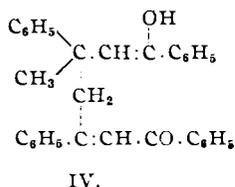
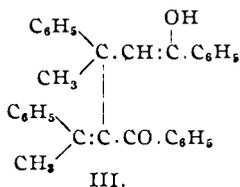
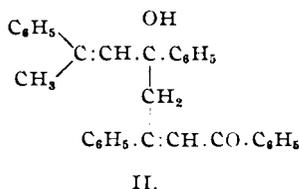
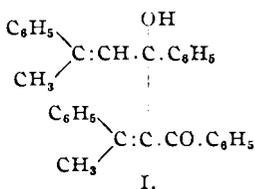


155. Dimitter Iwanow und Tschawdar Iwanow: Über die Kondensation der α, β -ungesättigten Ketone, I. Mitteil.: Über die Struktur des gewöhnlichen Dypnopinakons von Delacre.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Sofia.]

(Eingegangen am 6. Mai 1943.)

Im Laufe seiner Untersuchungen über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen vom Typus $\text{Ar} \cdot \text{CH}(\text{MgX}) \cdot \text{CO}_2\text{Na}$ auf Ketone fand der eine von uns ganz unerwartet bei Versuchen mit Dypnon ein neutrales Produkt¹⁾, obwohl man bei dieser Reaktion gewöhnlich eine entsprechende Oxysäure durch normale oder 1,4-Addition der Organomagnesiumverbindung erhält. Dieses neutrale Produkt erwies sich als identisch mit dem Dypnopinakon von Delacre²⁾. Da die dem Dypnopinakon von Delacre zugeschriebene Struktur seine Bildung durch Organomagnesiumverbindungen ausschließt, war sie sowie die der anderen Kondensationsprodukte des Dypnons unwahrscheinlich. Da festgestellt worden war, daß die Organomagnesiumverbindungen auf die Ketone nicht nur in den beiden üblichen Richtungen, sondern auch aldolisierend (ketolisierend) einwirken, indem die entsprechenden Ketole entstehen³⁾, wurde angenommen, daß auch die Entstehung des neutralen Produktes (Dypnopinakon) aus Dypnon und Phenylmagnesiumnatriumacetat auf die ketolisierende Wirkung der Organomagnesiumverbindung zurückzuführen ist⁴⁾. Die Untersuchungsergebnisse der Entstehung des Dypnopinakons durch verschiedene Organomagnesiumverbindungen und ihr Vergleich mit den von Delacre bei der Gewinnung und Erforschung des Dypnopinakons erhaltenen Ergebnissen⁵⁾ wiesen darauf hin, daß das Dypnopinakon ein Ketol des Dypnons ist. Es wurden für das Dypnopinakon die folgenden beiden Strukturen vorgeschlagen (I und II)⁶⁾:



¹⁾ D. Iwanow, M. Mihowa u. T. Christowa, Bull. Soc. chim. France [4] 51. 1325 [1932].

²⁾ D. Iwanow, Compt. rend. Acad. Sciences 199, 729 [1934].

³⁾ D. Iwanow u. A. Spassoff, Bull. Soc. chim. France [5] 2, 1435 [1935].

⁴⁾ D. Iwanow, Compt. rend. Acad. Sciences 199, 730 [1934].

⁵⁾ M. Delacre, Bull. Acad. Roy. Belg. [3] 22, 472 [1891]; Bull. Acad. Roy. Belg. (Cl. sciences) 4, 293 [1900]; Ann. Chim. [9] 2, 76, 81 [1914].

⁶⁾ D. Iwanow, Jahrb. d. Universität Sofia, Phys.-mathem. Fakultät, Bd. XXXI. Buch 2 (Chem.) 207 [1934/35].

Weitere Versuche zeigten, daß Dypnopinakon nur eine Oxygruppe besitzt und nicht zwei wie nach Delacre. Außerdem wurde durch n - C_3H_7MgBr der Beweis geliefert, daß das Dypnopinakon auch eine Keto-Gruppe besitzt — man erhielt den entsprechenden Dialkohol⁷⁾.

Wir sind noch heute der Meinung, daß die vor ungefähr acht Jahren von dem einen von uns gemachten Untersuchungen die Konstitution des Dypnopinakons als Ketol des Dypnons hinreichend beweisen. Außerdem geben aber auch die gemischten Ketole der aromatischen Ketone, wie Dypnopinakon, leicht durch Wasserabspaltung mit Eisessig oder Ameisensäure gelbe Produkte⁸⁾.

Ob aber dem Dypnopinakon eine der beiden angegebenen Strukturen (I und II) entspricht, ist noch nicht sicher. Bei der ersten nimmt man an, daß die Ketolkondensation durch ein Wasserstoffatom der Methingruppe zustande kommt, da aber ein Wasserstoffatom in dieser Stellung sehr schwer beweglich ist, ist eine solche Kondensation unwahrscheinlich. Bei der zweiten Struktur aber wird eine Ketolisierung durch das Wasserstoffatom der Methylgruppe in Nachbarschaft zur Doppelbindung angenommen, also eine Kondensation, welche die Bildung von Polyenen zur Folge haben sollte. Doch besitzen die gebildeten Verbindungen Eigenschaften, welche den entsprechenden Polyenen wenig ähnlich sind. Es ist nun zu entscheiden, ob die angegebenen Formeln die einzige Möglichkeit einer Kondensation des Dypnons darstellen, die zu Produkten von den Ketolen ähnlichen Eigenschaften führt.

Die ersten Produkte der Michaelschen Kondensation⁹⁾ sind, wenn man für sie den wahrscheinlichen Mechanismus der 1.4-Anlagerung annimmt, eine besondere Art von Ketolen, welche sich durch die Einwirkung von typisch aldolisierenden (ketolisierenden) Mitteln bilden und sich bei Destillation in die anfänglichen Carbonylverbindungen spalten¹⁰⁾, genau wie die echten Ketole. Folglich stehen die bisherigen Beobachtungen zugunsten der Ketolstruktur des Dypnopinakons im Einklang mit der Bildung von Ketolen entsprechend den Michaelschen Anfangsprodukten. Wenn wir aber annehmen, daß die Wasserstoffatome der Methin- und Methylgruppe des Dypnons beweglich genug sind, um zu einer Ketolkondensation zu führen, so muß mit ihnen auch eine Kondensation analog der Michaelschen möglich sein. Die ersten Produkte dieser Kondensationen werden dann III und IV sein.

Auch diese Produkte besitzen je eine Keto- und eine Oxygruppe, wie sie für das gewöhnliche Dypnopinakon bewiesen sind. (IV ist die Enolform der von Meerwein für das Dypnopinakon vorgeschlagenen Struktur¹¹⁾.)

Da grundsätzlich nichts gegen die Anlagerung der Dypnon-Moleküle aneinander in 1.2- oder 1.4-Stellung mittels eines Wasserstoffatoms der Methin- oder Methylgruppe spricht, besteht für die Struktur des Dypnopinakons die Wahl zwischen I, II, III und IV. I stellt ein durch normale Ketolkondensation beider Dypnon-Moleküle erhaltenes Produkt, III das Produkt einer normalen Michaelschen Kondensation dar. II, erhalten durch 1.2-Anlagerung mittels eines Wasserstoffatoms der Methylgruppe, entspricht

⁷⁾ D. Iwanow, Compt. rend. Acad. Sciences **199**, 730, 731 [1934].

⁸⁾ J. Colonge, Bull. Soc. chim. France [5] **2**, 57 [1935]; Thèse Lyon 1934, 106.

⁹⁾ A. Michael u. J. Ross, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4598 [1930]; **55**, 1632 [1933]; R. Connor u. D. Andrews, ebenda **56**, 2713 [1934]; **57**, 895 [1935].

¹⁰⁾ v. Kostanecki u. Roszbach, B. **29**, 1493, 1494 [1896].

¹¹⁾ B. **53**, 1832 [1920].

einer Polyenkondensation des Dypnons. IV gibt die Struktur eines Produktes der Anlagerung eines Wasserstoffatoms der Methylgruppe, aber in 1.4-Stellung, wieder. Dies ist eine besondere der Polyenkondensation analoge Art von Kondensation des Dypnons, jedoch durch Anlagerung in 1.4-Stellung des konjugierten Systems der Doppelbindung und der Carbonylgruppe. Diese Kondensationsart ist zuerst von Meerwein bei der Kondensation von Chalkon mit α -Methyl- β -äthyl-acrolein und für den besprochenen Fall (Dypnon-Kondensation) als möglich angenommen¹²⁾, aber nicht näher untersucht worden. Es handelt sich um eine bis jetzt nicht untersuchte Art der Michael'schen Kondensation.

Für das Zustandekommen dieser Kondensationsart bei der Darstellung von Dypnopinakon sprachen hauptsächlich die bisherigen Untersuchungen des einen von uns und auch die Ergebnisse anderer Autoren.

So stellte R. Kuhn fest, daß sich Crotonaldehyd mit Aldehyden durch Alkali oder Piperidin zu Polyenaldehyden kondensiert¹³⁾ (Polyenkondensation). Daraus folgt, daß der Labilisierungsgrad der Wasserstoffatome der Methylgruppe, welche sich an einer Doppelbindung und in β -Stellung zu einer Carbonylgruppe befindet, von derselben Ordnung ist, wie der einer Methylgruppe in α -Stellung zu einer Carbonylgruppe. Das Dypnon besitzt außerdem an der Doppelbindung eine Phenylgruppe, deren labilisierende Wirkung sich zu den Einflüssen der Doppelbindung und der Carbonylgruppe addiert. Infogedessen werden die Wasserstoffatome dieser Methylgruppe sicher beweglicher sein, als die des Crotonaldehyds.

Durch den Versuch, durch welchen einer von uns zuerst das Dypnopinakon erhielt, ist festgestellt worden, daß sich das Phenylmagnesiumnatriumacetat in 1.4-Stellung an das Dypnon anlagert¹⁴⁾. Dasselbe gilt auch für andere Organomagnesiumverbindungen. Da das Dypnopinakon durch Aminomagnesiumverbindungen mit guter Ausbeute erhalten wird und da nach dem Colongeschen Mechanismus der Kondensation gesättigter Ketone durch Aminomagnesiumverbindungen zuerst ihre Anlagerung an das Keton stattfindet¹⁵⁾, dürfte dies auch beim Dypnon der Fall sein. Da das Addendum ebenfalls eine Organomagnesiumverbindung ist, wird es sich auch hier um eine 1.4-Anlagerung handeln (V), analog der Anlagerung des Phenylmagnesiumnatriumacetats. Das so erhaltene Anlagerungsprodukt wird dann weiter mit einem Molekül Dypnon zu einer Verbindung III oder IV reagieren.

Um zwischen den vier Strukturformeln entscheiden zu können, versuchten wir zuerst die Synthetisierung ähnlicher Verbindungen (Homologer des Dypnopinakons). Aus den vorgeschlagenen Formeln ersieht man, daß, wenn sich in allen Fällen Dypnopinakone bilden, unabhängig davon, ob das zweite Keton vom Typus $\text{Ar} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ar}$ oder vom Typus $\text{Ar} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ar}$ ist, die Formeln I oder III anzunehmen sind, wenn sich aber eine Methylgruppe an der Doppelbindung von mindestens einem der ungesättigten Ketone als notwendig erweist, die Formel II oder IV.

Als Ausgangsprodukte wurden benutzt:

A. Vom Typus $\text{Ar} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ar}$: Chalkon, *p*'-Methyl-chalkon, α -Bromchalkon und Fluorenylidacetophenon.

B. Vom Typus $\text{Ar} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ar}$: Dypnon und *p,p*'-Dimethyl-dypnon.

Als Ausgangsprodukte wurden benutzt:

A. Vom Typus $\text{Ar} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ar}$: Chalkon, *p*'-Methyl-chalkon, α -Bromchalkon und Fluorenylidacetophenon.

B. Vom Typus $\text{Ar} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ar}$: Dypnon und *p,p*'-Dimethyl-dypnon.

¹²⁾ S. Fußn. 11.

¹³⁾ R. Kuhn u. A. Wintersteir, C. 1929 II, 36; R. Kuhn u. W. Badstübner, B. 69, 98 [1936]; R. Kuhn u. K. Wallenfels, B. 70, 1331 [1937].

¹⁴⁾ Vergl. Fußn. 1.

¹⁵⁾ J. Colonge, Bull. Soc. chim. France [5] 1, 1103 [1934]; Thèse Lyon 1934, 28.

Die Kondensationsversuche mit diesen Ketonen wurden nach der Methode von Grignard und Colonge¹⁶⁾ mit $C_6H_5 \cdot N(MgBr) \cdot CH_3$ ausgeführt. Wir versuchten folgende Kondensationen: 1) Chalkon mit Dypnon, 2) *p'*-Methylchalkon mit Dypnon, 3) Chalkon mit *p*, *p'*-Dimethyl-dypnon, 4) *p*, *p'*-Dimethyl-dypnon mit sich selbst, 5) Chalkon mit sich selbst, 6) Fluorenylidenacetophenon mit sich selbst und 7) α -Brom-chalkon mit Chalkon.

Bei den vier ersten Kondensationen, bei denen das zweite Keton ein β -Methyl- α , β -ungesättigtes Keton ist, werden, unabhängig von der Art des ersten Ketons, die entsprechenden Dypnopinakone mit 50—70% Ausbeute erhalten. (Als Dypnopinakone sehen wir jene Kondensationsprodukte an, deren Zusammensetzung der Summe der kondensierten Ketone entspricht, und welche beim Lösen in Eisessig gelbe Körper mit der Zusammensetzung des entwässerten Dypnopinakons bilden.) Bei den drei letztgenannten Kondensationen, bei welchen das zweite Keton den Typus $Ar \cdot CH:CH \cdot CO \cdot Ar$ besitzt, bekommt man entweder die Ausgangsprodukte zurück oder Körper, welche nicht die Zusammensetzung eines Dypnopinakons besitzen, in einer Ausbeute unter 10%, z. B. bei der Kondensation des Chalkons mit sich selbst, wobei sich in kleinen Mengen das von v. Kostanecki u. Mitarbb. zuerst erhaltene Dibenzaltriacetophenon bildet¹⁷⁾.

Dypnopinakone bilden sich also nur, wenn wenigstens eines der α , β -ungesättigten Ketone ein β -Methyl-Keton ist. Daher ist die Annahme einer Anlagerung mittels eines Wasserstoffatoms in α -Stellung zur Carbonylgruppe zu verwerfen. Es bleiben als mögliche Strukturen für das Dypnopinakon und seine Homologen II oder IV. Die Untersuchungen lassen aber noch keine Entscheidung zwischen einer 1.2- (II) oder 1.4-Anlagerung (IV) zu.

Beschreibung der Versuche.

I) Darstellung der α , β -ungesättigten Ketone.

1) Chalkon $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$: Aus Benzaldehyd und Acetophenon erhalten¹⁸⁾. Schmp. 56—57°.

2) *p'*-Methyl-chalkon, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Cl_3$: Aus Benzaldehyd und Methyl-*p*-tolyl-keton¹⁹⁾. Schmp. 76—77°.

3) α -Brom-chalkon, $C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CO \cdot C_6H_5$: Nach dem Verfahren Wislicenus²⁰⁾, verbessert von Dufraisse²¹⁾, hergestellt. Sdp.₂ 165—170°. Krystallisiert nach langem Stehen bei —10°. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. 41—42°.

4) Fluorenylidenacetophenon, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \rangle C:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$: Nach Grignard und Colonge aus Fluorenon und Acetophenon hergestellt²²⁾. Schmp. 137—138°.

5) Dypnon, $C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$: Käufliches Präparat. Sdp.₁₂ 198—202°.

6) *p*, *p'*-Dimethyl-dypnon, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$: Bis jetzt in der Literatur nicht erwähnt. Erhalten durch Kondensation von Methyl-*p*-tolyl-

¹⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **194**, 929 [1932]; **196**, 1414 [1933]; C. **1934** I, 365; Bull. Soc. chim. France [5] **1**, 1101 [1934]; [5] **2**, 57 [1935].

¹⁷⁾ B. **29**, 1488, 1495 [1896].

¹⁸⁾ Org. Syntheses, Collective Vol. I, 71 [1932].

¹⁹⁾ v. Kostanecki u. Rossbach, B. **29**, 2246 [1896].

²⁰⁾ A. **308**, 219 [1899].

²¹⁾ Ann. Chim. [9] **17**, 156 [1921].

²²⁾ Bull. Soc. chim. France [5] **1**, 1112 [1934]; [5] **2**, 63 [1935]; J. Colonge, Thèse Lyon 1934, 60, 108.

keton durch Bromwasserstoff oder Aminomagnesiumverbindungen, nach Grignard und Colonge²³).

a) Kondensation durch Bromwasserstoff: 0.5 Mol. reines Methyl-*p*-tolylketon (Sdp.₁₂ 102—104°) wurde in der gleichen Menge Eisessig gelöst und Bromwasserstoff durchgeleitet bis zum Mol.-Verhältnis Keton/HBr = 1.5. Nach 2-tägig. Stehenlassen wurde kaltes Wasser hinzugefügt. Die gelben Krystalle (A) wurden abgesaugt, das Filtrat mit Äther extrahiert und die äther. Lösung mit Wasser gewaschen. Der Äther und das unveränderte Methyl-*p*-tolylketon wurden abdestilliert. Sodann ging zwischen 160 und 200°/2 mm ein gelbes Öl über, welches beim Erkalten kristallisierte (B). Der Rest gab beim Verdünnen mit Aceton Krystalle (C).

p'-Dimethyl-dypnon (B): Ausb. 17 g (25%). Blaßgelb-grünliche Krystalle aus Petroläther. Schmp. 68—69°. Leicht löslich in den meisten organ. Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Äthylalkohol und Petroläther.

C₁₈H₁₈O. Ber. C 86.35, H 7.25. Gef. C 86.18, 86.14, H 7.24, 7.24.

Die Krystalle (C) gaben nach Umkrystallisieren aus Aceton + Alkohol den Schmp. 175—176°. Es handelt sich hier sehr wahrscheinlich um 1.3.5-Tri-*p*-tolyl-benzol²⁴).

C₂₇H₂₄. Ber. C 93.05, H 6.95. Gef. C 92.97, 92.90, H 7.02, 6.99.

Die gelben Krystalle (A) wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Die Lösung fluoresciert stark grün. Nach Trocknen bei 100° werden sie orangefarben. Schmp. etwa 280° unter Zers. (Bloc Maquenne). Diese Verbindung ist wahrscheinlich ein halogenhaltiges Keton, ähnlich den Produkten, welche als Zwischenverbindungen bei der Kondensation der Ketone mit Chlorwasserstoff auftreten²⁵).

C₂₇H₂₇OBr. Ber. C 72.46, H 6.09, Br 17.88.
Gef. „ 70.84, 70.92, „ 5.81, 5.92, „ 17.95, 18.36.

Die niedrigen Kohlenstoff-Werte sind vermutlich der schweren Verbrenbarkeit, auch bei Ggw. von Kupferoxyd, zuzuschreiben.

b) Kondensation durch C₆H₅.N(MgBr).CH₃. Da die Kondensation mit HBr sehr schlechte Ausbeuten gibt, versuchten wir das p'-Dimethyl-dypnon durch Wasserabspaltung aus dem Ketol des Methyl-*p*-tolylketons zu erhalten²⁶), wobei wir den Zerfall des größeren Teiles des Ketols bei seiner Reindarstellung umgingen, indem wir die Wasserabspaltung direkt am Rohprodukt vornahmen.

Die Aminomagnesiumverbindung wird nach der Vorschrift von Colonge²⁷) mit je 0.5 Mol. der Ausgangsverbindungen dargestellt. Zu dieser wird bei unter 20° 1 Mol. Methyl-*p*-tolylketon in Benzollösung zugetropft. Die Lösung wird dann noch 2 Stdn. auf dem Wasserbade erlitzt. Das in der für Organomagnesiumverbindungen üblichen Weise aufgearbeitete Produkt wird sofort mit 250 g Eisessig 1/2 Stde. gekocht. Die Säure und das unveränderte Keton werden abdestilliert, der Rest bei 2 mm destilliert. Zwischen 195—205° geht ein gelbes Öl über, welches beim Erkalten kristallisiert. Ausb. 70 g (53%). Krystalle aus Petroläther, welche mit den durch HBr erhaltenen identisch sind (Schmp. und Mischschmp. 68—69°).

II) Kondensationen der α , β -ungesättigten Ketone.

Von dem einen von uns ist bei Anwendung des Verfahrens von Grignard und Colonge zur Ketolisierung gesättigter Ketone (durch Aminomagnesiumverbindungen) das Dypnopinakon von Delacre mit fast quantitativer Aus-

²³) Compt. rend. Acad. Sciences **190**, 1349 [1930]; J. Colonge, Thèse Lyon 1930; Bull. Soc. chim. France [4] **49**, 426 [1931]; Compt. rend. Acad. Sciences **194**, 929 [1932]; **196**, 1414 [1933]; C. **1934** I, 365; J. Colonge, Thèse Lyon 1934; Bull. Soc. chim. France [5] **1**, 1101 [1934]; [5] **2**, 57 [1935].

²⁴) Claus gab den Schmp. 171° an (Journ. prakt. Chem. **41**, 406 [1890]).

²⁵) J. Colonge, Bull. Soc. chim. France [4] **49**, 430, 434 [1931].

²⁶) J. Colonge, Bull. Soc. chim. France [5] **2**, 57 [1935]; Thèse Lyon 1934, 64.

²⁷) Bull. Soc. chim. France [5] **1**, 1105 [1934]; J. Colonge, Thèse Lyon 1934, 19.

beute erhalten worden²⁸⁾. Bei allen Kondensationsversuchen von α , β -ungesättigten Ketonen, auch bei gemischten Kondensationen zwischen verschiedenen Ketonen, arbeiteten wir deshalb auf dieselbe Weise nach Colonge mit demselben Kondensationsmittel.

A) Kondensationen, welche Dypnopinakone ergeben.

1) Kondensation von Chalkon mit Dypnon: Zu 0.05 Mol. C_6H_5 , $N(MgBr) \cdot CH_3$ werden 0.05 Mol. (10.4 g) Chalkon in viel Benzol und unmittelbar darauf 0.05 Mol. (11.1 g) Dypnon in Benzol gegeben, 1 Stde. erhitzt und dann einen Tag bei gewöhnl. Temp. stengelassen. Bei der üblichen Verarbeitung erhält man einen Krystallbrei, der mit Petroläther angerührt und abgesaugt wird. Ausb. 18 g (80% d. Th.). Farblose Krystalle aus Aceton. Schmp. 193—194°. In Benzol leicht, in Aceton schwerer (etwa 5%) und am schwersten in Alkohol löslich.

$C_{31}H_{26}O_2$. Ber. C 86.47, H 6.09. Gef. C 86.16, 86.16, H 6.08, 6.10.

2) Kondensation von Chalkon mit *p*, *p'*-Dimethyl-dypnon: Darstellung wie unter 1) mit 0.05 Mol. (12.5 g) *p*, *p'*-Dimethyl-dypnon. Roh-Ausb. 16 g (70% d. Th.). Farblose Krystalle aus Alkohol. Schmp. 173—174°.

$C_{33}H_{30}O_2$. Ber. C 86.42, H 6.60. Gef. C 86.13, 86.19, H 6.62, 6.57.

3) Kondensation von *p'*-Methyl-chalkon mit Dypnon: Darstellung mit je 0.05 Mol. der Ausgangsprodukte wie oben. Roh-Ausb. 16 g (73% d. Th.). Die aus Benzol umkrystallisierte farblose Verbindung schmilzt bei 194—195°.

$C_{32}H_{28}O_2$. Ber. C 86.44, H 6.35. Gef. C 86.50, 86.42, H 6.34, 6.34.

4) Kondensation von *p*, *p'*-Dimethyl-dypnon: Die Kondensation wird in derselben Weise wie bei den vorangehenden ausgeführt, jedoch mit 0.025 Mol. der Aminomagnesiumverbindung und 0.05 Mol. *p*, *p'*-Dimethyl-dypnon in Benzol. Nach der Aufarbeitung 7.5 g Rohprodukt (Ausb. 60% d. Th.). Farblose Krystalle aus Methylalkohol. Schmp. 157—158°.

$C_{36}H_{38}O_2$. Ber. C 86.35, H 7.25. Gef. C 86.33, 86.35, H 7.30, 7.30.

B) Kondensationen, welche keine Dypnopinakone ergeben.

1) Kondensation von Chalkon mit sich selbst: Zu 0.05 Mol. der Aminomagnesiumverbindung wird die verd. Benzollösung von 0.10 Mol. Chalkon (20.8 g) gefügt und 1 Stde. erhitzt. Das Aufarbeitungsprodukt riecht stark nach Benzaldehyd und ein Tropfen färbt Schiffisches Reagens stark. Nach 4—5 Tagen krystallisiert der Rest zu einer festen nicht filtrierbaren Masse. Diese wird etliche Male mit heißem Alkohol oder Petroläther extrahiert. Es bleibt 1 g weißer Krystalle zurück (5% Ausb.), die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol + Benzol bei 197—198° schmelzen und mit dem Dibenzaltriacetophenon v. Kostaneckis identisch sind. Mischschmelzpunkt mit der nach v. Kostanecki dargestellten Verbindung²⁹⁾ 197—198°. v. Kostaneckis Produkt sowie das Kondensationsprodukt des Chalkons isomerisieren sich beim Erhitzen mit alkohol. Natronlauge³⁰⁾ zu

²⁸⁾ D. Iwanow, Compt. rend. Acad. Sciences **199**, 729 [1934].

²⁹⁾ v. Kostanecki u. Rossbach, B. **29**, 1493 [1896].

³⁰⁾ B. **29**, 1494 [1896].

derselben Verbindung vom Schmp. 253—254° (v. Kostanecki: 256°). Beide Präparate lassen sich aus Eisessig unverändert umkrystallisieren.

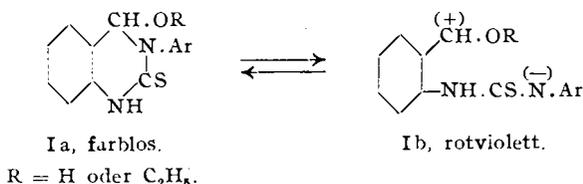
2) Versuch der Kondensation von Fluorenylidenacetophenon mit sich selbst: Ansatz in üblicher Weise aus 0.02 Mol. (5.6 g) Fluorenylidenacetophenon in Benzol mit 0.01 Mol. Aminomagnesiumverbindung. Nach der Aufarbeitung 4.2 g Krystalle vom Schmp. des Ausgangsproduktes.

3) Versuch der Kondensation von α -Brom-chalkon mit Chalkon: Zu 0.05 Mol. Aminomagnesiumverbindung werden nacheinander die Benzollösungen von 0.05 Mol. (14.3 g) α -Brom-chalkon und 0.05 Mol. (10.4 g) Chalkon hinzugefügt. Aufarbeitung wie üblich. Der Rückstand krystallisiert auch nach zwei Monaten nicht aus, trotz vielfacher Verdünnung mit Petroläther usw.

156. C. V. Gheorghiu: Heteropolare Verbindungen, VI. Mitteil.*): Additionsprodukt des Piperidins mit 2-Thion-3-phenyl-4-äthoxy-tetrahydrochinazolin.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Universität Jassy (Iași), Rumänien.]
(Eingegangen am 19. Juli 1943.)

In früheren Mitteilungen habe ich gezeigt¹⁾, daß die 2-Thion-3-aryl-4-äthoxy- (bzw. oxy)-tetrahydrochinazoline (Ia), welche bei gewöhnlicher Temperatur auch in Lösung farblos sind, durch Erwärmen in verschiedenen indifferenten Lösungsmitteln rotviolette Farbe annehmen, die beim Erkalten wieder verschwindet. In Analogie mit von Löwenbein und Katz²⁾, W. Dilthey und Mitarbb.³⁾ auf Spiropyrane beobachteten Farberscheinungen vermutete ich, daß beim Erhitzen eine ioniode Dissoziation stattfindet, bei welcher je ein heteropolares, koordinativ ungesättigtes Kohlenstoff- und Stickstoff-Atom entsteht, infolge deren die Lösung sich färbt:



W. Dilthey und R. Wizinger⁴⁾ haben gezeigt, daß ein Zusatz von Piperidin die Farbphänome der Spiropyrane in der Hitze zum Verschwinden bringt. Auch in der Reihe der Triphenylmethan-Farbstoffe, besonders bei Parafuchsin und Krystallviolett, bewirkt der Zusatz von Piperidin zu ihren

*) V. Mitteil.: A. Cişman u. C. V. Gheorghiu, Ann. sci. Univ. Jassy **26** I, 424 [1939].

¹⁾ C. V. Gheorghiu, Compt. rend. Acad. Sciences **197**, 622 [1933]; **199**, 68 [1934]; Bull. Soc. chim. France [5] **2**, 223 [1935].

²⁾ B. **59**, 1377 [1926].

³⁾ W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken, Journ. prakt. Chem. [2] **114**, 179 [1926]; W. Dilthey u. H. Wübken, B. **61**, 964 [1928].

⁴⁾ B. **59**, 1856 [1926].