

### 488. W. Borsche und J. Wollemann: Über $\omega, \omega'$ -diarylierte Fett-Kohlenwasserstoffe.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1912.)

Etwa vor Jahresfrist haben wir an dieser Stelle<sup>1)</sup> eine Reaktionsfolge beschrieben, die uns gestattete, von 1.10-Diphenyl-decan-1.10-dion über 1.10-Diphenyl- $\Delta^{1,9}$ -dekadien hinweg zum 1.10-Diphenyl-decan zu gelangen, und Versuche zur Synthese weiterer  $\omega, \omega'$ -diarylierter Paraffine in Aussicht gestellt, von denen bis dahin nur Diphenylmethan, -äthan, -propan und -butan bekannt waren. Diese Versuche haben wir inzwischen ausgeführt. Sie haben uns, vom 1.6-Diphenyl-hexan abgesehen, die noch fehlenden Glieder der Reihe mit einer aliphatischen Kette von weniger als zehn Kohlenstoffatomen:

1.5-Diphenyl-pentan,  $C_6H_5.(CH_2)_5.C_6H_5$ ,

1.7-Diphenyl-heptan,  $C_6H_5.(CH_2)_7.C_6H_5$ ,

1.8-Diphenyl-octan,  $C_6H_5.(CH_2)_8.C_6H_5$ ,

1.9-Diphenyl-nonan,  $C_6H_5.(CH_2)_9.C_6H_5$ ,

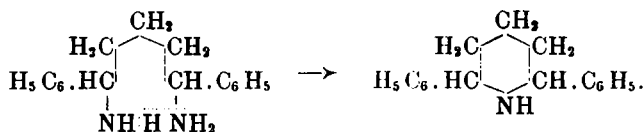
ohne besondere Schwierigkeit geliefert.

Zur Darstellung des 1.6-Diphenyl-hexans und des 1.8-Diphenyl-octans verfahren wir ganz ebenso wie beim Aufbau des 1.10-Diphenyl-decans. Wir kombinierten Adipinsäurechlorid bzw. Korksäurechlorid mit Benzol, verwandelten die so erhaltenen Diketone, 1.6-Diphenyl-hexan-1.6-dion  $C_6H_5.CO.(CH_2)_4.CO.C_6H_5$  und 1.8-Diphenyl-octan-1.8-dion  $C_6H_5.CO.(CH_2)_6.CO.C_6H_5$ , über die Dioxime hinweg in die Diamine und destillierten deren Phosphate unter vermindertem Druck. Dabei bekamen wir aus dem Diamin der Hexanreihe ein Gemisch verschiedener Substanzen, aus dem wir das schon von Rupe und Bürgin<sup>2)</sup> auf andere Weise gewonnene 1.6-Diphenyl- $\Delta^{1,5}$ -hexadien  $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CH_2.CH:CH.C_6H_5$  nur in recht unbefriedigender Ausbeute isolieren konnten. 1.8-Diphenyl-1.8-diamino-decan dagegen verlor glatt  $2 NH_3$  und gab reichlich 1.8-Diphenyl- $\Delta^{1,7}$ -octadien:  $C_6H_5.CH(NH_2).CH_2.(CH_2)_4.CH_2.CH(NH_2).C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.CH:CH.(CH_2)_4.CH:CH.C_6H_5$ , das wir dann in der früher beschriebenen Weise zum gesättigten Kohlenwasserstoff reduzierten. Das so viel schwerer zugängliche 1.6-Diphenyl- $\Delta^{1,5}$ -hexadien haben wir dieser letzten Umwandlung nicht mehr unterworfen. Denn gerade als wir nach Abschluß der übrigen Versuche im Begriff waren, uns eine etwas größere Menge

<sup>1)</sup> B. 44, 3185 [1911].    <sup>2)</sup> B. 43, 174 [1910].

davon nach dem Verfahren von Rupe und Bürgin zu bereiten, erschien eine Abhandlung von J. v. Braun und H. Deutsch <sup>1)</sup>, die u. a. auch nähere Angaben über 1.6-Diphenyl-hexan brachte und uns dadurch aller weiteren Bemühungen in dieser Richtung überhob.

Zur Synthese der drei noch fehlenden  $\omega, \omega'$ -Diphenyl-paraffine mit einer ungeraden Anzahl aliphatisch gebundener Kohlenstoffatome im Molekül, des Diphenyl-pentans, -heptans und -nonans, haben wir ein von dem bisher verfolgten Wege abweichendes Verfahren eingeschlagen. Denn in diesen Fällen sind die erforderlichen Dicarbonsäuren in größeren Quantitäten nur schwer zu beschaffen, außerdem mußten wir wenigstens bei der trocknen Destillation des 1.5-Diphenyl-1.5-diamino-pentan-Phosphates von vornherein damit rechnen, daß die Ammoniakabspaltung nicht nach unsern Wünschen verlaufen, sondern im wesentlichen  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl-piperidin liefern würde:



Wir gingen hier aus von den gesättigten  $\omega, \omega'$ -diphenylierten Monoketonen mit entsprechender Kettenlänge, 1.5-Diphenyl-pentanon usw., für die der eine von uns vor kurzem eine bequeme und ergiebige Darstellungsmethode angegeben hat <sup>2)</sup>. Indem wir die ihnen zugeordneten sekundären Alkohole mit frisch geschmolzenem Chlorzink destillierten und das Destillat mit  $\text{H}_2 + \text{Pd}$  schüttelten, konnten wir sie leicht in die gesuchten gesättigten Kohlenwasserstoffe verwandeln.

Der Einfachheit halber haben wir unsere Methoden bisher nur zur Gewinnung von  $\omega, \omega'$ -Diarylparaffinen benutzt, die an den beiden Enden der Kette phenyliert, also symmetrisch gebaut sind. Da aber der eine von uns mit Hrn. H. Veckenstedt zusammen schon vor einigen Jahren beobachtet hat, daß bei der Kombination der höheren Paraffin-dicarbonsäure-chloride mit den homologen Benzolen neben den Diketonen reichlich Ketonsäuren entstehen, deren Chloride natürlich mit einem von dem ersten verschiedenen Benzolkohlenwasserstoff gekuppelt werden können, — da ferner unser Verfahren zur Darstellung  $\omega, \omega'$ -diarylierter Ketone und Kohlenwasserstoffe, die eine Kette von 5, 7 usw. Kohlenstoffatomen enthalten, ebensowohl Verbindungen mit gleichen wie mit verschiedenen Arylen darzustellen erlaubt, so sind durch unsere Versuche auch unsymmetrisch ge-

<sup>1)</sup> B. 45, 2171 [1912].

<sup>2)</sup> B. 45, 46 [1912].

baute  $\omega, \omega'$ -Diaryl-paraffine in großer Anzahl zugänglich geworden. Wir hoffen, sie nach dieser Richtung gelegentlich ergänzen zu können.

Von den  $\omega, \omega'$ -diphenylierten aliphatischen Köhlenwasserstoffen, die wir im Verlauf der vorliegenden Untersuchung unter den Händen hatten, sind die zweifach ungesättigten bei gewöhnlicher Temperatur fest und wohlkristallisiert, die einfach ungesättigten und die gesättigten flüssig. Ihr Verhalten gegen substituierende Agenzien haben wir vorläufig nur flüchtig untersucht. Wir werden darauf vielleicht später in anderem Zusammenhang ausführlicher zurückkommen.

### Experimentelles.

#### A. 1) 1.6-Diphenyl- $\Delta^{1,5}$ -hexadien aus 1.6-Diphenyl-hexan-1.6-dion.

Adipinsäurechlorid und 1.6-Diphenyl-hexan-1.6-dion<sup>1)</sup>.

Das Chlorid der Adipinsäure ist zuerst von Étaix aus Adipinsäure und Phosphorpentachlorid dargestellt worden<sup>2)</sup>. Wir ersetzten letzteres durch das Trichlorid und verfahren auch sonst genau so, wie wir es früher für die Bereitung von Sebacylchlorid empfohlen haben. Aus 30 g roher, gut getrockneter Adipinsäure und 38 g Phosphortrichlorid erhielten wir in der Regel 30—32 g Chlorid als farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>15</sub> 126°.

0.2232 g Sbst.: 0.3210 g CO<sub>2</sub>, 0.0878 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 39.34, H 4.37.

Gef. » 39.22, » 4.40.

36 g davon wurden in 120 g trockenem Benzol gelöst, unter Kühlung mit Eiswasser im Verlauf einer halben Stunde mit 52 g feingepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und das Ganze einen Tag lang ohne weitere Wärmezufuhr sich selbst überlassen. Dann zerlegten wir vorsichtig mit Eiswasser und Salzsäure, schichteten die Benzollösung der Reaktionsprodukte über verdünnte Sodalösung und entfernten das unverbrauchte Benzol durch Einleiten von Wasserdampf. Das Rohketon blieb dabei als braunes Öl zurück. Es erstarrte beim Erkalten und ließ sich so durch Filtration leicht von der Sodalösung trennen. Letztere gab beim Ansäuern einen voluminösen, weißen Niederschlag von  $\delta$ -Benzoyl-valeriansäure, H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H, die man am einfachsten durch Destillation unter vermindertem Druck reinigt. Sie geht dabei als farbloses Öl über und erstarrt schnell zu weißen, bei 70—72° schmelzenden Nadeln.

<sup>1)</sup> s. dazu auch H. Veckenstedt, Synthesen mit Adipin- und Sebacin-säurechlorid (Diss., Göttingen 1911).

<sup>2)</sup> C. 1896, II, 1090.

0.1837 g Sbst.: 0.4701 g CO<sub>2</sub>, 0.1186 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 69.86, H 6.84.

Gef. » 69.79, » 6.92.

Das rohe Diphenyl-hexandion ist gewöhnlich stark durch harzige Beimengungen verunreinigt. Man befreit es von ihnen, indem man es wiederholt mit wenig Alkohol schmilzt und unter fortwährendem Umrühren wieder erkalten läßt; es fällt dann als gelbes Krystallpulver aus, das scharf abgesaugt und mit etwas kaltem Äther gewaschen wird. Zum Schluß krystallisiert man aus verdünntem Alkohol um und erhält so gelbliche Blättchen vom Schmp. 107° (Étaix l. c.: 102—103°).

0.1432 g Sbst.: 0.4258 g CO<sub>2</sub>, 0.0851 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.20, H 6.70.

Gef. » 81.10, » 6.70.

1.6-Diphenyl-1.6-dioximino-hexan,  
H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>.C(N.OH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C(N.OH).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

27 g Diketon werden in heißem Alkohol gelöst, mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 21 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 15 g festem Natriumcarbonat versetzt und einige Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Dann läßt man erkalten, saugt ab, wäscht zur Entfernung der anorganischen Salze gründlich mit Wasser aus und krystallisiert für die Analyse aus Eisessig um. Das reine Dioxim bildet weiße Nadeln, löst sich nur schwierig in Alkohol und schmilzt bei 222—223°.

0.1424 g Sbst.: 0.3792 g CO<sub>2</sub>, 0.0882 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.97, H 6.75.

Gef. » 72.61, » 6.92.

1.6-Diphenyl-1.6-diamino-hexan,  
H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>.CH(NH<sub>2</sub>).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(NH<sub>2</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Wir suspendierten 30 g Diphenyl-dioximino-hexan (Rohprodukt) in 325 ccm über Ätzkalk getrocknetem Alkohol und reduzierten durch 27 g Natrium bei Siedetemperatur, machten dann salzsauer und bliesen den Alkohol ab. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit befreiten wir sie durch Filtration von etwas regeneriertem Keton, überschichteten mit Äther und versetzten unter gutem Umschütteln mit überschüssiger Kalilauge.

Beim Abdestillieren des Äthers blieb das Diamin als farbloses Öl zurück. Es kochte unter 16 mm bei 250—254°; da es an der Luft unter Kohlensäure-Absorption schnell zu einer weißen Krystall-

masse erstarrte, wurde es in Form seines Diharnstoffs und seiner Dibenzoylverbindung zur Analyse gebracht.

1.6-Diphenyl-1.6-dicarbamino-hexan krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen, mikroskopisch kleinen Nadelbüscheln und schmilzt bei 121°.

0.1263 g Subst.: 0.3122 g CO<sub>2</sub>, 0.0855 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 67.79, H 7.35.

Gef. > 67.42, > 7.57.

1.6-Diphenyl-1.6-dibenzoylamino-hexan wird am bequemsten durch Benzoylieren der Base in Pyridin erhalten. Es ist nur wenig löslich in Alkohol, leichter in Chloroform und in Eisessig und scheidet sich aus letzterem in feinen, weißen, bei 238° schmelzenden Nadelchen ab.

0.1658 g Subst.: 0.4900 g CO<sub>2</sub>, 0.1018 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.67, H 6.72.

Gef. > 80.60, > 6.87.

1.6-Diphenyl- $\Delta^{1,5}$ -hexadien, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH:CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Kohlenwasserstoffes verwandten wir das rohe Diphenyl-diamino-hexan, wie es beim Abtreiben des Äthers im Kolben zurückbleibt. Es wurde mit wäßriger Phosphorsäure neutralisiert, durch Erwärmen im Vakuum getrocknet und der Rückstand, ein farbloser, zäher Sirup, unter denselben Bedingungen destilliert. Dabei verdichtete sich in der Vorlage ein gelbliches Öl, das nach einiger Zeit reichlich silberglänzende, bläulich fluoreszierende Krystallblättchen abzuschneiden begann. Sie wurden durch Abpressen auf Ton von dem flüssig gebliebenen Teil des Destillats befreit und zeigten nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den von Rupe und Bürgin<sup>1)</sup> für 1.6-Diphenyl- $\Delta^{1,5}$ -hexadien angegebenen Schmp. 81—82°.

## 2) 1.8-Diphenyl-octan aus 1.8-Diphenyl-octan-1.8-dion.

Korksäurechlorid und Diphenyl-octandion<sup>2)</sup>.

Beide Substanzen bereiteten wir uns genau ebenso wie die entsprechenden Verbindungen der Adipinsäurereihe. Ausbeute an Suberylchlorid aus 10 g Korksäure und 14 g Phosphortrichlorid: 11 g, Sdp.<sub>12</sub> 147°; daraus 12 g Diphenyl-octandion (aus Alkohol weiße Blättchen, Schmp. 85°), etwa 2 g 7-Benzoyl-heptylsäure, H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>.CO.(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.CO<sub>2</sub>H, Schmp. 78°.

1.8-Diphenyl- $\Delta^{1,7}$ -octadien,

H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>.CH:CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH:CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Alles erhaltene Diphenyloctandion verwandelten wir wie vorhin über das Dioxim in das Diamin und unterwarfen letzteres ohne weitere

<sup>1)</sup> B. 43, 174 [1910].

<sup>2)</sup> Vergl. dazu auch EtaiX, l. c.

Reinigung nach der Neutralisation mit Phosphorsäure der Destillation. Das Diäthylen ging bei 11 mm zwischen 210° und 220° über. Es erstarrte in der Vorlage sogleich zu einer weißen Krystallmasse, die sich aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 61—62° absetzte.

Zur näheren Charakterisierung lösten wir 0.9 g des Kohlenwasserstoffs in 9 ccm Schwefelkohlenstoff, versetzten mit 1.1 g Brom in 11 ccm desselben Lösungsmittels und überließen das Gemisch nach dem Verschwinden der Bromfarbe freiwilliger Verdunstung. Dabei blieb 1.8-Diphenyl-1.2.7.8-tetrabrom-octan,  $H_5C_6 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot (CH_2)_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ , als weiße Krystallmasse zurück, nicht löslich in Äther, schwer in Alkohol, leichter in Essigester; aus letzterem krystallisiert es in Blättchen vom Schmp. 196°.

0.1412 g Sbst.: 0.1825 g AgBr.

$C_{20}H_{22}Br_4$ . Ber. Br 54.94. Gef. Br 55.00.

1.8-Diphenyl-octan,  $H_5C_6 \cdot (CH_2)_8 \cdot C_6H_5$ .

Die Hauptmenge des Diphenyloctadiens suspendierten wir in Methylalkohol und schüttelten nach Zusatz von etwas kolloidalem Palladium bei Atmosphärendruck mit Wasserstoff, bis nichts mehr davon absorbiert wurde. Das Reduktionsprodukt destillierte unter 12 mm bei 215° (v. Braun und Deutsch l. c.: Sdp.<sub>s</sub> 208—210°); es bildete ein farbloses Öl, das auch bei längerem Verweilen im Eis-Kochsalzgemisch nicht erstarrte und sich, in Aceton gelöst, permanganat-beständig erwies.

0.2054 g Sbst.: 0.6764 g  $CO_2$ , 0.1825 g  $H_2O$ .

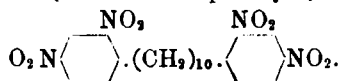
$C_{20}H_{26}$ . Ber. C 90.16, H 9.84.

Gef. » 89.82, » 9.94.

### 3) 1.10-Diphenyl-decan ans 1.10-Diphenyl-decan-1.10-dion.

Unseren früheren Angaben über Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung haben wir nichts Wesentliches hinzuzufügen. Zu ihrer Charakterisierung eignet sich, wie wir inzwischen fanden, ihr Tetranitroderivat, vermutlich

1.10-Bis-(2.4-Dinitrophenyl)-decan,



Es entsteht leicht, wenn man 1 g Kohlenwasserstoff in 4 ccm eiskalte Salpetersäure (spez. Gew. 1.52) eintropfen läßt, unter guter Kühlung langsam 4 ccm Schwefelsäure zufügt und das Gemisch nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann läßt man erkalten und gießt auf Eis. Das Reaktionsprodukt fällt als gelbes, allmählich erstarrendes Öl aus. Es krystallisiert aus heißem

absoluten Alkohol in gelblichweißen Nadelchen, schmilzt bei 63° und löst sich leicht in Chloroform, schwer in Äther und Eisessig, noch schwerer in Ligroin.

0.1479 g Sbst.: 0.3015 g CO<sub>2</sub>, 0.0746 g H<sub>2</sub>O.

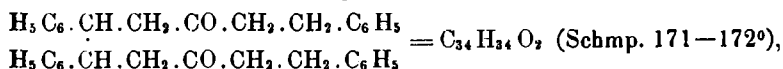
C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 55.68, H 5.52.

Gef. » 55.60, » 5.64.

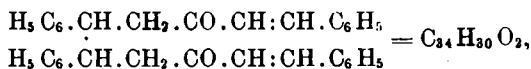
### B. 1a) 1.5-Diphenyl-pentan aus *s*-Dibenzyl-aceton.

*s*-Dibenzyl-aceton aus Dibenzal-aceton.

Über die Reduktion des Dibenzalacetons zu Dibenzylaceton nach der Methode von Paal hat der eine von uns schon vor einigen Monaten an dieser Stelle berichtet<sup>1)</sup>. Wir haben sie seitdem zu präparativen Zwecken häufig wiederholt und dabei die früheren Angaben, soweit die Ausbeute an *s*-Dibenzylaceton in Frage kommt, durchaus bestätigt gefunden. Dagegen konnten wir, trotzdem wir an den Versuchsbedingungen wesentlich nichts geändert hatten, das früher beschriebene Nebenprodukt C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> vom Schmp. 126° nicht wieder isolieren. Statt seiner erhielten wir zwei andere Substanzen, deren eine sich durch Zusammensetzung und Verhalten mit dem von Harries und Gollnitz<sup>2)</sup> beschriebenen 1.5.6.10-Tetraphenyl-decan-3.8-dion,



identisch erwies. Die zweite enthielt vier Wasserstoffatome weniger, schmolz bei 207—208° und gab, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, eine intensive Farbenreaktion, wie solche für viele  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone charakteristisch sind. In ihr dürfte deshalb das zweifach ungesättigte Analogon des Ketons von Harries und Gollnitz, 1.5.6.10-Tetraphenyl- $\Delta^{1,9}$ -dekadien-3.8-dion,



vorliegen. Wir vermuten, daß diese ihrem quantitativen Ergebnis nach sehr unbedeutenden Schwankungen im Verlauf der Reduktion auf Unterschiede in der Beschaffenheit der jeweils benutzten Palladium-Präparate zurückzuführen sind, wie sie auch von anderer Seite im hiesigen Institut wiederholt beobachtet wurden<sup>3)</sup>.

Bei unseren Versuchen verfahren wir folgendermaßen: 25 g möglichst fein gepulvertes Dibenzal-aceton wurden in 250 ccm Alkohol suspendiert, eine Aufschwemmung von 0.05 g kolloidalem Palladium (von Kalle & Co. bezogen) in 10 ccm Wasser zugesetzt und bei Atmosphärendruck mit Wasser-

<sup>1)</sup> B. 45, 48 [1912].

<sup>2)</sup> A. 330, 235 [1904].

<sup>3)</sup> cf. dazu übrigens auch Paal, B. 45, 2226 [1912].

stoff geschüttelt. Das Ausgangsmaterial ging mit dem Fortschreiten der Reduktion langsam in Lösung. Gleichzeitig fiel aber ein voluminöser weißer Niederschlag aus. Er umhüllte das Palladium und brachte es allmählich zum Ausflocken, so daß wir wiederholt eine neue Portion davon nachfüllen mußten, um die Reaktion im Gang zu erhalten. Als sich auch so keine weitere Wasserstoffabsorption mehr erreichen ließ, filtrierten wir ab, entfernten aus dem Filtrat den Alkohol im Dampfstrom und destillierten das zurückbleibende rohe Dibenzylaceton unter vermindertem Druck. Es ging unter 12 mm bei 206° über. Im Kolben blieb ein nicht sehr beträchtlicher fester Rückstand, der sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Aceton leicht von beigemengtem Harz trennen ließ. Er bildete schließlich weiße Nadeln vom Schmp. 173—174° und wurde ohne auffällige Erscheinungen von konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen.

0.1487 g Sbst.: 0.4688 g CO<sub>2</sub>, 0.0965 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 86.08, H 7.17.

Gef. » 85.98, » 7.19.

Der auf dem Filter zurückgebliebene palladiumhaltige Niederschlag wurde ebenfalls in siedendem Aceton gelöst, zur Entfernung des Palladiums mit einigen Tropfen Kochsalzlösung aufgeköcht und filtriert. Aus dem Filtrat schied sich nach einiger Zeit ein weißes Krystallpulver ab, das sich in Alkohol und Eisessig auch in der Wärme nur schwierig, in konzentrierter Schwefelsäure leicht mit prachtvoll purpurroter Farbe löste und bei 207—208° schmolz.

0.1336 g Sbst.: 0.4240 g CO<sub>2</sub>, 0.0776 g H<sub>2</sub>O. — 0.1604 g Sbst.: 0.5114 g CO<sub>2</sub>, 0.0941 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 86.77, H 6.43.

Gef. » 86.56, 86.95, » 6.57, 6.56.

Völlig vermeiden kann man die Bildung aller dieser Nebenprodukte, wenn man beim Aufbau des Dibenzylacetons von dem jetzt ebenfalls bequem zugänglichen Benzylaceton ausgeht. Man kondensiert es nach den Angaben von Harries und Gollnitz<sup>1)</sup> mit Benzaldehyd zu Benzal-benzyl-aceton (1.5-Diphenyl- $\Delta^1$ -penten-3-on, H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>.CH:CH.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) und sättigt dieses nach Paal mit Wasserstoff.

1.5-Diphenylpentan-3-ol[*s*-Dibenzyl-isopropylalkohol],  
H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

23.6 g Dibenzylaceton wurden mit der 10-fachen Menge Alkohol verdünnt und bei Siedetemperatur durch allmähliches Eintragen von 14 g Natrium reduziert. Beim Abblasen des Alkohols aus der mit Salzsäure neutralisierten Lösung blieb das Carbinol als braunes Öl zurück. Es wurde durch wiederholte Destillation gereinigt (Sdp. 11

<sup>1)</sup> A. 330, 233 [1904].



218°) und bildete danach eine weiße, in den gebräuchlichen organischen Solvenzien leicht lösliche Krystallmasse vom Schmp. 47—48°.

0.1966 g Sbst.: 0.5987 g CO<sub>2</sub>, 0.1457 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 84.94, H 8.30.

Gef. » 84.96, » 8.39.

### 1.5-Diphenyl- $\Delta^2$ -penten, H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>.CH<sub>2</sub>.CH:CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

12 g *s*-Dibenzyl-isopropylalkohol wurden in einem Destillierkolben mit 24 g frisch geschmolzenem Chlorzink vermischt und unter vermindertem Druck im Metallbad langsam erhitzt. Nach einiger Zeit erfolgte unter lebhaftem Aufschäumen Reaktion. Es ging ein farbloses Öl über, das bei nochmaliger Destillation unter 10 mm Druck bei 184—185° kochte und sich als der erwartete Kohlenwasserstoff erwies; Ausbeute daran 10 g.

0.2256 g Sbst.: 0.7603 g CO<sub>2</sub>, 0.1668 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 91.84, H 8.16.

Gef. » 91.91, » 8.27.

### 1.5-Diphenyl-pentan, H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Schüttelt man mit der 10-fachen Menge Alkohol verdünntes 1.5-Diphenyl- $\Delta^2$ -penten nach Zusatz einiger Hundertstel Gramm kolloidalen Palladiums mit Wasserstoff, so nimmt es schnell und glatt ein Molekül davon auf und verwandelt sich in den gesättigten Kohlenwasserstoff. Er bleibt als farbloses, schwach aromatisch riechendes Öl zurück, wenn man die Lösung nach dem Ausflocken und Abfiltrieren des Palladiums mit Wasserdampf behandelt, und siedet unter 10 mm bei 187—189° (v. Braun und Deutsch<sup>1)</sup>) Sdp.<sub>12</sub> 190—200°).

0.2318 g Sbst.: 0.7733 g CO<sub>2</sub>, 0.1806 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 91.01, H 8.99.

Gef. » 90.99, » 8.72.

### 1 b) 1.5-Diphenyl-pentan aus Phenyl- $\delta$ -phenyl-butylketon.

Phenyl-[ $\delta$ -phenyl-butyl]-keton [1.5-Diphenyl-pentan-1-on],  
H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Bei unseren ersten Versuchen mit diesem Keton, die wir Anfang August 1911 anstellten, hatten wir es nur als Flüssigkeit in Händen gehabt<sup>2)</sup>. Als wir es im darauf folgenden Winter von neuem bereiteten und durch Schütteln mit Permanganat-Lösung die letzten Spuren ungesättigter Beimengungen entfernt hatten, erstarrte es freiwillig zu

<sup>1)</sup> B. 45, 1273 [1912].

<sup>2)</sup> B. 45, 51 [1912]; cf. dazu auch Strauß, A. 303, 299 [1912].

farblosen, flachen Nadeln, die auf Ton abgepreßt und zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert bei 47° schmolzen.

0.1700 g Sbst.: 0.5333 g CO<sub>2</sub>, 0.1166 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 85.67, H 7.62.

Gef. » 85.48, » 7.67.

Aus dem Harz, das bei der Destillation des Rohketons im Kolben zurückbleibt, konnten wir gelegentlich eine geringe, zu genauerer Untersuchung nicht ausreichende Menge fester Substanz isolieren, die aus Alkohol oder Aceton in weißen, bei 143° schmelzenden Nadelchen krystallisierte.

1.5-Diphenyl-pentan-1-ol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, gewannen wir in derselben Weise wie die isomere Verbindung aus dem ihr zugeordneten Keton. Das rohe Produkt war dunkelrot gefärbt. Bei der Destillation unter vermindertem Druck (12 mm) ging die Hauptmenge — aus 23.6 g Keton etwa 16 g — bei 217° als farbloses, beim Abkühlen nicht erstarrendes Öl über; der Rest blieb als klares, dunkelrotes Harz im Kolben zurück.

0.1962 g Sbst. (Destillat): 0.6133 g CO<sub>2</sub>, 0.1467 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 84.94, H 8.30.

Gef. » 84.95, » 8.37.

1.5-Diphenyl-*Δ*<sup>1</sup>-penten, H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>.CH:CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

1.5-Diphenyl-pentan-1-ol verhält sich, mit wasserfreiem Chlorzink vorsichtig erhitzt, merklich anders wie das in 3 hydroxylierte Isomere. Es liefert nämlich nur wenig Diphenylpenten neben erheblichen Mengen eines hochsiedenden, anscheinend polymeren Kohlenwasserstoffs.

Das monomolekulare 1.5-Diphenyl-*Δ*<sup>1</sup>-penten ist eine farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp<sub>11</sub>. 186°. Aus 15 g Diphenylpentan-1-ol wurden 5 g davon erhalten.

0.1770 g Sbst.: 0.5939 g CO<sub>2</sub>, 0.1346 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 91.84, H 8.16.

Gef. » 91.51, » 8.51.

Die polymere Verbindung, die auch bei der Rektifikation des rohen Diphenyl-*Δ*<sup>1</sup>-pentens über Natrium reichlich zu entstehen scheint, destillierte bei 11 mm zwischen 330° und 350° unter geringer Zersetzung. Das Destillat ergab infolgedessen bei der Analyse nur annähernd stimmende Werte.

0.1661 g Sbst.: 0.5560 g CO<sub>2</sub>, 0.1201 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>)<sub>x</sub>. Ber. C 91.84, H 8.17.

Gef. » 91.29, » 8.09.

Wir haben es zunächst nicht weiter untersucht.

## 1.5-Diphenyl-pentan.

1.5-Diphenyl- $\Delta^1$ -penten wurde unter denselben Bedingungen wie die  $\Delta^2$ -Verbindung reduziert. Es lieferte einen gesättigten Kohlenwasserstoff  $C_{17}H_{20}$ , der mit dem auf anderem Wege gewonnenen Präparat in jeder Hinsicht übereinstimmte.

0.2214 g Sbst.: 0.7372  $CO_2$ , 0.1764 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{20}$ . Ber. C 91.01, H 8.99.

Gef. » 90.82, » 8.91.

Durch Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure werden ferner beide Körper in dasselbe

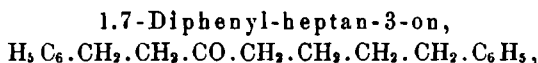
Tetranitro-diphenyl-pentan,  $(NO_2)_2C_6H_3.(CH_2)_5.C_6H_3(NO_2)_2$ , verwandelt. Wir verfahren dabei im einzelnen genau wie bei der Nitrierung des Diphenyldecans. Die rohe Nitroverbindung bildet gelbe, schmierige Flocken; aus siedendem Eisessig erhielten wir sie in feinen, gelblichweißen Nadelchen vom Schmp. 126°.

0.1762 g Sbst.: 0.3271 g  $CO_2$ , 0.0632 g  $H_2O$ .

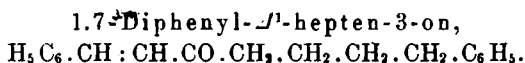
$C_{17}H_{16}O_8N_4$ . Ber. C 50.47, H 3.98.

Gef. » 50.43, » 3.99.

## 2) 1.7-Diphenyl-heptan aus 1.7-Diphenyl-heptan-3-on.



haben wir uns zuerst nach den früheren Angaben des einen von uns<sup>1)</sup> durch Reduktion von Benzal-cinnamal-aceton bereitet. Wir fanden es dann aber vorteilhafter, als Ausgangsmaterial das bisher noch unbekannte 1.7-Diphenyl- $\Delta^1$ -hepten-3-on zu verwenden.



36 g Methyl- $\delta$ -phenylbutyl-ke-ton<sup>2)</sup> wurden mit 18 g Benzaldehyd in 500 ccm Alkohol gelöst, 500 ccm Wasser und 36 g 20-prozentige Natronlauge zugesetzt und das Ganze unter öfterem Umschütteln eine Woche lang sich selbst überlassen. Dann säuerten wir mit Essigsäure an, bliesen den Alkohol ab und destillierten das ölige Reaktionsprodukt im Vakuum. Es ging bei 12 mm zum weitaus größten Teil um 240° über, Vorlauf und nicht destillierbarer Rückstand waren sehr gering. Die Hauptfraktion bildete ein gelbliches Öl, das beim Abkühlen zu einer weißen Krystallmasse erstarrte; in ihr lag das gesuchte Keton vor.

<sup>1)</sup> B. 45, 52 [1912].

<sup>2)</sup> B. 44, 2594 [1911].

0.1705 g Sbst.: 0.5410 g CO<sub>2</sub>, 0.1151 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 86.33, H 7.63.

Gef. » 86.54, » 7.55.

1.7-Diphenyl- $\Delta^1$ -hepten-3-on löst sich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln; aus verdunstendem Methylalkohol kristallisiert es in farblosen Blättchen vom Schmp. 25°. In äthylalkoholischer Lösung mit H<sub>2</sub> + Pd-Kolloid geschüttelt liefert es 1.7-Diphenylheptan-3-on in quantitativer Ausbeute.

1.7-Diphenylheptan-3-ol,

H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

aus Diphenylheptanon in gewohnter Weise durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gewonnen, siedet unter 11 mm bei 233°. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus wenig Alkohol bei 42—43°.

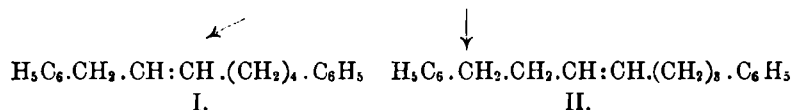
0.2070 g Sbst.: 0.6442 g CO<sub>2</sub>, 0.1642 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O. Ber. C 85.02, H 9.01.

Gef. » 84.88, » 8.87.

Der ungesättigte Kohlenwasserstoff daraus, 1.7-Diphenylhepten — ob  $\Delta^2$  — [I] oder  $\Delta^3$  — [II],

H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CHOH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



oder ein Gemisch beider Isomeren, haben wir einstweilen unentschieden gelassen — siedet unter 10 mm bei 201—203°.

0.2384 g Sbst.: 0.7937 g CO<sub>2</sub>, 0.1920 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 91.13, H 8.87.

Gef. » 90.80, » 9.01.

Die Ausbeute daran ist recht gut, ebenso wie an seinem Reduktionsprodukt, dem

1.7-Diphenylheptan, H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

das unter 12 mm bei 207—208° überdestilliert.

0.1912 g Sbst.: 0.6346 g CO<sub>2</sub>, 0.1625 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>. Ber. C 90.41, H 9.59.

Gef. » 90.52, » 9.51.

Das analysierte Präparat erwies sich, in Aceton gelöst, permanganat-beständig.

## 3) 1.9-Diphenyl-nonan aus 1.9-Diphenyl-nonan-5-on.

Über Diphenyl-nonanon aus Di-cinnamal-aceton, vergl. Borsche, l. c.

1.9-Diphenyl-nonan-5-ol,  $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3 \cdot CH(OH)$ , (Sdp.<sub>11</sub> 251°) bildet eine zähe, farblose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, die auch bei längerem Verweilen in einer Kältemischung nicht krystallisierte.

0.1784 g Sbst.: 0.5560 g CO<sub>2</sub>, 0.1525 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O. Ber. C 85.07, H 9.52.  
Gef. » 85.00, » 9.56.

Mit Chlorzink erhitzt, geht es über in

1.9-Diphenyl-*Δ*<sup>4</sup>-nonen,  
 $H_5C_6 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ,  
ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl vom Sdp.<sub>11</sub> 231–233°.

0.1767 g Sbst.: 0.5884 g CO<sub>2</sub>, 0.1527 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>. Ber. C 90.59, H 9.42.  
Gef. » 90.81, » 9.67.

Schüttelt man es in alkoholischer Lösung bis zur Permanganatbeständigkeit mit H<sub>2</sub> + Pd-Kolloid, so erhält man in vorzüglicher Ausbeute

1.9-Diphenyl-nonan,  $H_5C_6 \cdot (CH_2)_9 \cdot C_6H_5$ ,  
ein farbloses Öl vom Sdp.<sub>11</sub> 235°.

0.2028 g Sbst.: 0.6672 g CO<sub>2</sub>, 0.1785 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>. Ber. C 89.98, H 10.07.  
Gef. » 89.73, » 9.95.

## 489. F. W. Semmler und Felix Risse: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (zur Konstitution des Selinens).

(Eingegangen am 9. Dezember 1912.)

In unserer letzten Abhandlung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß das Sesquiterpen Selinen, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> aus Sellerie-Samen durch Wasserdampfdestillation gewonnen werden kann. Über seine Konstitution wurde soviel ermittelt, daß es nach seinen physikalischen Daten zweifellos bicyclisch zweifach ungesättigt ist, also zwei Ringe und zwei doppelte Bindungen enthält. Dieser Schluß, hergeleitet aus den physi-

<sup>1)</sup> B. 45, 3301 [1912].