

## 247. Hans Kleinfeller und Franz Eckert: Ein eigenartiger Fall von „Pinakolin“-Umlagerung.

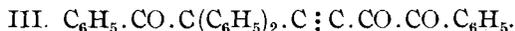
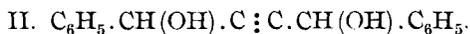
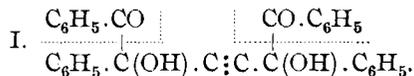
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 27. April 1929.)

Läßt man auf Acetylen-dimagnesiumbromid Benzil einwirken, so geht von den verschiedenen theoretisch möglichen Reaktionen diejenige vor sich, bei der 2 Mol. Diketon mit 1 Mol. Grignard-Verbindung sich umsetzen<sup>1)</sup>; es entsteht die schön krystallisierende Verbindung I vom Schmp. 154<sup>0</sup>. Ihre Struktur wird dadurch bewiesen, daß beim Erwärmen mit wäßrigen Alkalien quantitativ an den bezeichneten Stellen Hydrolyse eintritt und neben Benzoesäure 1,4-Diphenyl-butin-2-diol-1,4 (II) vom Schmp. 145<sup>0</sup> gebildet wird, das bereits früher von Dupont<sup>2)</sup> aus Benzaldehyd und Acetylen-dimagnesiumbromid dargestellt worden ist. Die angegebene Spaltung entspricht der Spaltung des Benzoins in Benzoesäure und Benzylalkohol<sup>3)</sup>, die aber nur unter viel energischeren Bedingungen (Erhitzen mit 60–80-proz. Kalilauge) erzwungen werden kann.

Unter dem Einfluß wasser-abspaltender Mittel — z. B. Kochen mit alkohol. Salzsäure — verliert Verbindung I ein Molekül Wasser, und es entsteht eine ausgezeichnet krystallisierende, äußerlich vollkommen dem Benzil gleichende Substanz vom Schmp. 213<sup>0</sup>. Wäre hierbei unter Wanderung zweier Phenylgruppen und Aufhebung der 3-fachen Bindung ein Fünfring gebildet worden, so müßten die beiden Benzoylgruppen sich leicht entfernen lassen — wie bei I — und hierbei Diphenyl-furan entstehen. Diese Umwandlung läßt sich nicht bewerkstelligen. Bei der Wasser-Abspaltung hat vielmehr eine Wanderung einer Phenylgruppe analog wie bei einer normalen Pinakolin-Umlagerung stattgefunden, im vorliegenden Fall jedoch über eine .C:C.-Gruppe hinweg. Das derart entstandene Triketon (III) mit 3-facher Bindung, infolge zweier in 1,2-Stellung zueinander befindlicher Ketogruppen gelb gefärbt, bildet ein Trioxim vom Schmp. 237<sup>0</sup>.

Inwieweit die geschilderte Erscheinung sich bei Acetylen-glykolen<sup>4)</sup> verallgemeinern läßt, sollen weitere Versuche zeigen.



<sup>1)</sup> Im allgemeinen reagieren Diketone mit Organomagnesiumverbindungen mit beiden Carbonylgruppen; vergl. Houben-Weyl, Methoden d. organ. Chemie, 4. Bd., S. 823, u. neuerdings E. Pace, C. **1929**, I 1433.

<sup>2)</sup> G. Dupont, Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1121 [1910]; C. **1910**, II 72.

<sup>3)</sup> E. Knoevenagel und J. Arndts, B. **35**, 1983 [1902].

<sup>4)</sup> Acetylen-glykole geeigneter Struktur geben unter Wasser-Austritt Acetylenolefine; vergl. z. B. C. **1912**, I 173. Über Bildung von Furan-Derivaten vgl. J. Salkind und A. Kruglow, B. **59**, 1936 [1926], **61**, 2306 [1928].

**Beschreibung der Versuche.****1.2.5.6-Tetraphenyl-hexin-3-diol-2.5-dion-1.6 (I).**

Eisgekühlte Lösungen molekularer Mengen von Acetylen-dimagnesiumbromid<sup>5)</sup> und Benzil in Chloroform werden auf einmal zusammengegeben. Die Reaktion macht sich bei nicht zu verdünnten Lösungen durch Farbveränderung, sowie durch einen allmählich sich vermehrenden Niederschlag bemerkbar und ist nach 24-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur unter Feuchtigkeits-Abschluß beendet. Dann zersetzt man das gesamte Reaktionsgemisch in üblicher Weise durch Eintragen in wäßrige Ammoniumchlorid-Lösung, trennt die Chloroform-Schicht von der Zersetzungs-Flüssigkeit und trocknet sie mit Magnesiumsulfat. Die nach Abdampfen des Chloroforms hinterbleibende dunkelgefärbte, zähe Masse wird mit nicht zuviel Alkohol angerührt; im Verlaufe von 12—24 Stdn. scheidet sich das Hexin-Derivat in derben, meist achtseitig begrenzten Krystallen ab, die mehrfach aus Alkohol umgelöst werden. Farblose Krystalle von Schmp. 154°; leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther.

4.470 mg Sbst.: 13.200 mg CO<sub>2</sub>, 2.00 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 80.7, H 4.9. Gef. C 80.5, H 5.0.

**1.4-Diphenyl-butin-2-diol-1.4 (II).**

Kocht man das Hexin-Derivat I mit wäßriger Natronlauge beliebiger Konzentration, so beobachtet man sehr bald eine Verminderung der an sich in der wäßrigen Flüssigkeit unlöslichen Substanz. Nach etwa 1-stdg. Kochen ist die Hydrolyse beendet, und der noch in der Lauge befindliche feste Körper stellt jetzt die in der Überschrift genannte Substanz dar. Sie wird abfiltriert und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 145°. Dupont (loc. cit.) gibt als Schmp. 142° an. Um die bei der Umsetzung entstandene Benzoesäure zu isolieren, wird das alkalische Filtrat angesäuert und ausgeäthert.

Zur quantitativen Bestimmung der abgespaltenen Benzoesäure wurde die Hydrolyse mit 0.2-n. Natronlauge durchgeführt und die unverbrauchte Lauge zurücktitriert.

0.2585 g Sbst.: 5.0 ccm 0.2-n. NaOH; ber. für 2 Mol. Benzoesäure 5.3 ccm 0.2-n. NaOH.

**1.2.2.6-Tetraphenyl-hexin-3-trion-1.5.6 (III).**

Wird das Diketon I mehrere Stunden mit gesättigter alkoholischer Salzsäure am Rückflußkühler gekocht und die erhaltene gelbe Lösung eingedampft, so erhält man eine durch ölige Bestandteile verunreinigte krystallinische Masse. Es empfiehlt sich, durch 2—3-maliges Abdampfen mit Alkohol die Salzsäure vollständig zu entfernen, da sonst die Reinigung des krystallinischen Produktes erschwert ist. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus viel Alkohol wird das Triketon in schönen, rein gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 213° erhalten.

5.028 mg Sbst.: 15.425 mg CO<sub>2</sub>, 2.26 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 84.1, H 4.7. Gef. C 83.7, H 5.0.

<sup>5)</sup> Über rationelle Darstellung größerer Mengen dieser Grignard-Verbindung siehe Journ. prakt. Chem. [2] 119, 66 [1928].

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast-Carlsohn<sup>6)</sup>: 0.0035 g Sbst. in 0.1131 g Campher:  $\Delta$  3°.

$C_{30}H_{20}O_3$ . Ber. Mol.-Gew. 428. Gef. Mol.-Gew. 412.

Zur Überführung in das Trioxim wird das Triketon in alkoholischer Lösung mit einer wäßrigen Lösung von Hydroxylamin-Chlorhydrat (etwas mehr als die berechnete Menge) und Natriumacetat vermischt und die Flüssigkeit am Rückflußkühler gekocht. Nach 1-stdg. Kochen ist die gelbe Farbe der Lösung verschwunden, und bald darauf beginnt die Abscheidung von farblosen Nadeln. Wenn sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt (nach etwa 3—4 Stdn.), wird die Mischung in Eis gekühlt, das in Alkohol schwer lösliche krystallinische Produkt abfiltriert und aus viel Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 237°.

3.441 mg Sbst.: 9.620 mg  $CO_2$ , 1.54 mg  $H_2O$ .

$C_{30}H_{23}O_3N_3$ . Ber. C 76.1, H 4.9. Gef. C 76.3, H 5.0.

### 248. R. O. Herzog und Armin Hillmer: Zur Kenntnis des Lignins (II.)<sup>1)</sup> (Vorläuf. Mitteil.).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 27. April 1929.)

Vor einiger Zeit haben wir auf die Ähnlichkeit hingewiesen, die das ultraviolette Absorptionsspektrum des Lignins und die Spektren von Verbindungen mit dem Coniferylrest zeigen. Diese Ähnlichkeit — in Verbindung mit den bekannten Beobachtungen von P. Klason, E. Heuser u. a. — macht die Annahme wahrscheinlich, Lignin sei ein polymeres Coniferylderivat<sup>2)</sup>. Dieser Anschauung steht auch der neuerdings von K. Freudenberg vertretene Standpunkt nahe. Kürzlich<sup>3)</sup> wurde aus dem Absorptionsspektrum geschlossen, daß der Coniferylaldehyd — wenigstens als solcher, d. h. mit einer freien Aldehydgruppe — am Aufbau des Lignins in nennenswerten Mengen nicht beteiligt sei.

Die soeben erschienenen Veröffentlichungen Hrn. K. Freudenbergs<sup>4)</sup>, deren zweite er uns freundlicherweise im Manuskript zugänglich gemacht hat, veranlassen uns, nachstehend kurz über weitere Versuche zu diesem Gegenstand zu berichten, die einerseits die Autoxydation von Isoeugenol und andererseits das Lignin aus Roggen-Stroh betreffen.

<sup>6)</sup> B. 60, 474 [1927].

<sup>1)</sup> I.: B. 60, 365 [1927]; s. a. Ztschr. physiol. Chem. 168, 117 [1927].

<sup>2)</sup> Es ist bekannt, daß im allgemeinen nur Verbindungen mit der Propenyl-Seitenkette (R.CH:CH.CH<sub>3</sub>), zu denen auch der Coniferylalkohol gehört, zur Polymerisation neigen, nicht dagegen solche mit einer Allyl-Seitenkette (R.CH<sub>2</sub>.CH:CH<sub>2</sub>). Nur in einem Falle hat der eine von uns (Hillmer) spektroskopische Beobachtungen gemacht, aus denen hervorgeht, daß das Eugenol — dem Allyl-Typus zugehörig — in verschiedenen Konzentrationen verschiedene Konstitution hat, wobei das Auftreten einer dimeren Form wahrscheinlich ist. Hierüber soll später berichtet werden.

<sup>3)</sup> A. Hillmer und E. Hellriegel, B. 62, 725 [1929].

<sup>4)</sup> 8. Mitt. üb. Lignin u. Cellulose: Sitzungsber. d. Heidelberg. Akad. d. Wiss. 1928, Nr. 19; 10. Mittel.: B. 62, 1554 [1929].