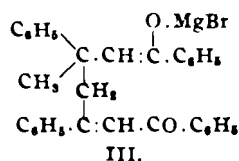
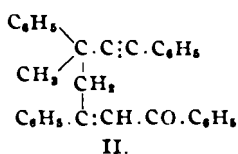
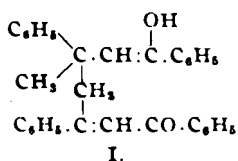


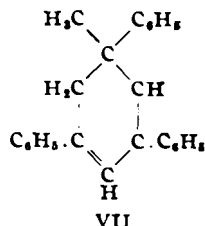
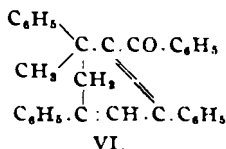
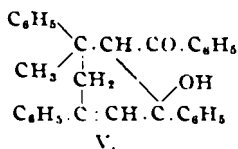
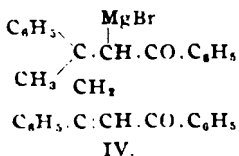
35. Dimitter Iwanow und Tschawdar Iwanow: Über die Kondensation der α,β -ungesättigten Ketone, III. Mittell.*): Über die Struktur des gewöhnlichen Dypnopinakons, der α - und β -Dypnopinakoline und des Kohlenwasserstoffs $C_{25}H_{22}$ von Delacre. Zugleich I. Mittell. über die Struktur der Derivate des Dypnopinakons.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Sofia.]
(Eingegangen am 17. September 1943.)

Wir kamen zur Schlußfolgerung, daß die Anlagerung beider Moleküle α,β -ungesättigter Ketone bei der Bildung des gewöhnlichen Dypnopinakons Delacres und seiner Homologen nach I erfolgt¹⁾.



Um festzustellen, ob I auch die Struktur des Dypnopinakons wiedergibt, prüften wir, ob diese Formulierung seine leichte Wasserabspaltung erklären kann. Nach I müßten die α - und β -Dypnopinakoline die Formel II haben. Eine solche Wasserabspaltung ist aber sehr unwahrscheinlich. Es ist anzunehmen, daß mit dem I entsprechenden Alkoholat III vor seiner Zerlegung mit Wasser sich weitere Veränderungen vollziehen. Am wahrscheinlichsten ist hierbei die Umwandlung in die Ketoform IV. Diese kann als Organomagnesiumverbindung das innermolekulare Ketol V bilden, das analog anderen innermolekularen Ketolen leicht Wasser abspalten kann zum Produkt VI²⁾.



Wenn V die Struktur des gewöhnlichen Dypnopinakons und VI die der α - und β -Dypnopinakoline Delacres gibt, müßte die Struktur des bei ihrer alkalischen Spaltung erhaltenen Kohlenwasserstoffs $C_{25}H_{22}$ ³⁾ durch die Formel VII gegeben sein. (Dieser Kohlenwasserstoff ist von Delacre Dihydromerodypnopinakolen genannt worden⁴⁾.) In Beilsteins Hand-

* Anm. d. Redaktion: Während der Drucklegung dieser Arbeit ging eine Abhandlung von H. Meerwein über den gleichen Gegenstand bei der Redaktion ein, deren Ergebnisse sich weitgehend mit denen der vorliegenden Untersuchungen decken und welche auf S. 227 dieses Heftes veröffentlicht wird.

¹⁾ D. Iwanow u. Tsch. Iwanow, II. Mittell. B. 76, 1148 [1943].

²⁾ P. Rabe, A. 332, 8 [1904]; 360, 270 [1908].

³⁾ M. Delacre, Bull. Acad. Roy. Belg. [3] 22, 495 [1891]; M. Delacre u. L. Gesché, Bull. Acad. Roy. Belg., Cl. Sciences 8, 738, 740 [1903]; M. Delacre, Ann. Chim. [9] 2, 75, 86, 88 [1914].

⁴⁾ Ann. Chim. [9] 2, 88 [1914].

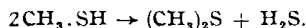
buch⁵⁾ ist er als Dypnopinakolen bezeichnet. Delacre nennt α - und γ -Dypnopinakolene die aus den entsprechenden Dypnopinakolinalkoholen durch Acetylchlorid erhaltenen Kohlenwasserstoffe $C_{32}H_{26}$ ^{5a)}. Später stellte er fest, daß die beiden Dypnopinakolene mit dem Produkt aus der alkalischen Spaltung der Dypnopinakoline (Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{22}$) identisch sind⁶⁾.

Die teilweise Hydrierung des Benzolrings in Formel VII veranlaßte uns, zur Konstitutionsaufklärung des Kohlenwasserstoffes $C_{25}H_{22}$ eine Dehydrierung zu versuchen. Die Dehydrierung durch Schwefel bietet nach P. A. Plattner gewisse Vorzüge⁷⁾.

Sie gelingt mit um so besseren Ausbeuten, je mehr Doppelbindungen bereits vorhanden sind⁸⁾, die quartäre Methylgruppe wird stets vollständig eliminiert⁹⁾. Demzufolge wäre, wenn $C_{25}H_{22}$ tatsächlich die Struktur VII besäße, bei der Dehydrierung mit guter Ausbeute unter Abspaltung der Methylgruppe als Methanthiol 1.3.5-Triphenyl-benzol zu erwarten.

Tatsächlich entwickelte sich beim Dehydrieren des Kohlenwasserstoffes $C_{25}H_{22}$ mit 1 Atom Schwefel ein Gas von widrigem Geruch. Der Rest schmolz nach Reinigung bei 172—173⁰ und erwies sich als 1.3.5-Triphenyl-benzol.

Wir versuchten auch das Methanthiol nachzuweisen. In der Literatur fanden wir keinen sicheren Beweis für seine Anwesenheit in den bei der Dehydrierung entwickelten Gasen. In allen Fällen folgerte man seine Bildung aus dem Kohlenstoffgehalt des Dehydrierungsproduktes. Wegen des Versagens des Nachweises durch Mercuricyanid-lösung¹⁰⁾ und durch Phenylisocyanat¹¹⁾ versuchten wir das Verfahren, nach welchem das Methanthiol zuerst in reinem Zustande isoliert wurde¹⁰⁾. Beim Absorbieren der entwickelten Gase in 50-proz. Kalilauge entsteht in der Lösung ein leicht flüchtiges, sehr übelriechendes Öl. Die Bildung dieses Stoffes, dessen Eigenschaften mit denen des Dimethylsulfids übereinstimmen, sowie das Auftreten von Schwefelwasserstoff in den Gasen deuten auf folgende Umsetzung des Methanthiols hin:



Tatsächlich ließ sich nach Entfernen des Schwefelwasserstoffs Methanthiol leicht durch Mercuricyanid nachweisen. Die Orientierungsbestimmungen ergaben, daß ungefähr 60 % des Methanthiols auf diese Weise zerfällt.

Beim Dehydrieren des Kohlenwasserstoffes $C_{25}H_{22}$ werden folglich die beiden nach Formel VII zu erwartenden Produkte erhalten. Man kann daher für den Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{22}$ (das Dihydrorodypnopinakolen Delacres) die Struktur VII eines 1.6-Dihydro-1-methyl-1.3.5-triphenyl-benzols annehmen.

Um festzustellen, ob der Ring des $C_{25}H_{22}$ bereits im Dypnopinakolinmolekül enthalten ist und nicht vor, während oder nach der alkalischen Spaltung gebildet wurde, versuchten wir die α - und β -Dypnopinakoline selbst zu dehydrieren. Wenn sie Formel VI besitzen, müßte durch Dehydrierung 2.4.6-Triphenyl-benzophenon und Methanthiol erhalten werden. Wenn man

⁵⁾ IV. Aufl., Bd. V, S. 758.

^{5a)} Bull. Acad. Roy. Belg. [3] **22**, 487 [1891]; [3] **27**, 45 [1894].

⁶⁾ Bull. Acad. Roy. Belg., Cl. Sciences **8**, 738 [1903].

⁷⁾ Chemie **55**, 132, 133, 156, 157 [1942].

⁸⁾ Chemie **55**, 134 [1942].

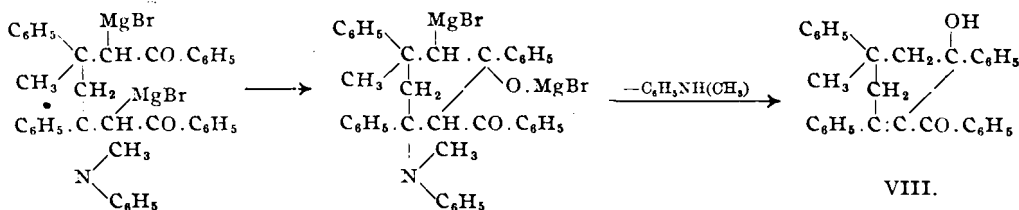
⁹⁾ Chemie **55**, 135 [1942].

¹⁰⁾ P. Klason, B. **20**, 3410 [1887].

¹¹⁾ H. Goldschmidt u. Meissler, B. **23**, 272 [1890]; W. Will, B. **15**, 339, 340 [1882].

wie bei $C_{25}H_{22}$ arbeitet, dehydrieren sich α - und β -Dypnopinakolin glatt. Die erhaltene Verbindung ist mit dem aus 1.3.5-Triphenyl-benzol und Benzoylchlorid dargestellten 2.4.6-Triphenyl-benzophenon identisch. Das Methanthiol könnte hier auf dieselbe Weise bewiesen werden. Das Dypnopinakolin aus Chalkon und Dypnon gibt bei Dehydrierung ebenfalls 2.4.6-Triphenyl-benzophenon.

Trotz dieser Ergebnisse halten wir die Struktur der α - und β -Dypnopinakoline noch nicht für sicher, da wir die Anlagerung in 1.4-Stellung eines Moleküls $C_6H_5N(MgBr)CH_3$ an III oder IV, analog seiner Anlagerung an andere α,β -ungesättigte Ketone, nicht für unwahrscheinlich halten. Das gebildete Produkt wird nach dem untenstehenden Schema das innermolekulare Ketol VIII geben. Die entsprechende Formel der Dypnopinakoline wird IX sein.

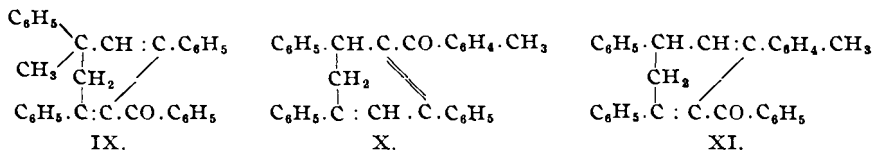


Die Bildung der Produkte V und VIII stellt im Grunde genommen innermolekulare Ketolkondensationen¹²⁾ unter der Wirkung des Methylanilin-magnesiumbromid mit der ketonisierten Form von I durch ein Wasserstoffatom der Methylen-Gruppe (V) und durch ein solches der Methingruppe (VIII) dar.

Einen ähnlichen Mechanismus haben wir auch bezüglich der Bindung beider Moleküle der α,β -ungesättigten Ketone durch ein Wasserstoffatom der Methingruppe (s. I. Mitteil.) angenommen. Der Einfachheit halber haben wir dort nur von Ketolisierung gesprochen. Dort, wie auch hier, hielten wir solche Ketolisierung für möglich, da nach der Ketonisierung des Anlagerungsprodukts aus ungesättigtem Keton und Aminomagnesium-Verbindung das Wasserstoffatom der Methingruppe sich nicht mehr bei einer Doppelbindung befindet und außerdem von der benachbarten Carbonylgruppe labilisiert wird. Deswegen ist seine Abspaltung mit dem $C_6H_5N \cdot (CH_3)$ — eines anderen Moleküls Anlagerungsprodukt schon möglich.

Die Bildung von VIII ist weniger wahrscheinlich, da das Dypnopinakolin mit einer Ausbeute über 50% dargestellt wird, auch wenn man 1 Mol. $C_6H_5N(MgBr)CH_3$ auf 2 Mol. Dypnon verwendet. Andererseits können die bisherigen Ergebnisse aus der Dehydrierung des $C_{25}H_{22}$ und der Dypnopinakoline auch durch Formel IX erklärt werden.

Um zwischen VI und IX entscheiden zu können, untersuchten wir die Dehydrierung des Dypnopinakolins aus *p'*-Methyl-chalkon und Dypnon. Aus den möglichen Formeln nach Typus VI oder IX dieses Dypnopinakolins sieht man, daß, wenn er die Struktur X besitzt (Typus VI), man durch Dehy-



¹²⁾ P. Rabe, A. **323**, 83 [1902]; **332**, 1 [1904]; **360**, 265 [1908].

drierung 2.4.6-Triphenyl-4'-methyl-benzophenon erhalten müßte (Typus IX), jedoch bei der Dehydrierung 2.4-Diphenyl-6-tolyl-benzophenon ergeben müßte.

Bei der Dehydrierung des Dypnopinakolins aus *p*'-Methyl-chalkon und Dypnon erhält man eine Verbindung, welche bei alkalischer Spaltung nur 1.3.5-Triphenyl-benzol und *p*-Toluylsäure gibt. (Die *p*-Toluylsäure enthält Terephthalsäure. Ein Versuch der alkalischen Schmelze von reiner *p*-Toluylsäure bei denselben Bedingungen zeigte aber, daß bis 12% der *p*-Toluylsäure sich zu Terephthalsäure oxydiert hatte.)

Wegen der schlechten Ausbeuten dieser Spaltung versuchten wir eine direkte Synthese dieses Produkts aus 1.3.5-Triphenyl-benzol und *p*-Toluylchlorid durch Aluminiumchlorid. Die so erhaltene Verbindung erwies sich als identisch mit dem Dehydrierungsprodukt des Dypnopinakolins aus *p*'-Methyl-chalkon und Dypnon.

Das Dehydrierungsprodukt des Dypnopinakolins aus *p*'-Methyl-chalkon und Dypnon stellt also 2.4.6-Triphenyl-4'-methyl-benzophenon dar. Dem entsprechenden Dypnopinakolin fällt folglich Struktur X zu. Daraus folgt, daß wir für die α - und β -Dypnopinakoline von den zwei möglichen Formeln VI als die richtige ansehen müssen. Wenn man nun die glatte Wasserabspaltung des gewöhnlichen Dypnopinakons in Betracht zieht, und daß Eisessig und Ameisensäure keine ketolisierende Wirkung besitzen, so muß man für die Dypnopinakone, auch für das gewöhnliche Dypnopinakon Delacres, eine Struktur vom Typus V als bewiesen annehmen.

Nach R. Kuhn ist der Farbwert von VI 2×0.5 (für die beiden Doppelbindungen im Ring) + 1.25 (für die Carbonylgruppe) + 3×1.5 (für die drei Phenylgruppen) = 6.75. Die Farbe der α -Dypnopinakoline muß also zwischen der des Diphenylhexatriens (grünstichig-gelb) und des Diphenyloktatetraens (grünstichig-chromgelb)¹³ liegen. Bei Vergleichen sieht man tatsächlich, daß die Farbe des α -Dypnopinakolins etwas tiefer als die des Triens und etwas heller als die des Tetraens ist. Unserer Meinung nach gibt dieser Befund außer einer Bestätigung der Formel VI den Beweis, daß die Methode R. Kuhns zur Errechnung der Farbe organischer Verbindungen auch für solche anwendbar ist, welche weit von seinen symmetrisch gebauten Polyenen stehen.

Delacre hat festgestellt, daß alle Dypnopinakoline keine Phenylhydrazone und Oxime geben. VI besitzt aber eine Ketogruppe. Da die Dypnopinakoline zwei Phenyl- und eine Methylgruppe in *ortho*-Stellung zur Carbonylgruppe enthalten, ist der Grund, daß sie keine Keto-Derivate geben, in einer sterischen Hinderung zu suchen. Man kann auch umgekehrt sagen: Da Ketone vom Typus VI, wie 2.4.6-Trimethyl-acetophenon¹⁴ und 2.4.6-Trimethyl-benzophenon¹⁵, keine Keto-Derivate geben, ist die Nichtbildung von Oximen und Phenylhydrazonen aus Dypnopinakolinen als Beweis für VI anzusehen.

Wir haben die Gründe, weswegen wir die Isomerie zwischen α - und β -Dypnopinakolinen nicht als strukturelle ansahen, schon früher angegeben. Es bleibt also festzustellen, um was für eine Art Isomerie es sich handelt. Bei VI ist eine geometrische Isomerie weder in Bezug auf eine der Doppelbindungen, noch in Bezug auf die Ringebene möglich, da in Bezug auf eine ringständige Doppelbindung keine *cis-trans*-Isomerie möglich ist¹⁶. Man

¹³) Helv. chim. Acta 11, 87 [1928]; C. 1928 I, 1402.

¹⁴) Feith u. Davis, B. 24, 3546 [1891]. ¹⁵) Hantzsch, B. 23, 2772 [1890].

¹⁶) W. Hüchel, Theoretische Grundlagen der org. Chemie, 3. Aufl., Bd. I, S. 831; V. Grignard, Traité de chimie organique, I, 1017.

muß berücksichtigen, daß durch geometrische Isomerie die leichte und auf eine polymorphe Umwandlung deutende $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung beim Dypnopinakolin aus Chalkon und *p, p'*-Dimethyl-dypnon¹⁾ schwer erklärbar ist. Dies ließ uns annehmen, daß die Isomerie bei α - und β -Dypnopinakolinen ähnlich der bei der *cis*-Zimtsäure und den zahlreichen Formen des Chalkons ist¹⁷⁾. In diesem Falle handelt es sich also um eine Isomerie, welche, gleich der letzterwähnten, an der Grenze zwischen der Isomerie und dem Polymorphismus liegt.

Indem wir in Betracht zogen: 1) daß vom Luteo-Dypnopinakolin mehr als zwei Isomere — α -, β -, γ - und δ - bekannt sind¹⁸⁾; 2) die Anwesenheit der aus den Untersuchungen von Weygand hervorgehobenen „polymorphophoren“ Gruppe $C_6H_5C:C.CO-$ in VI¹⁹⁾; 3) die überaus leichte $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung beim Dypnopinakolin aus Chalkon und *p, p'*-Dimethyl-dypnon, welche sich wie eine polymorphe Umwandlung vollzieht; 4) das Verschwinden der zuerst erhaltenen α -Modifikation des Dypnopinakolins aus *p, p'*-Dimethyl-dypnon, welches an das zeitweilige Verschwinden der labilen Modifikation des *p'*-Methyl-chalkons²⁰⁾ und des „C-Isomeren“ des *m*-Nitro-benzaldehydoxybenzoin²¹⁾ erinnert, kamen wir zu dem Schluß, daß die Isomerie zwischen den α - und β -Dypnopinakolinen Delacres die gleiche wie zwischen den Chalkonderivaten ist.

Diese Art der Isomerie bei den Dypnopinakolinen erklärt auch ihre verschiedene Farbe. Unter den verschiedenen Modifikationen von Chalkon-abkömmlingen sind manche farblos, andere farbig (blaußgelb-grünlich bis citronengelb²²⁾). Dabei bestehen in manchen Fällen Farbunterschiede auch zwischen solchen Modifikationen, deren Verhalten sich dem der typischen Polymorphismusfällen nähert, z. B. bei den B- und C-Isomeren des *m*-Nitro-benzaldehydoxybenzoin²³⁾.

Die Isomerie der Dypnopinakoline ist noch nicht völlig aufgeklärt. Die hervorgehobene Analogie gibt die vorderhand wahrscheinlichste Richtung, in welcher man eine Erklärung suchen kann.

Wieweit man auf Grund dieser Strukturen des Dypnopinakols und der Dypnopinakoline auch die Formeln ihrer Derivate aufstellen kann, wird der Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Beschreibung der Versuche.

1) Dehydrierung des Kohlenwasserstoffes $C_{25}H_{22}$: Der Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{22}$ (1.070 g = $\frac{1}{300}$ Mol) wird mit der äquival. Menge Schwefel vermischt in einem Bad aus gleichen Mengen Kaliumnitrat und Natriumnitrit erhitzt²⁴⁾. Die Temperatur des Bades wird allmählich auf 250° erhöht und 20 Minuten gehalten. Schon unter 250° entwickeln sich in der Schmelze Gasbläschen von widerwärtigem Geruch. Die Schwefeltropfen sind nach 10—15 Min. vollkommen verschwunden; damit hört auch die Gasabscheidung auf. Der Rückstand gibt aus Eisessig umkrystallisiert

¹⁷⁾ C. Weygand, B. **62**, 562, 2611 [1929].

¹⁸⁾ M. Delacre, Ann. Chim. [9] **12**, 398, 405, 412, 415 [1919].

¹⁹⁾ C. Weygand, B. **62**, 2608 [1929].

²⁰⁾ C. Weygand, B. **57**, 413 [1924]; A. **449**, 30 [1926].

²¹⁾ H. Stobbe u. F. Wilson, A. **874**, 253, 254 [1910].

²²⁾ Ch. Dufraisse, Ann. Chim. [9] **17**, 206 [1922].

²³⁾ H. Stobbe u. F. Wilson, A. **874**, 249, 257 [1910].

²⁴⁾ Das Bad aus Kaliumnitrat und Natriumnitrit (O. Diels, A. **459**, 14 [1927]) hat sich als viel praktischer als das zuerst gebrauchte Sandbad erwiesen.

0.770 g farblose Krystalle mit Schmp. und Mischschmp. 172--173° von reinem 1.3.5-Triphenyl-benzol.

2) Nachweis und annähernd quantitative Bestimmung des Methanthiols beim Dehydrieren des Kohlenwasserstoffes $C_{25}H_{22}$: In einem Destillationskolben wird 0.01 Mol (3.220 g) Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{22}$ mit der äquival. Menge Schwefel vermischt. Das Kondensationsrohr des Kölbchens wird mit zwei Reagensgläsern verbunden, welche je 7 ccm 50-proz. Kalilauge enthalten. Der Kolben wird 20 Min. auf 250° im Kaliumnitrat-Natriumnitrit-Bad erhitzt. Nach einiger Zeit bemerkt man in dem ersten Reagensglas etliche Öltropfen. Nach dem Verschwinden des Schwefels wird $\frac{1}{2}$ Stde. trockne und CO_2 -freie Luft durchgeblasen. Die Öltropfen vermindern sich und verschwinden beim Stehenlassen im Freien bald. Der Inhalt der beiden Reagensgläser wird zusammengegeben und teilweise einer Lösung aus 1.896 g Bleiacetat in 1 ccm Eisessig und 9 ccm Wasser hinzugefügt, bis sich kein schwarzer Niederschlag mehr bildet²⁵⁾. Verbraucht 6 ccm entsprechend etwa 60% des entwickelten Methanthiols nach der oben angegebenen Gleichung. Der Niederschlag wird entfernt und das Filtrat mit konz. Salzsäure in einem Destillationskolben bei gleichzeitigem Luftdurchblasen angesäuert. Der Gasstrom wird durch ein 15-proz. Mercuricyanid-Lösung enthaltendes Reagensglas geführt. Es bildet sich bald ein blaßgelber Niederschlag. Nach 15 Min. Durchblasen wechselt man dieses Reagensglas mit einem eine 0.3-proz. Isatin-Lösung in Schwefelsäure enthaltenden. Diese Lösung nimmt bald eine schöne, smaragdgrüne Farbe an, eine hochempfindliche Reaktion auf Thiole²⁶⁾. Der in der Mercuricyanidlösung erhaltene Niederschlag gibt glänzende Krystalle aus Alkohol mit dem Schmp. 175--176° des reinen Quecksilberthiomethylats.

3) Dehydrierung des α -Dypnopinakolins: Ein Gemisch von äquival. Mengen (je $\frac{1}{400}$ Mol) α -Dypnopinakolin und Schwefel wird im Kaliumnitrat-Natriumnitrit-Bad 20 Minuten auf 250--270° erhitzt. Die Umsetzung verläuft wie bei $C_{25}H_{22}$. Der Rückstand gibt nach Umkrystallisieren aus Eisessig 0.800 g Krystalle, welche bei langsamem Erhitzen bei 161--164°, bei schnellem bei 158--160° unter Gasentwicklung schmelzen.

Wir nahmen an, daß eine Molekül-Verbindung des Dehydrierungsproduktes mit Essigsäure vorlag. Aus Alkohol erhält man perlmuttglänzende Krystalle, Schmp. 167.5--168.5°. Mit reinem, aus 1.3.5-Triphenyl-benzol und Benzoylchlorid erhaltenem 2.4.6-Triphenyl-benzophenon (Schmp. 167.5 bis 168.5°) vermischt, geben sie keine Schmelzpunktserniedrigung.

4) Synthese des 2.4.6-Triphenyl-benzophenons: Es wurde aus 1.3.5-Triphenyl-benzol und Benzoylchlorid durch Aluminiumchlorid²⁷⁾ mit 98.4% d. Th. Ausbeute erhalten. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig Schmp. 159--161° unter Schäumen. Aus Alkohol Krystalle mit demselben Perlmuttglanz wie die aus α -Dypnopinakolin. Schmp. 167.5--168.5°.

5) Dehydrierung des β -Dypnopinakolins: Versuch wie bei der Dehydrierung des α -Dypnopinakolins. Auch hier entwickelt sich ein widerwärtig riechendes Gas. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig und dann aus Alkohol erhält man dieselben Krystalle wie aus α -Dypnopinakolin. Schmp. und Mischschmp. mit dem Produkt aus 1.3.5-Triphenyl-benzol und Benzoylchlorid 167.5--168.5°.

6) Nachweis des Methanthiols bei der Dehydrierung des α -Dypnopinakolins: Versuch wie bei dem Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{22}$ und mit denselben Mengen (0.01 Mol). Auch hier scheiden sich Öltropfen, $(CH_3)_2S$, aus, welche beim Durchleiten

²⁵⁾ 1.896 g $Pb(CH_3COO)_2 + 3H_2O$ ist die erforderliche Menge, um allen Schwefelwasserstoff zu binden, wenn sich alles Methanthiol laut der Gleichung $2CH_3.SH \rightarrow (CH_3)_2S + H_2S$ umsetzt.

²⁶⁾ G. Denigès, Compt. rend. Acad. Sciences 108, 350 [1899].

²⁷⁾ N. Koslow, P. Fedossejew u. J. Drabkin, C. 1937 I, 2369.

der Luft verschwinden. Zur Bindung des Schwefelwasserstoffes werden 5.5 ccm einer wie oben zubereiteten Bleiacetatlösung verbraucht, entsprechend etwa 55% zersetztem Methanthiol. Nach dem Verarbeiten erhält man glänzende Krystalle von Quecksilberthiomethylat, Schmp. 175—176°.

7) Dehydrierung des Dypnopinakolins aus Chalkon und Dypnon: Versuch wie bei α - und β -Dypnopinakolinen. Es entwickelt sich Schwefelwasserstoff (Bleiacetatpapier wird geschwärzt). Nach Umkrystallisieren aus Eisessig und aus Alkohol erhält man dieselben Krystalle, welche auf dem Filter eine kompakte Decke mit Perlmuttglanz bilden. Schmp. und Mischschmp. mit 2.4.6-Triphenyl-benzophenon 167.5 bis 168.5°.

8) Dehydrierung des Dypnopinakolins aus *p'*-Methyl-chalkon und Dypnon: Man arbeitet mit 0.860 g (0.002 Mol) des Dypnopinakolins aus *p'*-Methyl-chalkon und Dypnon. Es wird so erhitzt, daß in 10 Min. 280° erreicht werden. Das Erhitzen wird nach dem Verschwinden des Schwefels sofort eingestellt. Es entwickelt sich auch hier nur Schwefelwasserstoff. Aus Eisessig 0.540 g farblose Krystalle, Schmp. 225.5—227°.

$C_{31}H_{24}O$. Ber. C 90.52, H 5.70. Gef. C 90.47, 90.20, H 5.59, 5.79.

9) Alkalische Spaltung des Dehydrierungsproduktes des Dypnopinakolins aus *p'*-Methyl-chalkon und Dypnon: In einem Silbertiegel werden 0.850 g (0.002 Mol) des Dehydrierungsproduktes des Dypnopinakolins aus *p'*-Methyl-chalkon und Dypnon mit der 4-fachen Menge Kaliumhydroxyd im Kaliumnitrat-Natriumnitrit-Bad 60 Minuten auf 275—285° erhitzt, wobei mit einem Nickeldraht gerührt wird. Die Schmelze wird mit heißem Wasser gelöst, angesäuert und ausgeäthert. Die äther. Lösung wird mit 5-proz. Natriumbicarbonatlösung extrahiert, mit verd. Säure gewaschen und schließlich auf ein kleines Volumen eingedampft. Der Rest gibt bei langsamem Verdampfen Krystalle. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol 0.110 g farblose Nadeln. Schmp. und Mischschmp. mit reinem 1.3.5-Triphenyl-benzol 171.5—173°.

Aus der Bicarbonatlösung isoliert man 0.190 g rohe Säure. Auch nach langem Kochen in Wasser bleibt eine rotbraune Masse ungelöst. Die wäbr. Lösung gibt 0.080 g weiße Krystalle. Sie beginnen von 180° zu schmelzen, die Schmelze enthält jedoch bei 250° noch ungeschmolzene Krystalle. Wir nahmen an, daß es sich um ein Gemisch von *p*-Toluylsäure und Terephthalsäure handelt. Wir versuchten die Trennung beider Säuren durch Sublimation bei 150—160°. Die sublimierten Krystalle wogen 0.060 g. Schmp. und Mischschmp. mit reiner *p*-Toluylsäure 177—179°.

Die im Kolben verbliebenen weißen Krystalle, 0.008 g, schmelzen bis 250° nicht. Bei Erhitzen der Schmelzpunktcapillare in freier Flamme sublimieren sie. Die sublimierten Krystalle gleichen unter dem Mikroskop denen der unter denselben Bedingungen sublimierten reinen Terephthalsäure.

0.002 Mol (0.272 g) reiner *p*-Toluylsäure wurden unter denselben Bedingungen alkalisch geschmolzen. Nach weiterer Verarbeitung wurde die erhaltene Krystallmasse sofort sublimiert. Dabei wurden 0.210 g *p*-Toluylsäure und 0.032 g Terephthalsäure isoliert. Unter den angegebenen Bedingungen werden folglich etwa 12% der *p*-Toluylsäure zu Terephthalsäure oxydiert.

10) Synthese des 2.4.6-Triphenyl-4'-methyl-benzophenons: Wir arbeiteten wie bei der Synthese des 2.4.6-Triphenyl-benzophenons mit 0.03 Mol der Ausgangsprodukte, 9.180 g 1.3.5-Triphenyl-benzol und 4.080 g reinem *p*-Toluylchlorid (Sdp.₁₂ 108—110°, aus reiner *p*-Toluylsäure

und Thionylchlorid) und benutzten einen Überschuß an Aluminiumchlorid von etwa 10% d. Theorie. Nach Wasserdampfdestillation 12.150 g Krystalle (95.4% Ausb.). Aus Eisessig farblose Krystalle vom Schmp. 225–226.5°. Mischschmp. mit dem Dehydrierungsprodukt des Dypnopinakolins aus *p'*-Methyl-chalkon und Dypnon 225–226.5°.

36. Dimiter Iwanow und Tschawdar Iwanow: Über die Struktur der Derivate des Dypnopinakons, II. Mitteil.: Über die Struktur des Merodypnopinakons und Merodypnopinakolins Delacres und des bei ihrer Darstellung sich bildenden „Dibenzyls“*).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Sofia.]
(Eingegangen an 14. Oktober 1943.)

Bei der Bearbeitung von gewöhnlichem Dypnopinakon oder von α -Dypnopinakolin mit konz. Schwefelsäure erhielt Delacre zwei Verbindungen, die er zuerst Pseudodypnopinakon und Pseudodypnopinakolin¹⁾ und später Merodypnopinakon und Merodypnopinakolin²⁾ nannte, trotzdem das Merodypnopinakolin durch Dehydrierung des Merodypnopinakons [nicht erhalten werden kann. Außerdem isolierte er bei deren Gewinnung auch ein Nebenprodukt, welches er für Dibenzyl hielt³⁾.

Wir konnten das Produkt der Dehydrierung der α - und β -Dypnopinakoline aus 1.3.5-Triphenyl-benzol und Benzoylchlorid synthetisieren*). Wir haben daher versucht, auch die α - und β -Dypnopinakoline selbst aus dem Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{22}$ und Benzoylchlorid unter den gleichen Arbeitsbedingungen zu synthetisieren. Das erwartete α - oder β -Dypnopinakolin wurde nicht erhalten. Das einzige außer dem unveränderten Kohlenwasserstoff erhaltene Produkt schmilzt bei 119–120° und unterscheidet sich deutlich vom α - und β -Dypnopinakolin. Um festzustellen, ob es durch Veränderung von zuerst gebildetem Dypnopinakolin unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid entsteht, behandelten wir das α -Dypnopinakolin mit Aluminiumchlorid unter den Bedingungen des obigen Versuchs. Dabei isolierten wir tatsächlich die Verbindung vom Schmp. 119–120°, außerdem aber auch andere Produkte, die beim Versuch zur Synthese des Dypnopinakolins nicht erhalten wurden. Es kann daher dieses Ergebnis kaum als Bestätigung der Annahme angesehen werden, daß sich aus $C_{25}H_{22}$ und Benzoylchlorid zuerst Dypnopinakolin bildet, welches sich weiter unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid verändert.

Da die Verbindung vom Schmp. 119–120° sich aus Dypnopinakolin unter Einwirkung von Aluminiumchlorid bildet, suchten wir sie unter den Derivaten des α -Dypnopinakolins, die unter der Einwirkung von Dehydrierungsmitteln erhalten werden. Die Eigenschaften des Dypnopinakolens¹⁾,

*) J. Mitteil.: D. Iwanow u. Tsch. Iwanow, B. 77, 173 [1944].

¹⁾ M. Delacre, Bull. Acad. Roy. Belg. [3] 12, 476, 501 [1891].

²⁾ M. Delacre, Ann. Chim. [9] 2, 90, 92 [1914].

³⁾ Ann. Chim. [9] 2, 91, 92, 99 [1914].

⁴⁾ M. Delacre, Bull. Acad. Roy. Belg. [3] 12, 499 [1891]; J. da Costa, Thèse, Gand, 38 [1911].