

mit reinem Seselin (aus *Seseli indicum* (Wall.) W. et A.) trat keine Erniedrigung des Schmelzpunkts ein.

5.729 mg Sbst.: 15.490 mg CO₂, 2.745 mg H₂O.

C₁₄H₁₂O₃. Ber. C 73.65, H 5.30. Gef. C 73.74, H 5.36.

0.1985 g reines Seselin (aus *Skimmia japonica*) wurden in 12 ccm Eisessig bei ungefähr 40° mittels Pd-Mohrs katalytisch hydriert. Aufgenommen wurden bei 12° und 745 mm 49 ccm, ber. waren 42 ccm. Zur Aufarbeitung wurde filtriert, mit Äther nachgewaschen, im Vak. eingedampft und der Rückstand bei 1 mm und 150° (Luftbad) destilliert (0.1990 g). Schmp. nach dem Umlösen aus Methylalkohol: 106—107°.

In ähnlicher Weise wurde Seselin (aus *Seseli indicum*) hydriert. Schmp. des erhaltenen Tetrahydro-seselins: 106—107°. Im Gemisch mit der gleichen, aus *Skimmia japonica* dargestellten Verbindung trat keine Schmp.-Depression auf.

4.194 mg Sbst.: 11.160 mg CO₂, 2.585 mg H₂O (Pregl).

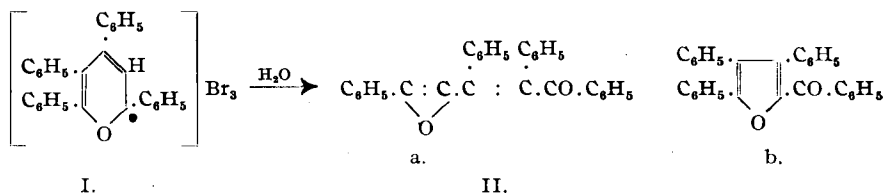
C₁₄H₁₆O₃. Ber. C 72.36, H 6.95. Gef. C 72.57, H 6.90.

59. Ferdinand Quint, R. Pütter und Walther Dilthey: 2-Benzoyl-3.4.5-triphenyl-furan als Oxydationsprodukt der Tetraphenylpyreniumsalze und des Tetraphenyl-cyclopentadienons [Pyrenium XXX.¹⁾; Heteropolare XXXII.²⁾].

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

(Eingegangen am 6. Januar 1938.)

Anlässlich der Untersuchung der 2.4.5.6-Tetraphenyl-pyreniumsalze und deren Pseudobase, die etwa zwei Jahrzehnte zurückliegt³⁾, konnte die Beobachtung gemacht werden, daß 2.4.5.6-Tetraphenyl-pyrenium-perbromid I bei der hydrolytischen Zersetzung nicht die zugehörige bei 112° bzw. 142° schmelzende Pseudobase⁴⁾, die mit Säuren die Ausgangssalze



leicht wieder zurückbildet, sondern einen um zwei Wasserstoffatome ärmeren Körper, also ein Oxydationsprodukt vom Schmp. 166° lieferte, welches keine Pyreniumsalze mehr zurückgab, auch wenn es mit Reduktionsmitteln behandelt wurde. Die Natur dieses Stoffes konnte damals nicht aufgeklärt

¹⁾ Pyrenium, XXIX. Mittel.: Journ. prakt. Chem. [2] **150**, 45 [1937].

²⁾ Heteropolare, XXXI. Mittel.: Journ. prakt. Chem. [2] **150**, 40 [1937].

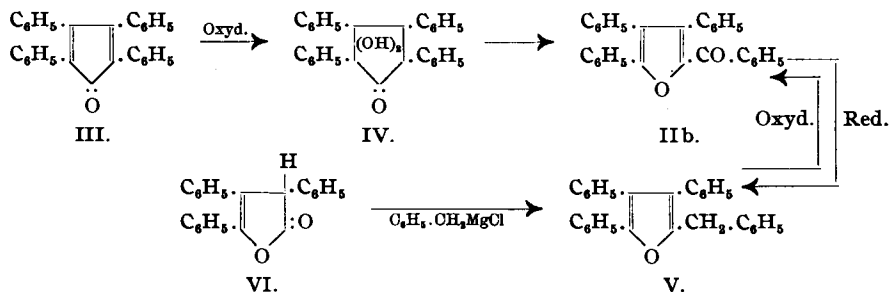
³⁾ Pyrenium, V. Mittel.: B. **52**, 2040 [1919].

⁴⁾ Ergänzend sei bemerkt, daß die Umlagerung der Enolform, Schmp. 112°, in die Ketoform, Schmp. 142°, auch durch Kochen in Eisessig bewirkt werden kann.

werden, man gab ihm die vorläufige Formel eines Oxidokörpers IIa der offenen Kette, obwohl seine Beständigkeit schon damals gegen diese Formel sprach.

Einige Jahre später⁵⁾ wurde beobachtet, daß Pentaphenylpyreniumsalze bei dem Versuch ihrer Verwandlung in die Pseudobase teilweise tiefer greifende Zersetzung erlitten. Aus dem entstehenden Harz war leicht ein sehr beständiger Stoff zu isolieren, der als Tetraphenylfuran erkannt werden konnte. Damals wurde in einer Fußnote bemerkt, daß das in der V. Mitteilung³⁾ vorläufig als Oxidoverbindung formulierte Oxydationsprodukt vom Schmp. 166° vermutlich auch ein Furanderivat sei. Eine experimentelle Bestätigung hierfür wurde aber auch damals noch nicht erbracht. Wenn überhaupt ein Furanderivat vorlag, so kam in erster Linie das 2-Benzoyl-3.4.5-triphenylfuran (IIb) in Betracht.

Dieses Benzoyltriphenylfuran war nun aber kürzlich⁶⁾ aus Tetraphenylcyclopentadienon (III) durch Oxydation mit Salpetersäure und Behandeln des hierbei entstehenden Dioxykörpers (IV) mit Alkali erhalten und in seiner



Konstitution dadurch festgelegt worden, daß es durch Zinkstaubdestillation in 2-Benzyl-3.4.5-triphenylfuran (V) übergeführt wurde, welches letzteres durch Synthese aus VI mit Benzylmagnesiumchlorid erhalten werden konnte²⁾.

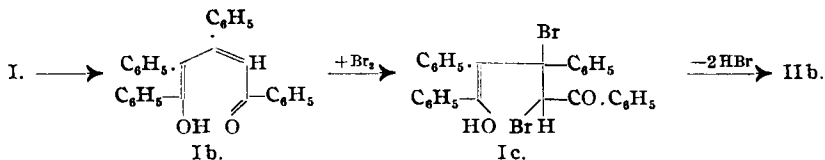
Ein Vergleich der beiden bei 166° schmelzenden Abbauprodukte ergab ihre völlige Gleichheit nach Eigenschaften und Verhalten auch nach der Mischprobe, die keine Schmelzpunktniedrigung zeigte. Es ergab sich ferner, daß das auf S. 206 der XXX. Mitt. über Heteropolare⁶⁾ beschriebene Oxim vom Schmp. 230° auch der Mischprobe nach mit einem aus dem Abbauprodukt des Tetraphenylpyreniumbromids bereiteten Oxim identisch war. Beide Oxime schmolzen in ganz reinem Zustand bei 231—232°.

Das Benzoyltriphenylfuran wird in der Alkalischmelze aufgespalten, dabei bildet sich Benzoesäure und in sehr guter Ausbeute (aus 1 g 0.6 g) ein aus Alkohol oder Eisessig in Nadeln krystallisierender Körper, der in reinem Zustand bei 137° schmilzt und mit konz. Schwefelsäure grün fluoresciert. Der Analyse nach könnte er das bisher unbekannte 3.4.5-Triphenylfuran (C₂₂H₁₆O ber. C 89.16, H 5.4; gef. C 88.8, H 5.6) sein, jedoch steht seine Synthese noch aus.

⁵⁾ Pyrenium, XI. Mittell.: B. 55, 1275 [1922].

⁶⁾ R. Pütter u. W. Dilthey, Heteropolare, XXX. Mittell.: Journ. prakt. Chem. [2] 149, 184 [1937].

Für die Aufklärung des Weges, den das Tetraphenylpyrenium-perbromid I bis zum Benzoyltriphenylfuran durchschreitet, ist eine Beobachtung von Bedeutung, die in der V. Mitteilung⁷⁾ angeführt ist. Man erhielt nämlich ein in farblosen Nadeln krystallisierendes bromhaltiges Zwischenprodukt, welches äußerst lebhaft auch im Exsiccator Bromwasserstoffdämpfe ausstieß, so daß es nicht analysiert werden konnte. Daraus würde vielleicht zu folgern sein, daß sich aus dem Perbromid bei der hydrolytischen Zersetzung zunächst die Pseudobase bildet, die sofort die zwei restlichen Bromatome zu einem Dibromid aufnimmt, das dann unter doppeltem HBr-Verlust in Benzoylfuran übergeht. Die Formulierung dieses Dibromids wird von derjenigen der Pseudobase abhängen, für welche drei Formeln mit geschlossenem Pyranring oder vier (2 Enol- und 2 Ketoformen) mit offener Kette in Betracht kommen. Von den zahlreichen hiernach für das Bromaddukt möglichen Formeln sei unter der Annahme, daß der Pseudobase die Enolform Ib zukommt, nur eine Ic angegeben. Der Reaktionsverlauf wäre dann folgendermaßen zu deuten:



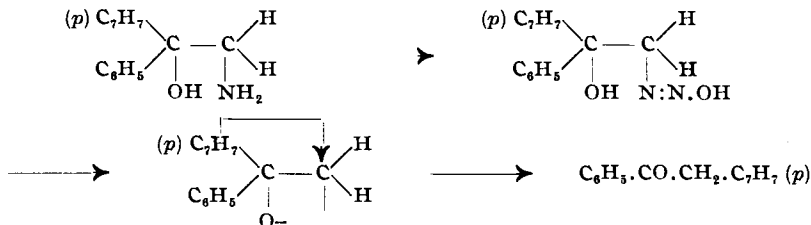
Unter bestimmten Oxydationsbedingungen stabilisieren sich also 2.4.5.6-Tetraphenylpyreniumsalz und Tetraphenylcyclopentadienon zu demselben Körper, dem 2-Benzoyl-3.4.5-triphenyl-furan.

60. Alex. McKenzie und Alex. Duthie Wood: Eliminierung der Aminogruppe aus tertiären Amino-alkoholen. IX. Mitteil.: Die Semi-pinakolin-Desaminierung von isomeren α - und β -Amino-alkoholen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, St. Andrews Universität, Dundee, Schottland.]

(Eingegangen am 17. Dezember 1937.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde über die Einwirkung von salpetriger Säure auf *racem.* 2-Amino-1-phenyl-1-*p*-tolyl-äthanol-(1) berichtet. Als Reaktionsprodukt wurde ω -*p*-Tolyl-acetophenon erhalten; für die Bildung des isomeren *p*-Tolyl-benzylketons bestand kein Anhaltspunkt. Im Gegensatz zu der *p*-Tolylgruppe zeigte also die Phenylgruppe bei dieser Umlagerung keine Wanderungsneigung.



⁷⁾ I. c., S. 2051.

¹⁾ McKenzie, Mills and Myles, B. 63, 904 [1930].