Über die Desmotropie des Formyldeoxybenzoins;

von *Wilhelm Wislicenus* und *Alexander Ruthing*.

[Mitteilung

aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingelaufen am 17. Januar 1911).

Durch Kondensation von Ameisensäureester und Desoxybenzoin haben Claisen und Meyerowitz¹⁾ vor längerer Zeit das *Formyldeoxybenzoin* erhalten und als eine gelblich weiße, bei 110° schmelzende Substanz beschrieben, die eine dunkelviolette Eisenchloridreaktion und ein hellgrünes Kupfersalz gibt.²⁾ Da die Konstitution (I) mit der des Formylphenyllessigsters (II) große

Ähnlichkeit hat, so erschien uns eine vergleichende Untersuchung wünschenswert. Hierbei wurde ein eigenartiger Desmotropiefall aufgedeckt, der uns sowohl für die Beurteilung der Isomerieverhältnisse des Formylphenyllessigesters, wie auch für die Desmotropiefrage im allgemeinen von Interesse zu sein scheint.

Darstellung des Formyldeoxybenzoins.

Die Versuche waren zunächst durch die geringe Ausbeute an Formyldeoxybenzoin erschwert. Das Verfahren von Claisen und Meyerowitz, welche als Kondensationsmittel Natriumäthylat in ätherischer Suspension

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 22, 3278 (1889).

²⁾ Nachdem die vorliegende Arbeit abgeschlossen war, fanden wir in der Dissertation von Jörisen (Basel, 1893) noch einige weitere Angaben über das Formyldeoxybenzoin, die an den betreffenden Stellen unserer Abhandlung Erwähnung finden werden. Von desmotropen Formen des Formyldeoxybenzoins erwähnt Jörisen nichts.

angewendet haben¹⁾), erbrachte uns nicht viel mehr als 10 Proz. der theoretischen Menge. Auch metallisches Natrium,²⁾ Kaliumäthylat in alkoholisch-ätherischer Lösung³⁾ und Natriumamylat gaben nur wenig bessere Resultate. Nach zahlreichen Abänderungen gelang es, in der nachstehend beschriebenen Weise die Ausbeute auf 60—70 Proz. der berechneten zu steigern.⁴⁾

Zu einer gut gekühlten Lösung von 12 g Natrium in 150 ccm ganz absoluten Alkohols gibt man etwa 40 g säurefreien Ameisensäureester und läßt unter Ausschluß von Feuchtigkeit und bei guter Eiskühlung 3—4 Stunden stehen. Während dieser Zeit darf keine Gasentwicklung eintreten, welche auf eine Zersetzung des Ameisensäureesters hindeuten würde. Danach setzt man 100 g festes gepulvertes Desoxybenzoin zu und schüttelt kräftig um. Es geht in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich gelbbraun.

Nachdem das Reaktionsgemisch einige Tage, erst in der Kälte und dann bei gewöhnlicher Temperatur, gestanden hat, gießt man es in die zehnfache Menge eiskalten Wassers, wobei sich das unveränderte Desoxybenzoin abscheidet. Das Filtrat wird mit gekühlter verdünnter Schwefelsäure allmählich angesäuert, wobei das Formyldesoxybenzoin in hellgelben Flocken ausfällt. Dieses Rohprodukt schmilzt, nachdem es im Exsiccator

¹⁾ a. a. O. S. 3275.

²⁾ Jörissen (Diss.) gibt in diesem Falle 45 Proz. Ausbeute an, die wir aber nicht erreichen konnten. Natriumamid als Kondensationsmittel haben wir bisher nicht versucht.

³⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1827 [1910] usw.

⁴⁾ Für die Synthesen, in denen Ameisensäureester als „Esterkomponente“ dient, ist sonst das metallische Natrium in ätherischer Suspension als Kondensationsmittel vorzuziehen (W. Wislicenus, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2930 [1887]). Hier aber ist es besser, mit der Claisenschen Natriumäthylatlösung zu arbeiten. Das Verfahren ist der dritten von W. Wislicenus angegebenen Darstellungsweise des *Oxalessigesters* nachgebildet (diese Annalen **246**, 316 [1888]). Für die Kondensation von Ameisensäureester mit Hippursäureester hat es E. Erlenmeyer (ebenda **337**, 251 [1904]) benutzt.

getrocknet ist, beim Erhitzen im Schmelzröhrchen teilweise bei etwa 75° , erstarrt dann wieder und schmilzt noch einmal bei 110° . Diese Erscheinung ist verursacht durch das Auftreten von Formyldesoxybenzoin in *zwei verschiedenen, ineinander umwandelbaren desmotropen Formen*.

Zur Reinigung kann man das ausgefällte Rohprodukt im Vakuum destillieren. Kühlt man das Destillat rasch ab, so erhält man die α -Form. Letztere entsteht auch, wenn man aus Ligroin umkrystallisiert, dagegen bildet sich die β -Form, wenn man als Krystallisationsmittel verdünnten Alkohol benutzt.

α -Formyldesoxybenzoin.

(Oxymethylendesoxybenzoin.)

Aus Gründen, die unten auseinandergesetzt werden, halten wir diese Form für das „*Oxymethylendesoxybenzoin*“:

Aus heißem Ligroin vom Siedep. 100 — 120° krystallisiert es in derben Nadeln oder Prismen. Beim Eindunsten von Benzollösungen oder beim Erstarren von Schmelzflüssen bildet es gern eisblumenähnliche Figuren. Die Farbe der gepulverten Substanz stimmt ziemlich genau mit der des gewöhnlichen Schwefels überein. Die Lösungen sind gelblich bis hellgelb. Die α -Form schmilzt bei 76 — 80° unvollkommen, weil sie sich dabei ziemlich rasch in die β -Form umlagert. Steigert man bei dem gewöhnlichen Verfahren die Temperatur im Schmelzpunktsapparat nicht zu langsam, so beginnt die Probe bei *etwas über 70° zu sintern, schmilzt teilweise* oder gelegentlich auch *völlig zwischen 76° und 80°* , um dann wieder zu erstarren. (Ist die Substanz bei 80° ganz geschmolzen, so kann man das Wiedererstarren bei der Temperatur von 80 — 85° durch Reiben mit einem Glasfaden nach einigen Minuten hervorrufen.) Das endgültige

Schmelzen erfolgt dann bei 111—113°. Bei 14 mm Druck und 183° siedet die Substanz unzersetzt.

0,1443 g gaben 0,4255 CO₂ und 0,0725 H₂O.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₃ O ₂	Gef.
C	80,3	80,4
H	5,4	5,6

Gefrierpunktserniedrigung in Phenol:

0,1089 g Substanz in 10,5 g Phenol: 0,340°.

0,0923 g „ „ 10,5 g „ 0,290°.

Mol.-Gew. Ber. 224. Gef. 220 und 218.

In *Benzol* und Chloroform löst sich die Substanz sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur mit gelblicher Farbe. Petroläther löst nur in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte weniger. In Äther ist das α -Formyldeoxybenzoin ziemlich gut, doch anscheinend nicht ohne Umlagerung löslich. Eigentümlich ist das Verhalten zu Alkohol. An sich ist die Substanz darin ziemlich leicht löslich, verwandelt sich aber äußerst schnell in die farblose, schwer lösliche β -Form. Übergießt man z. B. eine Probe unter Umschütteln mit wenig Alkohol, so wird der größte Teil innerhalb einer Minute farblos, ohne in Lösung zu gehen. Wenn die alkoholische Lösung vorher klar abgegossen wird, so scheidet sich aus dieser Lösung, die anfangs etwas gelblich ist, ebenfalls innerhalb einiger Minuten etwas farblose β -Form in Krystallen aus, während die Flüssigkeit ebenfalls farblos wird. Beim Kochen mit Wasser schmilzt die α -Form zu gelblichen Öltropfen, die aber auch in einigen Minuten zu farblosen Kuchen erstarren, wobei sie ebenfalls in die β -Form umgelagert sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv gelber Farbe.

Die Eisenchloridreaktion ist ein trübes Weinrot bis Violettrot (als „violett“ aber, wie Claisen und Meyerowitz, können wir sie nicht bezeichnen). Da die Reaktion in alkoholischer Lösung beobachtet wurde, in diesem Medium aber eine rasche Umlagerung in β -Form erfolgt, so könnte die Färbung auch auf der Anwesenheit der

letzteren beruhen. Es wurde deshalb so verfahren, daß die α -Form zunächst in Benzol gelöst und mit einigen Tropfen wäßriger Eisenchloridlösung versetzt wurde. Da diese Lösungen sich nicht mischen, so tritt zunächst keine Färbung auf. Sowie man nun Alkohol zugibt, so daß eine homogene Lösung entsteht, tritt die Färbung aufs intensivste ein. Auch eine reine Benzollösung der α -Form färbt sich sofort, wenn man eine ebensolche Lösung von wasserfreiem Eisenchlorid hinzugibt. Es kann also kein Zweifel bestehen, daß die α -Form für sich die Eisenchloridreaktion gibt.

Beim Aufbewahren zeigen die Präparate der α -Form schon nach wenigen Tagen die Anzeichen einer Umwandlung. Das Krystallpulver backt zusammen und bekommt allmählich eine unansehnliche grauweiße Farbe. Es ist nach einiger Zeit so gut wie vollständig in die „ β -Form“ übergegangen. Ein deutlicher Geruch nach Ameisensäure deutet aber darauf hin, daß nebenher eine, wenn auch quantitativ geringfügige Zersetzung eingetreten ist.

β -Form des Formyl-desoxybenzoin.

Diese Form halten wir, wie später begründet werden wird, für die zweite Enolform von folgender Konstitution:

Sie entsteht, wie angegeben, von selbst aus der α -Form bei längerem Aufbewahren, rascher, wenn man diese mit wenig Alkohol in Berührung läßt, z. B. wenn man sie auf Ton ausbreitet und mit Alkohol durchfeuchtet.

Zur Reinigung kann man direkt das gefällte Rohprodukt oder auch die reine α -Form benutzen, indem man diese mit der 30 fachen Menge 50 prozentigen Alkohols bis zur Auflösung oder wenig länger zum gelinden Sieden erhitzt und dann die filtrierte Lösung langsam erkalten läßt. Die Krystalle färben sich dabei manchmal rötlich

oder bräunlich, was von der Anwesenheit von Eisen-
spuren herrührt. Durch Waschen mit Petroläther und
nochmaliges Umkrystallisieren in der oben geschilderten
Weise kann man sie ganz rein erhalten. Es sind mikro-
skopisch kleine *farblose Täfelchen* von rhombischem Umriß.
Sie *schmelzen, ohne vorher zu erweichen, bei 112—113°* zu
einer deutlich gelben Flüssigkeit, welche bei raschem
Abkühlen die Krystalle der α -Form gibt.

0,3394 g gaben 0,9994 CO₂ und 0,1736 H₂O.

0,1716 g „ 0,5028 CO₂ „ 0,0887 H₂O.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₂ O ₂		Gef.
C	80,3	80,3	79,9
H	5,4	5,7	5,8

Gefrierpunktserniedrigungen.

0,1000 g gaben in 10,2 Phenol: 0,32°.

0,0985 g „ „ 10,2 „ : 0,31°.

0,1077 g „ „ 10,2 „ : 0,33°.

	Ber.		Gef.
Mol.-Gew.	224	221 224 220	

In den Löslichkeitsverhältnissen unterscheidet sich
die β - von der α -Form beträchtlich. Sie ist in *Benzol*
bei gewöhnlicher Temperatur *sehr schwer*, beim Erwärmen
nur unter Gelbfärbung und Umlagerung in α -Form lös-
lich. In Petroläther löst sie sich auch in der Wärme
so gut wie nicht. Auch in kaltem Alkohol lösen sich
weniger als 2 Proz. In Äther ist sie etwas leichter, in
Chloroform leicht löslich. Von kochendem Wasser wird
nur sehr wenig, aber unverändert aufgenommen. In
konz. Schwefelsäure löst sich die β -Form mit intensiv
gelber Farbe, genau wie die α -Form.

Durch kaltes Benzol oder durch warmen Petroläther
kann man die beiden Formen ganz gut voneinander
trennen. Die β -Form bleibt dabei ungelöst zurück. Die
frisch bereitete alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid
die gleiche tiefweinrote Farbreaktion wie die α -Form.

Die β -Form ist bei gewöhnlicher Temperatur be-
ständig und läßt sich, ohne eine Veränderung zu erleiden,
jahrelang aufbewahren.

Die Rückumwandlung in α -Form kann man erreichen durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder noch rascher durch Vakuumdestillation, wonach man für rasche Abkühlung unter 70° zu sorgen hat, ferner durch Kochen mit der 10fachen Menge Benzol und Eindampfen oder durch Lösen in alkoholischem Natriumäthylat, Stehenlassen und langsames Fällen der mit Wasser verdünnten Lösung in der Kälte mit verdünnter Essigsäure.

Genetische Beziehungen der isomeren Formyldesoxybenzoine.

Es ist schon angeführt worden, daß sich die α -Form bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, in der Nähe ihres Schmelzpunktes zwischen 70 — 80° schnell, oberhalb 80° sehr schnell in β -Form umwandelt.

Da diese letztere bei diesen Temperaturen fest ist, so erfolgt bei raschem Ansteigen der Temperatur zuerst Sintern oder unvollkommenes Schmelzen der α -Form und dann ein Wiedererstarren. Steigert man die Temperatur langsamer, so ist das intermediäre Flüssigwerden unvollkommener, weil dann Zeit zu ausgiebigerer Umlagerung in β -Form da ist. Oberhalb 110° schmilzt diese letztere wieder unter Gelbfärbung und sehr rascher Rückumwandlung in α . Est ist also α -Form oberhalb 110° , β -Form unterhalb dieser Temperatur stabil. Da die *Umlagerungsgeschwindigkeit* bei gewöhnlicher Temperatur klein ist, so läßt sich die α -Form auch in diesem Gebiet isolieren und bearbeiten. Mit steigender Temperatur nimmt aber die Umlagerungsgeschwindigkeit $\alpha \rightarrow \beta$ rasch zu, bis sie bei etwa 80° außerordentlich groß geworden ist. Mit dem Schmelzen der β -Form setzt die Gegenreaktion ein.

Die Farbenunterschiede der beiden Formen gestatten bei kleinen Mengen diese Umwandlungen mit dem Auge zu verfolgen.

Eine kleine Probe reiner α -Form (aus Ligroin krystallisiert) wurde in ein Schmelzröhrchen gefüllt. Sie war deutlich hellgelb und wurde zum Zwecke der

Farbenvergleichung neben einer kleinen Probe eines farblosen anorganischen Salzes (wasserfreies Magnesiumsulfat) in einem Bade farbloser konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Die Temperatur wurde bis 70° rasch, von da an sehr langsam gesteigert, so daß das Intervall 70 bis 75° in etwa 3—4 Minuten durchlaufen wurde. Unter diesen Umständen entsteht so viel β -Form, daß weder ein Schmelzen noch ein Sintern eintritt, auch wenn man nun langsam weiter erhitzt. Zwischen 80° und 82° verschwindet die gelbe Farbe völlig, so daß die Substanz ebenso weiß wie das Magnesiumsulfat aussieht. Jetzt ist also alles in β -Form umgewandelt. Steigert man die Temperatur weiter, so färbt sich die Probe bei 108° bis 109° plötzlich wieder gelb und schmilzt bald darauf bei 112 — 113° zu einer gelben Flüssigkeit, die bei raschem Abkühlen und Reiben mit einem Glasfaden zu Krystallen der gelben α -Form erstarrt.

Noch direkter kann man die geschilderten thermischen Umwandlungen auf folgendem Wege nachweisen:

1. α -Form wurde 20 Minuten lang auf 80° erwärmt, rasch abgekühlt, mit Benzol verrieben, filtriert und mit Petroläther gewaschen. Es hinterblieben etwa 25 Proz. der angewendeten Menge von einer farblosen Substanz, die durch ihren Schmelzpunkt (112 — 113°) sich als reine β -Form erwies.

2. β -Form wurde etwa 3 Minuten lang auf 115° erhitzt und die Schmelze durch rasches Abkühlen zum Erstarren gebracht. Die vollkommene Löslichkeit in Benzol, das Sintern und teilweise Schmelzen einer Probe oberhalb 70° und die gelbe Farbe zeigen α -Form an.

3. Eine Probe der α -Form im Schmelzröhrchen, die bei 75° teilweise geschmolzen, oberhalb 80° wieder erstarrt war und sich dann bei 112 — 113° vollständig verflüssigt hatte, zeigte nach dem Abkühlen und Wiedererwärmen die gleiche Reihenfolge der Erscheinungen, war also wieder α -Form.

Das Sintern und teilweise Schmelzen zwischen 70°

und 80° ist ein gutes Merkmal für reine α -Form. Als eine Probe derselben mit etwas β -Form verrieben worden war, trat diese Erscheinung nicht mehr ein, vielmehr entfärbte sich die Substanz schon oberhalb 70° rasch, was auf die schnellere bzw. vollkommeneren Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ um 80° herum bei Anwesenheit der letzteren Form hindeutet.

Die Konstitution der beiden Formyldesoxybenzoine.

In den geschilderten genetischen Beziehungen ähneln die beiden Formyldesoxybenzoine auffallend den desmotropen Acetyldibenzoylmethanen von Claisen.¹⁾ Man könnte deshalb versucht sein, die Isomerie in derselben Weise zu formulieren, wie dies Claisen bei seinen Substanzen getan hat:

Dieser Schluß wäre aber unrichtig. Die Beständigkeitsverhältnisse von isomeren Formen bei verschiedenen Temperaturen bieten uns keine Anhaltspunkte für die Konstitutionsbestimmung, und wenn in Claisens und unserem Falle ähnliche Beziehungen beobachtet werden, so ist dies noch kein Beweis für die gleiche Art von Isomerie. In der Tat bestehen denn auch wesentliche Unterschiede, die uns für die Formulierung ausschlaggebender zu sein scheinen. Der Hauptunterschied zeigt sich, wenn man die beiden β -Formen miteinander vergleicht. Das β -Acetyldibenzoylmethan Claisens gibt keine Eisenchloridreaktion und löst sich nicht in Sodaauslösung.²⁾ Es ist neutral und wird deshalb als echtes

¹⁾ Diese Annalen 291, 26 (1896).

²⁾ a. a. O. S. 82-

Triketon betrachtet. β -Formyldeoxybenzoin gibt dagegen eine ebenso intensive Eisenchloridreaktion, wie die α -Form und löst sich beim Schütteln mit 1prozentiger Sodalösung vielleicht nicht ganz, aber fast ebenso schnell wie die α -Form. Da die Lösung sehr rasch gelblich wird, so muß in ihr, wie unten ausgeführt wird, das Salz der α -Form angenommen werden. Danach ist die unter Umlagerung erfolgende Löslichkeit in Alkali für die saure Natur der β -Form nicht so beweiskräftig, wie die Eisenchloridreaktion. Aber die Unterschiede in der *Schnelligkeit* des Lösungsvorganges sind viel geringer, wie dies sonst bei reinen Enol- und Ketoformen zu sein pflegt. Wenn überhaupt ein Unterschied in dieser Richtung gemacht werden kann, so läßt sich höchstens sagen, daß die α -Form die stärkere Säure ist. Aber auch die β -Form macht ganz den Eindruck einer echten Säure, und dies zusammengehalten mit der gleichen Eisenchloridreaktion ergibt für beide Formen die Enolstruktur.

Hier bestehen nun zwei Möglichkeiten der Formulierung:

1. Die der geometrischen Isomerie von Oxymethylen-deoxybenzoin, wie folgt:

oder 2. die der Strukturisomerie im Sinne desmotroper Enolformen, über deren geometrische Konfiguration im einzelnen nichts bekannt ist:

Wir haben diese letzte Formulierung vorgezogen, weil für sie allein Anhaltspunkte tatsächlicher Natur gewonnen werden konnten. Zunächst spricht der *Farbenunterschied* für diese Auffassung. Die Formel, die wir

der α -Form zuerteilt haben, entspricht in Hinsicht auf die Anordnung der Doppelbindungen der des Benzils:

Die gelbe Farbe beider Substanzen ist damit auf die gleiche farbgebende Gruppierung zurückgeführt.

Es ist zum mindesten wahrscheinlich, daß in der farblosen β -Form eine andere Verteilung der Doppelbindungen angenommen werden muß, und hierfür bleibt dann nur noch die Struktur der „Aldo-Enolform“ übrig.

Eine weitere Stütze für diese Annahme fanden wir in dem

Verhalten zu fuchsinschwefliger Säure.

Eine bestimmte Menge α -Form wurde in einem bestimmten Volumen Benzol, welches die α -Form unverändert bestehen läßt, gelöst (Lösung I). Eine gleiche Menge der β -Form wurde zur selben Zeit in dem entsprechenden Volumen Alkohol¹⁾, der die β -Form einige Zeit konserviert, gelöst, so daß diese Lösung II dieselbe Konzentration hatte, wie I. *Unmittelbar darauf* wurden beide Lösungen sozusagen „übers Kreuz“ mit dem entgegengesetzten Lösungsmittel verdünnt, d. h. Lösung I mit ebensoviel Alkohol (dem Volum nach) versetzt, als sie Benzol enthielt (I A); Lösung II mit ebensoviel Benzol, als sie Alkohol enthielt (II A). Dadurch waren die Lösungen I A und II A in bezug auf das Medium und in bezug auf die Konzentration identisch und unterschieden sich nur dadurch, daß I A von Anfang an α -Form²⁾, II A β -Form enthielt. Zwar beginnt nun in beiden Lösungen eine Umlagerung, die durch die zweiten Lösungsmittel verursacht ist und die demselben Gleichgewichtszustand zu-

¹⁾ Der Alkohol war nach Tolmann (Chem. Zentralbl. 1906, I, 193) mit Phenylendiaminchlorhydrat von Aldehyd befreit worden.

²⁾ In einem Gemisch von Benzol und Alkohol verschwindet die gelbe Farbe nicht, wie dies in reinem Alkohol geschieht, es bleibt also α -Form erhalten.

strebt, doch verläuft diese so langsam, daß man die chemische Verschiedenheit der Lösungen noch eine Zeitlang durch Reaktionen feststellen kann. Es wurde nun *sofort nach der geschehenen Verdünnung* zu beiden Lösungen gleichzeitig dieselbe Menge einer Lösung von *fuchsin-schwefliger Säure* hinzugegeben und die Proben anhaltend und im gleichen Tempo durchgeschüttelt. Während II A (β -Form) sehr rasch eine intensive Blauviolettfrärbung annahm, blieb I A (α -Form) zunächst fast farblos. Erst nach längerer Zeit holte I A den Vorsprung von II A allmählich ein, es vergingen aber Stunden, bis beide Intensitäten gleich waren. Aus diesem Versuch geht also hervor, daß die β -Form mit einem typischen Aldehydreagens unmittelbar reagiert, während die α -Form dies offenbar erst nach einer (durch den Alkoholzusatz bewirkten langsam verlaufenden) Umlagerung tut. Dies steht in bester Übereinstimmung mit der von uns gewählten Formulierung, nach welcher die β -Form eine echte Aldehydgruppe enthält.

Die Salze des Formyldeoxybenzoin.

Da beide Formen des Formyldeoxybenzoin als saure Enolformen aufzufassen sind, so sollten zwei Reihen von Salzen existieren. Da dies aber festzustellen nicht gelungen ist, so muß man die eine der beiden Reihen als so labil ansehen, daß sie nicht isolierbar ist. Die *beständigen* Salze gehören offenbar der gelben Reihe, also der α -Form an. In $\frac{1}{5}$ normaler Natronlauge lösen sich beide Formen mit hellgelber Farbe. Das Natriumsalz kann man darstellen, wenn man Formyldeoxybenzoin mit etwa 12prozentiger Natronlauge in kleinem Überschuß übergießt. Es tritt Lösung, bei Anwendung von β unter Farbumschlag in gelb, und kurz darauf das Erstarren der Flüssigkeit zu einem Brei gelblicher undeutlich krystallinischer Massen ein. Die auf porösem Ton von Mutterlauge befreite Natriumverbindung ist gelblich und gibt beim Verreiben mit verdünnter Schwefel-

säure hauptsächlich α -Form. Daraus folgt, daß die beständigen Salze sich von dieser Form ableiten, also Salze des Oxymethylendesoxybenzoin sind. Es ist schon erwähnt worden, daß (wegen der etwas schnelleren Auflösung in einprozentiger Sodalösung) die α -Form als die stärkere Säure angesehen werden kann. Zu dieser gehören denn auch die stabilen Salze.

Beim *Ansäuern* der wäßrigalkalischen Lösungen ist die Art des Säurezusatzen von entscheidendem Einfluß auf die Form, in welcher sich das Formyl-desoxybenzoin ausscheidet.

Kohlensäure fällt nichts aus, wenn man aber in die kalte alkalische Lösung verdünnte Essigsäure oder Schwefelsäure unter starker Bewegung der Flüssigkeit langsam eintrüfelt, so besteht der Niederschlag fast nur aus der hellgelben α -Form. Nach dem Trocknen löst er sich fast völlig in Benzol unter Hinterlassung eines nur geringen Restes von β -Form. Diese Art des Ansäuerns entspricht einer Salzzersetzung durch fortschreitende Hydrolyse, da während der Fällung keine freie Säure vorhanden ist, oder momentan nach dem Zusatz verschwindet.

Das Ergebnis ist aber ein anderes, wenn man die alkalische Lösung von Natriumoxymethylendesoxybenzoin in überschüssige kalte verdünnte Schwefelsäure einturbiniert, also für einen ständigen Säureüberschuß sorgt. Dann fällt die β -Form fast rein heraus. Dies scheint auf einem umlagernden Einfluß zu beruhen, welchen die freie Säure auf das im „nascierenden Zustande“ befindliche Formyl-desoxybenzoin hat. Dieser Einfluß konnte auch noch, wenn auch in abgeschwächtem Maße, an der fertigen reinen α -Form beobachtet werden. Wird diese 10 Minuten lang mit überschüssiger Schwefelsäure heftig geschüttelt, so wird sie teilweise in β -Form übergeführt. Daß bei verschiedenartigem Ansäuern verschiedene Formen desmotroper Substanzen ausfallen, ist früher

schon beim Formylphenylessigester¹⁾ und beim Phenyl-nitromethan²⁾ beobachtet worden.

Durch Alkali kann man die Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ bewirken, jedoch nicht so, daß man β -Form in wäßrigem Alkali löst und dann gleich mit Säure fällt. In diesem Falle bekommt man häufig Gemische der α - und β -Form. Es scheint sogar, als ob die β -Form anfänglich ein eigenes Salz bildete, das sich allerdings rasch in die α -Form umlagert. Lange stehen lassen darf man die wäßrig-alkalische Lösung nicht, da sich sonst Desoxybenzoin abspaltet. Die Umwandlung gelingt besser, wenn man β -Form mit der berechneten Menge Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung kalt etwa 12 Stunden stehen läßt und dann nach dem Verdünnen mit kaltem Wasser durch tropfenweisen Zusatz verdünnter Schwefelsäure fällt. Dann besteht der Niederschlag aus α -Form.

Die *Kupferverbindung* des Formyl-desoxybenzoin erhält man beim Zufügen von Kupferacetatlösung zur alkoholischen Lösung. Ob man von α - oder β -Form ausgeht, ist gleichgültig; es entsteht immer und gleich schnell derselbe Niederschlag, der aus Benzol in grünen Blättchen vom Schmelzp. 220—221° krystallisiert. In heißem Alkohol ist das Salz leicht löslich, die alkoholische Lösung gibt eine weinrote Eisenchloridreaktion.

0,1100 g gaben 0,0169 CuO.

Ber. für $(C_{15}H_{11}O_3)_2Cu$		Gef.
Cu	12,5	12,3

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 29, 742 (1896); diese Annalen 291, 168 f. (1896); 312, 37, 64 (1900). Dieses Verhalten ist früher beim Formylphenylessigester auf verschiedene Konstitution bzw. Konfiguration der Salze in konzentrierter und verdünnter wäßriger Lösung zurückgeführt worden. Nachdem sich aber bei neueren Untersuchungen, die ich ausgeführt habe, ergeben hat, daß zwei Reihen von Formylphenylessigester-Salzen nicht existieren, muß ich diese Erklärung fallen lassen. W. Wislicenus.

²⁾ Hantzsch und Schultze, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 700, 2258 (1896).

Umlagerungen der Formyldeoxybenzoine in Lösungsmitteln.

A. Einwirkung von Benzol.

Der große Löslichkeitsunterschied der beiden Formen des Formyldeoxybenzoin ist bereits erwähnt worden. Die α -Form ist sehr leicht und mit deutlich gelber Farbe, die β -Form äußerst schwer löslich. Wenn man aber die letztere längere Zeit mit Benzol in Berührung läßt, so löst sich langsam etwas auf. Die gelbe Farbe der Lösung und die Tatsache, daß beim raschen Abdunsten des Benzols im Luftstrom α -Form zurückbleibt, zeigen, daß in der Lösung β in α übergeht.

1. *Versuch.* 3,3 g reine β -Form wurden 2 Tage mit 20 ccm Benzol digeriert. Danach waren 2,3 g unverändert farblos und ungelöst geblieben. Die gelb gefärbte Mutterlauge hinterließ beim Verdunsten 1 g der hellgelben α -Form. Bei noch längerem Digerieren wird nur noch wenig mehr aufgelöst.

2. *Versuch.* 2 g reine α -Form wurden in 20 ccm Benzol gelöst. Die Lösung blieb 2 Tage stehen und hinterließ beim Verdunsten im Luftstrom Krystalle der α -Form.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß *Benzol die α -Form begünstigt*. Es könnte sogar scheinen, als ob in der Benzollösung nur α -Form vorhanden wäre, weil beim raschen Abdunsten anscheinend reine α -Form zurückbleibt. Allerdings würden sehr kleine Mengen der β -Form in den Verdunstungsrückständen sich dem Nachweise entziehen. Dies ist nun in der Tat der Fall. Es entsteht in Benzollösung ein Gleichgewicht durch die umkehrbare Reaktion

worin allerdings die β -Form nur in sehr untergeordnetem Maße bestehen kann. Dies zeigt sich zunächst daran, daß β -Form von Benzol auch bei langem Stehen nicht völlig unter Umlagerung in α gelöst wird, wenn man nicht eine sehr große Menge Benzol anwendet. Noch

deutlicher kann man dieses Gleichgewicht, bzw. die Reaktion $\alpha \rightarrow \beta$, erkennen, wenn man von α -Form ausgeht und davon so konz. Benzollösungen herstellt, daß die sich bildende β -Form vermöge ihrer Schwerlöslichkeit auskrystallisiert:

3. *Versuch.* 3,9 g α -Form wurden in 20 ccm Benzol gelöst. Die gelbe filtrierte Lösung blieb beim Stehen zuerst klar. Als aber einige β -Kryställchen eingestreut wurden, begann eine langsame Krystallisation von β -Form, die schließlich ungefähr 0,6 g lieferte.

4. *Versuch.* Als dagegen 5,2 g α -Form in 20 ccm Benzol gelöst wurden, fing das Auskrystallisieren von β -Form sehr bald nach dem Filtrieren an und schritt langsam fort.

Ungefähre Bestimmungen, die aber keinen Anspruch auf Genauigkeit machen können, ergaben, daß β -Form als Bodenkörper mit einer etwa 16 prozentigen Benzollösung von Formyl-desoxybenzoin im Gleichgewicht steht. Dieses Formyl-desoxybenzoin besteht in Lösung fast ganz aus α -Form. Leider besitzen wir keine Methode, um entweder das Gleichgewicht selbst oder die Löslichkeit von β in Benzol quantitativ zu bestimmen.

Mit solchen Gleichgewichts- und Löslichkeitsverhältnissen hängt es wohl auch zusammen, daß man zwar α -Form aus Ligroin umkrystallisieren kann, daß aber die Krystalle der α -Form bei längerem Stehen unter der Mutterlauge sich allmählich in β -Form umwandeln.

B. Einwirkung von Alkohol.

Das eigentümliche Verhalten der α -Form beim Befeuchten mit wenig Alkohol ist schon oben geschildert worden. Sie wird dadurch, ohne in Lösung zu gehen, in die farblose β -Form in der auffallend kurzen Zeit von etwa 1 Minute umgelagert. Auch bei jenem Anteil, der gelöst wird, vollzieht sich diese Umwandlung rasch.

1. *Versuch.* α -Form wird mit wenig Alkohol rasch verrieben und die Lösung sofort filtriert. In dem gelb-

lichen Filtrat beginnt fast sofort die Krystallisation der schwerer löslichen β -Form und die Lösung wird schwächer gelb, fast farblos. Beim Eindunsten der alkoholischen Lösung im Exsiccator hinterbleibt anscheinend reine β -Form. Dampft man jedoch auf dem Wasserbad ein, so tritt gelbliche Färbung auf. (Konzentrierte heiße alkoholische Lösungen scheinen also wieder etwas α -Form zu enthalten.)

Durch Umkrystallisieren aus heißem verdünnten Alkohol kann man aber α -Form direkt in das β -Isomere verwandeln. In einer Mischung von Benzol und Alkohol, die gelb bleibt, findet die Umwandlung in β offenbar nicht oder unvollständig statt.

Während durch Alkohol die Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ sehr schnell erfolgt, findet in verdünnten alkoholischen Lösungen von β beim Stehen eine langsam verlaufende *weitere* Veränderung statt. Sie führt wie beim Formylphenylessigester zu einem Gleichgewicht, welches im allgemeinen abhängig ist von der Natur des Lösungsmittels und von der Konzentration, nicht aber von der Form des Formyldeoxybenzoin, von welcher man ausgegangen ist. Das Gleichgewicht ist bei Zimmertemperatur innerhalb 2 Tagen erreicht. Wir bezeichnen solche Lösungen im folgenden kurz als „alte“ Lösungen.

Alte alkoholische Lösungen sind im Gegensatz zu Benzollösungen farblos. Die anfangs intensive Eisenchloridreaktion wird beträchtlich schwächer, mit Kupferacetat tritt die Bildung der Kupferverbindung nicht mehr sofort ein. Man muß also annehmen, daß eine *neue, nicht salzbildende Form* entstanden ist, die man als γ -Form bezeichnen könnte, wenn sie in reinem Zustand isolierbar wäre. Dies ist nun aber bisher nicht gelungen.

Man kann die Veränderung, die in alkoholischen Lösungen beim Stehen vor sich geht, am besten durch quantitativ vergleichende Untersuchungen verschiedener Lösungen erkennen. Zu diesem Zwecke wurden $\frac{1}{15}$ mole-

kulare Lösungen 48 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen.

2. *Versuch (Einwirkung von Kupferacetat)*. Es wurde eine „alte“ benzolische Lösung, die hauptsächlich oder fast ausschließlich die α -Form enthält, mit einer „alten“ methylalkoholischen gleicher Konzentration auf folgende Weise verglichen. Zunächst wurde „übers Kreuz“ verdünnt, d. h. zur benzolischen Lösung soviel Methylalkohol, als sie Benzol enthielt, hinzugegeben und umgekehrt. Die beiden Lösungen waren nun in bezug auf Medium und Konzentration identisch, die erste enthielt aber die α -Form, die zweite diejenige Form, in welche Formyl-desoxybenzoin bei längerem Stehen in Alkohol übergeht (γ -Form). Natürlich setzte im Moment der Verdünnung wieder eine Umwandlung ein, die für beide Lösungen auf denselben Gleichgewichtszustand abzielte. Diese Umwandlung geht aber langsam vor sich und man konnte daher eine Verschiedenheit bei geeigneten Reaktionen erwarten. Setzte man solchen Lösungen sofort nach der Verdünnung je 1 ccm Kupferacetatlösung unter Umschütteln zu, so gab die erste Lösung, welche α -Form enthielt, sofort die Kupferverbindung, die in die Benzolschicht überging und diese tiefgrün färbte.

Bei der anderen Lösung blieb die Benzolschicht anfangs farblos und wurde erst nach längerem Schütteln allmählich hell- und schließlich dunkler grün, in dem Maße als die Umwandlung fortschritt. Es ist also in der 48 Stunden alten methylalkoholischen Lösung eine Substanz vorhanden, die *kein Kupfersalz* liefert und sich hierdurch wesentlich von der α - und der β -Form unterscheidet.

3. *Versuch (Verhalten gegen Eisenchlorid)*. Wenn man in ähnlicher Weise verfährt und anstatt mit Kupferacetat mit einigen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung versetzt, nachdem man noch zu beiden Proben das mehrfache Volumen Alkohol hinzugefügt hat, so tritt in der ursprünglich benzolischen Lösung die Eisenchloridreaktion

sofort intensiv auf, in der ursprünglich methylalkoholischen zunächst schwach. Sie wird aber von Minute zu Minute stärker und schließlich gleich intensiv. Es scheint, als ob Eisenchlorid das Erreichen des Gleichgewichtszustandes beschleunige. Jedenfalls ist aber auch hier in der methylalkoholischen Lösung eine Form, die an sich keine farbige Eisenverbindung gibt. Es wurden nun ebensolche colorimetrische Messungen ausgeführt, wie früher beim Formylphenylessigester.¹⁾ Dieselben ergaben die vollkommene Analogie im Verhalten des Formyldeoxybenzoin und des Formylphenylessigesters gegen die Lösungsmittel. Die „alten“ methylalkoholischen Lösungen zeigen eine schwache Eisenchloridreaktion, äthylalkoholische eine beträchtlich stärkere, amylalkoholische sind noch tiefer gefärbt, am intensivsten aber die Benzollösungen. Wenn man die *Schichthöhen*, die im Dubosq'schen Colorimeter die gleiche Farbintensität zeigen, in Zahlen angibt und dabei die äthylalkoholische Lösung, mit der die anderen verglichen wurden, als 1 bezeichnet, so ergibt sich eine ganz ähnliche Tabelle, wie beim Formylphenylessigester:²⁾

Gelöste Form in:		α	β
Lösungsmittel	Methylalkohol	4,33	4,40
	Äthylalkohol.	1,00	1,00
	Amylalkohol.	0,93	—
	Benzol . . .	0,40	0,41

Man sieht hieraus: 1. daß es gleich ist, ob man α - oder β -Form zur Herstellung der ursprünglichen Lösungen verwendet, 2. daß die Schichthöhen *gleicher* Farbintensität bei den methylalkoholischen Lösungen am größten, bei den benzolischen am kleinsten sind, d. h. daß die benzolische Lösung am meisten, die methylalkoholische

¹⁾ Diese *Annalen* 291, 177 ff. (1896).

²⁾ Vgl. die Dissertation von A. Ruthing, Tübingen 1910.

Lösung am wenigsten von der eisenfärbenden Form enthält, 3. daß die angewendeten Lösungsmittel sich in die Reihenfolge einordnen, wie sie in ihrem Dissoziationsvermögen aufeinander folgen — genau wie dies schon beim Formylphenylessigester gefunden worden ist.¹⁾

¹⁾ Ich sehe mich hier genötigt, auf eine Bemerkung von J. W. Brühl (Zeitschr. physik. Chem. 51, 537, Anm. [1905]) einzugehen. Hr. Brühl behauptet dort folgendes: „Der Zusammenhang der tautomerisierenden Kraft der Lösungsmittel mit der dissoziierenden und dielektrischen ist von mir entdeckt und zuerst Hrn. Wislicenus brieflich mitgeteilt worden.“ Er nimmt also die ganze Entdeckung für sich in Anspruch und macht mir damit implicite den Vorwurf, daß ich mir seinen Fund angeeignet habe, als ich die Resultate meiner Arbeiten mitteilte. Diese Darstellung des Hrn. Brühl ist irrig, wie ich an der Hand seiner noch in meinem Besitz befindlichen Briefe nachweisen kann. J. W. Brühl hat im Jahre 1895—1896 die desmotropen Substanzen, welche Claisen und ich unabhängig voneinander entdeckt haben, *auf unsere Bitte und an dem von uns gelieferten Material* refraktometrisch untersucht (diese Annalen 291, 217 [1896]). Dabei hat er ganz selbständig — wie ich gerne zugestehe und immer zugestanden habe (diese Annalen 291, 178 [1896]) — „die verschiedene Wirkung verschiedener Lösungsmittel“ (so drückt er sich in seinen Briefen aus) auf tautomere Substanzen gefunden; es wäre sogar merkwürdig gewesen, wenn er sie unter diesen Umständen nicht gefunden hätte. Daraus folgt aber nicht, daß ich, der ich doch eine wesentlich längere und umfangreichere Kenntnis von dem Formylphenylessigester hatte, nicht auch diese Tatsachen unabhängig von Brühl gefunden hätte. Ich hatte damals — von der zufälligen Beobachtung ausgehend, daß alkoholische Lösungen nach einigem Stehen eine schwächere Eisenchloridreaktion zeigten — eine colorimetrische Methode ausgearbeitet, die mir den Einfluß der Lösungsmittel in vollkommener Weise zu studieren erlaubte. Daß ich mit solchen Versuchen beschäftigt war, konnte Brühl aus meinen Mitteilungen entnehmen, soweit ich es heute noch aus den Konzepten meiner damaligen Briefe ersehe. Wir haben also beide den Einfluß der Lösungsmittel auf ganz verschiedene Weise aufgefunden, wobei immer noch zu berücksichtigen ist, daß Brühl durch meine Anregung und durch meine Materiallieferung zu dieser Untersuchung in den Stand gesetzt war. Die früheren Claisenschen Bemerkungen, welche Brühl als die ersten Mitteilungen zu dieser Sache zitiert, beziehen sich nicht auf den Zustand tautomerer Substanzen in

Der Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtszustand desmotroper Formen in Lösungen und dem Dissoziationsvermögen bzw. der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ist neuerdings in Abrede gestellt worden, und zwar auf Grund von Untersuchungen an Lösungsmitteln, die sonst seltener gebraucht werden und ihrer chemischen Natur nach entschieden weniger einfach sind, als die gewöhnlich verwendeten Flüssigkeiten. Für Medien, wie Nitromethan, Methylcyanid, Äthylnitrat, Nitrobenzol usw. gilt diese Regelmäßigkeit in der Tat nicht.¹⁾ Damit wird aber die interessante Tatsache nicht aus der Welt geschafft, daß sie zweifellos bei den indifferenten Kohlenwasserstoffen, denen sich noch das

Lösung, sondern auf die Form, in welcher sie auskrystallisieren. Was nun im besonderen den „Zusammenhang der tautomerisierenden Kraft mit der dissoziierenden und dielektrischen“ anbelangt, so hat mir Hr. Brühl hierüber vor dem Abschluß meiner Untersuchung brieflich überhaupt nichts mitgeteilt. Diese Bemerkung des Hrn. Brühl beruht auf einem Irrtum, wie ich nach dem Durchlesen seiner damaligen Briefe annehmen muß. Ich habe den Zusammenhang, der ja nur ein *annähernder* ist, wie ich seinerzeit ausdrücklich hervorgehoben habe, durchaus unbeeinflusst von Brühl aufgefunden und zahlenmäßig nachgewiesen. Daß meine Arbeiten im Jahre 1896 ganz naturgemäß einen Vorsprung vor den Brühlschen hatten, was die Resultate anbelangt, geht auch aus unseren Publikationen hervor, die verabredetermaßen gleichzeitig erfolgten (vgl. W. Wislicenus, diese Annalen **291**, 176—183 [1896] und Brühl, ebenda **291**, 225 [1896]). Eine Priorität, wie sie Hr. Brühl a. a. O. mir gegenüber beansprucht, kann ich aus diesen Gründen nicht anerkennen, so gerne ich auch bereit bin, sie wegen der Gleichzeitigkeit unserer Untersuchungen mit ihm zu teilen. Dies habe ich übrigens von jeher getan (diese Annalen **291**, 183 [1896]).

Die obigen Ausführungen waren bereits im Druck, als die Nachricht von dem Ableben J. W. Brühls bekannt wurde. Die großen Verdienste, die sich der Verstorbene gerade auch um die Aufklärung der Desmotropie-Erscheinungen erworben hat, sollen hierdurch nicht geschmälert, sondern bei dieser Gelegenheit besonders anerkannt werden.

W. Wislicenus.

¹⁾ Michael, Hibbert, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1080 (1908).

Chloroform anreicht, und auch für die Reihe der homologen niederen Alkohole vorhanden ist.

Die Angelegenheit ist übrigens durch die letzte interessante Arbeit von O. Dimroth¹⁾ in ein neues Stadium getreten. Möglicherweise wird aber auch *bei der oben empfohlenen Beschränkung auf chemisch ähnliche oder indifferente Medien* die Löslichkeit im Sinne Dimroths den gleichen Zusammenhang aufweisen.

Daß die Unterschiede in der Intensität der Eisenchloridreaktion nicht darauf beruhen, daß ein Gleichgewichtszustand zwischen α und β besteht, in welchem daß eine Mal α -Form, das andere Mal β -Form überwiegt, erhellt schon daraus, daß α - und β -Form auch quantitativ ganz die gleiche Färbung geben. Es wurden zu diesem Zwecke frisch dargestellte Lösungen miteinander verglichen.

4. *Versuch.* Es wurden 0,0299 g α -Form in 5 ccm Benzol, ebensoviel β -Form in 5 ccm Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur rasch gelöst, die Lösungen sofort „übers Kreuz“ verdünnt, wobei die erste Lösung gelb und die zweite farblos blieb, also α - bzw. β -Form enthielten, und mit 3 Tropfen einer sehr verdünnten, nur noch hellgelben Eisenchloridlösung vermischt. Innerhalb zweier Minuten nach der Verdünnung, also jedenfalls ehe wesentliche Umlagerungen vor sich gegangen sein konnten, wurden die Lösungen im Dubosqschen Colorimeter verglichen. Sie zeigten *gleiche Intensität* und behielten sie auch bei längerem Stehen bei.

Einen weiteren Anhaltspunkt über den Zustand des Formyldeoxybenzoin in alkoholischer Lösung gibt eine Wiederholung des oben beschriebenen Versuches (s. S. 239) mit fuchsinschwefiger Säure mit *alten* Lösungen.

5. *Versuch.* Es wurden gleichkonzentrierte $\frac{1}{15}$ molekulare Lösungen von α - und von β -Formyldeoxybenzoin je in Benzol und in aldehydfreiem Methylalkohol

¹⁾ Diese Annalen 377, 127 (1910).

48 Stunden stehen gelassen¹⁾, wobei schließlich die Benzollösung hellgelb, die Alkohollösung farblos ist. Dann erst wurden sie „übers Kreuz“ wie bei dem früheren Versuche verdünnt. Sie unterschieden sich jetzt nur durch den Zustand, in welchen sowohl α - wie β -Formyl-desoxybenzoin durch *längeres* Verweilen in benzolischer bzw. in methylalkoholischer Lösung versetzt werden, d. h. die erste Lösung enthielt α -, die zweite die neue (γ -)Form. Nach Konzentration und Natur des Lösungsmittelgemisches sind sie identisch. Vom Momente des Verdünnens an beginnt wieder eine langsame Umlagerung, die einem Gleichgewicht zustrebt. Aber anfangs sind die Formen, in welchen das Formyl-desoxybenzoin vorliegt, in der *ursprünglich* benzolischen (α -Form) und der ursprünglich methylalkoholischen Lösung (γ -Form) *chemisch* verschieden. Dagegen ist es gleich, ob man von α - oder von β -Formyl-desoxybenzoin ausgegangen ist. Die chemische Verschiedenheit tritt nun deutlich hervor, wenn man die Proben *sofort* nach der Verdünnung mit gleichen Mengen fuchsinschwefiger Säure durchschüttelt. Die ursprünglich methylalkoholische Lösung, also jene, die kaum mehr eine Eisenchloridreaktion gibt und mit Kupferacetat nicht reagiert, färbt sich mit fuchsinschwefiger Säure rasch tiefblauviolett, während die ursprünglich benzolische Lösung, welche die gelbe α -Form enthält, zunächst nur schwach rötlich wird und erst nach viel längerem Schütteln sehr langsam die gleiche Farbe annimmt, offenbar weil sich durch den bei der Verdünnung erhaltenen Methylalkoholzusatz langsam etwas γ -Form bildet.²⁾

¹⁾ Der Methylalkohol war wie der Äthylalkohol nach Tolman (a. a. O.) von Aldehyd und von Wasser befreit.

²⁾ Ganz dasselbe Verhalten gegen fuchsinschweflige Säure zeigt der Formylphenylessigester, wie schon früher gefunden worden ist. Vgl. W. Wislicenus, Verhandl. d. Gesellsch. deutscher Naturforscher und Ärzte. 78. Versamml. Stuttgart. II. Teil, 1. Hälfte, S. 141 (1906).

Das Ergebnis dieser Versuche ist also folgendes: α -Form bleibt in Benzollösung mit allen ihren Reaktionen unverändert erhalten. In Alkohol wird sie rasch in β -Form umgelagert. Dieses β -Formyldeoxybenzoin wird in verdünnter alkoholischer — in methylalkoholischer vollständiger, als in äthylalkoholischer — Lösung langsam in eine neue Form verwandelt, welche keine Eisen- und keine Kupfersalze zu bilden vermag, aber mit einem typischen Aldehydreagens, der fuchsin-schweifigen Säure, noch wie β -Form reagiert. Dafür gibt es eine naheliegende Erklärung, indem man annimmt, daß die neue Form die „Aldo-Ketoform“ ist:

Wir haben nun versucht, aus den alkoholischen Lösungen diese Form zu isolieren. Aber das scheint nicht möglich zu sein, weil sich beim Eindunsten in der Kälte oder Wärme mit zunehmender Konzentration die Eisenchloridreaktion wieder einstellt, also wieder β - und (da die Lösungen gelblich werden) wohl auch etwas α -Form zurückbilden. Wenn man „alte“ methylalkoholische Lösungen in kleinen Mengen recht schnell im trocknen Luftstrome abdunstet, so bleibt ein gelbliches Öl von honigartiger Konsistenz zurück, das nach Gewichtsbestimmungen etwas Methylalkohol hartnäckig zurückhält. Es gibt starke Eisenchloridreaktion und krystallisiert nach der Vakuumdestillation wieder vollständig in den Krystallen der α -Form. Das Molekulargewicht des im Exsiccator eingedampften Produktes fanden wir zu 241 (ber. 224).

Auch beim Verdünnen kalter methylalkoholischer Lösungen scheiden sich ölige Massen — anfangs als milchige Trübung — ab. Ob in diesen Rückständen etwa noch Produkte vorübergehender Polymerisation¹⁾ oder lockerer, leicht wieder zerfallender Verbindungen mit dem Lösungsmittel vorliegen und die Krystallisation verhindern oder verzögern, und ob solche Veränderungen die Erscheinungen in den alkoholischen Lösungen zu erklären imstande sind, ist zurzeit wegen des Mangels tatsächlicher Anhaltspunkte kaum diskutierbar. Wir halten es für die einfachste Erklärung, eine Umlagerung der Aldo-Enol- in die Aldo-Ketoform als Ursache jenes Verhaltens anzunehmen. Die chemischen Reaktionen stehen damit in bestem Einklang.

Jörissen²⁾ beschreibt einen Methyläther des Oxy-methylendeoxybenzoin — also unserer „ α -Form“ —:

(glänzende Blättchen, Schmelzp. 56°), den er u. a. durch direkte Ätherifizierung des Formyldeoxybenzoin mit Chlorwasserstoffgas und Methylalkohol erhalten hat. Man könnte an die Anwesenheit dieser Verbindung in den Gleichgewichtslösungen als Ursache des Fehlens der Eisenchloridreaktion denken. Daß dies aber nicht der Fall ist, geht daraus hervor, daß die methylalkoholische Lösung nach dem Zusatz von Eisenchlorid die intensive weinrote Färbung allmählich (durch Umlagerung der Aldo-Ketoform) wieder annimmt, während der Jörissensche Methyläther, wovon wir uns besonders überzeugt haben, mit Eisenchlorid auch bei längerem Stehen nicht reagiert. Ebenso gibt er keine Farbenreaktion mit fuchsinschwefliger Säure.

¹⁾ Vergl. W. Wislicenus, diese *Annalen* **291**, 189 (1896); O. Dimroth, diese *Annalen* **377**, 137 (1910).

²⁾ a. a. O. S. 8—9, 21 ff.

Abkömmlinge des Formyldeoxybenzoins.

Bei *chemischen Reaktionen* unterscheiden sich die isomeren Formen des Formyldeoxybenzoins voneinander, soweit unsere Beobachtungen reichen, nur ausnahmsweise und dann nur in der Schnelligkeit, mit der sie reagieren. Abgesehen von den bereits angeführten Fällen kann man das z. B. bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf festes α - und β -Formyldeoxybenzoin konstatieren. Die Derivate aber, die entstehen, sind bisher immer identisch gewesen.

Addition von Ammoniak.

Wenn man in die frische Benzollösung der α -Form in der Kälte Ammoniakgas einleitet, so scheidet sich sofort ein farbloses *Additionsprodukt* in quantitativer Ausbeute ab. Es ist in Benzol und Äther unlöslich, in Alkohol und Wasser leicht löslich. In der wäßrigen Lösung tritt nach einiger Zeit eine Zersetzung ein. Beim Erhitzen sintert die Substanz oberhalb 154° , färbt sich gelb und schmilzt bei ungefähr 161° . Sie wurde ohne weitere Reinigung gleich nach der Darstellung analysiert.

0,1955 g gaben 0,5346 CO_2 und 0,1177 H_2O .

0,2530 g „ 13,7 ccm Stickgas bei 16° und 732 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}_3$	Gef.
C	74,7	74,6
H	6,3	6,7
N	5,8	6,1

Augenscheinlich das gleiche Produkt erhält man, wenn man in die ätherische Lösung der β -Form Ammoniak einleitet, nur dauert es einige Minuten, ehe die Abscheidung beginnt.

Jörissen (Diss. Basel 1893, S. 23) hat bei *längerem* Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung ein gelbes „Amid“ $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}$ (Schmelzp. 178°) erhalten. In dieses geht wahrscheinlich das oben beschriebene Additionsprodukt beim Schmelzen über.

Einwirkung von Anilin.

Mischt man molekulare Mengen von Formyldeoxybenzoin (gleichviel welcher Form) und Anilin, so verrät sich die Einwirkung durch Erwärmung und Gelbfärbung der Masse. Man erwärmt auf dem Wasserbade, bis ein klares, gelbes Öl entstanden ist. Löst man in wenig heißem Alkohol, so erhält man beim Abkühlen halbkugelige Krystallaggregate, die beim Zerreiben ein citronengelbes Pulver geben. Schmelzp. 92—93°. Die alkoholische Lösung gibt keine Eisenchloridreaktion.

0,2176 g gaben 0,6690 CO₂ und 0,1139 H₂O.

0,1589 g „ 6,9 ccm Stickgas bei 16° und 736 mm Druck.

	Ber. für C ₂₁ H ₁₇ ON	Gef.
C	84,2	83,8
H	5,7	5,9
N	4,7	5,0

Dieses *Anilid* liefert beim vorsichtigen Zusatz von Kupferacetat zu der alkoholischen Lösung einen braunen Niederschlag, der sich, in sehr wenig Benzol gelöst, auf Alkoholzusatz in Form hellbrauner, mikroskopisch feiner büschelig angeordneter Nadeln vom Schmelzp. 213—214° erhalten läßt. Es ist die normale Kupferverbindung des Anilids.

0,0829 g gaben 0,2307 CO₂, 0,0414 H₂O und 0,0092 CuO.

0,2148 g „ 8,7 ccm Stickgas bei 19° und 724 mm Druck.

	Ber. für (C ₂₁ H ₁₆ ON) ₂ Cu	Gef.
C	76,4	75,9
H	4,9	5,6
N	4,2	4,5
Cu	9,8	10,1

Dem *Anilid* wird man wegen seiner gelben Farbe und wegen der größeren Reaktionsfähigkeit der Formyl- bzw. Oxymethylengruppe die Formel

zuerteilen. Eine Kupferverbindung kann sich von dieser oder einer tautomeren Form ableiten. Es sei bemerkt,

daß aus dem Kupfersalz des Formyldeoxybenzoins und Anilin diese Verbindung nicht erhalten werden konnte.

Auch Jörisen hat (a. a. O. S. 24) dieses Anilid beschrieben. Es hat nach ihm den Schmelzp. 95° .

Einwirkung von Hydrazinhydrat.

Läßt man auf gepulvertes α -Formyldeoxybenzoin Hydrazinhydrat ohne Lösungsmittel einwirken, so bildet sich unter starker Wärmeentwicklung eine gelbe ölige Masse, die beim Erkalten erstarrt und aus Eisessig in schönen gelben Nadeln vom Schmelzp. $162\text{--}163^{\circ}$ krystallisiert.

0,1674 g gaben 0,5321 CO_2 und 0,0911 H_2O .

0,1148 g „ 7,3 ccm Stickgas bei 17° und 736 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2$

Gef.

C 86,6 86,6

H 6,2 6,1

N 7,2 7,2

Sie ist augenscheinlich identisch mit dem „Benzylphenylketazin“

welches Curtius und Blumer¹⁾ aus dem Desoxybenzoin erhalten haben.

Bei der Reaktion ist mithin die Formylgruppe abgespalten worden.

Auf gepulvertes β -Formyldeoxybenzoin wirkt Hydrazin viel träger ein. Es bildet sich zuerst ein farbloses Produkt (wohl deshalb, weil die Erwärmung ausbleibt), das dann aber beim Umkrystallisieren aus Eisessig dieselben gelben Nadeln liefert, wie die α -Form.

Anders reagiert Hydrazinhydrat in Lösung. Formyldeoxybenzoin in wenig Alkohol oder Eisessig gelöst und kurze Zeit mit 1 Mol. Hydrazinhydrat erwärmt, gibt beim Erkalten gelblichweiße Krystalle. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man schwach gelbliche Nadelchen vom Schmelzp. $154\text{--}155^{\circ}$, die sich als 3,4- (gleich 4,5-) *Diphenylpyrazol*

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 52, 123, 137 (1895).

erwiesen.

0,1285 g gaben 0,3836 CO₂ und 0,0626 H₂O.

0,1487 g „ 16,6 ccm Stickgas bei 17° und 740 mm Druck.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₂ N ₂	Gef.
C	81,8	81,4
H	5,4	5,4
N	12,7	12,8

1-4-5-Triphenylpyrazol,

Diese Substanz¹⁾ entsteht aus α - oder β -Formyldeoxybenzoin und Phenylhydrazin beim Erwärmen mit oder ohne Lösungsmittel. Aus wenig Eisessig krystallisiert sie in feinen seideglänzenden farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkt 210—211°.

0,1650 g gaben 13,8 ccm Stickgas bei 17° und 740 mm Druck.

	Ber. für C ₂₁ H ₁₆ N ₂	Gef.
N	9,5	9,6

Dieselbe Substanz hat Jörissen (Diss. S. 30) auch erhalten. Sie entsteht übrigens auch unter Verdrängung des Anilins, wenn man das oben beschriebene Anilid mit Phenylhydrazin und wenig Alkohol erwärmt.

Das analoge *1-p-Bromphenyl-4-5-triphenylpyrazol*

entsteht, wenn man p-Bromphenylhydrazin mit Formyldeoxybenzoin in wenig Alkohol kurze Zeit kocht. Es krystallisiert beim Erkalten in farblosen feinen verfilzten Kryställchen vom Schmelzp. 182—183°. Bei höherer Temperatur sublimiert die Substanz unzersetzt.

¹⁾ Vgl. Biehler, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1889 (1893); Japp Klingemann, Journ. chem. Soc. 57, 709 (1890).

0,1053 g	gaben 0,2596 CO ₂ ,	0,0422 H ₂ O und 0,0220 Br.
0,1338 g	„	10,0 ccm Stickgas bei 19° und 724 mm Druck.
	Ber. für C ₂₁ H ₁₅ N ₂ Br	Gef.
C	67,2	67,2
H	4,0	4,5
N	7,5	8,0
Br	21,3	20,9

Einwirkung von Diazobenzol.

Formyldeoxybenzoin wurde in wäßrigem Alkohol mit Natriumacetat und einer Lösung von Diazoniumchlorid stehen gelassen und die Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert. Man erhält so ein gelbes Öl, das bald erstarrt und sich als das bekannte *Monophenylhydrazon des Benzils*¹⁾ erweist.

0,2420 g gaben 20,0 ccm Stickgas bei 15° und 732 mm Druck.		
	Ber. für C ₂₀ H ₁₆ ON ₂	Gef.
N	9,4	9,4

Die Formylgruppe wird also bei dieser Reaktion abgespalten.

Einwirkung von Phenylisocyanat.

Phenylisocyanat reagiert mit der α -Form schneller als mit der β -Form, doch ist die Reaktion auch im ersten Falle bei gewöhnlicher Temperatur langsam und bedarf mehrerer Tage, bis sie zu Ende geht. Das Produkt wird mit sehr wenig Äther gewaschen, in wenig Benzol gelöst, auf Zusatz von Petroläther krystallisieren farblose Blättchen vom Schmelzp. 129—130° aus. Aus beiden Formen des Formyldeoxybenzoins erhält man dasselbe *Additionsprodukt*:

0,1202 g	gaben 0,3385 CO ₂ und 0,0528 H ₂ O.	
0,1758 g	„ 6,7 ccm Stickgas bei 18° und 721 mm Druck.	
	Per. für C ₂₂ H ₁₇ O ₃ N	Gef.
C	76,9	76,8
H	5,0	4,9
N	4,1	4,2

¹⁾ C. Bülow, diese Annalen 236, 197 (1886).

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, die Lösung gibt keine Eisenchloridreaktion. Über dem Schmelzpunkt spaltet sie wieder Phenylisocyanat ab, das sich durch seinen scharfen Geruch verrät. Die Schmelze gibt wieder Eisenchloridreaktion.

Benzoat des Formyl-desoxybenzoin.

(Benzoyloxymethylendesoxybenzoin),

Die Benzoylierung wurde sowohl in alkalisch-wässriger Lösung, wie auch in einer ätherischen Suspension der Natriumverbindung vorgenommen. Da sich beim Formylphenylessigester auf diese Weise zwei verschiedene Benzoate hatten herstellen lassen¹⁾, so wurde ein ähnliches Resultat auch hier erwartet. Das ist aber nicht der Fall. Es entsteht in beiden Fällen ein und dasselbe Produkt, das aus Benzol in farblosen mikroskopisch kleinen Prismen oder Stäbchen krystallisiert und bei 105—106° schmilzt.²⁾

0,2066 g gaben 0,6065 CO₂ und 0,0896 H₂O.

	Ber. für C ₂₂ H ₁₆ O ₃	Gef.
C	80,5	80,1
H	4,9	4,9

p-Nitrobenzoat des Formyl-desoxybenzoin.

(p-Nitrobenzoyloxymethylendesoxybenzoin),

Auch mit p-Nitrobenzoylchlorid ergab sich trotz der verschiedenen Art der Durchführung der Reaktion nur ein einziges p-Nitrobenzoat. Es krystallisiert aus Alkohol in hellgelben feinen Nadeln vom Schmelzp. 118° bis 119°.

¹⁾ Diese Annalen 312, 45 (1900).

²⁾ Jörissen, der dieses Produkt auch erhalten hat, gibt den Schmelzpunkt zu 111° an.

0,1468 g gaben 0,3788 CO₂ und 0,0554 H₂O.

0,1780 g „ 6,2 ccm Stickgas bei 18° und 735 mm Druck.

	Ber. für C ₂₂ H ₁₅ O ₅ N	Gef.
C	70,8	70,4
H	4,0	4,2
N	3,7	3,9

Formylbromdesoxybenzoin,

Wenn man die Eisessiglösung des Formyl-desoxybenzoin mit Brom bis zur bleibenden Färbung versetzt, so wird gerade die molekulare Menge Brom verbraucht. Beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser fällt ein Öl aus, das in Äther aufgenommen wird und nach dem Verdunsten desselben rasch krystallisiert. Aus siedendem Petroläther krystallisiert das Monobromformyl-desoxybenzoin in glasklaren Krystallen vom Schmelzpunkt 60—61°.

0,2140 g gaben 0,1347 AgBr.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₁ O ₂ Br	Gef.
Br	26,4	26,8

Zusammenfassung.

Formyl-desoxybenzoin existiert in zwei isolierbaren desmotropen Formen. Die α-Form ist als Enol-Ketoform oder Oxymethylen-desoxybenzoin

aufzufassen. Schwefelgelbe Prismen, schmelzen teilweise zwischen 75 und 80° unter allmählichem Übergang in die β-Form. Leichter löslich als diese, namentlich in Benzol. Bei gewöhnlicher Temperatur nur einige Tage unverändert haltbar, dagegen beständig oberhalb 110°, bei der Vakuumdestillation und in Benzollösung. Fällt aus wäßrig-alkalischen Lösungen aus, wenn man langsam und tropfenweise Säure zufügt. Gibt eine weinrote Eisenchloridreaktion und ein grünes Kupfersalz, reagiert da-

gegen nicht mit fuchsinschwefliger Säure. Durch Alkohol rasch in die β -Form verwandelt.

Die β -Form ist als Aldo-Enolform

aufzufassen. Farblose Blättchen, Schmelzp. 112—113° unter raschem Übergang in die α -Form. Schwerer löslich als die α -Form, z. B. in Benzol. Beständig unterhalb 110°. Aus wäßrig-alkalischen Lösungen fällbar, wenn man diese in kalte überschüssige Schwefelsäure einturbiniert. Weinrote Eisenchloridreaktion, kein selbständiges Kupfersalz, mit fuchsinschwefliger Säure Blauviolett färbung. Wird durch viel Benzol langsam in die α -Form verwandelt.

In verdünnten alkoholischen, namentlich methylalkoholischen Lösungen entsteht langsam anscheinend eine dritte, nicht isolierbare Form, die sich wie eine Aldo-Ketoform

verhält. Gibt an sich keine Eisenchloridreaktion und kein Kupfersalz, reagiert dagegen mit fuchsinschwefliger Säure. Bei schnellem Eindunsten der methylalkoholischen Lösung entsteht ein zähflüssiges Öl, das zum großen Teil wieder die eisenfärbenden Formen enthält.

In „alten“ Lösungen hat man Gleichgewichte anzunehmen, in Benzol wahrscheinlich viel α - neben sehr wenig β -Form, in Alkohol β - neben der dritten Form. In verdünnt methylalkoholischer Lösung ist nur noch wenig β -Form enthalten (Eisenchloridreaktion sehr schwach).

Die Derivate, die aus den verschiedenen Formen entstehen, sind unter sich identisch.

(Geschlossen den 17. Februar 1911.)