

Versuch 2: T = 546° K, 227.5 mg Sbst., p₀ = 127.0 mm Hg (Abbild. 4).

t in Min.	0	2	5	16	41	275
p	246.1	291.3	312.4	362.7	374.9	384.3
$\frac{2p_0 - p}{p_0}$	0.063	---	---	---	---	---
M	119	100	93.7	80.7	78.0	76.0

Versuch 1 ergab die Geschwindigkeitskonstante 0.00597 (500° K), Versuch 2 verlief nicht nach 1. Ordnung und konnte daher nicht ausgewertet werden.

186. Dimiter Iwanow und Tschawdar Iwanow: Über die Kondensation der α,β -ungesättigten Ketone, II. Mitteil.: Über die Struktur des gewöhnlichen Dypnopinakons von Delacre. Eine neue Art der Kondensation.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Sofia.]
(Eingegangen am 6. Mai 1943.)

In der vorangehenden Mitteilung¹⁾ sind wir zu dem Schluß gekommen, daß von den 4 vorgeschlagenen Formeln für das gewöhnliche Dypnopinakon von Delacre nur die Formeln II und IV¹⁾ die Ergebnisse bei der Darstellung seiner Homologen erklären.

Wie wir zeigten, wird bei der Kondensation von Chalkon mit sich selbst unter den Bedingungen der Kondensierung des Dypnons zu Dypnopinakon, eine Verbindung erhalten, die sich nicht als das entsprechende Dypnopinakon sondern als ein Dibenzaltriacetophenon erwies.

Auf Grund der stufenweisen Synthese²⁾ des Dibenzaltriacetophenons aus Chalkon und Acetophenon und des Verhaltens bei der Destillation, gab ihm v. Kostanecki die Struktur I³⁾. Es handelt sich somit um eine Michaelische Kondensation⁴⁾, erst zwischen Chalkon und Acetophenon und dann zwischen dem so erhaltenen Benzalacetophenon und Chalkon. Wie wir aber schon hervorhoben, ist es viel wahrscheinlicher, daß die Michaelische Kondensation durch eine 1.4-Anlagerung und nachfolgende Ketonisierung des erhaltenen Enols erfolgt.

Daher führt schon die Bildung von Dibenzaltriacetophenon durch Aminomagnesiumverbindungen, trotzdem man nicht von denselben Verbindungen ausgeht, zu der Annahme, daß bei Verwendung dieses Kondensationsmittels auch eine 1.4-Anlagerung an das konjugierte System stattfindet. Einen sicheren Schluß kann man jedoch noch nicht ziehen, da die Bildung von Dibenzaltriacetophenon aus Chalkon allein einen komplizierteren Vorgang darstellt, von dem wir keine klare Vorstellung besitzen und dessen Zustandekommen sicher durch die Hydrolyse eines Moleküls Chalkon zu Benzaldehyd und Acetophenon sehr erschwert ist. Die Tatsache, daß sich Dibenzaltriacetophenon auch aus Chalkon allein durch Natron-

¹⁾ D. Iwanow u. Tsch. Iwanow, I. Mitteil.: B. **76**, 988 [1943].

²⁾ v. Kostanecki u. Tambor, B. **29**, 1495, 1496 [1896].

³⁾ B. **29**, 1491 [1896].

⁴⁾ A. Michael u. J. Ross, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4598 [1930]; **55**, 1632 [1933].

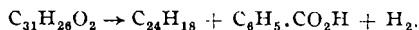
lauge⁵⁾, genau wie durch Aminomagnesiumverbindungen erhalten läßt, veranlaßte uns zu versuchen, es ebenfalls mit Hilfe der Aminomagnesiumverbindungen direkt aus Acetophenon und Chalkon zu erhalten. Tatsächlich wurde so Dibenzaltriacetophenon, mit einer Ausbeute wie bei den Dypnopinakonon, von 60% erhalten.

Unter den Bedingungen der Dypnopinakon-Kondensation von Chalkon mit Dypnon findet also eine 1.4-Anlagerung des Acetophenons an das konjugierte System des Chalkons statt. Da die Anlagerungsweise an ein Molekül hauptsächlich durch seine Struktur bestimmt wird, dürfen wir annehmen, daß beide obengenannten Anlagerungen an das Chalkon in gleicher Weise erfolgen und daß auch das Dypnon sich in 1.4-Stellung an das Chalkon anlagert. Die Analogie zwischen dem erhaltenen Produkt und dem gewöhnlichen Dypnopinakon sowie den Kondensationsprodukten anderer α,β -ungesättigter Ketone erlaubt diese Schlußfolgerung auf alle Dypnopinakone zu übertragen.

Die Ergebnisse der Kondensation des Chalkons fordern also für Dypnopinakone die Struktur IV. Dies gilt aber nur, wenn die Konstitution der sich bei gleichen Versuchsbedingungen zu einer gegebenen Verbindung anlagernden Moleküle nicht die Anlagerungsart beeinflußt, was nicht sicher ist.

Eines der Kriterien, nach welchen die Kondensationsprodukte von α,β -ungesättigten Ketonen zu den Homologen der Dypnopinakone gerechnet werden können, ist ihr Verhalten gegenüber Eisessig. Alle Kondensationsprodukte, deren Zusammensetzung der Summe der sich kondensierenden Ketone entspricht, bilden in heißem Eisessig gelbe Lösungen. Beim Erkalten kristallisiert jedoch nur das Kondensationsprodukt des *p,p'*-Dimethyldypnons mit sich selbst aus, in Form blaßgelblichgrüner Krystalle des entsprechenden Dypnopinakolins. Die gelben, essigsaurigen Lösungen der übrigen drei Dypnopinakone (deren erstes Keton vom Typus $\text{Ar}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{Ar}$ ist) kristallisieren nicht aus. Beim Stehen dunkeln sie allmählich nach, und im Laufe von 7—8 Stdn. bis zu einigen Tagen scheiden sich aus der rotbraun gewordenen Lösung Krystalle aus, die andere Eigenschaften als die zu erwartenden Dypnopinakoline besitzen. Bei der Untersuchung der Bedingungen, bei welchen man Dypnopinakoline erhalten kann, wurde festgestellt, daß 2—3 Stdn. nach der Auflösung noch unverändertes Dypnopinakon vorhanden ist. Auch bei Zugabe von 100-proz. Ameisensäure zum Eisessig bilden sich dieselben, nicht mit Dypnopinakolinen identischen Verbindungen.

Beim Arbeiten mit 1.500 g von aus Dypnon und Chalkon erhaltenem Dypnopinakon werden 0.600 g 1.3.5-Triphenyl-benzol und 0.250 g Benzoesäure erhalten. Die Summe der Kohlenstoffatome der erhaltenen Verbindungen entspricht derjenigen des Dypnopinakons. Außerdem ist das Molekularverhältnis der gebildeten Mengen der beiden Verbindungen fast = 1, woraus folgt, daß ungefähr 60% des gelösten Dypnopinakons in 1.3.5-Triphenyl-benzol und Benzoesäure zerfallen. Bei diesem Zerfall müßte sich aber auch Wasserstoff entwickeln:



Da aber keine Gasentwicklung bemerkbar ist, muß der Wasserstoff gebunden worden sein, so daß also eine Dehydrierung stattgefunden hat. Dehydrierend können entweder die übrigen 40% unkrystallisierten Öle ge-

⁵⁾ v. Kostanecki u. Tambor, B. 29, 1495 [1896].

wirkt haben -- man nimmt folglich eine intermolekulare Dehydrierung an -- oder die Lösungsmittel, der Eisessig oder die Ameisensäure, oder schließlich der atmosphärische Sauerstoff.

Um die letztgenannte Möglichkeit zu prüfen, machten wir einen Versuch in Kohlendioxidatmosphäre. Unter diesen Bedingungen dunkelt die Lösung nicht mehr nach, und nach bestimmter Zeit von Erwärmen bilden sich gelbe Krystalle mit der Zusammensetzung des entsprechenden Dypnopinakolins. Dadurch wurde sicher bewiesen, daß das von uns synthetisierte Produkt aus Chalkon und Dypnon ein Homologes des Dypnopinakons von Delacre ist. Außerdem wurde auch ein Wasserabspaltungsverfahren geschaffen, mit dessen Hilfe man auch aus den Kondensationsprodukten anderer α, β -ungesättigter Ketone die entsprechenden Dypnopinakoline erhalten kann. Auch wurden durch diese Untersuchungen die Umsetzungen, welche beim Stehenlassen der ameisensaurigen Lösungen der Dypnopinakone an der Luft stattfinden, geklärt. Es tritt folglich unter diesen Bedingungen eine spontane Dehydrierung durch den Luftsauerstoff ein, infolge deren das Dypnopinakon zerfällt, oder anders angesehen, es handelt sich um eine Autoxydation bzw. einen autoxydativen Zerfall.

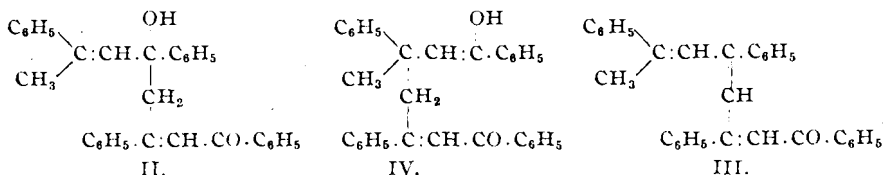
In Bezug auf den Mechanismus muß man annehmen, daß das entsprechende Dypnopinakolin kein Zwischenprodukt dieser Umsetzung ist. Es hat sich nämlich gezeigt, daß dieses Dypnopinakolin beim Stehenlassen und Erhitzen in ameisensauriger Lösung beständig ist, und auch mehrmaliges Auflösen in diesem Lösungsmittel es unverändert läßt. Wahrscheinlich entwässert sich nur ein kleiner Teil des in Lösung gehenden Dypnopinakons und die gelbe Farbe der Lösung ist auf das wenige dabei gebildete Dypnopinakolin zurückzuführen. Der größere Teil jedoch wird vom Luftsauerstoff weiter verändert. Im allgemeinen wurde festgestellt, daß die Wasserabspaltung und die Autoxydation zwei nebeneinander ablaufende Vorgänge sind, wobei das Erwärmen die Wasserabspaltung, das Stehenlassen an der Luft hingegen die Autoxydation fördert. Bei langem Erhitzen, sogar beim Durchblasen von Luft scheidet sich nämlich ein Gemisch von Dypnopinakolin und Triphenylbenzol aus.

Wenn man in Betracht zieht, daß in essigsauriger Lösung die Ketole sich höchstens entwässern, und die Produkte der Michaelischen Kondensation sich überhaupt nicht verändern, und daß weder für die einen noch für die anderen ein Zerfall in die Ausgangs-carbonylverbindungen durch Eisessig festgestellt worden ist, kann man folgern, daß, unabhängig davon, ob die Dypnopinakone die Struktur nach Typ II oder IV besitzen, bei der Lösung in einem Gemisch von Eisessig und Ameisensäure ein Zerfall in die ursprünglichen α, β -ungesättigten Ketone oder einfachere Verbindungen ausgeschlossen ist. Man muß folglich annehmen, daß die Zersetzungsprodukte sich unmittelbar vom Kohlenstoffgerüst des Dypnopinakons ableiten. Daraus folgt, daß der autoxydative Zerfall ein komplizierter Prozeß ist, bei welchem die folgenden einfacheren Vorgänge anzunehmen sind: 1) Bildung eines sechsständigen Ringes (wenn ein solcher nicht im Molekül des Dypnopinakons vorhanden ist), 2) Dehydrierung durch den Luftsauerstoff und 3) Abspaltung der aromatischen Säure. Über die Reihenfolge dieser einzelnen Vorgänge können natürlich keine bestimmten Aussagen gemacht werden.

Wenn sich nun die Zerfallsprodukte der Autoxydation des Dypnopinakons direkt aus seinem Kohlenstoffgerüst bilden, werden sich aus ihrer Struktur Schlüsse auf das Kohlenstoffgerüst (II oder IV) des entsprechenden Dypnopinakons ziehen lassen, soweit überhaupt aus Zersetzungsprodukten auf die Struktur einer Verbindung Rückschlüsse gezogen werden können.

Die Bildung von 1.3.5-Triphenylbenzol aus dem Dypnopinakon von Chalkon und Dypnon kann, wenn auch verschieden leicht, durch beide Strukturen (II und IV) erklärt werden. Deswegen untersuchten wir die Zerfalls-

produkte von anderen Dypnopinakonen, bei welchem die Arylradikale verschieden sind. Beim autooxydativen Zerfall des Dypnopinakons aus Chalkon und *p,p'*-Dimethyl-dypnon wird neben Benzoesäure und *p*-Toluylsäure ein unbekannter Kohlenwasserstoff isoliert. Trotzdem die Analysen dieses Kohlenwasserstoffs besser dem 1-Phenyl-3.5-ditoly-benzol entsprechen, welches sich vom Typ IV ableiten läßt, liegt auch die prozentuale Zusammensetzung des dem Typ II entsprechenden 1.3-Diphenyl-5-tolyl-benzol so nahe, daß es, zumal die Verbindungen unbekannt sind, unmöglich war, zwischen beiden zu entscheiden. Beim autooxydativen Zerfall des Dypnopinakons aus *p'*-Methyl-chalkon und Dypnon bildet sich 1.3.5-Triphenyl-benzol, *p*-Toluylsäure, ein wenig Benzoesäure und eine Verbindung, deren Struktur durch weitere Untersuchungen festgestellt wurde. Die Bildung von 1.3.5-Triphenyl-benzol läßt sich aus einer Verbindung nach Typ II nicht erklären.



Dagegen erklärt sich die Bildung von 1.3.5-Triphenyl-benzol sowie aller anderen Produkte sehr leicht, wenn die Bindung zwischen den α,β -ungesättigten Ketonen gemäß IV angenommen wird. In ihr besteht schon das Kohlenstoffgerüst mit 3 Phenylgruppen in 1.3.5-Stellung, aus welchem durch Cyclisierung, Dehydrierung und Toluylsäureabspaltung die Bildung von 1.3.5-Triphenyl-benzol verständlich ist.

Um zu beweisen, daß auch die übrigen Kondensationsprodukte der α,β -ungesättigten Ketone Homologe des gewöhnlichen Dypnopinakons von Delacre sind, versuchten wir auch aus ihnen die entsprechenden Dypnopinakoline zu erhalten, indem wir in Kohlendioxyd arbeiteten. Auf diese Weise gelang es uns auch, aus dem Kondensationsprodukt des Chalkons mit *p,p'*-Dimethyl-dypnon das entsprechende Dypnopinakolin zu erhalten. Da das Arbeiten in Kohlendioxydatmosphäre umständlich ist, suchten wir durch Zugabe eines Antioxygens die Autoxydation zu verhindern. Es gelang uns bei Gegenwart kleiner Mengen Hydrochinon auch bei gewöhnlicher Arbeitsweise das entsprechende Dypnopinakolin des Dypnopinakons aus Chalkon und Dypnon zu erhalten. Bei Benutzung von Hydrochinon als Antioxygen erhielten wir mit guter Ausbeute auch das Dypnopinakolin des Kondensationsproduktes von *p'*-Methyl-chalkon mit Dypnon.

Bei der Herstellung der von uns synthetisierten Dypnopinakoline konnten wir einige von ihnen in zwei isomeren Formen isolieren, welche der Farbe nach den α - und β -Dypnopinakolinen von Delacre entsprechen. Das α -Isomere ist citronengelb, die β -Verbindung blaßgelb-grünlich. Von anderen Dypnopinakolinen erhielten wir eine oder die andere Form, so vom Dypnopinakolin aus Chalkon und Dypnon nur das der Farbe nach dem α -Dypnopinakolin entsprechende. Vom Dypnopinakolin aus Chalkon und *p,p'*-Dimethyl-dypnon erhält man beide Isomere, welche sich je nach den Krystallisationsbedingungen leicht ineinander umwandeln. Vom Dypnopinakolin aus *p'*-Methyl-chalkon und Dypnon ist nur das β -Isomere erhältlich. Das Dypnopinakolin aus *p,p'*-Dimethyl-dypnon liefert gewöhnlich das β -Isomere. Bei dem ersten und zweiten Entwässerungsversuch (Vorversuche in kleinen Mengen) erhielten wir aber das α -Isomere. Dieses ist aber sehr unbeständig und wandelt sich beim Lösen in Eisessig oder beim Schmelzen leicht in das β -Isomere um. Bei zahlreichen ergebnislosen Versuchen, diese Vorproben zu wiederholen, bildete sich in allen Fällen zuerst eine intensiv gelbe Lösung,

welche dann blaßgelb wurde und aus welcher schließlich die blaßgelb-grünlichen Krystalle des β -Isomeren ausfielen. Man kann demzufolge annehmen, daß bei der Wasserabspaltung des Dypnopinakons aus *p,p'*-Dimethyl-dypnon sich immer zuerst das unbeständige α -Isomere bildet, welches sich in die β -Form umwandelt.

Auf Grund der schnellen und vollkommenen Umwandlung der Isomeren des Dypnopinakolins aus Chalkon und *p,p'*-Dimethyl-dypnon ineinander ist anzunehmen, daß diese Isomerie keinesfalls eine strukturelle ist. Die Analogie der Eigenschaften der beiden Isomeren des Dypnopinakolins aus Chalkon und *p,p'*-Dimethyl-dypnon mit denen der anderen Dypnopinakoline erlaubt diese Schlußfolgerung auch auf diese zu übertragen. Die leichte Umwandlung des α -Dypnopinakolins von Delacre in seine β -Form⁶⁾ unterstützt dies ebenfalls. In der folgenden Mitteilung werden wir auf den Grund der Isomerie der Dypnopinakoline zurückkommen.

Die Farbe des α -Dypnopinakolins von Delacre spricht ebenfalls gegen die Annahme der Struktur II für die Dypnopinakone.

Mit der ausführlichen Bearbeitung der Polyene haben R. Kuhn und Mitarbeiter die Grundlage zur Feststellung der Abhängigkeit zwischen Farbe und Konstitution gelegt, welche erlaubt, die Farbe, die einer bestimmten Struktur entspricht, zu errechnen und umgekehrt auf Grund der Farbe Schlüsse auf die Struktur der Verbindung zu ziehen⁷⁾.

Diese Errechnung der Farbe und ihre Anwendung auf die Strukturfrage ist vorläufig nur bei Verbindungen anwendbar, deren Chromophore konjugierte Doppelbindungen sind und außerdem mit Sicherheit, nach R. Kuhn, nur bei symmetrisch gebauten Polyenen⁸⁾. Trotzdem versuchten wir, diese Methode auch zur Klärung der Konstitution des α -Dypnopinakolins heranzuziehen und festzustellen, ob Formel II mit deren Farbe in Einklang steht. Nach der einzigen Wasserabspaltungs-Möglichkeit bei II müßte Dypnopinakolin die Struktur III besitzen. Dabei entsteht eine Polyenkette. Der Chromophorwert des Dypnopinakolins ist nach III errechnet 3×1 (für die drei Doppelbindungen) + 1×1.25 (für die Carbonylgruppe) + 4×1.5 (für die vier Phenylgruppen) + 1×0.25 (für eine Methylgruppe) = 10.50⁹⁾. Diesem Zahlenwert entspricht eine dunkelrote Farbe — das Diphenylpolyen mit dem Farbwert 10 ist kupferbronzefarben, und das mit dem Farbwert 11 ist bläulich kupferrot. Die Farbe des α -Dypnopinakolins ist jedoch citronengelb. Da die oben in Rechnung gestellten Farbwerte für die verschiedenen Gruppen und Bindungen streng genommen nur bei symmetrischen Polyenen gelten und weil der Farbwert einer seitlichen Phenylgruppe nicht genau bekannt ist ebensowenig wie der einer Carbonylgruppe in der Mitte der Polyenkette, ist es möglich, daß die Farbe der Verbindung von der errechneten etwas abweicht. Die Struktur III findet durch sie aber keine Stütze. Selbst wenn man annimmt, daß die seitlichen Phenylgruppen keinen Einfluß auf die Farbe haben, beträgt der Farbwert für III immerhin noch 7.5. Die Farbe des Dypnopinakolins müßte dann tiefer als die des Diphenyloktatetraens sein. In Wirklichkeit ist sie aber bedeutend heller. Da sogar Methylgruppen an der Polyenkette einen Farbwert von 0.25 besitzen, so ist es sehr unwahrscheinlich, daß eine Phenylgruppe in derselben Stellung ohne Wirkung auf die Farbe ist. Man müßte ihr sicher mindestens den halben des früheren Wertes zurechnen. Dann steigt aber der Chromophorwert der Formel III wieder auf 9, was einer orangebraunen Farbe entspricht. Man muß daher III eine viel tiefere Farbe als die des α -Dypnopinakolins zusprechen.

Die Ergebnisse aller unserer Untersuchungen deuten darauf hin, daß die Anlagerung der beiden Molekeln von α, β -ungesättigten Ketonen zum Dypnopinakon von Delacre

⁶⁾ M. Delacre, Bull. Acad. Roy. Belg. [3] **22**, 491 [1891]; Ann. Chim [9] **12**, 409 [1919].

⁷⁾ K. W. Hausser u. R. Kuhn, Ztschr. physik. Chem. Abt. B, **29**, 365 [1935].

⁸⁾ R. Kuhn u. Chr. Grundmann, B. **70**, 1324 [1937].

⁹⁾ R. Kuhn u. Chr. Grundmann, B. **70**, 1323, 1324 [1937].

sowie zu seinen von uns synthetisierten Homologen in der durch Formel IV wiedergegebenen Weise erfolgt.

Folglich sind das Dypnopinakon und seine von uns synthetisierten Homologen Produkte einer bis jetzt unbekanntes Art vom Typus der Michaelischen Kondensation, welche wir Dypnonkondensation nennen werden. Auch bei ihr findet eine 1.4-Anlagerung an das konjugierte System der Doppelbindungen und der Carbonylgruppen statt, doch sind die hier sich anlagernden Carbonylverbindungen β -Methyl- α,β -ungesättigte Ketone, also ungesättigte Verbindungen, bei welchen die Methylgruppe sich an einer Doppelbindung und in β -Stellung zur Carbonylgruppe befindet. Diese Kondensation steht also in demselben Verhältnis zur Michaelischen Kondensation wie die Polyenkondensation (Kondensationen mit Addendum Crotonaldehyd) zur gewöhnlichen Ketolkondensation. Trotzdem Delacre die Kondensationsprodukte der α,β -ungesättigten Ketone schon vor 50 Jahren erhalten hatte und Meerwein vor 20 Jahren eine ähnliche Kondensation zuließ, war sie bis jetzt noch nicht aufgeklärt worden, weil die Struktur ihrer Produkte nicht mit Sicherheit festgestellt worden war.

Beschreibung der Versuche.

I) Kondensation des Chalkons mit Acetophenon.

Zu 0.10 Mol Aminomagnesiumverbindung ($C_6H_5.N(MgBr).CH_3$) werden nacheinander die Benzollösungen von 0.10 Mol Chalkon (20.8 g) und 0.05 Mol (6.0 g) Acetophenon hinzugefügt. Nach der üblichen Weiterverarbeitung erhält man 16 g Dibenzaltriacetophenon mit dem Schmp. 197—198° (60% Ausb.).

II) Autoxydativer Zerfall der Dypnopinakone.

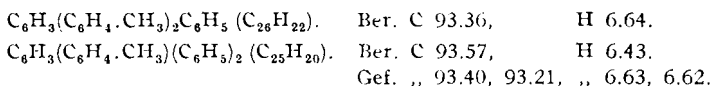
1) Autoxydativer Zerfall des Dypnopinakons aus Chalkon und Dypnon: a) Das Dypnopinakon aus Chalkon und Dypnon (1.500 g = 0.0035 Mol) wird in 10 ccm Eisessig heiß gelöst und nach 5-stdg. Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur 100-proz. Ameisensäure bis zum Beginn einer Trübung hinzugefügt. Man läßt an der Luft unter zeitweisem Rühren und Erhitzen stehen. Die unmittelbar nach dem Auflösen citronengelbe Lösung dunkelt allmählich nach, und nach 4—5 Stdn. beginnt die Krystallausscheidung. Ausb. 0.600 g. Nach 2-maligem Unkrystallisieren Schmp. und Mischschmp. mit 1.3.5-Triphenyl-benzol (erhalten durch Destillation von Dypnon) 171.5—172.5°.

Die essigsäure Lösung wird mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert, noch einmal 100 ccm Wasser zugefügt und wiederholt mit Äther ausgezogen. Die vereinigten äther. Lösungen werden mit Wasser neutral gewaschen und mit 5-proz. Natronlauge extrahiert. Die alkal. Lösung wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Die saure Lösung wird abermals mit Äther extrahiert und dieser abdestilliert. Rückstand bei 60° getrocknet, 0.250 g. Farblose Krystalle aus Wasser mit Tierkohle. Schmp. und Mischschmp. mit Benzoesäure 120—122°.

Ein mit Sauerstoff gefülltes, über die eisessig-ameisensäure Lösung desselben Dypnopinakons gestülptes Reagensglas füllt sich nach einigen Stunden vollkommen mit Flüssigkeit.

b) 2.15 g (0.005 Mol) desselben Dypnopinakons wird in Eisessig gelöst, Ameisensäure hinzugefügt und 6 Stdn. unter Durchleiten von Luft erhitzt. Aus der abgekühlten Lösung scheiden sich Krystalle aus. Nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol 0.660 g. Schmp. 140–141°. Sie sind mit dem Dypnopinakolin, welches in Kohlendioxydatmosphäre aus demselben Dypnopinakon erhalten wird, identisch. Aus der alkohol. Mutterlauge wurden 0.200 g reines 1.3.5-Triphenyl-benzol isoliert. Aus der essigsäuren Lösung erhält man Benzoesäure mit dem Schmp. 121–122°.

2) Autoxydativer Zerfall des Dypnopinakons aus Chalkon und *p, p'*-Dimethyl-dypnon: Nach Behandeln von 3 g Dypnopinakon aus Chalkon und *p, p'*-Dimethyl-dypnon auf dieselbe Weise wie bei Versuch a) erhält man nach 2–3 Tagen 1 g farblose Krystalle, nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol 0.250 g. Sie schmelzen bei 138–139° und bilden auf dem Filter eine Decke von perlmuttartigem Glanz.



Aus der Essiglösung werden 0.560 g Rohsäure gewonnen. Aus Wasser (Tierkohle) 0.200 g farblose Krystalle vom Schmp. 100–130°, wahrscheinlich eines Gemisch von Benzoesäure und *p*-Toluylsäure.

Zur Trennung der kleinen Mengen entwickelten wir eine spezielle Methode, die auch für die quantitative Trennung anderer *p*-alkylierter Benzoesäuren von Benzoesäure anwendbar ist. Das Verfahren beruht auf der Oxydation der *p*-Toluylsäure durch alkalische Permanganatlösung zur Terephthalsäure und Trennung der letztgenannten von der unveränderten Benzoesäure¹⁰⁾. Nach der Oxydation wird das überschüssige $KMnO_4$ durch Alkohol reduziert und das Mangandioxyd abfiltriert. Die klare Lösung wird mit konz. Salzsäure angesäuert. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, so daß die Benzoesäure in Lösung bleibt. Die abgeschiedenen Krystalle, 0.080 g, sublimieren bei ungefähr 300° ohne zu schmelzen und erwiesen sich unter dem Mikroskop als identisch mit reiner Terephthalsäure. Das Filtrat wurde nach Alkalisierung eingedampft und wieder angesäuert. Die ausgefallenen weißen Krystalle, 0.040 g, schmolzen bei 120–122° (Benzoesäure).

Bei einem Kontrollversuch erhielt man aus 0.050 g *p*-Toluylsäure 0.040 g Terephthalsäure. 0.080 g Terephthalsäure entsprechen daher 0.100 g *p*-Toluylsäure. Das Gemisch bestand also aus gleichen Teilen Benzoe- und *p*-Toluylsäure. Im Rohprodukt ist die Benzoesäure sicher der überwiegende Teil, da sie besonders in unreinem Zustande in Wasser leichter löslich ist.

3) Autoxydativer Zerfall des Dypnopinakons aus *p'*-Methylchalkon und Dypnon: Bei gleicher Arbeitsweise wie bei den vorangehenden Versuchen erhielt man nach 10-tägigem Stehenlassen aus 0.05 Mol (2.220 g) des Dypnopinakons aus *p'*-Methylchalkon und Dypnon 0.380 g, nach Konzentrieren und abermals 2-tägigem Stehenlassen weitere 0.230 g Krystalle vom Schmp. von 150–200°. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol änderte sich der Schmp. kaum. Durch Extraktion mit 40 ccm kaltem Äther, Abfiltrieren der ungelösten Krystalle, Konzentration der Mutterlauge auf die Hälfte, Entfernung der abgeschiedenen Krystalle und vollkommenem Verdampfen der 2. Mutterlauge wurden 3 Fraktionen erhalten. Die Fraktion I (Schmp. 215–223°) gab nach Umkrystallisieren aus Alkohol Krystalle vom Schmp. 225–226.5°, welche sich mit dem Dehydrierungsprodukt desselben

¹⁰⁾ Vergl. Gattermanns Praxis des organ. Chemikers, 17. Aufl., S. 314.

Dypnopinakolins durch Schwefel identisch erwiesen (s. eine spätere Mitteil.). Die Krystalle der II. (Schmp. 158—170°) und III. (Schmp. 158—167°) Fraktion schieden sich aus ihrer alkohol. Lösung zuerst glasartig mit Schmp. 168—172° bzw. 164—172°, dann als feine Krystalle mit dem Schmp. des Ausgangsprodukts, 150—200°, aus. Die glasartigen Nadeln beider Fraktionen gaben nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 171.5—172.5° und keine Schmelzpunkterniedrigung mit 1.3.5-Triphenyl-benzol. Ausb. 0.080 g.

Aus der essigsauren Lösung der Krystalle mit dem Schmp. 150—200° wurden 0.360 g rohe Säure gewonnen, die aus Wasser mit Tierkohle farblose Krystalle (0.130 g) mit dem Schmp. 174—177° und dem gleichen Schmp. in Mischung mit reiner *p*-Toluylsäure gaben. Aus der Mutterlauge wurde diese Säure durch Oxydation zu Terephthalsäure entfernt. Das Filtrat der Terephthalsäure wurde nach Alkalisierung konzentriert und angesäuert. Die ausgefallenen weißen Krystalle wogen 0.050 g und bestanden aus Benzoesäure, Schmp. von 120—122°.

III) Die Wasserabspaltung von Dypnopinakonen.

1) Wasserabspaltung des Dypnopinakons aus Chalkon und Dypnon in Kohlendioxydatmosphäre: Man leitet in einen Kolben, der 3 g Dypnopinakon aus Chalkon und Dypnon und 15 ccm Eisessig enthält, 20 Min. trocknes, reines Kohlendioxyd, erhitzt dann bis zur Auflösung des Dypnopinakons, gibt 10 ccm Ameisensäure zu und setzt das Erhitzen 10 Stdn. im Kohlendioxydstrom fort. Nach Abkühlen scheiden sich beim Umrühren 1.900 g Krystalle aus. Aus Alkohol citronengelbe Krystalle. Schmp. 140—141°.

$C_{31}H_{24}O$. Ber. C 90.25, H 5.87. Gef. C 90.06, 90.10, H 5.92, 5.86.

Die Mutterlauge der ersten Reinigung dieser Krystalle schied farblose Krystalle aus, welche sich als 1.3.5-Triphenyl-benzol erwiesen. Aus der essigsauren Lösung erhielt man 0.1 g rohe Säure, welche nach Sublimieren die für Benzoesäure charakteristischen Nadeln aufwies (Schmp. 121—122°).

Man erhielt durch die Wasserabspaltung aus dem Dypnopinakon aus Chalkon und Dypnon das entsprechende Dypnopinakolin in einer Ausbeute von 60%. Ein kleiner Teil des Dypnopinakons erleidet infolge Eindringens geringer Mengen Luft autoxydativen Zerfall.

Ein Teil dieses Dypnopinakolins wurde in einem Gemisch von Eisessig und Ameisensäure 15 Min. unter Luftzutritt erhitzt und die Lösung dann abkühlen gelassen. Dies wurde während 4 Tagen täglich wiederholt. Es schieden sich immer wieder die Krystalle des Dypnopinakolins mit dem Schmp. 140° aus. An den folgenden 6 Tagen wurde während des Erhitzens und der Abkühlung auch Luft durchgeblasen. Auch hierbei blieb das Dypnopinakolin unverändert.

2) Wasserabspaltung des Dypnopinakons aus Chalkon und *p,p'*-Dimethyl-dypnon in Kohlendioxydatmosphäre: Durch Behandlung von 3 g des Dypnopinakons, wie unter 1) beschrieben, wurde trotz 15-stdg. Erhitzens immer nur ein gelbes Öl erhalten. Wir destillierten die Lösungsmittel im Vak. unter CO_2 ab und lösten den Rest in soviel Alkohol, daß sich beim Erkalten kein Öl ausschied. Aus der gelben Lösung fielen bei langsamem Verdunsten nach einigen Tagen Krystalle aus. Ausb. 1.100 g. Aus ihrer Mutterlauge wurden mit viel Wasser 0.150 g rohe Säure gewonnen, welche nach weiterer Reinigung von 100 bis 115° schmolzen. Bei ihrer Oxydation mit $KMnO_4$ ergaben sie 0.010 g Terephthalsäure.

Die 1.100 g Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Die Lösung besaß eine chromgelbe Farbe, gab aber blaßgelb-grünliche Krystalle, deren Schmp. 115—117° blieb.

$C_{33}H_{28}O$. Ber. C 89.96, H 6.41. Gef. C 89.62, 89.71, H 6.46, 6.43.

Bei langsamem Abkühlen ohne die Lösung zu bewegen schieden sich manchmal ganz andere, chromgelbe Krystalle mit einem Schmp. von 128—129° aus. Wir lösten sie wieder in Alkohol auf und bewegten jetzt beim Erkalten öfters den Kolben. Wir erhielten dann wieder die blaßgelb-grünlichen Krystalle mit dem Schmp. 115—117°. Bei erneuter Auflösung bemerkt man, daß sie sich zuerst in die chromgelben umwandeln, und die letzten, in Lösung gehenden Krystalle sind wirklich chromgelb. Wenn man ihre Auflösung nicht abwartet, sondern die Lösung langsam und in Ruhe abkühlen läßt, erhält man wieder chromgelbe Krystalle. Wird während der Abkühlung der Lösung gerührt oder schnell abgekühlt, so beginnt sofort die Ausscheidung der blaßgelben Krystalle. Chromgelbe Krystalle: $C_{33}H_{28}O$. Ber. C 89.96, H 6.41. Gef. C 89.93, 89.53, H 6.45, 6.44.

Das Dypnopinakon aus Chalkon und *p,p'*-Dimethyl-dypnon gibt also bei Wasserabspaltung unter den angegebenen Bedingungen mit einer Ausbeute von 36% das entsprechende Dypnopinakolin, von welchem zwei isomere Formen existieren.

3) Wasserabspaltung des Dypnopinakons aus Chalkon und Dypnon in Gegenwart von Hydrochinon: 1 g. Dypnopinakon aus Chalkon und Dypnon wird mit 0.030 g Hydrochinon in 5 ccm Eisessig gelöst und mit 2 ccm Ameisensäure 2 Tage an der Luft stehen gelassen. Man kocht die citronengelbe Lösung 2 Stdn. bei Luftzutritt. Beim Abkühlen fallen gelbe Krystalle aus. Aus Alkohol umkrystallisiert 0.300 g. Schmp. von 139—140°. Keine Schmelzpunkterniedrigung mit reinem Dypnopinakolin aus Chalkon und Dypnon.

Die Ausbeute an Dypnopinakolin wird durch langes Kochen stark verbessert. Bei 15-stdg. Erhitzen ist sie 70%.

4) Wasserabspaltung des Dypnopinakons aus *p'*-Methylchalkon und Dypnon: Etwa 0.005 Mol (2.250 g) des Dypnopinakons aus *p'*-Methylchalkon und Dypnon werden mit 0.120 g Hydrochinon vermischt und in Eisessig unter Zusatz von Ameisensäure 12 Stdn. unter den gewöhnlichen Bedingungen erhitzt. Beim Umrühren fallen 1.750 g Krystalle aus. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig schmelzen sie bei 154—155°. Sie sind von blaßgelb-grünlicher Farbe.

$C_{32}H_{26}O$. Ber. C 90.10, H 6.15. Gef. C 89.94, 90.02, H 6.24, 6.22.

Bei dieser Art der Wasserabspaltung beträgt also die Ausbeute dieses Dypnopinakolins 78%.

5) Wasserabspaltung des Dypnopinakons aus *p,p'*-Dimethyl-dypnon: 1 g Dypnopinakon aus *p,p'*-Dimethyl-dypnon wird in Eisessig gelöst. Die anfangs chromgelbe Lösung wird bald blaßgelb. Beim Erkalten scheiden sich 0.910 g blaßgelb-grünliche Krystalle aus. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig schmelzen sie bei 173—174°.

$C_{36}H_{34}O$. Ber. C 89.58, H 7.11. Gef. C 89.19, 89.00, H 7.11, 7.14.

Man erhält also bei der Wasserabspaltung aus diesem Dypnopinakon das entsprechende Dypnopinakolin fast quantitativ, genau wie beim α -Dypnopinakolin. Der Unterschied liegt nur darin, daß hier das erhaltene Dypnopinakolin das β -Isomere ist. Es besitzt eine blaßgelb-grünliche Farbe. Nur bei den beiden ersten Orientierungsversuchen (40—50 mg) erhielten wir ein Produkt von citronengeiber Farbe. Es schmilzt bei 104—106°, um fast sofort wieder zu erstarren und bei 174°, dem Schmelzpunkt des β -Isomeren, wieder zu schmelzen. Alle Bemühungen, diese Versuche zu wiederholen, waren vergeblich; es bildete sich immer nur das β -Isomere.