

# Studien über Dioxydesoxybenzoine

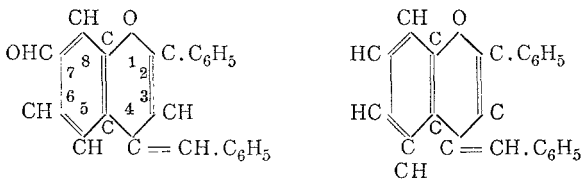
von

**Friedrich Finzi.**

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an  
der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

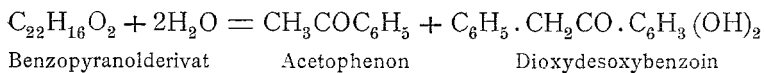
(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1905.)

Von den verschiedenen isomeren Dioxydesoxybenzoinen, die theoretisch möglich sind, ist bis jetzt nur das von C. Bülow und H. Grotowsky<sup>1</sup> dargestellte Dioxydesoxybenzoin bekannt. Bei ihren Studien der Darstellung und der Spaltung von Benzopyranolabkömmlingen ist ihnen die Kondensation von Resorcin mit Phenylacetylacetophenon  $C_6H_5 \cdot CH_2CO \cdot CH_2COC_6H_5$  zu einem Körper der empirischen Formel  $C_{22}H_{16}O_2$  gelungen, den sie als 2-Phenyl-4-Anhydrobenzyl-7-oxy [1, 4-Benzopyranol] bezeichnen (Formel I),



von dem sie aber sagen (a. a. O. S. 1526), daß ihm auch die Formel II zukommen könnte.

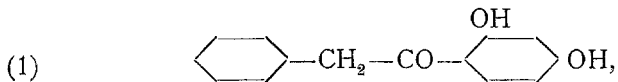
Dieses Benzopyranolderivat wird durch Kalilauge nach der Gleichung:



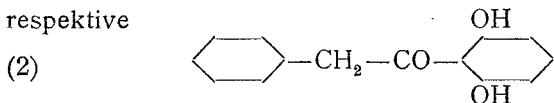
gespalten.

<sup>1</sup> Berl. Ber. 35, 1519.

Je nach der Formel I oder II kommt nun dem bei der Reaktion gebildeten Dioxydesoxybenzoin die aufgelöste Formel



respektive



zu. Bülow und Grotowsky glauben der Analogie<sup>1</sup> nach schließen zu dürfen, daß dem auftretenden Dioxydesoxybenzoin die Formel (1) zukommt und sie bezeichnen es daher als  $\omega$ -Phenylresacetophenon.

Herr Prof. Dr. W. Suida veranlaßte mich, die Dioxydesoxybenzoine synthetisch darzustellen. Es sollte untersucht werden, ob bei der Darstellung der Dioxydesoxybenzoine, die ja auch als Dioxyketone aufgefaßt werden können, jene Reaktionen zum Ziele führen, welche bereits vielfältig für Ketonsynthesen verwendet wurden.

Es kamen bei vorliegenden Studien besonders zwei Verfahren in Betracht.

1. Die ältere von Nencki und Sieber angegebene Methode der Vereinigung von Fettsäuren und Phenolen mit Hilfe von Zinkchlorid.

2. Die Reaktion von Friedel und Crafts ausgehend von Säurechloriden und Kohlenwasserstoffen unter Verwendung von Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel.

Nach der ersten Methode gelang es durch Kondensation von Eisessig mit den isomeren Dioxybenzolen die entsprechenden Oxyketone das Acetobrenzcatechin,<sup>2</sup> das Resacetophenon<sup>3</sup> und das Chinacetophenon,<sup>4</sup> darzustellen. Aber

<sup>1</sup> Bei der Spaltung der durch Kondensation von Resorcin mit Acetylaceton (Berl. Ber. 34, 1201), beziehungsweise Benzoylaceton erhaltenen Benzopyranol-derivate ist die Entstehung von Resacetophenon mit Sicherheit nachgewiesen worden.

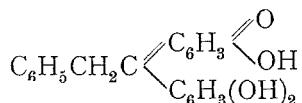
<sup>2</sup> J. russ., 25, 157.

<sup>3</sup> J. pr. Ch. [2], 23, 147.

<sup>4</sup> J. pr. Ch. [2] 23, 547.

speziell bei der Kondensation mit Resorcin machten Nencki und Sieber aufmerksam, daß auch fluoreszierende Farbstoffe<sup>1</sup> entstehen können, wenn die Reaktionstemperatur über 150° C. gesteigert wird.

Als  $\alpha$ -substituierte Essigsäure wurde die Phenylelessigsäure auch schon zu ähnlichen Kondensationen benützt; so entsteht aus ihr und Phloroglucin mit Zinkchlorid ein Trioxyketon<sup>2</sup> und Cohn<sup>3</sup> hat aus Phenylelessigsäure und Resorcin einen Farbstoff, das Resorcinphenylacetin

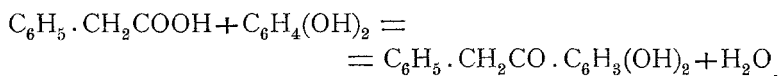


erhalten, indem er beide Komponenten mit Zinkchlorid zusammenschmolz und 8 bis 10 Stunden auf eine Temperatur von 170 bis 180° C. erhitzte.

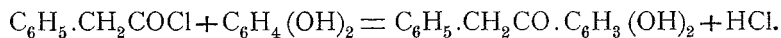
»Wie mit Resorcin«, schreibt Cohn (a. a. O. S. 399), »so kondensiert sich Phenylelessigsäure auch mit Orcin, Brenzcatechin und Hydrochinon«. Die entstehenden Verbindungen sind aber nicht beschrieben worden.

Während aber Cohn nach der von Nencki angegebenen Methode Phenylelessigsäure mit den isomeren Dioxybenzolen im Verhältnisse von 1 : 2 Molekülen kondensierte, um Farbstoffe zu erhalten, war ich bestrebt, durch die Wahl des Verhältnisses 1 : 1 Dioxyphenylbenzylketone darzustellen.

Die Reaktionsgleichung sollte lauten:



Das zweite Verfahren wurde von R. Behn<sup>4</sup> zur Kondensation von Säurechloriden mit Phenolen brauchbar gemacht. Bei Verwendung von Phenylelessigsäurechlorid sollte die Reaktionsgleichung lauten:



<sup>1</sup> J. pr. Ch. [2], 23, 537.

<sup>2</sup> D. R. P. 50450; Berl. Ber. 23, Ref. 188.

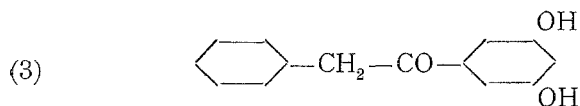
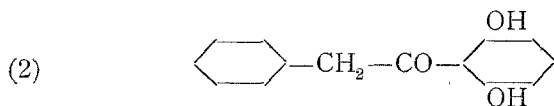
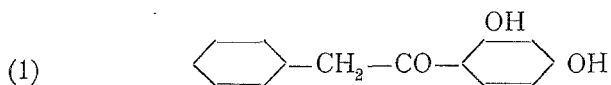
<sup>3</sup> J. pr. Ch. [2], 48, 397. Berl. Ber. 26, 2066.

<sup>4</sup> D. R. P. 95901, Frdl. V. 143.

Meine Untersuchungen ergaben, daß beide angeführten Reaktionen im gewünschten Sinne verlaufen können; die dabei erhaltenen Produkte sind identisch.

Das durch Kondensation von Phenyllessigsäure, respektive Phenyllessigsäurechlorid mit Resorcin entstandene Dioxyphenylbenzylketon, in welchem also die Hydroxylgruppen zueinander in der Meta-Stellung stehen, habe ich eingehender studiert.

Nach der Theorie kann nun diesem Kondensationsprodukt eine der drei folgenden Formeln zukommen.



Von diesen besitzt indessen die erste wegen der ähnlichen Bildungsweise des Resacetophenons die größte Wahrscheinlichkeit; Formel (3) ist dagegen unwahrscheinlich, da die Entstehung einer solchen Verbindung gegen das allgemeine gültige Orientierungsgesetz verstoßen würde.

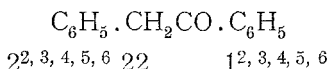
Die genaue Konstitutionsbestimmung dieses Dioxydesoxybenzoin auf Grund seiner Spaltungsprodukte war bis jetzt nicht möglich, da es durch außerordentliche Beständigkeit charakterisiert ist. Selbst 70 prozentige Kalilauge läßt obiges Dioxyphenylbenzylketon, im Druckrohre 3 Stunden auf 180° erhitzt, unverändert.

Über die Versuche zur Konstitutionsbestimmung im Hinblick auf die Arbeiten von Pechmann und Duisberg,<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ber. Ber. 16, 2121.

Nagai,<sup>1</sup> Tahara,<sup>2</sup> Komarowsky und Kostanecki<sup>3</sup> soll in einer späteren Abhandlung berichtet werden.

Vorläufig soll das aus Resorcin entstandene Dioxydesoxybenzoin auf Grund der üblichen Bezeichnung der Derivate des Desoxybenzoins



1<sup>meta</sup>-Dioxydesoxybenzoin benannt werden.

Die weiteren für diese Arbeit nötigen Literaturangaben finden sich in der vorstehenden Abhandlung des Herrn S. Weisl.

### I. Synthese des 1<sup>meta</sup>-Dioxydesoxybenzoins aus Phenyl-essigsäure und Resorcin.

Man schmilzt 20 g Phenylessigsäure mit 16 g Resorcin am Sandbade in einem Kolben zusammen und trägt in die geschmolzene Flüssigkeit im Verlaufe von einer Stunde portionenweise 30 g frisch geschmolzenes, gepulvertes Zinkchlorid ein. Die Temperatur des Reaktionsgemisches darf dabei nicht über 150° C. steigen, soll Farbstoffbildung vermieden werden. Während des Eintragens des Zinkchlorides und des Erhitzens geht die Farbe der Flüssigkeit von braun allmählich in rot über und wird gegen Ende der Operation, besonders aber wenn die Temperatur über 150° C. gestiegen ist, tiefrot. Ist sämtliches Zinkchlorid eingetragen, so empfiehlt es sich, die Temperatur nur noch kurze Zeit, ungefähr eine Viertelstunde, bei 140° zu halten; dann läßt man erkalten. Das Reaktionsprodukt erstarrt dabei zu einer festen Masse und diese wird hierauf nach Zusatz von wenig Wasser und Benzol durch vorsichtiges Erwärmen in Lösung gebracht. Die dunkelrote Benzollösung wird sodann durch wiederholtes Waschen mit schwach angesäuertem Wasser im Scheidetrichter von Zinkchlorid befreit. Sollte sich bei dieser Operation das

<sup>1</sup> Berl. Ber. 25, 1284.

<sup>2</sup> Berl. Ber. 24, 2462, 25, 1293 ff.

<sup>3</sup> Berl. Ber. 27, 1999.

Reaktionsprodukt zum Teil fest ausscheiden, indem es, an die Benzolschicht sich anhängend, im Wasser verteilt bleibt, so sind die Waschwässer stets zu filtrieren. Ist das ganze Zinkchlorid entfernt, so muß noch bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen werden. Das 1<sup>meta</sup>-Dioxydesoxybenzoin wird sodann der Benzollösung durch vier- bis fünfmaliges Ausschütteln mit 500 *cm*<sup>3</sup> kalt gesättigter Sodalösung entzogen, wobei diese eine rotgelbe Farbe annimmt und etwas fluoresziert. Die vereinigten alkalischen Flüssigkeiten werden mit Salzsäure ( $D = 1.19$ ) bis zur schwach sauren Reaktion versetzt; das 1<sup>meta</sup>-Dioxydesoxybenzoin scheidet sich zunächst ölig aus, es wird aber manchmal sofort fest, sobald die Flüssigkeit sauer geworden ist, manchmal jedoch erstarrt es erst nach längerem Stehen. Das filtrierte Rohprodukt wird mit dem eventuell schon früher erhaltenen Filtrerrückstand vereinigt und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus viel siedendem Wasser gereinigt. Das zurückbleibende Harz löst sich in Alkali und diese Lösung zeigt beim Verdünnen Fluorescenz.

In reinem Zustande bildet das 1<sup>meta</sup>-Dioxydesoxybenzoin glimmerartig glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 104° (korr.). Die Substanz ist in den meisten organischen Solvenzien, ferner in Alkalien, in Natriumcarbonatlösung ohne Kohlensäureentwicklung leicht löslich; in kaltem Wasser und Ligroin ist sie nur schwer löslich. Die Ausbeute beträgt 10%<sub>0</sub> der Theorie.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab bei einer Einwage von:

- I. 0.2666 g. . . . 0.7208 g Kohlensäure und 0.1267 g Wasser;  
 II. 0.2530 g. . . . 0.6835 g Kohlensäure und 0.1196 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für <u>C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub></u>
	I.	II.	
C . . . . .	73.73	73.68	73.65
H . . . . .	5.28	5.25	5.31

Mit Eisenchlorid gibt sowohl die wässrige wie die alkoholische Lösung eine dunkelviolette, ins Schwärzliche ziehende

Färbung, die auf Zusatz von etwas Natriumcarbonatlösung verschwindet.

Zur Molekulargewichtsbestimmung des 1<sup>meta</sup>-Dioxydesoxybenzoins wurde die Beckmann'sche Siedemethode benützt, wobei Eisessig als Lösungsmittel diente. Das Molekulargewicht ergab sich zu 224·6.

## II. Synthese des 1<sup>meta</sup>-Dioxydesoxybenzoins aus Phenylessigsäurechlorid und Resorcin.

Für die Wahl des Mengenverhältnisses war die Reaktionsgleichung maßgebend.

20g Phenylessigsäurechlorid und 15g Resorcin werden in 75g Nitrobenzol in einem Kolben in der Wärme gelöst. In die noch warme Flüssigkeit trägt man sodann 40g feingepulvertes, trockenes Aluminiumchlorid in Portionen ein. Die Temperatur erhält sich durch die Reaktionswärme konstant zwischen 70 bis 80° C. Unter lebhaftem Schäumen der Flüssigkeit entweichen Ströme von Salzsäuregas und die Flüssigkeit wird dabei tiefrot. Wenn ungefähr die Hälfte des Aluminiumchlorides eingetragen ist, so setzt man den Kolben auf ein Wasserbad, trägt den noch restlichen Teil portionenweise ein und erwärmt dann noch eine Viertelstunde. Längeres Erhitzen ist schädlich, da Verharzung eintreten würde. Wenn die Temperatur des Reaktionsgemisches auf ungefähr 25 bis 30° C. gesunken ist, gießt man die Reaktionsmasse in 500cm<sup>3</sup> kaltes, mit Salzsäure angesäuertes Wasser. Man kocht nun unter Umrühren auf; das Aluminiumchlorid geht in das Wasser. Nach dem Erkalten wird das Wasser im Scheidetrichter von der Nitrobenzolschicht getrennt und letztere sodann durch Benzol verdünnt. Zunächst wird mit Wasser vollständig gewaschen und hierauf der Benzollösung das Reaktionsprodukt durch so oftmaliges Ausschütteln mit kalt gesättigter Natriumcarbonatlösung entzogen, bis diese nur mehr schwach rot gefärbt erscheint. Die vereinigten alkalischen Flüssigkeiten werden mit Salzsäure ( $D = 1.19$ ) neutralisiert. Das 1<sup>meta</sup>-Dioxydesoxybenzoin scheidet sich ölig aus, erstarrt aber dann zu braunen Klumpen. Man filtriert diese ab,

kristallisiert sie aus Wasser um und erhält dann ein Dioxydesoxybenzoin mit denselben Eigenschaften und dem gleichen Verhalten des nach dem ersten Verfahren dargestellten Produktes.

Die Analyse ergab folgende Zahlenwerte:

0·2003 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5414 g Kohlensäure und 0·0939 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3$
C.....	73·72	73·65
H.....	5·21	5·31

Die Ausbeute schwankt sehr nach der Beschaffenheit des Aluminiumchlorides; ist dieses absolut trocken und von eigelber Farbe, so können bis 80% der Theorie an 1<sup>meta</sup>-Dioxydesoxybenzoin gewonnen werden.

Dieses Dioxydesoxybenzoin dürfte mit dem von Bülow und Grotowsky dargestellten identisch sein, denn die Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkt (114° gegen 115°) stimmen überein.

### III. Darstellung des Diacetylproduktes des 1<sup>meta</sup>-Dioxydesoxybenzoins.

Zum Nachweise der freien Hydroxylgruppen im 1<sup>meta</sup>-Dioxydesoxybenzoin wurde diese Verbindung acetyliert. Die Einführung des Essigsäurerestes gelingt nach dem, von Einhorn<sup>1</sup> angegebenen Verfahren in der Kälte durch Acetylchlorid in Pyridinlösung.

2 g 1<sup>meta</sup>-Dioxydesoxybenzoin wurden in 10 g Pyridin gelöst und zur Lösung 1·2 g Acetylchlorid unter Kühlung hinzugefügt. Schon nach einiger Zeit fand Rötung und Ausscheidung von salzsaurem Pyridin statt. Nach 6 Stunden wurde die Reaktionsflüssigkeit unter raschem Umrühren in ein Gemisch von 500 *cm*<sup>3</sup> Wasser und 5 g konzentrierte

<sup>1</sup> A. 301, 7.



Schwefelsäure eintropfen gelassen. Dabei schied sich das Diacetylprodukt des 1<sup>meta</sup>-Dioxydesoxybenzoin als Öl ab, das aber nach 24 Stunden erstarrt war. Die gebildeten Klumpen wurden zuerst in 95prozentigem Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz in eine kristallisierte Form übergeführt. Durch Digerieren mit 500 $cm^3$  Natriumcarbonatlösung (enthaltend 3g Soda) bei 70° C. gelingt es, etwaiges Ausgangsmaterial zu entfernen. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol ist das Diacetylprodukt des 1<sup>meta</sup>-Dioxydesoxybenzoin analysenrein. Es bildet feine, weiße Kristallnadeln und schmilzt konstant bei 107° (korr.). Es ist in Wasser, verdünnten Alkälilien, verdünnten Säuren und Petroläther unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure, Aceton, Chloroform, Benzol lösen es in der Kälte leicht auf. In kaltem Äther ist es schwer, in warmem Äther leicht löslich.

Die Analysenresultate lauten:

- I. 0·2035g Substanz, welche über Schwefelsäure getrocknet waren, gaben 0·4694g Kohlensäure und 0·0859g Wasser;
- II. 0·2156g Substanz entsprachen 0·4967g Kohlensäure und 0·0919g Wasser;
- III. 0·2213g Substanz gaben nach der Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure Essigsäure, welche 13·1  $cm^3$  Kalilauge vom Titer 0·005609g KOH zur Neutralisation brauchte.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_{16}O_7$
	I.	II.	III.	
C . . . . .	62·91	62·83	—	62·76
H . . . . .	4·69	4·73	—	4·70
$C_2H_3O$ . . . .	—	—	25·45	25·01

#### IV. Darstellung des 1<sup>meta</sup>-Dioxydesoxybenzoinoxims.

Zur Darstellung des Desoxybenzoinoxims wurden 3g 1<sup>meta</sup>-Dioxydesoxybenzoin in 50g 95prozentigem Alkohol gelöst und eine Lösung der berechneten, theoretisch erforderlichen Menge an freiem Hydroxylamin [0·9g salzsaures Hydroxylamin werden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 0·7g Natrium-

carbonat versetzt] hinzugegeben. Die alkoholische Lösung wurde sodann zwei Stunden unter Rückflußkühlung am Wasserbade gekocht, der Alkohol hierauf in einer Schale abgedampft und der Rückstand durch Waschen mit Wasser vom Kochsalz befreit und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die Substanz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt; sie sintert bei  $110^\circ$  und schmilzt teilweise bei  $170^\circ$ .

Das Oxim des  $1^{\text{meta}}$ -Dioxydesoxybenzoins bildet feine, gelbliche Nadelchen, die in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter, in Alkohol, Aceton, Äther leicht löslich sind; schwer löslich ist es in Eisessig, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff; in Petroläther ist es unlöslich.

Die analytische Untersuchung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

- I.  $0.2036\text{ g}$  Substanz lieferten  $10.4\text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $745.7\text{ mm}$  und  $11^\circ\text{C}$ .;  
 II.  $0.2171\text{ g}$  Substanz lieferten  $11.2\text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $743\text{ mm}$  und  $15^\circ\text{C}$ .

In 100 Teilen:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$
N . . . . $5.97$	$5.90$	$5.77$

### V. Darstellung des $1^{\text{meta}}$ -Dioxybenzils.

Die Oxydation des  $1^{\text{meta}}$ -Dioxydesoxybenzoins zum  $1^{\text{meta}}$ -Dioxybenzil gelingt mit Chromsäure in Eisessiglösung nicht.

Auch Chromsäure und konzentrierte Schwefelsäure, bei Verwendung von Eisessig als Verdünnungsmittel, ergaben das gleiche Resultat, daß nämlich das  $1^{\text{meta}}$ -Dioxydesoxybenzoin der Oxydation in saurer Lösung energischen Widerstand leistet.

Dagegen gelingt die Oxydation des  $1^{\text{meta}}$ -Dioxydesoxybenzoins in stark verdünnter Alkalicarbonatlösung mit Kaliumpermanganat bereits in der Kälte. Das Kaliumpermanganat wird, ob man es nun in Lösung oder fest in kleinen Portionen einträgt, augenblicklich zu Braunstein reduziert. Man braucht aber die 10—12fache theoretische Menge an Kaliumpermanganat, bevor dessen Farbe wenigstens einige

Sekunden in der Flüssigkeit bestehen bleibt. Es wird vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert und im Filtrate das 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzil durch Ansäuern mit Salzsäure ( $D = 1.19$ ) gefällt.

Arbeitet man mit der theoretischen Menge an Kaliumpermanganat, so erhält man neben etwas 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzil zum größten Teile unverändertes Ausgangsmaterial zurück; da aber das zugesetzte Kaliumpermanganat vollständig reduziert wird, so kann man schließen, daß ein Teil des gebildeten 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzils vollständig verbrannt wird. Bei Verwendung des oben angegebenen Überschusses an Kaliumpermanganat erhält man kein Ausgangsmaterial zurück, aber nur 15prozentige Ausbeuten an 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzil. Die geringen Ausbeuten deuten ebenfalls darauf hin, daß Weiteroxydation des 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzils stattfindet. Die Versuche, in den Spaltungsprodukten Benzoesäure oder eine Dioxybenzoesäure nachzuweisen, ergaben ein negatives Resultat. Für die Oxydation mit Kaliumpermanganat in heißer Alkalicarbonatlösung ist das Auftreten eines Mandelgeruches charakteristisch.

Sollten theoretische Ausbeuten an 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzil erzielt werden, so mußte also ein Oxydationsmittel angewendet werden, das in alkalischer Lösung Sauerstoff abgibt, das aber nicht so heftig wie Kaliumpermanganat wirkt. Am geeignetsten schien Fehling'sche Lösung. Schon Böslers<sup>1</sup> oxydierte durch sie das Anisoin  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CHOH} - \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$  zum Anisil. Durch diese Oxydationsmethode gelang es auch das 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzil mit nahezu quantitativen Ausbeuten zu erhalten.

Man löst 3 g 1<sup>meta</sup>-Dioxydesoxybenzoin in 150  $\text{cm}^3$  Natronlauge (enthaltend 3 g Natriumhydroxyd) und läßt zur kochenden Flüssigkeit so lange eine konzentrierte Fehling'sche Lösung (1 Teil Kupfervitriol,  $1\frac{1}{2}$  Teile Seignettsalz,  $1\frac{1}{2}$  Teile Natriumhydroxyd, 40 Teile Wasser) zufließen, bis deren blaue Farbe bestehen bleibt. Man kocht noch weitere 15 Minuten, filtriert sodann heiß vom ausgeschiedenen Kupferoxydul und läßt das Filtrat völlig erkalten. Nun neutralisiert man mit Salzsäure ( $D = 1.19$ ). War die Lösung genügend kalt, so fällt das 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzil in fester, flockiger Form aus, war die Lösung

---

<sup>1</sup> Berl. Ber. 14, 329.

noch warm, so bilden sich Öltröpfchen, die sich nur schwer vereinigen und sich selbst nach langem Stehen nur schlecht filtrieren lassen. Man saugt das abgeschiedene 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzil ab, wäscht zunächst mit angesäuertem Wasser kupferfrei, verdrängt hierauf die Säure durch Wasser und reinigt das 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzil durch zweimaliges Auskochen mit je 700 cm<sup>3</sup> Wasser. Das 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzil schmilzt unter Wasser, aber es löst sich darin nicht auf. Man filtriert jedesmal noch heiß und nimmt nun den Rückstand in möglichst wenig heißem Eisessig auf, läßt diese Lösung völlig erkalten und fällt dann das 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzil durch Eingießen der Lösung in viel Wasser. Das 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzil scheidet sich in amorpher Form ab und ist nach dem Abfiltrieren, Auswaschen der Essigsäure und Trocknen über Natriumhydroxyd analysenrein. Das 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzil hat eine braune Farbe; es sintert bei 137° und schmilzt bei 239° C. Krystallisiert konnte es nicht erhalten werden.

Das 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzil ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther und Eisessig löslich, in Petroläther unlöslich. Beim Verdünnen einer alkoholischen Lösung mit Wasser bildet sich eine Emulsion, aus welcher auch nach tagelangem Stehen nichts auskristallisiert.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

- I. 0·2250 g Substanz gaben 0·5739 g Kohlensäure und 0·0812 g Wasser;  
 II. 0·2307 g Substanz gaben 0·5880 g Kohlensäure und 0·0843 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für <u>C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub></u>
	I.	II.	
C . . . . .	69·57	69·51	69·39
H . . . . .	4·01	4·06	4·17

## VI. Darstellung des 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzildioximchlorhydrates.

Die Oximierung wurde in saurer Lösung vorgenommen. Es wurden 2 g 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzil in 50 g 95 prozentigem

Alkohol gelöst und die Lösung mit der theoretischen Menge (1·2g) gepulvertem salzsauren Hydroxylamin und einigen Tropfen Salzsäure ( $D = 1·19$ ) versetzt. Die Lösung wurde im Wasserbade bei aufgesetztem Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Da die Bildung des 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzildioxims nur schwer vor sich geht, so wurde noch zweimal je 1·2g salzsaures Hydroxylamin zugesetzt und nach jedesmaligem Eintragen 3 Stunden verstreichen gelassen. Nach neunstündigem Erhitzen war die Operation beendet. Es wurde nun die alkoholische Lösung am Wasserbade zur Trockene abgedampft. Im Rückstande erkennt man deutlich unverändertes, braunes 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzil und weißes 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzildioximchlorhydrat. Die Trennung der beiden gelingt durch Eisessig, in welchem das letztere unlöslich ist. Man rührt daher den Abdampfungsrückstand mit Eisessig an und erwärmt gelinde. Hat sich alles 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzil gelöst, so wird abgesaugt und durch Waschen mit Eisessig das 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzildioximchlorhydrat rein weiß erhalten. Dieses wurde nun in 95 prozentigem Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade die Lösung erwärmt, um die anhängende Essigsäure wegzubringen und dann aus der konzentrierten alkoholischen Lösung auskristallisiert. Man erhält so das 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzildioximchlorhydrat ganz rein. Es bildet bis 3 cm lange, farblose Nadeln, die bei 155 bis 156° schmelzen.

Das 1<sup>meta</sup>-Dioxybenzildioximchlorhydrat ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich, in Eisessig, Äther, Aceton, Petroläther, Benzol unlöslich.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. 0·1966g bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneter Substanz lieferten 13·7 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 742·7 mm und 15°C.;
- II. 0·2085g Substanz lieferten 14·5 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 741·3 mm und 13°C.;
- III. 0·2010g Substanz lieferten bei der Halogenbestimmung, welche durch Glühen mit Ätzkalk und Fällung des Halogencalciums ausgeführt wurde, 0·1680g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{14}H_{12}O_4N_2 \cdot 2HCl$
N.....	7·97	8·01	—	8·136
Cl.....	—	—	20·66	20·54

### VII. Reduktion des 1<sup>meta</sup>-Dioxydesoxybenzoins.

Ich hoffte durch die Reduktion des 1<sup>meta</sup>-Dioxydesoxybenzoins das entsprechende Oxytoluylenhydrat zu erhalten.

Die Reduktion wurde mit fünfprozentigem Natriumamalgam in neutraler Lösung vorgenommen, welche durch ständiges Einleiten von Kohlensäure oder durch Hinzugabe jener Menge Aluminiumsulfat erhalten wurde, die dem aus dem Natriumamalgam sich bildendem Natriumhydroxyd entspricht.

3 g 1<sup>meta</sup>-Dioxydesoxybenzoin wurden in 100 g 90prozentigem Alkohol gelöst und im Kohlensäurestrom bei aufgesetztem Rückflußkühler im Wasserbade gekocht. Im Verlaufe von 3 bis 4 Stunden wurden 25 g Natriumamalgam (5% prozentig), entsprechend der doppelten, theoretisch erforderlichen Menge Natriums (1·24 g) allmählich eingetragen. Aus der Lösung schied sich Natriumcarbonat ab. Nach Beendigung der Reaktion wurde filtriert, der Rückstand noch mit kaltem Alkohol gewaschen und das schwach alkalisch reagierende Filtrat mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert. Sodann wurde der Alkohol zur Trockene abgedampft, der Rückstand zweimal mit 700 cm<sup>3</sup> Wasser ausgekocht, um Natriumchlorid wegzubringen, heiß filtriert und schließlich in möglichst wenig 95prozentigem Alkohol aufgenommen. Gießt man die alkoholische Lösung in viel Wasser, so fällt mitunter erst nach Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Salzsäure zur wässrigen alkoholischen Lösung das Reduktionsprodukt in amorphem Zustande aus.

Durch Filtrieren und Wiederholen dieser Operation wurde das Reduktionsprodukt gereinigt, bis es endlich den konstanten Schmelzpunkt 109° C. zeigte. Bei dieser Reinigung hat man eine große Einbuße an Material zu erleiden. Kristallisiert konnte diese Verbindung nicht erhalten werden. Versetzt man

eine heiße alkoholische Lösung mit heißem Wasser bis zur Trübung, so bildet sich eine Emulsion, aus welcher das Reduktionsprodukt des 1<sup>meta</sup>-Dioxydesoxybenzoin nicht kristallisiert. Gießt man eine kalte alkoholische Lösung in viel Wasser, so bildet sich ebenfalls eine Emulsion, oder das Reduktionsprodukt fällt, wie bereits erwähnt wurde, flockig. Die Analyse dieses Körpers stimmt weder auf das 1<sup>meta</sup>-Dioxytoluylenhydrat noch auf das 1<sup>meta</sup>-Dioxy-pinakon. Nach der Verbrennung kommt dem Körper die Formel  $C_{22}H_{18}O_4$  zu. Die braun gefärbte Substanz ist in Alkohol, Äther, Aceton leicht löslich, in Petroläther unlöslich.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab bei einer Einwage von:

- I. 0·1790g Substanz 0·4993g Kohlensäure und 0·0872g Wasser;  
 II. 0·1928g Substanz 0·5375g Kohlensäure und 0·0953g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{22}H_{18}O_4$
C.....	76·08	76·03	76·30
H.....	5·41	5·49	5·20

### VIII. Synthese des *m-p*-Dioxydesoxybenzoin aus Phenyl-essigsäure und Brenzcatechin.

Wie aus Resorcin und Phenyl-essigsäure, so läßt sich auch aus Brenzcatechin und Phenyl-essigsäure ein Dioxyphenylbenzylketon darstellen.

Man schmilzt 20g Phenyl-essigsäure und 16g Brenzcatechin in einem Kolben am Sandbade zusammen und trägt in die fortwährend auf 140 bis 150° erhitzte Masse 30g frisch geschmolzenes, pulveriges Zinkchlorid ein. Die Aufarbeitung der Schmelze wird genau so wie bei der Kondensation von Phenyl-essigsäure und Resorcin vorgenommen, so daß ich auf die frühere Auseinanderlegung verweisen kann. Das erhaltene, aus Wasser umkristallisierte *m-p*-Dioxydesoxybenzoin bildet

kleine, hellbraune Nadeln und schmilzt bei 173° C. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Natriumcarbonatlösung löst es ohne Kohlensäureentwicklung auf. Es zeigt die Reaktion der *o*-Dioxyverbindungen, indem die alkoholische Lösung durch Eisenchlorid grün, dann durch Zusatz von etwas Ammoniak violett gefärbt wird.

Nach dem Trocknen bei 100° C. ergaben bei der Analyse:

- I. 0·2603g Substanz 0·7013g Kohlensäure und 0·1233g Wasser;  
 II. 0·2437g Substanz 0·6585g Kohlensäure und 0·1158g Wasser.

In 100 Teilen:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_{14}H_{12}O_3$
C . . . 73·48	73·69	73·65
H . . . 5·26	5·28	5·31

Durch Kalilauge wird das *m-p*-Dioxydesoxybenzoin gespalten. 5g dieses Produktes wurden mit 50g 70prozentiger Kalilauge im Druckrohr 3 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich kein Druck. Die braungefärbte Reaktionsmasse wurde zunächst mit Wasser in ein Becherglas gespült, dann verdünnt und hierauf wurde von Kieselsäureflocken abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung zur Entfernung der Kalilauge wiederholt mit Wasser gewaschen und sodann über Chlorcalcium getrocknet. Die trockene Lösung wurde der fraktionierten Destillation unterworfen. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine farblose, benzolartig riechende Flüssigkeit zurück, die bei 110° C. übergang. Siedepunkt und sonstige Eigenschaften stimmten mit Toluol überein.

Die früher vom Äther getrennte alkalische Flüssigkeit wurde nun mit Salzsäure ( $D = 1·19$ ) angesäuert, dann ebenfalls ausgeäthert, die Ätherschichte mit Wasser gewaschen und der Äther verdunstet. Es hinterblieb eine Kristallmasse, die, einmal aus Wasser umkristallisiert, bei 199° schmolz.



Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab: 0·2033g Substanz lieferten 0·5054g Kohlensäure und 0·0734g Wasser.

In 100 Teilen :	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_4$
C .....	54·39	54·52
H .....	4·01	3·93

Aus der Analyse, dem Schmelzpunkte und den charakteristischen Farbenreaktionen mit Eisenchlorid respektive Eisenvitriol ergibt sich, daß das vorliegende Spaltungsprodukt 3, 4-Dioxybenzoesäure gewesen ist. Aus diesen Spaltungsprodukten erhellt die im Vorhergehenden angewandte Bezeichnung.

### IX. Darstellung des *o-m*-Dioxydesoxybenzoins aus Phenylessigsäure und Hydrochinon.

Man schmilzt 20g Phenylessigsäure und 16g Hydrochinon in einem Kolben in einem Ölbad zusammen und hält die Temperatur auf 150° C., währenddem man 30g feingepulvertes, frisch geschmolzenes Zinkchlorid einträgt. Die Reaktionsmasse färbt sich braun; nimmt man diese nach dem Erkalten in wenig Wasser und in Benzol auf, so erhält man eine grün gefärbte Benzolschicht; das Wasser ist rotbraun gefärbt. Nachdem das Zinkchlorid entfernt ist, schüttelt man wieder mit kalt gesättigter Sodalösung aus und erhält so dunkelrotbraun gefärbte, alkalische Flüssigkeiten, aus welchen das Reaktionsprodukt nach dem Ansäuern ausfällt.

In reinem Zustande bildet es Nadelchen vom Schmelzpunkte 170° C. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, im Wasser aber schwerer löslich als die beiden isomeren Dioxydesoxybenzoine; kohlen saure Alkalien lösen es ohne Kohlensäureentwicklung.

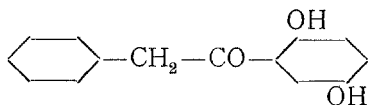
Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

- I. 0·2351g Substanz lieferten 0·6357g Kohlensäure und 0·1107g Wasser;
- II. 0·2226g Substanz lieferten 0·6015g Kohlensäure und 0·1049g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3$
	I.	II.	
C . . . . .	73·74	73·69	73·65
H . . . . .	5·23	5·24	5·31

Vereinigen sich der Phenylelessigsäurerest und Hydrochinon zu einem Dioxyphenylbenzylketon, so kann der entstandene Körper theoretisch nur folgende Konstitution besitzen:



Das Kondensationsprodukt ist somit *o-m*-Dioxydesoxybenzoin zu nennen.

### X. Darstellung des *m-p*-Dioxydesoxybenzoins und des *o-m*-Dioxydesoxybenzoins nach der Friedel-Crafts-Behn'schen Synthese.

Analog vorgehend wie bei der Darstellung des 1<sup>meta</sup>-Dioxydesoxybenzoins aus Phenylelessigsäurechlorid, Resorcin und Aluminiumchlorid, stellte ich die Kondensationsprodukte aus Phenylelessigsäurechlorid und Brenzcatechin oder Hydrochinon dar. Die Reaktion wird in ganz derselben Weise durchgeführt und geschieht die Reindarstellung der so erhaltenen Produkte genau so, wie ich es ausführlich bei der Synthese des 1<sup>meta</sup>-Dioxydesoxybenzoins beschrieben habe.

Die reinen Produkte stimmen im Schmelzpunkte, Aussehen und sonstigen Eigenschaften genau mit den nach der Zinkchloridmethode dargestellten entsprechenden Dioxyphenylbenzylketonen überein.

### XI. Darstellung des Diacetylproductes des *m-p*-Dioxydesoxybenzoins.

2g *m-p*-Dioxydesoxybenzoin werden in der zehnfachen Menge an Essigsäureanhydrid in der Wärme gelöst und eine Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Reaktions-

flüssigkeit wird sodann wiederholt mit Methylalkohol abgedampft, der Rückstand zur Entfernung etwa vorhandenen Ausgangsmaterials mit verdünnter Sodalösung digeriert, das hinterbleibende Öl in warmem Alkohol gelöst, filtriert und durch Wasserzusatz ausgefällt. Das Diacetylprodukt des *m-p*-Dioxydesoxybenzoin bildet weiße, glänzende Nadelchen vom Schmelzpunkte  $105^{\circ}$  (korr.). Es ist in Wasser, verdünnten Alkalien, Petroläther unlöslich, in Äther, Aceton, Alkohol, Chloroform leicht löslich.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

- I.  $0\cdot2074\text{g}$  Substanz ergaben  $0\cdot4757\text{g}$  Kohlensäure und  $0\cdot0901\text{g}$  Wasser;  
 II.  $0\cdot1975\text{g}$  Substanz ergaben  $0\cdot4536\text{g}$  Kohlensäure und  $0\cdot0871\text{g}$  Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$
C . . . . .	62·55	62·63	62·76
H . . . . .	4·83	4·90	4·70

Das zu den Synthesen verwendete Phenyllessigsäurechlorid habe ich in Gemeinschaft mit Herrn S. Weisl nach den verschiedenen Angaben, die sich in der Literatur vorfinden, darzustellen versucht und wir haben dabei gefunden, daß die dem Phenyllessigsäurechlorid zugeschriebenen Eigenschaften untereinander abweichen und nicht immer richtig sind. Graebe und Bungener<sup>1</sup> haben das Phenyllessigsäurechlorid so dargestellt, daß sie Phenyllessigsäure mit der theoretischen Menge Phosphorpentachlorid vermischten und das entstandene Phosphoroxychlorid im Kohlensäurestrom bei gewöhnlichem Drucke bei  $120^{\circ}$  abdestillierten. Da so erhaltene Produkt soll zur Darstellung von Desoxybenzoin genügend rein sein. Wie wir uns durch mehrfache Versuche überzeugten, findet beim Abdestillieren des Phosphoroxychlorides bei gewöhnlichem

<sup>1</sup> Berl. Ber. 12, 1080.

Druck im Kohlensäurestrom, selbst wenn man noch so vorsichtig erhitzt, eine vollständige Zersetzung unter Bildung schwarzer, teeriger Produkte statt.

H. Meyer<sup>1</sup> gibt an, daß das Phenylessigsäurechlorid bei gewöhnlichem Drucke unter geringer Zusetzung bei 180 bis 183° siede; dies ist also nicht der Fall, wenigstens nicht neben Phosphoroxychlorid. Ja, wir überzeugten uns, daß bei der Destillation im Vakuum selbst bei 30 $mm$  Druck noch starke Zersetzung stattfindet. Bei der Darstellung des Phenylessigsäurechlorides ist die Verwendung von Chloroform als Verdünnungsmittel, wie es Anschütz und Berns<sup>2</sup> angegeben haben nicht notwendig, worauf schon Vanino und Thiele<sup>3</sup> hingewiesen haben; nur konnten wir niemals bei dieser sonst sehr glatten und einfachen Reaktion nahezu theoretische Ausbeuten erzielen, sondern mußten uns, falls wir bei 30 $mm$  Druck destillierten, mit 30prozentigen Ausbeuten begnügen. Die Firma Th. Schuchardt in Görlitz hat uns größere Mengen an Phenylessigsäurechlorid in bester Reinheit geliefert und hat unsere eigene Erfahrung bestätigt, daß sich Phenylessigsäurechlorid auch bei der Destillation unter vermindertem Drucke merklich zersetzt und daß das einmal fraktionierte Produkt noch immer stark phosphoroxychloridhaltig ist.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Suida, für die Anregung, die Förderung der unternommenen Arbeit und alle erteilten Ratschläge meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

---

<sup>1</sup> Diese Hefte 22, 427.

<sup>2</sup> Berl. Ber. 20, 1389.

<sup>3</sup> Berl. Ber. 29, 1727.

---