

setzt. Unter stürmischer Sauerstoff-Entwicklung aus dem Perhydrol scheidet sich das Natriumsalz der Spaltsäure aus, welches bei Wasserezusatz in Lösung geht. Beim Ansäuern fällt ein farbloser Niederschlag aus, der, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 189° zeigt. Es liegt *p*-Benzyloxy-benzoesäure vor, die schon von J. Cohen und H. Dudley¹⁾ erhalten wurde.

Kondensation von *p,p'*-Dibenzyl-oxy-benzil mit
α,β-Naphthylendiamin-Chlorhydrat.

0.5 g des Dibenzyläthers werden mit dem gleichen Gewicht des Salzes und 10 g *N*-Dimethyl-anilin 20 Min. zum Sieden erhitzt; das Reaktionsgefäß wird nur mit einem kurzen Steigrohr verbunden, damit das gebildete Wasser entweichen kann. Das Reaktionsprodukt wird in kalte wäßrige Salzsäure (20-proz.) gegossen und 1 Stde. digeriert. Das ausgeschiedene Chinoxalin wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und mit 50-proz. Alkohol, worin es sehr schwer löslich ist, ausgekocht. Der Rückstand wird aus Eisessig oder Benzin (Sdp. 100—110°) umkrystallisiert. Prismen vom Schmp. 156°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Eisessig, Benzol und Toluol. Schwefelsäure-Reaktion: blauviolett.

0.2845 g Sbst.: 0.8706 g CO₂, 0.1352 g H₂O. — 0.2015 g Sbst.: 8.8 ccm N (15°, 756 mm).

C₃₈ H₂₈ O₂ N₂. Ber. C 83.79, H 5.18, N 5.15.
Gef. » 83.48, » 5.32, » 5.15.

413. J. Böeseken und P. H. Hermans: Über die Fähigkeit der 1,3-Glykole zur Bildung von Aceton-Verbindungen.

(Eingegangen am 28. Oktober 1922.)

Die Veröffentlichung von Mannich und Brose²⁾ läßt es uns wünschenswert erscheinen, an dieser Stelle Folgendes mitzuteilen: Im Jahre 1895 hat Speier³⁾ versucht, die Aceton-Verbindung des Trimethylenglykols zu erhalten. Seine Bemühungen sind aber »überhaupt erfolglos geblieben«. Dieser Versuch ist später von Fischer und Pfähler⁴⁾ wiederholt worden und hat ebenfalls nur Negatives ergeben; denn sie kommen zum Schluß, daß »offenbar eine Verbindung mit dem Aceton entweder gar nicht, oder doch nur in

¹⁾ Soc. 97, 1732; C. 1910, II 1380.

²⁾ B. 55, 3155 [1922].

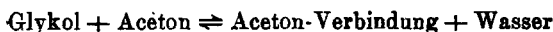
³⁾ B. 28, 2531 [1895].

⁴⁾ B. 53, 1611 [1920], vergl. Fußnote zu S. 1623.

verschwindend kleiner Menge stattgefunden hatte«. Dies jedoch trifft nicht völlig zu.

Im Laufe einer Untersuchung über die Gleichgewichte zwischen Glykolen, Aceton, Aceton-Verbindungen und Wasser¹⁾ haben wir schon längere Zeit, bevor die Mitteilung Fischers erschien, neben einer Reihe von Aceton-Verbindungen verschiedener aliphatischer und aromatischer Glykole auch die Aceton-Verbindung des Trimethylenglykols erhalten. Die Darstellung gestaltet sich ziemlich schwierig, einerseits wegen der ungünstigen Lage des Gleichgewichtes, andererseits wegen der erheblichen Flüchtigkeit der Verbindung mit Aceton-Dampf, gelingt aber bei Innehaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln. Die reine, mit Phenyl-hydrazin von den letzten Anteilen Aceton befreite Verbindung ist eine bewegliche, campher-ähnlich riechende Flüssigkeit, Sdp. 123—125°, $n_D^{16.50} = 1.4252$, $d_4^{16.50} = 0.9587$, Mol.-Refr. gef. 30.93, ber. 30.99. Die Isolierung aus dem überschüssigen Aceton gelingt nur durch äußerst sorgfältig fraktionierte Destillation²⁾.

Die Folgerungen Emil Fischers aus dem negativen Resultat seines Versuches mit Trimethylenglykol bleiben aber insofern unangegriffen, als die Menge der Aceton-Verbindung im Gleichgewichte:



beim Trimethylenglykol tatsächlich geringer ist als beim Äthylen- und Propylen-glykol³⁾.

Es wird aber immer mit der Möglichkeit gerechnet werden müssen, daß auch 1.3-Glykole eine Aceton-Verbindung bilden können, wie dies der eine⁴⁾ von uns (Böeseken) auch schon vor einiger Zeit betont hat.

Die verhältnismäßig schwierige Bildung einer Aceton-Verbindung beim Trimethylenglykol ist nämlich nicht nur begründet in der Tatsache, daß die OH-Gruppen in 1.3-Stellung zueinander stehen, und

¹⁾ siehe die vorläufige Mitteilung R. 40, 525; C. 1922, III 549.

²⁾ Die Existenz der Aceton-Verbindungen vom Äthylen- und Propylen-glykol wird von Pfähler (l. c., S. 1606) nur beiläufig gestreift. Diese Verbindungen sind, soweit wir wissen, von ihm bisher nicht näher beschrieben und vielleicht noch nicht in reinem Zustande erhalten worden. Uns waren sie schon damals bekannt; siehe z. B. C. 1922, III 549.

³⁾ Genauere Angaben finden sich R. 40, 528; C. 1922, III 549.

⁴⁾ Sur la signification de la formation de Borocomplexes (et de combinaisons acétoniques) pour l'étude de la constitution et de la configuration des alkools polyvalents et des acides hydroxylées. Contribution à la connaissance de la chimie dans l'espace, R. 40, 553.

Sechsering- statt Fünfring-Schluß stattfinden muß, sondern auch — und zwar hauptsächlich — durch die sterische Lage dieser Gruppen¹⁾.

Es muß aber 1,3-Glykole geben, in denen die sterische Lage der OH-Gruppen günstiger ist und die sich mithin glatt mit Aceton zu kondensieren vermögen. Der Anhydro-enneaheptit von Mannich und Brose ist nicht das erste Beispiel dieser Art. Von Hrn. G. Schäfer ist im hiesigen Laboratorium gefunden worden, daß sich vom Pentaerythrit ganz mühelos und in guter Ausbeute die Mono- und Di-Aceton-Verbindung erhalten lassen (Schmp. 116° bzw. 135°), ganz in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß dieser mehrwertige Alkohol in Borsäure-Lösungen eine beträchtliche Leitfähigkeits-Erhöhung hervorruft.

Auch von mehreren anderen 1,3-Glykolen sind in diesem Laboratorium Aceton-Verbindungen dargestellt worden. (Näheres hierüber findet sich in einer gleichzeitig erscheinenden Veröffentlichung im *Receuil des Trav. chim. des Pays-Bas.*)

Schließlich sei noch bemerkt, daß man bei der Kondensationsreaktion statt Salzsäure in gewissem Sinne jede beliebige aceton-lösliche Säure verwenden kann. Mit gutem Erfolge arbeiten wir mit $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ -proz. konz. Schwefelsäure im Aceton und neutralisieren nach beendigter Einwirkung mit einem reichlichen Überschuß an frisch ausgeglühtem, feinpulvrigem Kalk, der später samt dem gebildeten Gips durch Filtration wieder entfernt wird.

Delft, Organisch-chem. Labor. d. Techn. Hochschule.

¹⁾ Über diese sterische Lage kann man einiges auf dem Wege erfahren, daß man die Leitfähigkeits-Beeinflussung der Borsäure durch die Glykole mißt — eine Methode, die schon seit vielen Jahren vom erstgenannten Verfasser angewandt und ausgebaut worden ist; vergl. z. B. Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1912, 137, 1915, 1617, 1624, 1918, 3, 1919, 213, 1921, 368, 924; B. 46, 2612 [1913]. Über eine Ergänzung dieser Methode durch die Untersuchung der oben schon gestreiften Gleichgewichte (die Anregung dazu kam vom Hrn. Chr. van Loon) hoffen wir später Näheres berichten zu können.
