

94. Hans Fiesselmann und Fritz Meisel*): Über Methylendesoxybenzoine, III. Mitteil.¹⁾: Über die Einwirkung von Brom auf das dimere Methylendesoxybenzoin

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Erlangen]
(Eingegangen am 3. November 1955)

Durch Einwirkung von Brom auf das dimere Methylendesoxybenzoin werden Tetrahydropyran-derivate erhalten, die sich in 1.4-Diphenyl-1.4-dibenzoyl-butadien-(1.3) überführen lassen. Durch Einwirkung von Brom geht dieses in eine von H. Kleinfeller auf anderem Weg erhaltene gelbe Verbindung vom Schmp. 212° über, für welche die Konstitution eines Indenderivates vorgeschlagen wird.

H. Fiesselmann und J. Ribka¹⁾ fanden, daß bei der Einwirkung von Brom auf das dimere Methylendesoxybenzoin (2.5.6-Triphenyl-2-benzoyl-2.3-dihydro-pyran) (I) in der Hitze neben zwei farblosen Verbindungen vom Schmp. 228° und 253° in der Hauptsache eine gelbe Verbindung vom Schmp. 212° entsteht. Diese war bereits auf einem anderen Weg von H. Kleinfeller und F. Eckert²⁾ durch Umsetzung von Benzil mit Bis-acetylenmagnesiumbromid und Behandlung des entstandenen 1.4-Diphenyl-1.4-dibenzoylbutin-diols-(1.4) mit alkoholischer Salzsäure oder mit Brom in Eisessig erhalten worden. Für diese Verbindung diskutiert Kleinfeller eine Reihe von Strukturmöglichkeiten und schlägt schließlich die Formel eines 1.2.2.6-Tetraphenyl-hexin-(3)-trions-(1.5.6) vor, die durch eine Art Pinakolin-Umlagerung entstanden sein soll (Formulierung siehe l. c.¹⁾).

Die gelbe Verbindung vom Schmp. 212° bildet nach Kleinfeller ein Trioxim vom Schmp. 237°, was wir nicht bestätigen können. Nach unseren Untersuchungen handelt es sich um ein Dioxim. Dagegen erhielten wir ebenfalls das von ihm beschriebene Monosemicarbazon vom Schmp. 243° und konnten außerdem noch ein Mono-2.4-dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 253° darstellen¹⁾. H. Kleinfeller bemühte sich auch vergeblich, die 1.2-Diketon-gruppierung durch Überführung in ein Chinoxalinderivat zu beweisen. Er konnte weiterhin feststellen, daß sich die Verbindung unter Verbrauch von 2 Moll. Alkali zu 2 Moll. Benzoesäure spalten ließ. Abbauprobe mit Hypobromit oder Ozon hatten keinen Erfolg. Außer reichlich Benzoesäure wurden keine definierten Abbauprodukte erhalten, ebensowenig bei der katalytischen Hydrierung partiell reduzierte Zwischenstufen. Die Wasserstoffaufnahme kam erst nach Aufnahme von insgesamt 17 Moll. Wasserstoff zum Stillstand.

Da uns die Konstitution dieser Verbindung keineswegs gesichert erschien und andererseits die Bildung einer Dreifachbindung bei der Einwirkung von Brom auf das dimere Methylendesoxybenzoin kaum denkbar ist, haben wir diese letztere Reaktion mit dem Ziel, definierte Zwischenprodukte zu fassen, genauer untersucht.

*) Fritz Meisel, Diplomarb., Erlangen 1953.

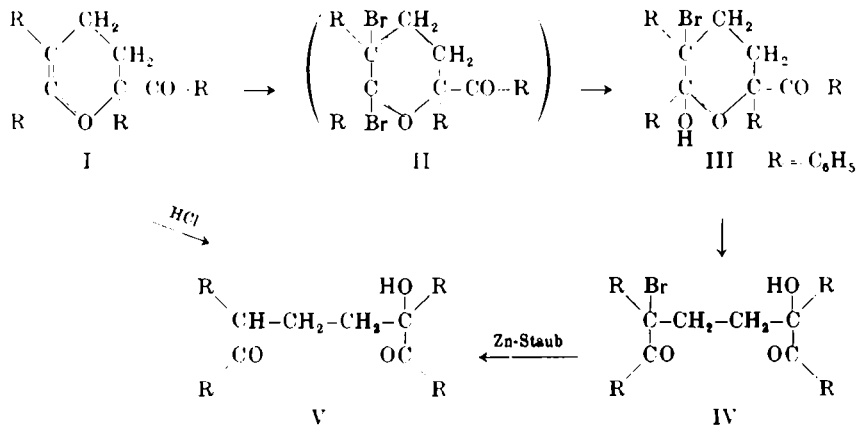
¹⁾ II. Mitteil.: H. Fiesselmann u. J. Ribka, Chem. Ber. 89, 40 [1956].

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1598 [1929]; H. Kleinfeller, ebenda 72, 249 [1939].

Wir hatten früher die Bromierung des dimeren Methylenidesoxybenzoin (2.5.6-Triphenyl-2-benzoyl-2.3-dihydro-pyran) (I) mit überschüss. Brom in siedendem Eisessig ausgeführt¹⁾. In der Kälte mit der berechneten Menge Brom in Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid, am glattesten in Eisessig, erhielten wir jetzt ein farbloses, kristallines Produkt vom Schmp. 133°. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit blutroter Farbe, beim Erhitzen in Eisessig wandelt es sich in die gelbe Verbindung vom Schmp. 212° um.

Entsprechend der kräftigen Bromwasserstoffentwicklung war aus unserem dimeren Methylenidesoxybenzoin $C_{30}H_{24}O_2$ eine Monobromverbindung $C_{30}H_{23}O_2$ entstanden.

Da beim dimeren Methylenidesoxybenzoin (I) mit alkoholischer Salzsäure bereits in der Kälte Ringöffnung zum 5-Hydroxy-1.2.5.6-tetraphenyl-hexandion-(1.6) (4-Hydroxy-1.4-diphenyl-1.4-dibenzoyl-butan) (V) eintritt¹⁾, nahmen wir zunächst eine derartige Aufspaltung an. Dabei müßte das zuerst gebildete Bromadditionsprodukt II das in α -Stellung zum Äthersauerstoff stehende Brom gegen Hydroxyl austauschen (III), eine Annahme, die im Einklang steht mit Beobachtungen von R. Paul³⁾ am 2.3-Dibrom-tetrahydropyran, auf die weiter unten noch eingegangen wird. Der hierbei gebildete Bromwasserstoff wurde dann die Ringspaltung zum 1-Brom-4-hydroxy-1.4-diphenyl-1.4-dibenzoyl-butan (IV) verursachen.



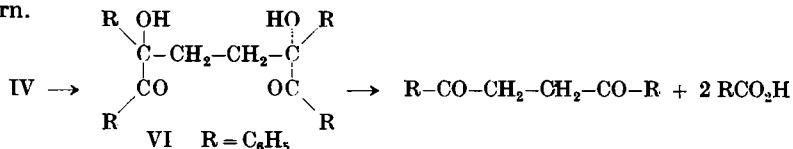
Um diese Annahme zu stützen, versuchten wir, in unserem Bromierungsprodukt Brom durch Wasserstoff zu ersetzen; dann müßte auch hier das bei der Ringöffnung des dimeren Methylenidesoxybenzoin entstehende 4-Hydroxy-1.4-diphenyl-1.4-dibenzoyl-butan (V) gebildet werden. Mit Zinkstaub in Eisessig entstand eine bromfreie Verbindung vom Schmp. 246°, die in Mischung mit 4-Hydroxy-1.4-diphenyl-1.4-dibenzoyl-butan (V), das durch Hydrolyse von I mit alkoholischer Salzsäure erhalten wurde, keine Schmelzpunktsdepression gab.

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 1, 1397 [1934].

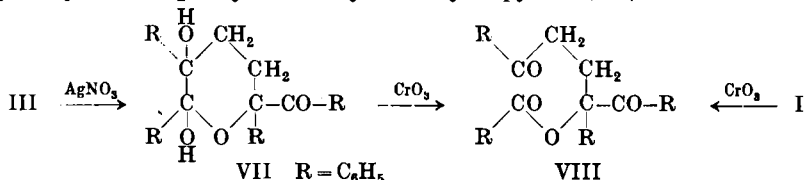
Damit schien zunächst die Konstitution unserer Monobromverbindung als 1-Brom-4-hydroxy-1.4-diphenyl-1.4-dibenzoyl-butan (IV) festzustehen. Daß dies aber nicht der Fall sein konnte, sondern daß bei der Behandlung mit Zinkstaub in Eisessig erst sekundär eine Ringöffnung eingetreten war, zeigten unsere weiteren Untersuchungen.

Um von vorneherein eine Ringöffnung im dimeren Methylenedioxybenzoin durch entstehenden Bromwasserstoff zu unterbinden, bromierten wir in Eisessig unter Zusatz von Ammoniumacetat. Die Bromierung verlief zwar ohne jegliche Bromwasserstoffentwicklung, führte jedoch wieder zur Monobromverbindung vom Schmp. 133°, was sich schwer mit einer Ringöffnung bei der Bromierung vereinbaren ließ.

Eine endgültige Klärung brachte ein weiterer Versuch. Wenn unserer Monobromverbindung die offene Formel IV zukäme, müßte sie durch Austausch von Brom gegen Hydroxyl in 1.4-Dihydroxy-1.4-diphenyl-1.4-dibenzoyl-butan (VI) überführbar sein. Dieses sollte dann bei der Chromsäureoxydation unter Abspaltung von Benzoesäure das bekannte 1.4-Dibenzoyl-äthan liefern.



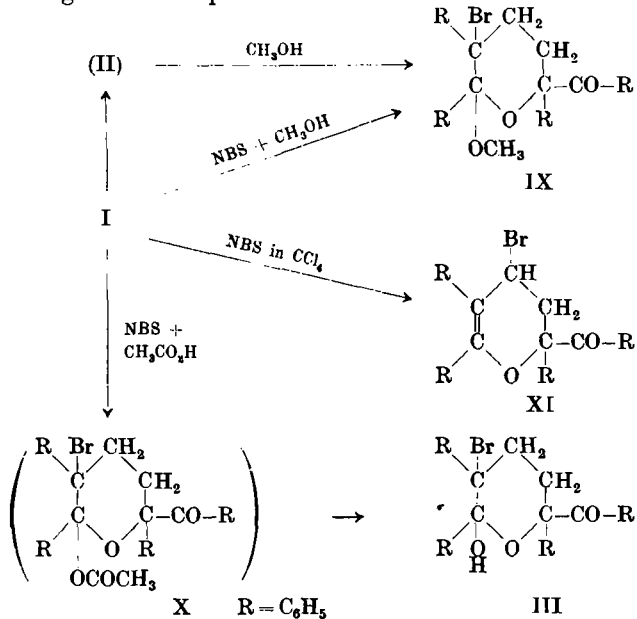
Der Austausch von Brom gegen Hydroxyl gelang glatt mit wäßriger Silbernitratlösung in Aceton⁴⁾ durch $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad. In 91-proz. Ausbeute wurde eine Dihydroxyverbindung vom Schmp. 220° erhalten, die mit Acetanhydrid und Natriumacetat leicht in das Diacetat vom Schmp. 256° übergeführt werden konnte. Die Anwesenheit zweier Hydroxygruppen konnte außerdem durch Tschugaeff-Zerewitinoff-Bestimmung nachgewiesen werden. Mit Chromsäure in Eisessig konnte wohl etwas Benzoesäure erhalten werden, als Hauptprodukt aber eine Verbindung vom Schmp. 116°, die also nicht das erwartete 1.4-Dibenzoyl-äthan vom Schmp. 144° sein konnte, sondern identisch war mit 4-Benzoyloxy-1.4.5-triphenyl-pentan-dion-(1.5) (VIII), das wir¹⁾ bereits bei der Chromsäureoxydation des dimeren Methylenedioxybenzoin erhalten hatten. Da dieser Ester nur dann aus der Dihydroxyverbindung entstehen kann, wenn keine Ringöffnung eintritt, war bewiesen, daß sowohl der Dihydroxyverbindung als auch dem Einwirkungsprodukt von Brom auf das dimere Methylenedioxybenzoin die ringförmige Konstitution eines 5.6-Dihydroxy-2.5.6-triphenyl-2-benzoyl-tetrahydropyrans (VII) bzw. eines 5-Brom-6-hydroxy-2.5.6-triphenyl-2-benzoyl-tetrahydropyrans (III) zukommen muß.



⁴⁾ Vergl. V. R. Mattox, R. B. Turner, L. L. Engel, B. F. McKenzie, W. F. McGuckin u. E. C. Kendall, *J. biol. Chemistry* **161**, 569 [1946].

R. Paul³⁾ erhielt bei der Einwirkung von Brom auf das 2,3-Dihydro-pyran in der Kälte das 2,3-Dibrom-tetrahydro-pyran, eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die bei langsamer Destillation fast völlig in Bromwasserstoff und 3-Brom-2,3-dihydro-pyran zerfällt. Bei der Einwirkung von Wasser entstand unter Ersatz des in 2-Stellung stehenden Broms das 2-Hydroxy-3-brom-tetrahydro-pyran. Dieser letzte Befund steht somit vollkommen in Einklang mit unseren Ergebnissen.

Auch wir versuchten nun durch Bromeinwirkung auf das dimere Methylendesoxybenzoin (I) in wasserfreiem Methylenchlorid bei -15° die als Zwischenverbindung vermutete Dibromverbindung II zu fassen. Dabei erhielten wir nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. ein gelbes pulverisierbares Harz. An der Luft gab es laufend Bromwasserstoff ab. Versuche, die Dibromverbindung rein zu isolieren, scheiterten an der großen Zersetzlichkeit. Mit absol. Methanol jedoch konnten wir eine krist. Verbindung vom Schmp. 171° erhalten. Nach der Analyse war eine Methoxygruppe neben einem Bromatom in das Molekül eingetreten, also in der zunächst gebildeten Dibromverbindung II das in α -Stellung zum Äthersauerstoff stehende Brom durch Methoxyl ausgetauscht worden zu einem 5-Brom-6-methoxy-2,5,6-triphenyl-2-benzoyl-tetrahydro-pyran (IX). Auch hieraus entstand beim Erhitzen in Eisessig die gelbe Verbindung vom Schmp. 212° .



G. F. Woods und H. Sanders⁵⁾ berichten über ganz ähnliche Ergebnisse beim 2,3-Dibrom-tetrahydro-pyran. Sie erhielten daraus durch Einwirkung von Alkohol in Gegenwart von Alkalialkoholat oder trockenem Ammoniak 2-Alkoxy-3-brom-tetrahydro-pyran.

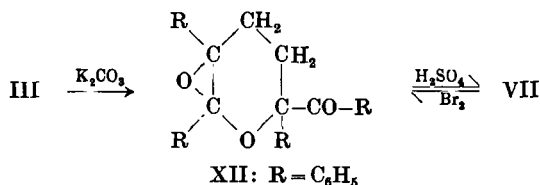
⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 68, 2483 [1946].

Die Konstitution von IX konnten wir noch auf einem anderen Weg beweisen. Mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in Methanol konnte an I glatt Unterbromigsäure-methylester angelagert werden. Das 5-Brom-6-methoxy-2.5.6-triphenyl-2-benzoyl-tetrahydropyran (IX) vom Schmp. 171° entstand so in 96-proz. Ausbeute. Wird die Umsetzung von I mit NBS in Eisessig durchgeführt, so erhält man in 90-proz. Ausbeute das gleiche Produkt wie bei der direkten Bromierung in kaltem Eisessig, das 5-Brom-6-hydroxy-2.5.6-triphenyl-2-benzoyl-tetrahydropyran (III) vom Schmp. 133°. Dabei dürfte sich das aus NBS und Eisessig gebildete Acetylhypobromit zunächst in gleicher Weise an die Doppelbindung anlagern, der entstandene Essigsäureester des Bromhydrins (X) aber sofort weiter verseift werden.

Beim Behandeln von I mit NBS in Tetrachlorkohlenstoff trat normale Bromierung in Allylstellung ein. Das in 54-proz. Ausbeute erhaltene 4-Brom-2.5.6-triphenyl-2-benzoyl-2.3-dihydro-pyran (XI) zeigte sich beim Erhitzen in Eisessig sehr stabil. Es kristallisierte hieraus in Form feiner, farbloser Nadeln vom Schmp. 170°. Erst beim Erhitzen in mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig trat eine Veränderung ein. Hier konnte neben unverändertem Ausgangsmaterial wieder die gelbe Verbindung vom Schmp. 212° erhalten werden.

Wird 5-Brom-6-hydroxy-2.5.6-triphenyl-2-benzoyl-tetrahydropyran (III) mit verd. methylalkoholischer Natronlauge oder mit Kaliumcarbonat in Aceton erwärmt, so entsteht eine farblose Verbindung vom Schmp. 168°. Die Analysenwerte zeigen, daß eine Bromwasserstoffabspaltung erfolgt ist. Der negative Ausfall sowohl der Baeyerschen Probe, als auch der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs ergeben das Fehlen einer Doppelbindung und der Hydroxygruppe. Es kann sich bei der neuen Verbindung also nur um das 5.6-Oxido-2.5.6-triphenyl-2-benzoyl-tetrahydropyran (XII) handeln. Beim Erhitzen mit Eisessig tritt Isomerisierung zu rautenförmigen Blättchen vom Schmp. 235° ein. Auch bei 2stdg. Erhitzen in trockenem Aceton mit katalytischen Mengen von Kaliumcarbonat entsteht aus der bei 168° schmelzenden Form die höher schmelzende. Offensichtlich handelt es sich dabei um eine *cis-trans*-Umwandlung.

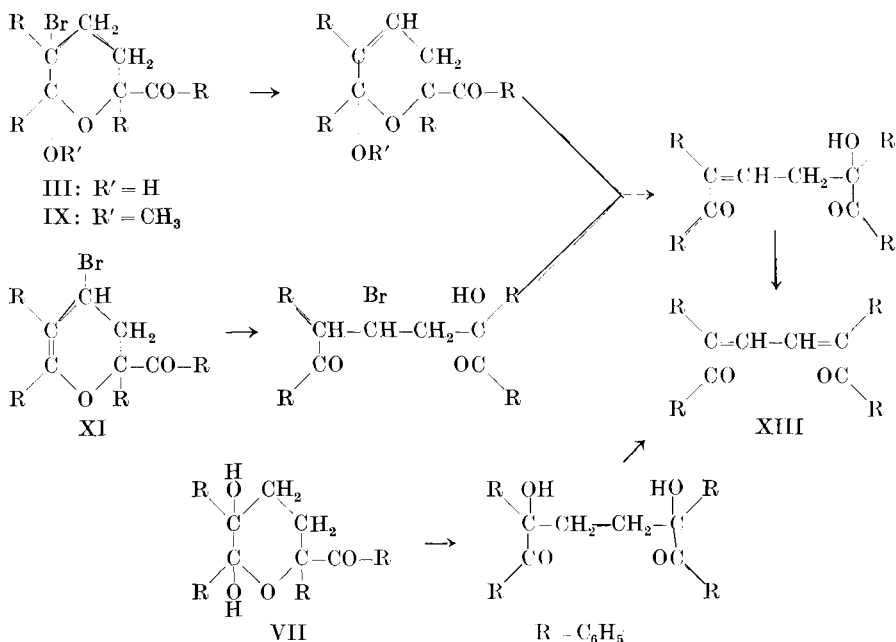
War die von uns angenommene Struktur eines α -Oxyds zutreffend, so mußten wir durch Hydrolyse des Oxydringes die Dihydroxyverbindung vom Schmp. 220° erhalten, deren Konstitution als 5.6-Dihydroxy-2.5.6-triphenyl-2-benzoyl-tetrahydropyran (VII) von uns durch oxydativen Abbau bewiesen wurde.



Diese Verbindung entstand auch durch Erhitzen in Eisessig unter Zusatz von wenig 10-proz. Schwefelsäure in 91-proz. Ausbeute. Umgekehrt konnten wir aus VII mit Brom in Chloroform wieder die Oxidverbindung XII in 88-proz. Ausbeute gewinnen.

Versuche, die Verbindung XII auch durch Umsetzung von I mit Benzopersäure zu erhalten, schlugen fehl. In Übereinstimmung mit diesem Befund berichten R. Paul und S. Tehelitcheff⁶⁾, daß auch bei der Einwirkung von Benzopersäure auf 2.3-Dihydro-pyran kein definiertes Reaktionsprodukt erhalten werden konnte.

Wir haben oben bereits darauf hingewiesen, daß sowohl aus dem 5-Brom-6-hydroxy-2.5.6-triphenyl-2-benzoyl-tetrahydropyran (III) als auch aus der entsprechenden Methoxyverbindung IX beim Erhitzen in Eisessig die gelbe Kleinfellersche Verbindung vom Schmp. 212° entsteht. Bei dem in Allylstellung bromierten dimeren Methylendesoxybenzoin, dem 4-Brom-2.5.6-triphenyl-2-benzoyl-2.3-dihydro-pyran (XI), erfolgt diese Umwandlung erst bei gleichzeitiger Anwesenheit von Bromwasserstoff. Da aus allen drei Verbindungen dasselbe Endprodukt entsteht, sollte auch ein gemeinsames Zwischenprodukt vorliegen. Da ferner bei der zuletzt genannten Reaktion Bromwasserstoff vorhanden sein muß, kann es sich dabei nur um eine durch Ringöffnung entstandene Verbindung handeln. Diese vermuteten wir in dem 1.4-Diphenyl-1.4-dibenzoyl-butadien-(1.3), da sich dessen Bildung aus allen drei genannten Verbindungen durch Bromwasserstoff- und Wasserabspaltung und Ringöffnung zwanglos erklären läßt.



Da auf keinem dieser Wege das 1.4-Diphenyl-1.4-dibenzoyl-butadien-(1.3) als solches zu fassen ist, sondern sich hieraus sofort die gelbe Kleinfellersche Verbindung vom Schmp. 212° bildet, versuchten wir dessen Darstellung aus dem 5.6-Dihydroxy-2.5.6-triphenyl-2-benzoyl-tetrahydropyran (VII). Dieses

⁶⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **224**, 1722 [1947].

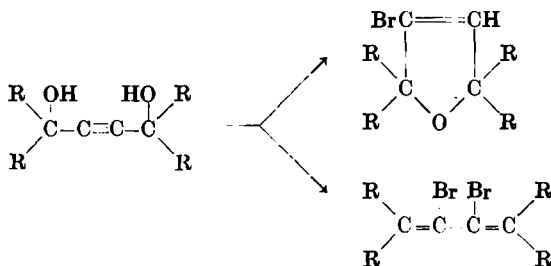
ist einmal aus der Oxidoverbindung XII durch Hydrolyse und zum anderen aus dem 5-Brom-6-hydroxy-2.5.6-triphenyl-2-benzoyl-tetrahydropyran (III) durch Umsetzung mit Silbernitrat zugänglich. Durch Ringöffnung und zweimalige Wasserabspaltung müßte aus der Dihydroxyverbindung VII das Butadienderivat XIII entstehen.

Erhitzte man die Dihydroxyverbindung VII kurze Zeit in Eisessig unter Zusatz geringer Mengen Bromwasserstoffsäure, so erhielt man Nadeln vom Schmp. 125°, deren Analyse die für das 1.4-Diphenyl-1.4-dibenzoyl-butadien-(1.3) (XIII) geforderten Werte ergab. Mit kalter konz. Schwefelsäure trat eine intensiv blutrote Halochromiefärbung auf. Der Nachweis der beiden Ketogruppen mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin gelang nicht. Mit Hydroxylamin-hydrochlorid entstand ein Monoxim vom Schmp. 178°. Beweisend für die angenommene Konstitution erscheint uns jedoch der oxydative Abbau mit Chromsäure in Acetanhydrid, wobei in 64-proz. Ausbeute Benzil erhalten wurde.

Die Einwirkung von Brom auf die in Eisessig gelöste Verbindung XIII lieferte in 89-proz. Ausbeute die gelbe Kleinfeller'sche Verbindung vom Schmp. 212°. Damit scheint uns der Beweis dafür erbracht, daß auch die Bildung der gelben Verbindung aus dem dimeren Methylendesoxybenzoin bei der Einwirkung von Brom über das Butadienderivat XIII verläuft.

Zur Vereinigung der Befunde von H. Kleinfeller mit den unsrigen stellen wir folgende Überlegungen an:

Nach J. Salkind und A. Kruglow⁷⁾ entstehen durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf γ -Acetylglykole neben bromierten Dihydrofuranen Derivate des 2.3-Dibrom-butadiens-(1.3). Dabei dürfte zunächst eine Isomerisierung des γ -Acetylglykols zu einem Derivat des Butadien-diols-(2.3) erfolgen. Hierauf deuten vor allem die von G. Dupont⁸⁾ an γ -Acetylen-glykolen durchgeführten Oxydationen.



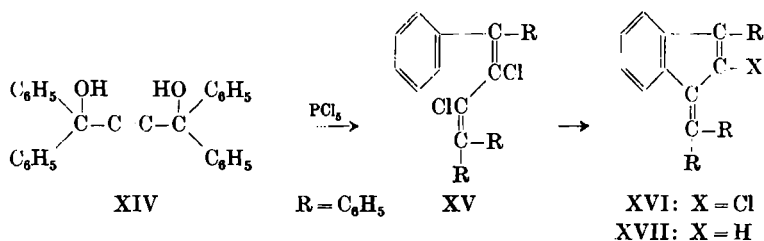
Andererseits erhielten H. Wieland und H. Kloss⁹⁾ aus 1.1.4.4-Tetraphenyl-butin-diol-(1.4) (XIV) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und anschließende Reduktion mit Jodwasserstoff das 1-Diphenylmethyl-3-

⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1936 [1926].

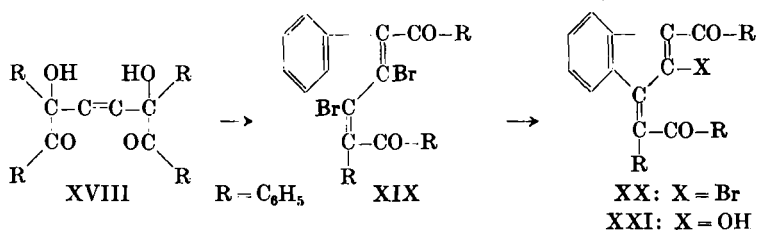
⁸⁾ Ann. Chimie [8] 80, 529 [1913].

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 470, 201 [1929]; vergl. K. Brand, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 1994 [1921]; E. Bergmann u. A. v. Christiani, ebenda 63, 2559 [1930]; J. Salkind u. A. Kruglow, ebenda 61, 2306 [1928].

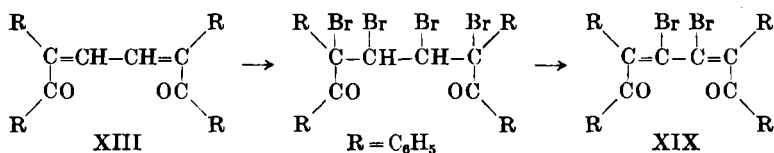
phenyl-inden (XVII). Auch sie nehmen eine Isomerisierung an, wobei zunächst das 2,3-Dichlor-1.1.4.4-tetraphenyl-butadien-(1.3) (XV) als Zwischenprodukt auftreten soll, das dann unter Chlorwasserstoffabspaltung und Ringschluß in das Indenderivat XVI übergeht, dessen Chlor durch Reduktion mit Jodwasserstoff durch Wasserstoff ersetzt wird. Die Konstitution des Kohlenwasserstoffs (XVII) ist von K. Brand und W. Berlin¹⁰⁾ durch Synthese aus Benzophenon und 3-Phenyl-inden sichergestellt worden.



Wir glauben nun, daß die gelbe Kleinfellersche Verbindung vom Schmp. 212° in analoger Reaktion aus dem 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butin-diol-(1.4)¹⁾ (XVIII) entsteht. Hier müßte durch die Bromwasserstoffeinwirkung und Isomerisierung zunächst 2,3-Dibrom-1,4-diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1.3) (XIX) entstehen, das dann unter Bromwasserstoffabspaltung zum Indenderivat XX ringschließen kann. Durch Austausch von Brom gegen Hydroxyl würde sich dann das 1-[Phenyl-benzoyl-methylen]-2-hydroxy-3-benzoyl-inden (XXI) von der Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_3$ bilden können.



Ausschlaggebend für die Annahme dieser Konstitution für die gelbe Verbindung war die Tatsache, daß ihre Entstehung aus 1,4-Diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1.3) (XIII) sich in Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis in einfacher Weise erklären läßt. Durch Anlagerung von Brom und nachfolgende Bromwasserstoffabspaltung würde sich dasselbe 2,3-Dibrom-1,4-diphenyl-1,4-dibenzoyl-butadien-(1.3) (XIX) bilden wie oben, das dann in analoger Weise in das Indenderivat (XXI) übergehen könnte.



¹⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 846 [1924].

Wir versuchten nun, auch das als Zwischenprodukt angenommene 2.3-Dibrombutadien-Derivat (XIX) durch Bromeinwirkung auf 1.4-Diphenyl-1.4-dibenzoyl-butadien-(1.3) (XIII) in der Kälte zu erhalten. In Eisessiglösung trat auch bei Zugabe der berechneten Menge Brom langsam Entfärbung ein, dabei konnte jedoch neben einer immer stärker werdenden Gelbfärbung auch Bromwasserstoffentwicklung beobachtet werden. Das durch Ausfällen mit Wasser erhaltene Reaktionsprodukt erwies sich als instabil. Beim Versuch des Umkristallisierens aus Methanol oder Eisessig ging es quantitativ in die gelbe Verbindung vom Schmp. 212° über.

Wenn auch für die von uns vorgeschlagene Formel eines 1-[Phenyl-benzoyl-methylen]-2-hydroxy-3-benzoyl-indens für die gelbe Kleinfeller'sche Verbindung noch der exakte Konstitutionsbeweis fehlt, so lassen sich die bisher bekannten Tatsachen doch damit vereinbaren, wie die Bildung eines Dioxims, eines Monosemicarbazons und eines Mono-2.4-dinitrophenylhydrazons. Auch das Entstehen von 2 Moll. Benzoesäure bei der Spaltung mit Alkali wird so verständlich. Ferner konnten wir sowohl bei der Oxydation mit Chromsäure als auch bei der Ozonspaltung neben Benzoesäure auch Benzil fassen. Da es durchaus möglich ist, daß neben der angeführten Hydroxyinden-Form (XXI) auch die zugehörige Keto-Form auftreten kann, haben wir den aktiven Wasserstoff nach Tschugaeff-Zerewitinoff bestimmt und Werte gefunden, die in Lösung auf das Vorhandensein von 56 bzw. 57 % Hydroxyinden-Form hindeuten. Eine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid konnten wir jedoch nicht beobachten.

Wir glauben, daß sich nach unseren Befunden der Formelvorschlag eines 1.2.2.6-Tetraphenyl-hexin-(3)-trions-(1.5.6) von H. Kleinfeller für die gelbe Verbindung nicht mehr länger aufrecht erhalten läßt. Die Bildung eines Indenderivats ist viel näherliegend, da diese sowohl vom dimeren Methylendesoxybenzoin her, als auch vom 1.4-Diphenyl-1.4-dibenzoyl-butin-diol-(1.4) Kleinfellers über das gemeinsame Zwischenprodukt 2.3-Dibrom-1.4-diphenyl-1.4-dibenzoyl-butadien-(1.3) zwanglos erklärt werden kann.

Beschreibung der Versuche*)

5-Brom-6-hydroxy-2.5.6-triphenyl-2-benzoyl-tetrahydropyran (III)

a) mit Brom in Eisessig in der Kälte: Zu einer Lösung von 8.4 g (0.02 Mol) dimerem Methylendesoxybenzoin (2.5.6-Triphenyl-2-benzoyl-2.3-dihydro-pyran) (I) in 450 ccm Eisessig läßt man unter Rühren 3.2 g (0.02 Mol) Brom, gelöst in 20 ccm Eisessig, langsam Zutropfen; dabei entwickelt sich Bromwasserstoff. Das Lösungsmittel wird i. Vak. bis auf ca. 50 ccm abdestilliert und der ausgefallene, kristalline, farblose Niederschlag aus Acetanhydrid und Xylol umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen, würfelförmigen Kristalle, Schmp. 133° unter Rotfärbung und Zersetzung, sind gut löslich in Aceton, Dioxan und Tetrachlorkohlenstoff, in der Kälte schwer löslich in Methanol, Acetanhydrid, Benzol und Xylol. Mit kalter konz. Schwefelsäure erhält man eine blutrote Färbung.

Arbeitet man unter Zusatz von Ammoniumacetat, so kann keine Bildung von Bromwasserstoff beobachtet werden.

$C_{30}H_{25}O_3Br$ (513.4) Ber. C 70.18 H 4.91 Br 15.57 Gef. C 70.38 H 5.03 Br 15.40

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Tschugaeff-Zerewitinoff in Anisol:

Ber. (für 1 akt. H) CH_4 6.47 ccm Gef. CH_4 6.74 ccm (0°, 760 Torr)

*) Alle Schmp. unkorrigiert.

b) in Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte: Eine Lösung von 12.5 g (0.03 Mol) I in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt man unter Rühren und Kühlen mit einer Eis-Kochsalzmischung tropfenweise mit 4.8 g (0.03 Mol) Brom, gelöst in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Beim Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibt ein zähes, gelbrotes Harz, das bei weiterem Evakuieren zu einer festen schaumigen Masse erstarrt, die beim Stehenlassen laufend Bromwasserstoff abgibt. Nach Beendigung der Bromwasserstoffentwicklung wird das nun schwach gelbe Pulver in heißem Ligroin gelöst und von verbleibenden harzigen Anteilen abgegossen. In Kältemischung scheiden sich farblose, noch klebrige Flocken ab. Beim erneuten Aufkochen mit Ligroin bleiben diese als farbloses feinkörniges Pulver zurück, das von der heißen Lösung abfiltriert wird. Aus Xylol erhält man dieselben würfelförmigen Kristalle wie oben vom Schmp. 133°. Ausb. 6.6 g (42.5% d. Th.).

c) mit *N*-Bromsuccinimid in Eisessig: Eine Lösung von 4.2 g (0.01 Mol) I in 50 ccm heißem Eisessig wird bei etwa 60° auf einmal mit 1.8 g (0.01 Mol) *N*-Bromsuccinimid versetzt. Dieses geht sofort in Lösung, und nach wenigen Minuten beginnen sich feine, farblose Kristalle abzuscheiden. Sie werden einige Stdn. später abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Durch Umkristallisieren aus Xylol erhält man 4.7 g (90.3% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 133°.

Verhalten beim Erhitzen in Eisessig: 1 g III wird in 20 ccm Eisessig unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Kurz vor Erreichen des Siedepunktes färbt sich die Lösung plötzlich rotbraun, und es tritt völlige Auflösung ein. Gleichzeitig entwickelt sich kräftig Bromwasserstoff. Beim Erkalten kristallisieren farblose Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus Acetanhydrid bei 243° schmelzen. Ausb. 0.2 g.

Gef. C 83.32 H 6.36

Das braune Eisessig-Filtrat wird in viel Wasser eingegossen und der ausfallende gelbe Niederschlag abfiltriert. Durch Umkristallisieren aus Petroläther bzw. Methanol erhält man feine gelbe Nadeln vom Schmp. 212°. Ausb. 0.31 g (37%, bez. auf die Kleinfellersche Verbindung $C_{30}H_{20}O_3$).

Verwendet man von vornherein Eisessig der mit Bromwasserstoff gesättigt ist, so erhält man neben den farblosen Nadeln vom Schmp. 243° die gelbe Verbindung in einer Ausb. von 49%.

4-Hydroxy-1.4-diphenyl-1.4-dibenzoyl-butan (V): 1g 5-Brom-6-hydroxy-2.5.6-triphenyl-2-benzoyl-tetrahydrofuran (III) wird in 150 ccm Eisessig durch vorsichtiges Erwärmen gelöst und dann 2 g Zinkstaub zugegeben. Das Gemisch wird 1 Stde. unter Rühren gelinde auf dem Wasserbad erwärmt, vom unverbrauchten Zinkstaub abfiltriert und in Wasser gegossen. Der ausgefallene farblose Niederschlag wird abgesaugt, mit heißem Eisessig gewaschen und aus Dioxan umkristallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 246°, die mit einem durch Hydrolyse von dimerem Methylendesoxybenzoin (I)¹ erhaltenen Produkt keine Schmelzpunktsdepression zeigen. Ausb. 0.24 g (28.3% d. Th.).

5.6-Dihydroxy-2.5.6-triphenyl-2-benzoyl-tetrahydrofuran (VII): Eine Lösung von 2.5 g (0.05 Mol) 5-Brom-6-hydroxy-2.5.6-triphenyl-2-benzoyl-tetrahydrofuran (III) in 100 ccm Aceton wird mit 0.85 g (0.05 Mol) Silbernitrat, gelöst in 10 ccm Wasser, versetzt. Nach 1/2stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad fällt man durch einige Tropfen Kaliumbromidlösung überschüss. Silbernitrat aus, filtriert warm ab und engt auf die Hälfte ein. Beim Abkühlen fällt ein feiner farbloser Niederschlag, der aus Xylol feine, farblose verfilzte Nadeln vom Schmp. 219–220° bildet; in Methanol, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol äußerst schwer, in Eisessig und Xylol in der Hitze löslich. Mit kalter konz. Schwefelsäure erhält man eine rotviolette Färbung.

$C_{30}H_{26}O_4$ (450.5) Ber. C 79.98 H 5.82 Gef. C 79.98 H 5.74

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Tschugaeff-Zerewitinoff in Anisol:

Ber. (für 2 akt. H) CH_4 10.84 ccm Gef. CH_4 10.93 ccm (0°, 760 Torr)

Diacetat: 0.5 g VII werden mit 10 ccm Acetanhydrid und etwas Natriumacetat 10 Stdn. im Ölbad auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wird in Wasser gegossen, der

erhaltene farblose Niederschlag wird nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen aus viel Methanol umkristallisiert. Feine farblose Nadeln vom Schmp. 256°.

$C_{34}H_{30}O_6$ (534.8) Ber. C 76.40 H 5.66 Gef. C 76.46 H 5.67

Oxydation zu 4-Benzoyloxy-1.4.5-triphenyl-pentan-dion-(1.5) (VIII): Zu einer Suspension von 2.3 g (0.005 Mol) VII in 100 ccm Eisessig läßt man bei 70° unter kräftigem Rühren eine Lösung von 1 g (0.01 Mol) Chromsäure in 100 ccm Eisessig im Verlauf 1 Stde. zutropfen. Nach weiterem 1 stglg. Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. bis auf ca. 50 ccm abdestilliert, der Rückstand mit 200 ccm Wasser verdünnt, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Beim Umkristallisieren aus Methanol erhält man farblose, gekreuzte Nadeln vom Schmp. 116°. Sie geben mit einem durch Oxydation von I mit Chromsäure¹⁾ erhaltenen Produkt keine Schmelzpunktsdepression. Ausb. 0.93 g (40% d. Th.).

$C_{30}H_{24}O_4$ (448.5) Ber. C 80.34 H 5.39 Gef. C 80.14 H 5.48

Das grüne essigsäure Filtrat der Oxydation wird 2mal mit je 100 ccm Äther ausgezogen, die vereinigten Extrakte mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der farblose Rückstand bei 100°/15 Torr i. Vak. sublimiert. Dabei werden 0.17 g Benzoesäure vom Schmp. 121° erhalten.

5-Brom-6-methoxy-2.5.6-triphenyl-2-benzoyl-tetrahydropyran (IX)

a) mit Brom in Methylenchlorid und Methanol: Zu einer Lösung von 4.2 g (0.01 Mol) I in 40 ccm trockenem Methylenchlorid gibt man tropfenweise unter Rühren bei 10° bis -15° eine Lösung von 1.6 g (0.01 Mol) Brom in 10 ccm Methylenchlorid. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur i. Vak. bleibt ein rotes zähes Harz, das bei weiterem Evakuieren zu einer gelbroten Masse erstarrt, die an der Luft laufend Bromwasserstoff abgibt. Beim Übergießen mit absol. Methanol und Erwärmen geht es in Lösung. Beim Abkühlen erhält man ein schwach gelbes krist. Produkt, das sich nunmehr sehr schwer in Methanol auflöst. Durch Umkristallisieren aus viel Methanol erhält man farblose, würfelförmige Kristalle, die bei 171° unter Gelbfärbung und Zersetzung schmelzen. Ausb. 3.2 g (60% d. Th.).

Die Verbindung ist leicht löslich in Methylenchlorid und Chloroform, schwer löslich in kaltem Methanol, Essigester, Eisessig und Ligroin.

$C_{31}H_{27}O_3Br$ (527.4) Ber. C 70.59 H 5.16 Br 15.15 Gef. C 70.75 H 5.21 Br 15.14

b) mit *N*-Bromsuccinimid in Methanol: 4.2 g (0.01 Mol) I werden in 150 ccm warmem absol. Methanol gelöst und zu der abgekühlten Lösung 1.8 g (0.01 Mol) *N*-Bromsuccinimid gegeben, das sich sofort löst. Der nach ganz kurzer Zeit ausgefallene farblose, feinkörnige Niederschlag kristallisiert aus viel Methanol in Würfeln vom Schmp. 171°. die mit den oben erhaltenen keine Schmelzpunktsdepression geben. Ausb. 5.1 g (96% d. Th.).

IX verhält sich beim Kochen in Eisessig ebenso wie die entspr. 6-Hydroxy-Verbindung III.

4-Brom-2.5.6-triphenyl-2-benzoyl-2.3-dihydro-pyran (XI): 4.2 g (0.01 Mol) I, 1.8 g (0.01 Mol) *N*-Bromsuccinimid und 0.1 g Benzoylperoxyd werden in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff kurz zum Sieden erhitzt und dann auf 60° gehalten. Das ausgefallene Succinimid wird abfiltriert und die schwach gelbe Tetrachlorkohlenstofflösung auf $\frac{1}{3}$ eingeeengt. Bei eintägigem Aufbewahren scheiden sich feine, farblose Nadeln aus, die nach dem Absaugen gut mit Petroläther gewaschen werden. Aus Eisessig erhält man farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 170°, Ausb. 2.7 g (54% d. Th.); in Petroläther und in Methanol äußerst schwer löslich. In konz. Schwefelsäure intensiv rote Farbreaktion.

$C_{30}H_{23}O_2Br$ (495.4) Ber. C 72.73 H 4.68 Br 16.13 Gef. C 72.65 H 4.53 Br 15.95

Verhalten beim Erhitzen in mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig: Eine heiße Lösung von 0.9 g XI in 50 ccm Eisessig wird mit Bromwasserstoff gesättigt und dann noch 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, wobei sie sich dunkelgrün färbt. Bei längerem Stehenlassen fallen feine, farblose Nadeln, die aus unverändertem Ausgangsmaterial bestehen (0.65 g; 72% d. Th.). Aus dem dunkelgrünen Filtrat fällt mit Wasser ein gelber Niederschlag, der aus viel Methanol feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 212° bildet. Sie zeigen mit der auf anderem Wege erhaltenen Kleinfellerschen Verbindung keine Schmelzpunktsdepression. Ausb. 0.14 g (18% d. Th.).

5.6-Oxido-2.5.6-triphenyl-2-benzoyl-tetrahydropyran (XII)

a) mit methanolischer Natronlauge: Eine Lösung von 5.1 g (0.01 Mol) III in 500 ccm siedendem Methanol wird mit 20 ccm 10-proz. methanol. Natronlauge versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisieren lange, farblose Nadeln aus; aus viel Methanol: Schmp. 168°, Ausb. 3.2 g (74% d. Th.), leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Essigester und Methanol.

$C_{30}H_{24}O_3$ (432.5) Ber. C 83.31 H 5.59 Gef. C 83.39, 83.42 H 5.94, 5.77

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Tschugaeff-Zerewitinoff ergab nur in Spuren Methan.

b) mit Kaliumcarbonat in Aceton: Eine Lösung von 2 g III in 50 ccm trockenem Aceton wird mit 2 g Kaliumcarbonat 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und filtriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bleibt ein farbloser feinpulvriger Rückstand, der aus viel Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 168° ergibt. Mit dem unter a) erhaltenen Produkt wird keine Schmelzpunktsdepression beobachtet. Ausb. 1.55 g (92% d. Th.).

Isomerisierung: a) in Eisessig: XII löst sich beim Erhitzen mit Eisessig zunächst fast vollständig auf, nahe beim Siedepunkt beginnt aber Kristallabscheidung. Beim Abkühlen erhält man farblose, rautenförmige Blättchen, die aus Eisessig umkristallisiert werden können; sie schmelzen dann bei 235°. Die Umwandlung erfolgt nahezu quantitativ.

$C_{30}H_{24}O_3$ (432.5) Ber. C 83.31 H 5.59 Gef. C 83.52 H 5.88

b) in Aceton mit Kaliumcarbonat: Die Lösung von 1 g XII in 50 ccm trockenem Aceton wird mit 0.1 g Kaliumcarbonat versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Filtrieren und Abdampfen des Acetons bleibt ein feinpulvriger, farbloser Rückstand, der bei 232–233° schmilzt.

Erhitzt man bei der oben unter b) beschriebenen Darstellung die Oxidoverbindung vom Schmp. 168° 2 Stdn. und länger mit Kaliumcarbonat in Aceton, so erhält man nur das Isomere vom Schmp. 235°.

Darstellung der Oxidoverbindung aus 5.6-Dihydroxy-2.5.6-triphenyl-2-benzoyl-tetrahydropyran (VII) mit Brom in Chloroform: Eine Lösung von 1 g VII in 200 ccm Chloroform wird mit 0.5 g Brom in 5 ccm Chloroform tropfenweise versetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Dabei tritt schwache Bromwasserstoffentwicklung auf. Nach mehrstündigem Stehenlassen wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen; der gelbe Rückstand liefert, aus Eisessig umkristallisiert, farblose Blättchen vom Schmp. 235°, die mit dem wie oben erhaltenen höherschmelzenden Isomeren keine Schmelzpunktsdepression geben. Ausb. 0.85 g (88.5% d. Th.).

Hydrolyse der Oxidoverbindung zum 5.6-Dihydroxy-2.5.6-triphenyl-2-benzoyl-tetrahydropyran (VII): Eine Lösung von 2 g XII in 40 ccm Eisessig wird mit 1 ccm 10-proz. Schwefelsäure 3 Stdn. gekocht. Nach mehreren Stunden scheiden sich in der Kälte farblose, verfilzte Nadeln ab, die, aus Xylol umkristallisiert, bei 219–220° schmelzen. Sie geben mit der oben auf anderem Wege erhaltenen Verbindung VII keine Schmelzpunktsdepression. Ausb. 1.9 g (91% d. Th.).

Umsetzung von dimerem Methylendesoxybenzoin (I) mit Benzopersäure: Eine Lösung von 4.2 g (0.01 Mol) I in 10 ccm Chloroform wird bei 0° mit einer Lösung von 1.5 g (0.011 Mol) Benzopersäure in 40 ccm Chloroform versetzt, 3 Tage im Kühlschrank und 2 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Der ausgefallene farblose, pulvrige Niederschlag wird abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Nadeln schmelzen bei 236–237°, geben aber mit dem höherschmelzenden Isomeren der Oxidoverbindung vom Schmp. 235° eine Depression von 21°. Die Verbindung wurde nicht weiter untersucht.

Gef. C 79.20 H 5.88

1.4-Diphenyl-1.4-dibenzoyl-butadien-(1.3) (XIII): Die Lösung von 1 g VII in 60 ccm Eisessig wird mit 10 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Dabei tritt zunächst Braun- und dann Grünfärbung ein. Der Eisessig wird dann

bis auf etwa 20 ccm abdestilliert. Beim Abkühlen scheiden sich schwach gelbe Kristalle aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig in Form fast farbloser, gelbgrün schimmernder, kräftiger Nadeln vom Schmp. 124–125° erhalten werden. Ausb. 0.54 g (59% d. Th.); sehr schwer löslich in Methanol und Petroläther, etwas besser in Essigester und Eisessig. Mit kalter konz. Schwefelsäure tritt eine blutrote Färbung auf.

$C_{30}H_{22}O_2$ (414.5) Ber. C 86.93 H 5.35 Gef. C 86.80 H 5.43
Mol.-Gew. 418.3 (kryoskop. in Benzol)

Monoxim: 0.5 g (0.00125 Mol) XIII, in 10 ccm trockenem Pyridin gelöst, werden mit 1.7 g (0.025 Mol) Hydroxylamin-hydrochlorid 6 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in kalte verd. Schwefelsäure gegossen. Der ausgefallene farblose Niederschlag wird abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Kleine farblose Nadeln, Schmp. 178° (unter Rotfärbung); Ausb. 0.2 g (39% d. Th.).

$C_{30}H_{23}O_2N$ (429.5) Ber. N 3.26 Gef. N 3.42

Oxydation mit Chromsäure in Acetanhydrid: 1.4 g (0.0033 Mol) XIII vom Schmp. 125° werden in 100 ccm Acetanhydrid bei 65° im Verlauf von 10 Min. unter Rühren mit 1.3 g 99-proz. Chromsäure versetzt. Die Reaktionslösung wird noch 1 Stde. bei 70° und dann 1/2 Stde. auf dem siedenden Wasserbad belassen. Der nach Wasserzusatz ausgeschiedene gelbe Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet, in wenig Benzol aufgenommen und über Aluminiumoxyd nach Brockmann chromatographiert. Dabei bilden sich 3 Zonen aus. Die erste, schwach gelbe Zone gibt beim Eluieren mit Benzol 0.9 g Benzil vom Schmp. 94° (64% d. Th., ber. auf 2 Moll. Benzil). Aus der zweiten, intensiv gelben und der dritten orangen Zone erhält man keine kristalline Substanz.

Einwirkung von Brom: a) in der Hitze: Erhitzt man eine Lösung von 0.5 g (0.00125 Mol) XIII in 50 ccm Eisessig mit 0.5 g (0.003 Mol) Brom in 10 ccm Eisessig 1/2 Stde. auf dem siedenden Wasserbad, so scheiden sich aus der braunen Lösung gelbe Kristalle ab. Der Eisessig wird bis auf ca. 30 ccm abdestilliert; der nach dem Erkalten erhaltene gelbe Kristallbrei liefert aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmp. 212°, die mit der auf anderem Wege erhaltenen gelben Kleinfellerschen Verbindung keine Schmelzpunktsdepression geben. Ausb. 0.46 g (89% d. Th.).

b) in der Kälte: Versetzt man eine Lösung von 0.5 g (0.00125 Mol) XIII in 100 ccm Eisessig mit 0.4 g (0.0025 Mol) Brom in 4 ccm Eisessig unter Rühren, so werden die ersten 1.5 cm der Bromlösung glatt entfärbt, dann nimmt die Eisessiglösung eine gelbe bis braune Farbe an. Gegen Ende der Reaktion tritt merkliche Bromwasserstoffentwicklung auf. Beim Eingießen in Wasser fällt ein gelber Niederschlag aus, die überstehende Flüssigkeit ist farblos und enthält kein Brom mehr. Bei einmaligem Umkristallisieren aus Methanol erhält man ein feines gelbes, noch bromhaltiges Pulver (18.48% Br), das unter Zersetzung und Rotfärbung bei 140–145° schmilzt. Bei nochmaligem Umkristallisieren aus Methanol erhält man bromfreie gelbe Nadeln, die scharf bei 212° schmelzen. Sie geben mit der Kleinfellerschen Verbindung vom Schmp. 212° keine Schmelzpunktsdepression. Ausb. 0.42 g (81% d. Th.).

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs der gelben Verbindung vom Schmp. 212° nach Tschugaeff-Zerewitinoff:

Ber. (für 1 akt. H) CH_4 1.89 ccm bzw. 6.74 ccm
Gef. CH_4 1.06 ccm bzw. 3.88 ccm (0°, 760 Torr)
 $V_{gef.}/V_{ber.} = 0.560$ bzw. 0.576

Dioxim der gelben Verbindung vom Schmp. 212°: Darst. nach H. Kleinfeller und F. Eckert²⁾. Farblose Kristalle vom Schmp. 237°.

$C_{30}H_{22}O_3N_2$ (Dioxim) (458.5) Ber. N 6.11 Gef. N 5.91, 5.98
 $C_{30}H_{23}O_3N_3$ (Trioxim) (473.5) Ber. N 8.87

Oxydation der gelben Verbindung vom Schmp. 212° mit Chromsäure: Die Lösung von 1.1 g (0.0025 Mol) der gelben Verbindung vom Schmp. 212° in 100 ccm

heißem Eisessig wird bei der konstanten Temperatur von 70° während 2 Stdn. unter Rühren mit 1 g (0.001 Mol) Chromsäure versetzt. Nach einer weiteren Stunde wird der Eisessig i. Vak. bis auf ca. 20 ccm abdestilliert und der Rückstand mit 150 ccm Wasser verdünnt. Der gelbgrüne Niederschlag ergibt nach 2maligem Umkristallisieren aus wenig Methanol 0.08 g Benzil vom Schmp. 94°, das durch Misch-Schmelzpunkt und Überführung in das 2.4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 185° identifiziert werden konnte.

Das essigsäure Filtrat wird mit Salzsäure versetzt und 3mal mit je 30 ccm Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge werden mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand gibt bei der Sublimation bei 100°/10 Torr farblose Nadeln vom Schmp. 121°; keine Schmelzpunktsdepression mit Benzoesäure. Ausb. 0.2 g.

Ozonspaltung der gelben Verbindung vom Schmp. 212*): Die Lösung von 2.6 g (0.06 Mol) der gelben Verbindung in 40 ccm trockenem Chloroform wurde bei -30° mit Ozon behandelt. (Ozongehalt: 78 mg/l; Durchströmungsgeschwindigkeit: 200 ccm/Min.) Das Ozon wurde dabei, auch am Anfang, nie vollständig aufgenommen. Nach 3facher Überozonisierung war die Lösung fast farblos geworden. Das Chloroform wurde dann i. Vak. bei Raumtemperatur entfernt und der Rückstand mit 11 ccm verd. Schwefelsäure auf dem sied. Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stde. erwärmt. Beim Abkühlen erstarrte fast der ganze Kolbeninhalt.

Nach dem Absaugen wurde das schwefelsäure Filtrat zweimal mit je 30 ccm Äther ausgeschüttelt. In der verbliebenen wäßr. Lösung war mit 2.4-Dinitrophenylhydrazinlösung keine Carbonylverbindung nachweisbar.

Die abfiltrierte Substanz wurde in Äther gelöst und obiger Ätherauszug hinzugefügt. Die Ätherlösung wurde dann mit je 30 ccm verd. Natriumhydrogencarbonatlösung dreimal ausgeschüttelt. Der wäßrige Extrakt ergab nach dem Ansäuern, Ausäthern und Sublimation des Ätherrückstandes 1.01 g Benzoesäure vom Schmp. 121° (70% d. Th., ber. für 2 Moll. Benzoesäure).

Die verbleibende Ätherlösung gab nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Calciumchlorid bei der Chromatographie über Aluminiumoxyd nach Brockmann 3 verschiedene Zonen. Die erste schwach gelbe lieferte nach dem Eluieren mit Benzol 246 mg Benzil vom Schmp. 94°.

Die zweite stark gelbe Zone und die dritte schwach gelbe konnten mit Benzol oder Chloroform nicht eluiert werden. Durch Zusatz von 2% Alkohol zum Benzol erhielten wir 150 mg eines zähen, gelben Öles, das nicht kristallisierte.

*) Experimentell bearbeitet von Herwig Hoffmann.