

Wasser gewaschen wurden. 0.7 g. Zwei verschiedene lufttrockne Präparate verloren bei 1 mm und 78° 12.98% und 13.12% an Gewicht.

0.0929 g getr. Subst.: 0.1257 g CO<sub>2</sub>, 0.0253 g H<sub>2</sub>O. — 6.009 mg getr. Subst.: 0.198 ccm N (20°, 770 mm, 50-proz. KOH). — 0.1607 g Subst.: 0.0640 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>NBa (386.50). Ber. C 37.25, H 2.87, N 3.62, Ba 35.55.  
Gef. „ 36.90, „ 3.05, „ 3.81, „ 35.30.

Das Salz löst sich in kaltem Wasser ohne sichtbare Zersetzung leicht auf, dagegen schwer in Alkohol und besonders in Äther. Mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich in der Wärme rasch Geruch nach Salicylaldehyd. Mit Silbernitrat-Lösung entsteht eine starke, hellbraune Fällung, vermutlich das Silbersalz.

Brucinsalz: 0.5 g *d*-Glutaminsäure, 3.2 g Brucinhydrat (2 Mol.), 13 ccm Alkohol von 20% und dazu 0.45 g Salicylaldehyd. Die gelbe Flüssigkeit gibt bei längerem Stehen bei 15–20° oder auf Zusatz von Alkohol und Äther schöne, große gelbe Nadeln. 2.1 g. Sie wurden in kaltem Methyloalkohol gelöst und durch Verdunsten im Exsiccator in sechsseitigen Tafeln wieder abgeschieden. Dabei geht aber die Ausbeute gewöhnlich erheblich zurück. Das Salz ist dann schön citronengelb. Schmp. 148° unter Aufschäumen.

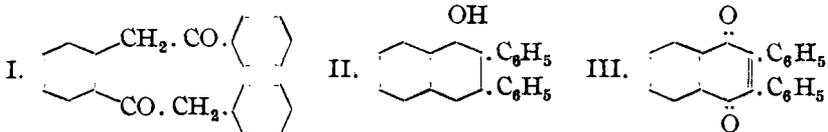
Sowohl das Rohprodukt wie das umkrystallisierte verlieren beim Erhitzen des lufttrocknen Präparats unter 78° und 1 mm über Phosphorpentoxyd 8.7–8.9% an Gewicht.

C<sub>58</sub>H<sub>65</sub>O<sub>13</sub>N<sub>5</sub> (1039.56). Ber. C 66.96, H 6.30, N 6.74. Gef. C 67.13, H 6.12, N 6.70.  
Nach dem optischen Verfahren wurden 76.77% Brucin statt 76.16% gefunden.

#### 194. Richard Weiß und Lizzie Sonnenschein: Über das *o*-Phenylacetyl-desoxybenzoin, seine Überführung in substituierte Naphthaline und einen Versuch zur Darstellung weiterer *o*-Phenylenderivate.

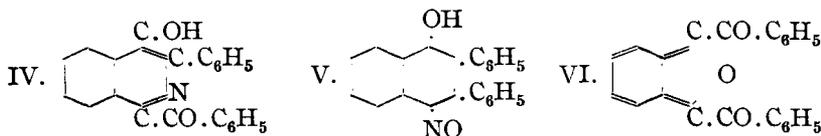
[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität in Wien.]  
(Eingegangen am 21. März 1925.)

Im Verlaufe einer ausgedehnteren Arbeit, welche die Darstellung von *o*-Phenylenderivaten bezweckte, untersuchten wir die Einwirkung des Benzyl-magnesiumchlorids auf das Isobenzalphanthalid. Bei dieser Reaktion entstand das *o*-Phenylacetyl-desoxybenzoin (I), ein weißer krystallisierter Körper (Schmp. 146–150°). Bei längerem Stehen dieser

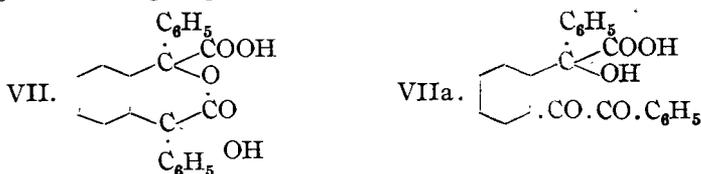


Verbindung mit Natriumalkoholat bildet sich eine Verbindung C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O (Schmp. 128–131°). Da diese Verbindung ein Monoacetylderivat liefert (C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, Schmp. 161–163°), das beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge in den ursprünglichen Körper wieder übergeht, kann ihr nur die Formel II eines 2,3-Diphenyl-1-naphthols zukommen. Überdies wurde die Verbindung durch Oxydation in das entsprechende 2,3-Diphenyl- $\alpha$ -naphthochinon (III) (Schmp. 140–142°) übergeführt.

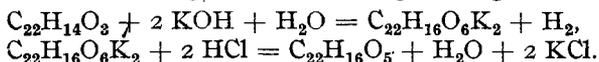
Die Einwirkung von Amylnitrit in Gegenwart von Natriumalkoholat auf das *o*-Phenylacetyl-desoxybenzoin ergab einen Körper  $C_{22}H_{15}O_2N$  (IV) (Schmp.  $193^{\circ}$ , unter Zersetzung). Da diese Verbindung ein Acetylderivat  $C_{24}H_{17}O_3N + \frac{1}{2} H_2O$  (Schmp.  $138-141^{\circ}$ ) liefert, das beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge den ursprünglichen Körper wieder entstehen läßt, kommen für ihn nur die Formeln IV und V in Betracht.



Beim Erwärmen des Körpers VI mit Amylnitrit entsteht unter Gasentwicklung ein tiefroter Körper  $C_{22}H_{14}O_3$  (Schmp.  $233-234^{\circ}$ , unter Zersetzung) (VI), dem wir die Struktur eines 2.5-Dibenzoyl-3.4-benzofurans zuerkennen mußten, da er beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge eine Säure  $C_{22}H_{16}O_5 + \frac{1}{2} H_2O$  (Schmp.  $206-207^{\circ}$ , unter Zersetzung) liefert. Diese Säure kann nur durch eine Art Benzilsäure-Umlagerung aus ihm hervorgehen. Da dem Körper VI die Struktur eines 2.5-Dibenzoyl-3.4-benzofurans zukommt, kann für den Körper IV nur die Formel des Isochinolin-Derivates zutreffen. Von den beiden möglichen Strukturformeln, die der Zusammensetzung der Säure genügen, ist die wahrscheinlichere die Formel VII eines



*o*-Phenylen-diphenyl-diglykolsäure-monolactons, da Formel VIIa einen Benzilrest enthält, der noch einer weiteren Umlagerung mittels Kalilauge fähig sein müßte. Die Säure VII wurde mittels Diazomethans in den Methylester  $C_{23}H_{18}O_5$  (Schmp.  $204-206^{\circ}$ ) übergeführt. Die Kalilauge-Umlagerung müßte nach folgender Reaktionsgleichung verlaufen:



Dabei müßte Wasserstoff entstehen, oder es müßte ein Teil der Substanz durch ihn reduziert werden. Wohl scheidet sich nach der Umlagerung mit Kalilauge, beim Verdünnen des Gemenges mit Wasser, ein Körper  $C_{22}H_{14}O_2$  aus, er wurde aber als das bereits erwähnte 2.3-Diphenyl- $\alpha$ -naphthochinon erkannt und fand sich zuweilen auch schon vor der Kalilauge-Behandlung in den Mutterlaugen des Dibenzoyl-benzofurans, so daß diese Tatsache keine sichere Deutung zuläßt. Es könnte dieses Chinon vielmehr auch einer anderen Reaktionsfolge seine Entstehung verdanken und schon in Form seines Monoxims neben dem Isochinolin-Derivat als Verunreinigung vorhanden sein und in allen Fällen, wo nicht ganz reine Produkte weiter verarbeitet worden sind, das Dibenzoyl-benzofuran noch begleiten. Die Säure VII gibt mit konz. Schwefelsäure die für Diaryl-glykolsäuren charakteristische Verfärbung.

Diese Erklärung der gefundenen Tatsachen soll noch keine endgültige Fassung darstellen, vielmehr sind wir uns bewußt, daß bei unseren weiteren

Untersuchungen noch manche Änderung der Interpretation notwendig werden wird.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Phenylacetyl-desoxybenzoins (I).

Zu einer Lösung von 23 g Isobenzalpthalid<sup>1)</sup> in absolutem Äther wurde eine absolut ätherische Lösung von Benzyl-magnesiumchlorid (bereitet aus 16 g Benzylchlorid und 3.15 g Magnesium) hinzugefügt. Das Reaktionsgemenge wurde nach 24-stdg. Stehen mit verd. Salzsäure versetzt. Aus der ätherischen Schicht krystallisierte nach längerem Stehen das Diketon in schwach gelblichen, langen Nadeln aus. Diese wurden abgesaugt und getrocknet; die Ausbeute beträgt 18 g. Der Körper läßt sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol und dann aus Benzol in vollkommen reinweißen Nadeln vom Schmp. 146—150° analysenrein erhalten. Der Körper läßt sich auch aus Cyclohexan umkrystallisieren.

0.1904 g Sbst.: 0.5856 g CO<sub>2</sub>, 0.0968 g H<sub>2</sub>O. — 0.1921 g Sbst.: 0.5908 g CO<sub>2</sub>, 0.0945 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 84.08, H 5.73. Gef. C 83.88, 83.88, H 5.69, 5.51.

Beim Zersetzen des Reaktionsgemenges mit Salzsäure scheidet sich des öfteren sofort ein fester Körper in geringer Menge ab, der abfiltriert nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 170° zu erweichen beginnt und bei 250° noch nicht vollständig geschmolzen ist. Die Substanz ist eine Säure, die jedoch nicht weiter untersucht wurde.

Umwandlung des Phenylacetyl-desoxybenzoins in das  
2.3-Diphenyl-1-naphthol (II).

Zu einer Lösung von 0.9 g Natrium in 18 ccm absolutem Alkohol wurden 6 g Diketon hinzugefügt, einige Tage im Eisschrank und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierbei trat allmählich Braunfärbung ein. Das Gemenge wurde in viel Wasser gegossen und, um die gesamte Substanz auszufällen, mit Salzsäure angesäuert. Auf diese Weise wurden aus 6 g Diketon 5.5 g Rohprodukt und nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig 4.9 g der reinen Substanz gewonnen. Schmp. 128—131°.

0.1900 g Sbst.: 0.6195 g CO<sub>2</sub>, 0.0922 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 89.15, H 5.45. Gef. C 88.92, H 5.43.

Zur Darstellung des Acetylproduktes wurden 2.2 g Naphthol mit Essigsäureanhydrid 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die entstandene Substanz wurde aus Eisessig umkrystallisiert, wobei der Körper in rein weißen Nadeln vom Schmp. 161—163° erhalten wurde.

0.1913 g Sbst.: 0.5963 g CO<sub>2</sub>, 0.0926 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 85.17, H 5.37. Gef. C 85.01, H 5.42.

Beim Verseifen des Acetyl-naphthols mit 5-proz. alkoholischer Kalilauge wurde das Naphthol zurückerhalten und durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt identifiziert.

Darstellung des 2.3-Diphenyl- $\alpha$ -naphthochinons (III).

Zu einer Lösung von 6 g des Naphthols in Eisessig wurde eine Lösung von 4.5 g Natriumbichromat hinzugefügt und bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser gefällt und die Substanz aus Alkohol um-

<sup>1)</sup> dargestellt nach Gabriel, B. 18, 2445 [1885].

krystallisiert. Die Ausbeute betrug 2.1 g. Die Substanz stellt gelbe, derbe Krystalle dar. Schmp. 140—142°. Sie läßt sich auch sehr gut aus Eisessig umkrystallisieren.

0.1921 g Stbst.: 0.6031 g CO<sub>2</sub>, 0.0793 g H<sub>2</sub>O. — 0.1844 g Stbst.: 0.5756 g CO<sub>2</sub>, 0.0771 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 85.13, H 4.55. Gef. C 85.62, 85.26, H 4.62, 4.68.

#### Umwandlung des Phenylacetyl-desoxybenzoins in das 3-Phenyl-1-benzoyl-4-oxy-isochinolin (IV).

Zu einer Lösung von 1.5 g Natrium in 30 ccm absolutem Alkohol wurden 7.46 g Amylnitrit und 10 g Diketon hinzugefügt. Nach mehrtägigem Stehen unter Kühlung im verschlossenen Gefäß schied sich ein rotbrauner Krystallbrei aus, der abgesaugt und mit Äther nachgewaschen wurde, wobei die Krystallmasse grüne Farbe annahm. Der Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und mit viel Wasser und Salzsäure ausgefällt. Ausbeute 7.5 g. Das zuerst erhaltene ätherische Filtrat, das den Alkohol und die Zersetzungsprodukte des Amylnitrits enthalten mußte, wurde mit Eisessig versetzt, wobei nitrose Gase entweichen und eine dunkel gefärbte Substanz (2.2 g) gefällt wird. Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt ergaben, daß die gleiche Substanz wie beim Hauptprodukt vorlag. Die gesamte Roh-Ausbeute betrug also 9.7 g. Der Körper wurde beim Umkrystallisieren aus Alkohol in derben, gelben Krystallen vom Schmp. 193° (unter Zersetzung) erhalten, wobei jedoch bemerkt werden muß, daß die Löslichkeit der Substanz in Alkohol mit Temperatursteigerung wenig zunimmt, so daß beträchtliche Mengen der Substanz nach dem Erkalten im Alkohol gelöst sind.

0.1976 g Stbst.: 0.5869 g CO<sub>2</sub>, 0.0827 g H<sub>2</sub>O. — 0.2232 g Stbst.: 9.00 ccm N (21°, 744 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 81.20, H 4.65, N 4.31. Gef. C 81.00, H 4.68, N 4.58.

#### 3-Phenyl-1-benzoyl-4-acetyloxy-isochinolin.

1 g des Isochinolin-Produktes wurde durch halbstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Acetylprodukt übergeführt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig: Schmp. 138—141°. Ausbeute 0.4 g.

0.1923 g Stbst.: 0.5404 g CO<sub>2</sub>, 0.0808 g H<sub>2</sub>O. — 0.1874 g Stbst.: 0.5253 g CO<sub>2</sub>, 0.0759 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N + 1/2 H<sub>2</sub>O. Ber. C 76.57, H 4.82. Gef. C 76.64, 76.45, H 4.70, 4.53.

Man muß also annehmen, daß die Substanz mit 1/2 Mol. Krystallwasser krystallisiert.

Beim Kochen des Acetylisochinolin-Produktes mit 5-proz. alkoholischer Kalilauge wurde das acetylfreie Produkt zurückerhalten und durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt, der keine Depression ergab, mit dem Isochinolin-Derivat identifiziert.

#### Darstellung des 2.5-Dibenzoyl-3.4-benzofurans (VI).

3 g des Isochinolins wurden mit 8 ccm Amylnitrit 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei trat Gasentwicklung ein, die gelbe Farbe der Substanz verschwand allmählich, und es schieden sich rote Krystalle ab. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert<sup>2)</sup>, wobei die Substanz in dunkelroten Krystallen vom Schmp. 233—234° (unter Zersetzung) erhalten wurde. Die Substanz enthält keinen Stickstoff. Die Substanz ist keiner weiteren Oxydation fähig.

<sup>2)</sup> Zuweilen wurde bei der Aufarbeitung dieser Eisessig-Mutterlaugen das Vorhandensein des 2.3-Diphenyl- $\alpha$ -naphthochinons festgestellt.

0.1894 g Sbst.: 0.5621 g CO<sub>2</sub>, 0.0683 g H<sub>2</sub>O. — 0.1842 g Sbst.: 0.5493 g CO<sub>2</sub>, 0.0681 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.95, H 4.33. Gef. C 80.94, 81.33, H 4.04, 4.14.

#### Darstellung des

#### o-Phenylen-diphenyl-diglykolsäure-monolactons (VII).

6 g Dibenzoyl-benzofuran wurden mit 5-proz. alkoholischer Kalilauge 10 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei die Lösung lichtere Farbe annahm, und hierauf mit Wasser verdünnt. Dabei schied sich zuweilen eine geringe Menge einer gelben Substanz ab, die, wie erwähnt, als 2.3-Diphenyl- $\alpha$ -naphthochinon identifiziert wurde. Das wäßrige klare Filtrat schied nach dem Ansäuern mit Salzsäure lichte Krystalle ab, die aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Sie bilden gelbgrüne Krystalle vom Schmp. 206—207° (unter Zersetzung). Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser schwer löslich. Durch konz. Schwefelsäure wird die Säure grün gefärbt.

0.1901 g Sbst.: 0.4993 g CO<sub>2</sub>, 0.0807 g H<sub>2</sub>O. — 0.1934 g Sbst.: 0.5088 g CO<sub>2</sub>, 0.0815 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O. Ber. C 71.52, H 4.64. Gef. C 71.63, 71.75, H 4.75, 4.72.

Die Substanz krystallisiert also mit 1/2 Mol. Krystallwasser.

#### Darstellung des Monomethylesters.

3.1 g Säure wurden mit einem Überschuß einer ätherischen Diazomethan-Lösung über Nacht stehen gelassen. Der krystallinische Abdampfückstand wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Es sind hellgelbe Krystalle vom Schmp. 204—206°. Der Misch-Schmelzpunkt mit der Säure ergab eine Depression von 30°.

0.1733 g Sbst.: 0.1158 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>. Ber. OCH<sub>3</sub> 8.29. Gef. OCH<sub>3</sub> 8.83.

### 196. Alfred Schaarschmidt und Hermann Hofmeier: Über innere Oxydationsreaktionen bei Additionsverbindungen von Stickstoff-tetroxyd an Olefinen.

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 4. April 1925.)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit über „Untersuchungen mit Stickstofftetroxyd“<sup>1)</sup> habe ich auf Grund der verschiedenartigen Addition des Stickstofftetroxyds an Olefine die Auffassung vertreten, daß das Stickstofftetroxyd in verschiedenen Formen existiert, die in einem bestimmten Gleichgewicht zueinander stehen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß nur bei der Addition an Olefine der aliphatischen Reihe diese verschiedenartigen Formen zur Auswirkung kommen, während bei der Addition an aromatische Kohlenwasserstoffe, die durch Aluminiumchlorid aktiviert worden sind, eine viel einheitlichere Anlagerung stattfindet. Es erscheint demzufolge die Vermutung berechtigt, daß bei der Addition an die Olefine infolge des stark ungesättigten Charakters derselben der jeweilige Gleichgewichtszustand, in dem sich das Stickstofftetroxyd befindet, durch Addition an das Olefin festgelegt wird, während bei den viel langsamer verlaufenden Reaktionen mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid jeweils eine mehr auswählende Addition stattfindet.

<sup>1)</sup> Z. Ang. 37, 933 [1924].