 [1919].

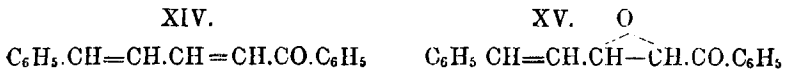
bindungen und eine Ketogruppe enthält, ein Dioxyd (XI.) bildet.



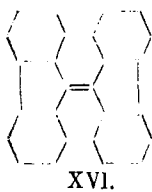
Das Dibenzal-aceton, das nächstliegende Beispiel eines doppelt  $\alpha, \beta$  ungesättigten Ketons, wird schnell weiter oxydiert, ohne daß bisher ein Oxyd gefaßt werden konnte. Das Terephthalyliden-acetophenon (XII.) bildet als doppeltes Benzal-acetophenon selbstverständlich ein Dioxyd (XIII.).



Beim Cinnamyliden-acetophenon (XIV.) hingegen entsteht nur ein Monoxyd; offenbar reagiert hier nur die dem Carbonyl benachbarte,  $\alpha, \beta$  ständige Doppelbindung, so daß dem [Cinnamyliden-acetophenon]-oxyd die Formel XV. zukommt.



Diese Feststellung führt zu der Frage, ist für die überaus glatte Bildung der angeführten Oxyde die Carbonylgruppe oder die Doppelbindung verantwortlich? Das Experiment hat gezeigt, daß unter den angegebenen Bedingungen weder gesättigte Ketone (wie Aceton<sup>1)</sup>, Acetophenon, Campher) noch auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe (wie Stilben oder selbst das farbige Di-biphenylen-äthen, XVI.) mit Wasserstoffsperoxyd reagieren, sowohl was Bildung eines Oxyds als auch die leichte Oxydierbarkeit — unter Spaltung — anbelangt. Selbst der sonst so leicht oxydierbare Benzaldehyd wird da, wo ein ungesättigtes Keton in wenigen Minuten verschwindet, erst nach Stunden vollständig oxydiert.



<sup>1)</sup> Die Bildung der (polymeren) Keton-superoxyde ist eine ganz andersartige Reaktion. Sie verläuft nicht in verdünnter Lösung, braucht Tage bis Wochen und wird durch schwaches Ansäuern (etwas Phosphorsäure) begünstigt. Vergl. Wolfenstein, B. 28, 2265 [1895].

Der Zimtaldehyd,  $C_6H_5.CH:CH.CHO$ , hingegen, der sich an der Luft weniger schnell oxydiert als Benzaldehyd, reagiert mit alkalischem Wasserstoffsperoxyd so lebhaft, daß die methylalkoholische Lösung (1:10) bald ins Sieden kommt. Das erhaltene Produkt ist in diesem Falle nicht indifferent, wie bei den ungesättigten Ketonen, sondern eine Säure; es scheint hier sowohl die Äthylenbindung wie die Aldehydgruppe angegriffen zu werden. Wenn man daher einige Tropfen des Aldehyds im Reagensglas mit Wasser, etwas Wasserstoffsperoxyd und Natronlauge schüttelt, so geht das Öl schnell in Lösung. Noch lebhafter als Zimtaldehyd reagiert der, ebenfalls  $\alpha,\beta$ -ungesättigte, Crotonaldehyd,  $CH_3.CH:CH.CHO$ .

Bemerkenswert ist, daß nach unsern bisherigen Feststellungen  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Säuren<sup>1)</sup>, wie Zimtsäure, gegen Wasserstoffsperoxyd und Alkali relativ unempfindlich sind; ebenso die Fumar- und die Maleinsäure.

Alkalisches Wasserstoffsperoxyd spricht also weder auf die Carbonyl- noch auf die Äthylen-Gruppe allein an, sondern nur auf die Kombination der beiden in dem konjugierten System  $>C=C-\overset{|}{C}=O$ , wie sie in den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden und Ketonen vorliegt.

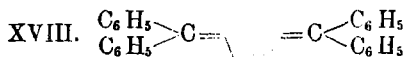
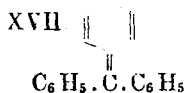
Nach Prileschajew<sup>2)</sup> lassen sich Äthylenverbindungen durch Einwirkung von Benzoyl-wasserstoffsperoxyd,  $C_6H_5.CO.O.OH$ , in indifferenten organischen Lösungsmitteln allgemein in Äthylenoxyde verwandeln. Ungesättigte Carbonylverbindungen sind von ihm nur vereinzelt untersucht, z. B. ist aus Benzal-aceton ein öliges, anscheinend noch unreines, Oxyd erhalten worden. Eine Bevorzugung der Gruppe  $C=C-CO$  scheint hier nicht zu bestehen; im Citral,  $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CHO$ , reagiert sogar zunächst die isoliert stehende Äthylenbindung, die dem Carbonyl benachbarte überhaupt nicht glatt.

Nach den Erfolgen bei den ungesättigten Carbonylverbindungen lag es nahe, auch andere Körperklassen mit konjugierten Doppelbindungen auf ihr Verhalten gegen alkalisches Wasserstoffsperoxyd zu prüfen. Von Diolefinen mit der Kombination  $C=C-C=C$  wurde  $\beta,\gamma$ -Dimethyl- $\alpha,\gamma$ -butadien,  $CH_2:C(CH_3).C(CH_3):CH_2$ , 3-Anisal-inden, 6,6-Diphenyl-fulven (XVII.) und

<sup>1)</sup> Vielleicht werden sich, der allgemeinen Gesetzmäßigkeit nach, die Ester oder (wohl zweckmäßiger) die Amide der ungesättigten Säuren reaktionsfähiger erweisen.

<sup>2)</sup> B. 42, 4811 [1909]; C. 1911, I 601, 1279, II 268; 1912, II 2090.

7.7.8.8-Tetraphenyl-*p*-xylylen (XVIII.) untersucht. Eine auffallende Reaktionsfähigkeit wurde in keinem Falle gefunden, selbst nicht bei den beiden letzten, stark ungesättigten Verbindungen.



Auch die Sorbinsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ , in der zwei Äthylenbindungen und eine Carboxylgruppe konjugiert liegen, wird bei tagelanger Einwirkung in der Kälte nicht verändert.

Um so größer ist die Reaktionsfähigkeit der Verbindungen mit der Atomgruppierung  $\text{O} = \overset{|}{\text{C}} - \overset{|}{\text{C}} = \text{O}$ , d. i. der 1.2-Diketone. Hier sind allerdings keine Oxyde faßbar, sondern die Diketone werden zwischen den beiden CO-Gruppen gespalten unter Bildung von zwei Molekülen Säure; die Reaktion verläuft sowohl in alkoholischer Lösung wie in wäßriger Suspension. Fällt man z. B. Benzil aus seiner alkoholischen Lösung durch wäßriges Wasserstoff-superoxyd in feiner Verteilung aus, so geht es bei Zusatz von Alkali und kräftigem Schütteln (im Reagensglase) in ganz kurzer Zeit unter Selbsterwärmung als benzoesaures Salz in Lösung. Ähnlich löst sich Diacetyl beim Schütteln in alkalischem Wasserstoff-superoxyd unter starker Erwärmung auf<sup>1)</sup>.

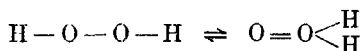
Besonders instruktiv ist hier der Vergleich mit dem Benzaldehyd, der bei analoger Behandlung ganz ungelöst bleibt, wo doch sonst Benzil auch nicht entfernt an die Oxydierbarkeit des Benzaldehyds heranreicht. Wir glauben daher, daß, obwohl bei den Diketonen keine Oxyde gefaßt worden sind, doch die Einwirkung des Wasserstoff-superoxydes hier keine Oxydation im gewöhnlichen Sinne ist; d. h. sie beruht nicht auf der Wirkung von nascentem Sauerstoff und gehört nicht in eine Reihe mit der bekannten Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Eisensalzen oder ähnlichen, den Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds katalysierenden Mitteln. Bei unseren Oxydationen ist, speziell in alkoholisch-alkalischen Lösungen, die Sauerstoff-Entwicklung sehr gering.

Sehr charakteristisch ist auch das folgende Experiment: Versetzt man in Methylalkohol gelöstes Benzil mit überschüssigem (etwa 2 Mol.) Wasserstoffsuperoxyd und einer ungenügenden

<sup>1)</sup> A. F. Holleman hat schon vor Jahren gefunden (R. 23, 170 [1904]), daß 1.2-Diketone durch ein- bis mehrtägiges Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig-Lösung zu Carbonsäuren aufgespalten werden. Das freie Alkali beschleunigt also diese Reaktion ganz gewaltig.

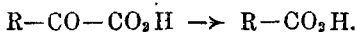
Menge (nur 1 Mol.) Natronlauge, so schreitet die Oxydation, die erst durch das Alkali ausgelöst wird, bis zur sauren Reaktion der Flüssigkeit fort. Dies »über das Ziel hinauschießen« ist nur so zu erklären, daß sich zuerst ein labiles, nicht saures Oxyd oder Superoxyd bildet, das dann mit endlicher Geschwindigkeit unter Bildung von zwei Molekülen Säure gespalten wird.

Worauf bei all den Reaktionen, auch mit den ungesättigten Carbonylverbindungen, die Wirkung des Alkalis beruht, ist noch fraglich. Man kann vielleicht geradezu von einer Kondensation mit Wasserstoffsuperoxyd reden, die durch Hydroxyl-Ionen bewirkt wird. Je größer die Menge des Alkalis, um so schneller verläuft diese Reaktion<sup>1)</sup>, sie tritt aber auch — wenngleich viel langsamer — mit Ammoniak oder Soda ein. Außerdem ist noch in Betracht zu ziehen, daß durch das Alkali möglicherweise das Wasserstoffsuperoxyd in eine isomere oder tautomere Form übergeführt wird, etwa in dem Sinne:



Sehr bemerkenswert ist, daß die der Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion — besonders nach der unten (S. 2335) gegebenen Formulierung — analoge Addition von Malonester an  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone u. dergl. auch nur mit der Natriumverbindung des Esters gelingt. Vorländer<sup>2)</sup>, der diese Reaktion gefunden und eingehend studiert hat, führt dies darauf zurück, daß die für die Addition notwendige Dissoziation bei der Na-Verbindung leichter erfolgt als beim freien Malonester. Die gleiche Erklärung ist auch beim Wasserstoffsuperoxyd möglich.

Von weiteren Verbindungen mit der Atomgruppierung  $\text{O}=\overset{1}{\text{C}}-\overset{1}{\text{C}}=\text{O}$  sind noch zu nennen die  $\alpha$ -Keton-carbonsäuren. Vertreter dieser Körperklasse sind schon früher verschiedentlich durch alkalisches<sup>3)</sup> Wasserstoffsuperoxyd zu Carbonsäuren oxydiert worden:



Erinnern wir uns daran, daß die  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säuren sich indifferent verhielten, so zeigt sich wiederum, genau wie beim Vergleich der 1.2-Diketone mit den Diolefinen, daß der Carbonylgruppe der Hauptanteil an dem Zustandekommen der Re-

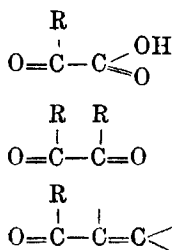
<sup>1)</sup> Genauere Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit sind in Aussicht genommen.

<sup>2)</sup> Abhandl. d. Naturf. Gesellsch. zu Halle 21, 241 [1899].

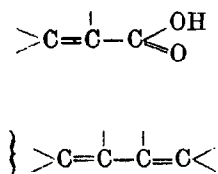
<sup>3)</sup> Nach Holleman (a. a. O.) bewirkt hier Wasserstoffsuperoxyd in kalter Eisessig-Lösung auch schon schnelle Oxydation.

aktion mit alkalischem Wasserstoffsperoxyd zukommt, wenngleich sie allein dazu nicht ausreicht.

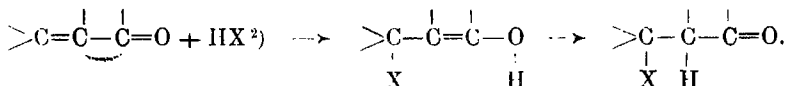
reaktionsfähig:



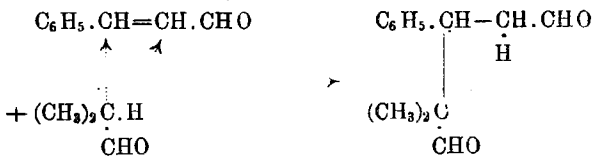
nicht reaktionsfähig;



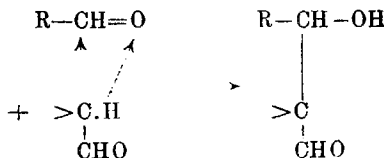
Deswegen ist es natürlich doch nicht gesagt, daß in den »Oxyden« der ungesättigten Ketone der neu aufgenommene Sauerstoff an der  $>\text{C}=\text{O}$ -Gruppe haften muß, denn es ist zur Genüge bekannt, daß oft typische Carbonyl-Reagenzien bei der Umsetzung mit  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen schließlich an der früheren Äthylengruppe erscheinen<sup>1)</sup>. Diese Reaktionen lassen sich bekanntlich, wenn man sich nicht einfach mit dem Ausdruck begnügen will, »die Äthylengruppe übernimmt die Funktionen der benachbarten Carboxylgruppe«, sehr einfach erklären durch 1.4-Addition:



<sup>1)</sup> Vergl. Harries, A. 330, 185 [1904]; Vorländer, ebenda 341, 9 [1905]; Lehrbuch Meyer-Jacobson, 2. Aufl., I, 1, 1016, 1017. Besonders augenfällig ist das kürzlich von Meerwein, B. 53, 1829 [1920], beschriebene aldehydartige Verhalten der dem Carbonyl benachbarten  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung bei der Addition von Isobutyraldehyd an  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Aldehyde, z. B.:



Die Reaktion ist ganz analog der Aldol-Kondensation zweier Aldehydmoleküle:



<sup>2)</sup>  $\text{X} = \text{NH}(\text{OH}), \text{CN}, \text{SO}_3\text{H}$  usw.





das [*p*-Nitrobenzal-acetophenon]-oxyd löst sich rot. Die — oft noch etwas trüben oder sich beim Erkalten trübenden — Lösungen geben beim Ansäuern fast farblose Fällungen, die sich nunmehr in kaltem Alkali glatt mit der alten Farbe lösen. Die nähere Untersuchung der »sauren« Reaktionsprodukte ist im Gange.

Widman<sup>1)</sup> hat schon früher beobachtet, daß das [Benzal-acetophenon]-oxyd (Benzoyl-phenyl-oxidoäthan) in warmer Natronlauge »spurenweise« löslich ist unter Gelbfärbung, und nach Jörländer<sup>2)</sup> gibt das Anisoyl-phenyl-oxidoäthan beim Kochen mit Natronlauge Gelbfärbung infolge einer »Spur gebildeten 1.2-Diketons.«

Die im Vorhergehenden beschriebene Umwandlung in Oxidverbindungen wird, obwohl sie schon an einer ganzen Reihe z. T. recht verschiedenartiger Ketone erprobt ist, noch an andern ungesättigten Ketonen untersucht, teils um die Ausdehnung der Reaktion zu prüfen, teils um die gewonnenen Oxyde dann als Zwischenprodukte für andere Umwandlungen<sup>3)</sup> zu benutzen, schließlich auch um event. Konstitutionsfragen, z. B. bei Phenolderivaten, zu klären.

Außerdem ist die Frage, wie weit alkalisches Wasserstoffsperoxyd mit andern Systemen von konjugierten Doppelbindungen reagiert, Gegenstand weiterer Studien.

#### Versuche<sup>4)</sup>.

[Benzal-aceton]-oxyd,  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -acetyl- $[\alpha, \beta$ -oxidoäthan] (VI).

4.5 g (30 MMol) Benzal-aceton, in 60 ccm Methylalkohol<sup>5)</sup> gelöst, werden mit 15 ccm (etwa 60 MMol)<sup>6)</sup> 15-proz. Wasserstoffsperoxyd und 7.5 ccm 4-n. Natronlauge versetzt. Die Lösung wird warm, durch Kühlen wird die Temperatur unterhalb 40° gehalten<sup>7)</sup>.

Wenn schließlich die Selbsterwärmung ganz nachgelassen hat, versetzt man mit Wasser bis zum Entstehen einer dicken, milchigen

<sup>1)</sup> B. 49, 478 [1916].    <sup>2)</sup> B. 49, 2787 [1916].

<sup>3)</sup> s. z. B. die nächstfolgende Abhandlung.

<sup>4)</sup> Qualitative Versuche, deren Ausführung sich aus den Angaben des allgemeinen Teils ergibt, sind nicht angeführt. Ebensovienig präparative Versuche, die bisher noch nicht genügend durchgearbeitet sind, z. B. mit Chinon, ungesättigten Aldehyden usw.

<sup>5)</sup> Äthylalkohol ist ebenso geeignet. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde aus ökonomischen Gründen fast immer Methylalkohol verwendet.

<sup>6)</sup> Bei Anwendung von nur 1 Mol. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf 1 Mol. Benzal-aceton treten braune, harzige Produkte auf.

<sup>7)</sup> Nach kurzer Zeit erscheint — ebenso bei der Darstellung der andern Oxyde! — eine farblose, leichte, flockig-krystalline Abscheidung, die in Wasser löslich ist und wahrscheinlich aus Percarbonat besteht.

Abscheidung. Diese sammelt sich als farbloses, etwas trübes Öl am Boden und wird durch Aufnehmen in Äther, Trocknen mit Natriumsulfat usw. isoliert; Ausbeute 3.5 g. Das Öl vereinigt den Geruch des Benzaldehyds mit dem süßlichen des Benzal-acetons. Beim Abkühlen mit Eis erstarrt es allmählich zu einer öldurchtränkten, weißen Krystallmasse, aus der durch Pressen auf Ton 2 g fester Substanz vom Schmp. 47–48° erhalten werden. Der Rest geht in den Tonteller (s. u.).

Man kann auch das Ausäthern vermeiden, und das rohe Öl unter der wäßrig-alkoholischen Lauge durch Abkühlen direkt zur (partiellen) Krystallisation bringen.

Durch Umkrystallisieren des festen Produkts aus niedrig siedendem Petroläther erhält man farblose Blättchen vom Schmp. 52–53°. Ein Gemisch mit Benzal-aceton (Schmp. 41–42°) schmolz schon bei Zimmertemperatur.

0.0950 g Sbst.: 0.2581 g CO<sub>2</sub>, 0.0527 g H<sub>2</sub>O. — 0.3512 g Sbst. in 19.92 g Aceton:  $\Delta = 0.2000$ .

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.1, H 6.2, \*Mol.-Gew. 162.  
Gef. » 74.1, » 6.2, » 152.

Das aus dem Tonteller (s. o.) durch Äther ausgezogene, getrocknete und durch vorsichtiges Erhitzen im Vakuum (so daß es noch möglichst farblos bleibt!) vom Lösungsmittel befreite Öl, das durch Abkühlen nicht, nach wochenlangem Stehen nur sehr teilweise erstarrte, hatte ohne weitere Reinigung die gleiche Zusammensetzung wie das feste Oxyd.

0.1491 g Sbst.: 0.4034 g CO<sub>2</sub>, 0.0862 g H<sub>2</sub>O.  
Gef. C 73.8, H 6.5.

Wahrscheinlich steht es zum festen Produkt in der Beziehung der *cis-trans*-Isomerie.

Statt durch Ausfrieren kann man das ausgeätherte Rohöl auch durch Vakuum-Destillation reinigen, wobei allerdings ein Teil zersetzt wird. Bei 15 mm Druck geht zwischen 90° und 145° ziemlich viel öliger Vorlauf über, der Benzaldehyd enthält — erkannt durch Geruch und Ausscheidung von Benzoesäure beim Stehen an der Luft. Die Hauptmenge siedet bei 146–149°, ist etwas gelb gefärbt und erstarrt in der Vorlage; eine reichliche Menge braunen Harzes bleibt im Kolben zurück. Die Fraktion 146–149°, 1.8 g, wird auf Ton gepreßt und gibt, aus Petroläther krystallisiert, die farblosen, bei 52–53° schmelzenden Blättchen des [Benzal-aceton]-oxyds.

Das Oxyd ist in allen organischen Mitteln, selbst in Petroläther, leicht löslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelbbrauner Farbe, etwas dunkler als das Benzal-aceton.

[Benzal-acetophenon]-oxyd,  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-  
[ $\alpha$ ,  $\beta$ -oxido-äthan] (V.).

Die Lösung von 2.08 g (10 MMol) Benzal-acetophenon in 25 ccm Methylalkohol<sup>1)</sup> wird mit 3 ccm (etwa 12 MMol) 15-proz. Wasserstoff-superoxyd und 2.5 ccm 2-n. Natronlauge versetzt. Man kühlt, so daß die Temperatur nicht über 30° steigt. Nach kurzer Zeit erstarrt die Lösung plötzlich zu einem Krystallbrei. Absaugen und Waschen mit wenig Methylalkohol gibt 1.8 g farbloser, krystalliner Substanz, die Mutterlauge liefert beim Versetzen mit Wasser weitere 0.2 g. Durch Umkrystallisieren aus 4—5 Tln. Methylalkohols erhält man farblose Blättchen vom Schmp. 90°. (Widmann<sup>2)</sup> gibt ebenfalls 90° an.) Beim höheren Erhitzen im Reagensglas tritt schwache Verpuffung ein.

0.1223 g Sbst.: 0.3570 g CO<sub>2</sub>, 0.0594 g H<sub>2</sub>O. — 0.1246 g Sbst.: 0.3666 g CO<sub>2</sub>, 0.0641 g H<sub>2</sub>O. — 0.3650 g Sbst. in 23.52 g Benzol:  $A = 0.185^\circ$ .

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.4, H 5.4, Mol.Gew. 224.  
Gef. » 79.8, 80.3, » 5.4, 5.8, » 218.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Benzalacetophenon-oxyd mit orangeroter Farbe, die viel weniger intensiv ist als die rein gelbe des Benzalacetophenons.

[*p*-Nitrobenzal-acetophenon]-oxyd.

Da das *p*-Nitrobenzal-acetophenon in Alkohol schwer löslich ist, arbeitet man hier zweckmäßiger in Acetonlösung: zu 1.25 g (5 MMol) ungesättigtem Keton, in 50 ccm Aceton gelöst, gibt man 1.5 ccm (6 MMol) 15-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1.5 ccm 2-n. NaOH und — damit das Alkali sich mit dem Aceton etwas mischt — 10 ccm Methylalkohol, alles bei Zimmertemperatur. Es scheidet sich festes Natriumsuperoxyd aus, darum wird gut durchgerührt. Die ursprünglich gelbe Lösung wird bald heller und nimmt schließlich einen Stich ins Rötliche an. Beim Versetzen mit Wasser fällt dann ein farbloser Niederschlag, der aus Aceton in Blättchen vom Schmp. 150° krystallisiert. Bodfors<sup>3)</sup> gibt als Schmp. 148° an.

0.2175 g Sbst.: 0.5322 g CO<sub>2</sub>, 0.0832 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 66.9, H 4.1.

Gef. • 66.7, • 4.3.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Oxyd mit roter Farbe; ebenso, wenn fein verteilt, in Natronlauge beim Erwärmen.

<sup>1)</sup> Bei Verwendung von Äthylalkohol traten hier intensive gelbe bis rote Färbungen auf, und die Ausbeute war viel schlechter.

<sup>2)</sup> B. 49, 478 [1916].

<sup>3)</sup> B. 49, 2797 [1916].

[*p*-Chlorbenzal-acetophenon]-oxyd.

Ganz genau wie die *p*-Nitroverbindung in Acetonlösung aus *p*-Chlorbenzal-acetophenon<sup>1)</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH und wenig Methylalkohol dargestellt. Aus Methylalkohol farblose, blättrige Nadeln vom Schmp. 80—81° (Bodforss<sup>2)</sup>: 79—80°).

0.1671 g Subst.: 0.4252 g CO<sub>2</sub>, 0.0628 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. C 69.8, H 4.3.

Gef. » 69.4, » 4.2.

[*o*-Chlorbenzal-acetophenon]-oxyd.

Darstellung des *o*-Chlorbenzal-acetophenons: Nach der Vorschrift für die entsprechende *para*-Verbindung wird in alkoholischer Lösung *o*-Chlorbenzaldehyd und Acetophenon durch 10-proz. Natronlauge bei Zimmertemperatur kondensiert. Das größtenteils ölige Reaktionsprodukt wird ausgeäthert, mit Chlorcalcium getrocknet und schließlich im Vakuum destilliert. Bei 14 mm geht bis etwa 90° ein unbeträchtlicher Vorlauf über, dann steigt das Thermometer schnell, und die Hauptmenge siedet zwischen 214° und 217°. Das Destillat ist gelb, gegen Ende etwas dunkler und erstarrt allmählich, besonders beim Anreiben. Nachdem geringe ölige Anteile durch Aufstreichen auf Ton entfernt sind, schmilzt das Produkt bei 49°. Es löst sich schwer in Petroläther, mäßig in Alkohol, leicht in Äther und Benzol. Aus hochsiedendem Petroläther erhält man hellgelbe, derbe Krystalle vom Schmp. 52—53°.

Darstellung des Oxyds: .Läßt man auf das ungesättigte Keton, in 50 Thn. Methylalkohol gelöst, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Natronlauge einwirken, so tritt keine auffällige Erwärmung ein, und die gelbe Farbe der Lösung ändert sich kaum. Versetzt man aber nach etwa 1/2 Stde. mit Wasser, so fällt ein farbloser Körper (0.95 g aus 1 g), der roh bei 64° schmilzt und nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol große, farblose Krystallbüschel vom Schmp. 77° bildet.

0.2391 g Subst.: 0.6107 g CO<sub>2</sub>, 0.0915 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. C 69.8, H 4.3.

Gef. » 69.7, » 4.3.

## [Anisal-acetophenon]-oxyd.

Die warm bereitete<sup>3)</sup> und auf 40° abgekühlte Lösung von Anisalacetophenon in der 20-fachen Menge Methylalkohol wird mit 1 Mol.

<sup>1)</sup> v. Walther und Rätze, J. pr. [2] 65, 280 [1902], geben für das ungesättigte Keton den Schmp. 103—104° an; wir fanden 113—114°.

<sup>2)</sup> B. 49, 2798 [1916].

<sup>3)</sup> Zur Vermeidung größerer Mengen von Lösungsmittel.

15-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 1 Mol. 4-*n*. NaOH versetzt. Da ziemlich starke Erwärmung eintritt, wird etwas gekühlt. Die ursprünglich gelbe Lösung wird dunkler orangefarben, und nach einiger Zeit scheiden sich farblose Blättchen aus, deren Menge durch Wasserzusatz vermehrt wird. Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol liefert schöne, farblose Blättchen vom Schmp. 87°.

0.1815 g Sbst.: 0.5017 g  $\text{CO}_2$ , 0.0871 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Ber. C 75.6, H 5.5.

Gef. » 75.4, » 5.4.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Oxyd mit prächtig roter Farbe.

#### Oxyd des Mesityloxyds,

$\alpha$ ,  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -acetyl-[ $\alpha$ ,  $\beta$ -oxido-äthan] (VII.)<sup>1)</sup>.

5 g ( $\frac{1}{20}$  Mol.) Mesityloxyd<sup>2)</sup>, in 25 ccm Methylalkohol gelöst, werden mit 5 ccm 4-*n*. NaOH versetzt und unter Kühlung und in kleineren Portionen 13 ccm ( $\frac{1}{20}$  Mol.) 15-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugefügt, so daß die Temperatur nicht über 30° steigt. Nach Beendigung der Reaktion verdünnt man mit Wasser, schüttelt mit Äther aus, trocknet mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , dampft den Äther ab und destilliert das zurückbleibende Öl im Vakuum. Unter 15 mm Druck siedet die Hauptmenge zwischen 44° und 48°.

0.2411 g Sbst.: 0.5578 g  $\text{CO}_2$ , 0.2056 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1769 g Sbst.: 0.4095 g  $\text{CO}_2$ , 0.1506 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Ber. C 63.2, H 8.8.

Gef. » 63.1, 63.1, » 9.5, 9.5.

#### [Cinnamyliden-acetophenon]-oxyd,

$\alpha$ -Styryl- $\beta$ -benzoyl-[ $\alpha$ ,  $\beta$ -oxido-äthan] (XV.)

Zu der erkaltenden Lösung von 1.17 g (5 MMol) Cinnamyliden-acetophenon in 75 ccm Methylalkohol gibt man 3 ccm (12 MMol) 15-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 3 ccm 4-*n*. NaOH. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. fällt man mit Wasser. Das farblose, feinkristalline Rohprodukt (1 g) gibt beim Umkrystallisieren aus 8–9 Tln. Methylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 89°. Konz. Schwefelsäure löst mit tieferer Farbe.

0.1554 g Sbst.: 0.4667 g  $\text{CO}_2$ , 0.0768 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Ber. C 81.6, H 5.6.

Gef. » 81.9, » 5.5.

Das gleiche Monoxyd entsteht auch, wenn man die doppelte Menge  $\text{H}_2\text{O}_2$ , also etwa 5 Mol. auf 1 Mol. des ungesättigten Ketons anwendet.

<sup>1)</sup> Bearbeitet von Iirn. R. Clerc, Halle.

<sup>2)</sup> Nicht über die Bisulfit-Verbindung gereinigt.

## [1,2-Diphenyl-indenon-3]-oxyd (VIII).

Darstellung des Diphenyl-indenons: Nach der Vorschrift von V. Meyer und Weil<sup>1)</sup> entsteht das (rote) Diphenyl-indenon beim Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Phenyl-essigester<sup>2)</sup>, neben dem — als Zwischenprodukt aufzufassenden — (gelben)  $\alpha, \beta, \beta$ -Triphenyl-acrylsäureester,  $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5).CO.O C_6H_5$ , der fast den Hauptteil des Reaktionsprodukts bildet. Die beiden Körper haben sehr ähnliche Löslichkeitsverhältnisse, daher trennen die genannten Autoren das aus Ligroin krystallisierte Gemisch mechanisch durch Absieben.

Wir versuchten zunächst eine chemische Trennung: Das Rohprodukt (10 g) wurde mit Eisessig (50 ccm) unter Zusatz von konz. Schwefelsäure (5 ccm)  $\frac{1}{4}$  Stde. gekocht, um durch »Umesterung« die Triphenylacrylsäure frei zu machen. Dem mit Wasser gefällten Gemisch ließ sich diese Säure durch kalte Natronlauge<sup>3)</sup> auch tatsächlich entziehen und das — von wenig Ester begleitete — Diphenyl-indenon leicht rein erhalten. Erhöht man bei dieser Behandlung die Menge der Schwefelsäure (15 ccm auf 50 ccm Eisessig) und kocht 1 Stde. am Rückflußkühler, so wird die Triphenyl-acrylsäure sogleich zum Diphenyl-indenon kondensiert, dessen Ausbeute also sehr verbessert.

Schließlich fanden wir, daß man dasselbe Ziel viel einfacher erreicht auf folgendem Wege: 40 g des rohen Gemisches von Ester und Diphenyl-indenon werden in 200 ccm konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur unter flüssigem Verrühren gelöst, und die intensiv grüne Lösung nach wenigen Minuten in  $\frac{3}{4}$  l Wasser eingegossen. Nach dem Wiedererkalten wird der rote Niederschlag abgesaugt und so lange mit Wasser gewaschen, bis dies fast farblos abläuft. Nach dem Trocknen auf Ton beträgt die Ausbeute 35 g; durch Umkrystallisieren aus 400 ccm siedenden Ligroins erhält man daraus 29 g reines Diphenyl-indenon in prachtvollen, roten, dicken Prismen vom Schmp. 150—151°.

Darstellung des Oxyds: 2.82 g (10 MMol) Diphenyl-indenon werden in 300 ccm Alkohol heiß gelöst und die etwas abgekühlte, kräftig gelbrote Lösung mit 5 ccm (20 MMol<sup>4)</sup>) 15-proz.  $H_2O_2$  und

<sup>1)</sup> B. 30, 1281 [1897].

<sup>2)</sup> V. Meyer und Weil erwärmen 10 Stdn.; wir erhitzen, da bei uns die HCl-Entwicklung und die Dunkelfärbung langsamer eintrat, 2-mal 10 Stdn., zunächst auf 180°, dann auf 220—230°.

<sup>3)</sup> Dabei treten beim Zerreiben in der Reibschale höchst eigentümliche, schleimige Klumpen auf, die erst mit viel Wasser in Lösung gehen.

<sup>4)</sup> Bei Anwendung von nur 1 Mol.  $H_2O_2$  auf 1 Diphenyl-indenon tritt vollständige Entfärbung erst nach mehreren Stunden ein.

5 ccm 4-n. NaOH versetzt. Nach kurzer Zeit ist die Lösung entfärbt. Durch Zusatz von 150 ccm Wasser fällt das Oxyd in farblosen, dünnen Prismen; Ausbeute 2.5 g. Man krystallisiert aus 25 Th. heißen Alkohols. Die reine Substanz, feine kurze Nadelchen, färbt sich von etwa 130° rot und schmilzt bei 141° zu einer dunkel carminroten Flüssigkeit.

0.2186 g Sbst.: 0.6743 g CO<sub>2</sub>, 0.0927 g H<sub>2</sub>O. — 0.1650 g Sbst. in 18.26 g Aceton:  $\lambda = 0.050^\circ$ .

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 84.6, H 4.7, M 298.

Gef. » 84.1, » 4.7, » 305.

Die merkwürdige Rotfärbung, deren Farbton ganz verschieden von dem des Diphenylindencers ist, tritt auch in heißen Lösungen des Oxyds ein, z. B. in siedendem Xylol oder Amylalkohol, besser in Äthylbromid und Chlorbenzol, besonders intensiv in Paraffinöl. Die Lösung in Toluol ist beim Siedepunkt gerade schwach rötlich, in Amylalkohol und in Xylol bei Wasserbad-Temperatur noch farblos, in Äthylbromid, Chlorbenzol und Paraffinöl auch dann schon schwach rot. Beim Erkalten verschwindet die Rotfärbung der Lösungen (wie die der Schmelze) allmählich, um beim Erhitzen immer wieder neu zu erscheinen. Kühl man die heißen, roten Lösungen schnell ab, so bleibt — besonders in Xylol — die Farbe länger bestehen als bei langsamem Erkalten. Offenbar wird der rote Körper, der sich erst in der Wärme bildet, in der Wärme auch schnell wieder umgewandelt. Dabei handelt es sich aber anscheinend nicht, wie man nach Analogie mit Bildung und Zersetzung des Stickoxyds in der Hochspannungsflamme (Verbesserung der Ausbeute durch schnelles Abkühlen) denken könnte, um eine reversible Umwandlung etwa einer farblosen in eine rote Modifikation oder dergl., sondern [das Oxyd wird über den roten — jeweils nur in sehr geringer Menge vorhandenen — (vielleicht radikalartigen?) Körper hinweg weiter umgewandelt. Die nach dem Erkalten zunächst farblosen Lösungen werden nämlich durch öfteres Erhitzen immer mehr gelb bis braun, besonders schnell in Paraffinöl, worin höher erhitzt werden kann. Lösungen in Xylol waren erst nach 24—48 Stunden langem Erhitzen auch in der Siedehitze nicht mehr rot und gaben dann beim Aufarbeiten neben viel gelber Schmiere ein farbloses, hochschmelzendes, schwer lösliches Produkt, das noch nicht näher untersucht ist.

Unter dem Einfluß des diffusen Tageslichts färbt sich das feste Oxyd auch bei Zimmertemperatur in Bruchteilen einer Minute oberflächlich zart rosenrot an, dergl. seine Lösungen. Längere Bestrahlung, selbst durch dicktes Sonnenlicht oder eine Beugungslinse, verstärkt die Färbung nicht. Im Dunkeln verschwindet sie allmählich wieder.

Konz. Schwefelsäure löst das Diphenylindenceroxyd mit dunkelvioletter, schnell vergehender Farbe; am besten ist sie zu beobachten, wenn man die Ligroinlösung des Oxyds mit der Säure schüttelt.

Wie oben erwähnt, machen allgemein die Ketoxidverbindungen beim Erwärmen mit Jodnatrium in Eisessiglösung Jod frei unter



Rückverwandlung in die ungesättigten Ketone. Beim Diphenylindenon-oxyd bewirkt siedender Eisessig allein schon eine — noch unaufgeklärte — Veränderung. Die Umwandlung in das Diphenyl-indenon gelingt merkwürdigerweise durch längeres Erhitzen in Äthylalkohol mit wenig Alkali: 1 g Oxyd wurde in 100 ccm Alkohol mit 4 ccm wäßriger 2-n. Natronlauge 5 Stdn. gekocht, dann mit Wasser gefällt. Der — ev. durch Ansäuern ausgeflockte — Niederschlag gab, aus Ligroin krystallisiert, ein Gemisch von größeren roten und kleinen farblosen Krystallen. Die roten Krystalle schmolzen bei 148—150°, ebenso die Mischprobe mit Diphenyl-indenon, und lösten sich dunkelgrün in konz. Schwefelsäure; die farblosen waren unverändertes Oxyd vom Schmp. 140—141°. In Methylalkohol trat beim Kochen mit wenig Alkali keine Veränderung des Oxyds ein; stärkeres methylalkoholisches Kali verwandelte in ein farbloses, bei etwa 156° schmelzendes Produkt.

[Terephthalyliden-acetophenon]-dioxyd, *p*-Phenylen-di-[3-phenyl-1.2-oxido-propanon-3] (XIII.).

0.5 g des Kondensationsproduktes XII. von 1 Mol. Terephthalaldehyd mit 2 Mol. Acetophenon<sup>1)</sup> werden in 200 ccm Aceton + 50 ccm Methylalkohol gelöst, mit 5 ccm 15-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (großer Überschuß) und 5 ccm 4-n. NaOH versetzt und gut umgerührt. Nach ½ Stde. fällt man mit Wasser; der ausgeschiedene Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert und bildete sehr feine Blättchen, die bei 175° zu schmelzen begannen, aber erst bei 195° klar geschmolzen waren.

0.0953 g Sbst.: 0.2728 g CO<sub>2</sub>, 0.0443 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 77.8, H 5.2.

Gef. » 78.1, » 5.2.

Eine andere Darstellung lieferte Krystalle, die zwischen 195° und 210° schmolzen. Bodfors<sup>2)</sup>, der das Dioxyd aus Terephthalaldehyd und *ω*-Bromacetophenon dargestellt hat, gibt den Schmp. 220—222° an. Offenbar beruhen die Unterschiede auf *cis-trans*-Isomerie; da diese an beiden Oxidgruppen auftreten kann, so sind 3 reine Formen: *cis-cis*, *cis-trans*, *trans-trans*, möglich. Die dargestellten Körper sind wohl z. T. Gemische.

[Diphenyl-benzo-cyclo-heptadienon]-dioxyd (XI.).

Zu 1 g Diphenyl-benzo-cyclo-heptadienon<sup>3)</sup>, in 100 ccm Alkohol gelöst, gibt man 6 ccm 15-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (großer Überschuß) und 6 ccm

<sup>1)</sup> Vergl. v. Lendenfeld, M. 27, 971 [1906] und Bodfors, B. 51, 202 [1918].

<sup>2)</sup> B. 51, 202 [1918]. <sup>3)</sup> Thiele und Weitz, A. 377, 8 [1910].

2-n. NaOH. Es bilden sich am Boden des Gefäßes farblose, dickflüssig-schaumige Öltropfen, welche Sauerstoff entwickeln (konz. Lösung von Natriumsuperoxyd). Am andern Tage haben sich 2 Arten von farblosen Krystallen abgeschieden: in der Hauptmenge Prismen, daneben sechseckige Täfelchen<sup>1)</sup>. Man saugt ab und wäscht erst mit Alkohol. Wäscht man dann mit Wasser nach, so lösen sich die Täfelchen, und nur die Prismen bleiben zurück in einer Ausbeute von 0.75 g. Durch Umkrystallisieren aus etwa 45 Tln. heißen Alkohols erhält man Prismen vom Schmp. 167—168°.

0.2179 g Sbst.: 0.6512 g CO<sub>2</sub>, 0.0934 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 81.2, H 4.7.

Gef. » 81.5, » 4.8.

Bei Einwirkung von nur 2 Mol. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf das doppelt ungesättigte Keton (1 g in 100 g Alkohol, 2 ccm 15-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 4 ccm 2-n. NaOH) entstand ein viel leichter lösliches, erst durch Wasser auszufällendes Produkt, das sehr niedrig (unterhalb 60°) schmolz und schwer zu krystallisieren war.

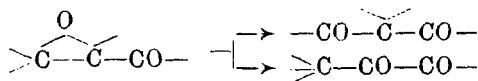
Halle a. S., Juli 1921.

### 267. Ernst Weitz und Alfred Scheffer: Umwandlungen der Ketoxidverbindungen; Bildung von β-Keto-aldehyden aus α,β-ungesättigten Ketonen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster.]

(Eingegangen am 11. August 1921.)

In der voranstehenden Abhandlung ist die Bildung der Ketoxidverbindungen aus den ungesättigten Ketonen beschrieben. Es war zu erwarten, daß in diesen Verbindungen die Oxidogruppe sich leicht zu Carbonyl umlagern läßt, und daß so entweder 1.3- oder 1.2-Diketone entstehen:



Mit den früher auf anderem Wege erhaltenen Oxidverbindungen aus der Gruppe des Benzal-acetophenons sind diese beiden Umwandlungen bereits ausgeführt worden. Schon J. Wislicenus<sup>2)</sup> erwähnt die Umwandlung des — damals noch nicht sicher aufgeklärten —

<sup>1)</sup> Die Täfelchen sind alkalihaltig, sie entwickeln in wäßriger Lösung und viel stärker beim Ansäuern ein Gas, gaben keine Superoxyd-Reaktion mit Chromsäure; ihre Natur ist noch nicht aufgeklärt.

<sup>2)</sup> A. 308. 220 [1899].