

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].

welches bei der Dehydrierung des α -Dynopinakolins erhalten wird, unterscheiden sich deutlich von denen der erhaltenen Verbindung. Aber ein Vergleich der von Delacre beschriebenen Eigenschaften des Merodynpopinakons mit denen der Verbindung vom Schmp. 119–120° sprechen sehr zugunsten ihrer Identität. Die Farbe der Verbindung 119–120° ist blaßgelb-grünlich, während Merodynpopinakon aus Benzol-Ligroin gereinigt gelbe Nadeln darstellt, die aus Alkohol blasser, fast weiß sind. Außerdem schmilzt auch das Merodynpopinakon bei 120°. Mit Salzsäure gibt unser Produkt orangegelbe Krystalle. Nach Delacre bildet das Merodynpopinakon mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure goldgelbe Verbindungen.

Um die Identität der von uns isolierten Verbindung vom Schmp. 119–120° mit dem Merodynpopinakon zu beweisen, stellten wir dieses nach Delacre dar. Wir beobachteten keine Erniedrigung des Mischschmelzpunkts und keinen Unterschied in Form und Farbe.

Andrerseits hat Gastaldi⁵⁾ bei Einwirkung von Benzoylchlorid in Anwesenheit von AlCl_3 auf den Kohlenwasserstoff $\text{C}_{25}\text{H}_{22}$ Delacres 2.4.6-Triphenyl-pyryliumchlorid erhalten, welches sich durch Natriumacetat in das entsprechende 2.4.6-Triphenyl-pyranol-(2) umwandelt. Er stellte auch fest, daß dieses Pyranol, unter Einwirkung von Ammoniak, 2.4.6-Triphenylpyridin ergibt.

Aus dieser Tatsache müßte geschlossen werden, daß das von uns aus $\text{C}_{25}\text{H}_{22}$ und Benzoylchlorid erhaltene Produkt und infolgedessen das Merodynpopinakon in Wirklichkeit 2.4.6-Triphenyl-pyranol-(2) darstellt. Der Mischschmelzpunkt des Merodynpopinakons mit 2.4.6-Triphenyl-pyranol-(2), erhalten aus Benzaldehyd und Acetophenon durch FeCl_3 ⁶⁾, bestätigte in der Tat diese Identität. Die Ergebnisse der Analysen Delacres stimmen gut mit der prozentualen Zusammensetzung des Triphenylpyranols überein. $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (Merodynpopinakon): Ber. C 85.22, H 5.68. $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (Triphenylpyranol): Ber. C 84.63, H 5.56. Gef. von Delacre⁷⁾ C 85.11, 85.18, H 5.64, 5.73.

Bei der Gewinnung des Merodynpopinakons und Merodynpopinakolins wird die Lösung des Dynopinakons (50 g) in Schwefelsäure (500 g) mit Wasser verdünnt, nachher werden 900 ccm Ammoniaklösung hinzugefügt und auf dem Wasserbad gekocht. Je nachdem, ob zum Wasser Essigsäure hinzugefügt wird oder nicht, erhält man Merodynpopinakon (mit Essigsäure) oder fast gleiche Teile Merodynpopinakon und Merodynpopinakolin (ohne Essigsäure). Die Konzentration der Ammoniaklösung gibt Delacre nicht an. Es scheint aber, daß sie höher war als zur Neutralisierung der Schwefelsäure erforderlich ist. Dies ersieht man aus folgender Tafel:

%-Gehalt NH_3	900 ccm enthalten	Überschuß
22% (21.75)	179.9 g	6.2 g
25% (24.99)	204.5 g	30.8 g
30% (30.37)	244.2 g	70.5 g

In Wirklichkeit hängt also die Bildung des Merodynpopinakons oder Merodynpopinakolins davon ab, ob in der Lösung überschüssiges Ammoniak bleibt oder nicht. Dabei wird das Merodynpopinakolin erhalten, wenn die

⁵⁾ C. Gastaldi, C. 1922 I, 1035.

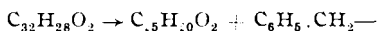
⁶⁾ W. Dilthey, Journ. prakt. Chem. [2] 94, 65 [1916].

⁷⁾ M. Delacre, Ann. Chim. [9] 2, 96 [1914].

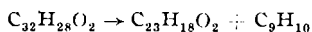
Mischung mit einem Überschuß von Ammoniak gekocht wird. Indem wir die leichte Gewinnung des Triphenylpyridins aus Triphenylpyranol in Betracht zogen⁸⁾, haben wir angenommen, daß das Merodypnopinakolin in Wirklichkeit 2.4.6-Triphenylpyridin darstellt.

Die annähernde Übereinstimmung des Schmelzpunkts des Merodypnopinakolins von Delacre (140°) mit dem des 2.4.6-Triphenylpyridins (138.5°) bestätigte diese Annahme. Als Beweis der Identität erhielten wir 2.4.6-Triphenylpyridin aus 2.4.6-Triphenylpyranol-(2) nach Dilthey und Merodypnopinakolin aus Dypnopinakon nach Delacre. Im Aussehen sind die Krystalle ganz gleich und bei Mischung erfolgt keine Schmelzpunktserniedrigung. Die Ergebnisse der Analysen Delacres des Merodypnopinakolins (nur C- und H-Bestimmungen) stehen im Einklang mit der Zusammensetzung des Triphenylpyridins. C₂₅H₁₈O (Merodypnopinakolin): Ber. C 89.82, H 5.38. C₂₃H₁₇N (Triphenylpyridin): Ber. C 89.86, H 5.57. Gef. von Delacre⁹⁾ C 89.78, 89.81, H 5.48, 5.46.

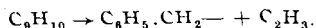
Die Bildung von Dibenzyl bei der Gewinnung von Merodypnopinakon und Merodypnopinakolin erklärt Delacre durch die folgende Gleichung,¹⁰⁾:



Da das Merodypnopinakon bzw. 2.4.6-Triphenylpyranol-(2) die Bruttoformel C₂₃H₁₈O₂ besitzt, so wird die Bildung des Benzylradikals unerklärlich. Auf Grund der Gleichung



muß angenommen werden, daß bei der Gewinnung des Merodypnopinakons sich nicht Dibenzyl, sondern eine andere Verbindung C₉H₁₀ bildet, oder daß diese unter Bildung von Dibenzyl und irgendeinem Gas oder einer Mischung von Gasen zerfällt.



Um festzustellen, ob das Nebenprodukt bei der Gewinnung von Merodypnopinakon und Merodypnopinakolin Dibenzyl ist, verglichen wir es mit dem reinen aus C₆H₅·CH₂Br und Mg gewonnenen Dibenzyl. Die großen würfelförmigen Krystalle des Nebenprodukts sind deutlich verschieden von den Nadeln des Dibenzyls. Außerdem beobachtet man bei Bestimmung des Mischschmelzpunkts eine Erniedrigung um 20°.

Die Annahme Delacres, daß das Nebenprodukt Dibenzyl ist, muß daher verworfen werden. Mit großer Wahrscheinlichkeit entsteht C₉H₁₀, da bei der Darstellung von Merodypnopinakon keine Gasentwicklung bemerkt wird. Die Verbindung C₉H₁₀ muß ein aromatischer Kohlenwasserstoff sein, da von den vier Phenylgruppen des Dypnopinakons, das Merodypnopinakon (Triphenylpyranol) nur drei enthält.

Da Gastaldi, um die Bildung des Triphenylpyranols und seine in den seitlichen Benzolkernen substituierte Derivate aus dem Kohlenwasserstoff C₂₅H₂₂ zu erklären, annimmt, daß dieser sich zunächst bis zum Dypnon hydrolysiert, welches sich dann mit Benzoylchlorid zum Triphenylpyryliumchlorid kondensiert¹¹⁾, nehmen wir an, daß auch bei der Darstellung des Merodypno-

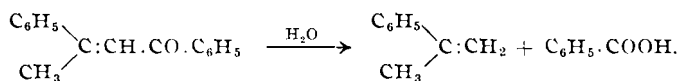
⁸⁾ W. Dilthey, Journ. prakt. Chem. [2] **94**, 71 [1916].

⁹⁾ M. Delacre, Ann. Chim. [9] **2**, 94 [1914].

¹⁰⁾ Ann. Chim. [9] **2**, 99 [1914].

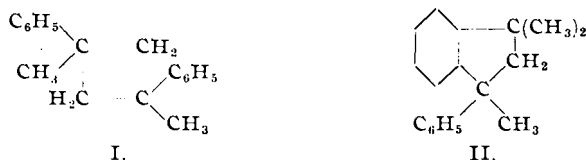
¹¹⁾ C. Gastaldi, C. **1922** I, 1035.

pinakons (Triphenylpyranols) durch Schwefelsäure zuerst eine analoge Hydrolyse des Dypnopinakons oder α -Dypnopinakolins zum Dypnon erfolgt. Da jedoch hier kein Säurechlorid, entsprechend aromatischer Säure, hinzugefügt wird, muß, um die Bildung des Pyranols zu erklären, angenommen werden, daß die Benzoesäure, entsprechend dem Benzoylchlorid, erforderlich zur Bildung von 2.4.6-Triphenyl-pyranol-(2) aus Dypnon, durch eine analoge weitere Hydrolyse eines der gebildeten Moleküle Dypnon entsteht. Wenn aber eine solche Hydrolyse, unter Bildung von Benzoesäure, mit einem Mol. Dypnon durchgeführt wird, so stellt der Rest das Methovinylbenzol von Grignard und Tiffeneau dar:



Wie Grignard¹²⁾ und Tiffeneau¹³⁾ festgestellt haben, polymerisiert sich dieser Kohlenwasserstoff leicht und gibt ein fester Dimeres. Dabei erhielt Tiffeneau dieses Dimere beim Eintropfen von Methovinylbenzol in konz. Schwefelsäure¹⁴⁾. Alle diese Erwägungen machten es sehr wahrscheinlich, daß das Nebenprodukt bei der Darstellung des Merodypnopinakons das Dimere des Methovinylbenzols ist. Um dies festzustellen, stellten wir das Methovinylbenzol aus Benzoesäureäthylester und Methylmagnesiumjodid dar¹⁵⁾ und polymerisierten es durch konz. Schwefelsäure. Das erhaltene Produkt ergab keine Erniedrigung des Schmelzpunkts des Nebenprodukts. Außerdem sind die Krystalle in ihrem Aussehen ganz gleich.

Das „Dibenzyl“ Delacres ist daher in Wirklichkeit das Dimere des Methovinylbenzols, welchem Tiffeneau¹⁶⁾ und Staudinger¹⁷⁾ die Struktur I geben und zuletzt Bergmann¹⁸⁾ die Struktur II.



Beschreibung der Versuche.

1) Versuch zur Synthese des α -Dypnopinakolins aus dem Kohlenwasserstoff $\text{C}_{25}\text{H}_{22}$ und Benzoylchlorid: Zur Lösung von 14.5 g Kohlenwasserstoff $\text{C}_{25}\text{H}_{22}$ in 120 ccm Schwefelkohlenstoff werden 7 g frisch zerriebenes Aluminiumchlorid zugefügt und 6.5 g Benzoylchlorid getropft. Es wird 3 Stdn. auf 50---55° erhitzt. Man bemerkt eine schwache HCl-Entwicklung. Der Schwefelkohlenstoff wird abdestilliert, der Rest in Eis und Salzsäure geschüttelt und Wasserdampf durchgeblasen. Es bleibt ein

¹²⁾ V. Grignard, C. **1901** II, 624.

¹³⁾ M. Tiffeneau, Ann. Chim. [8] **10**, 157 [1907].

¹⁴⁾ Ann. Chim. [8] **10**, 158 [1907].

¹⁵⁾ Ann. Chim. [8] **10**, 155 [1907]; A. Klages, B. **35**, 2640 [1902].

¹⁶⁾ M. Tiffeneau, Ann. Chim. [8] **10**, 157 [1907].

¹⁷⁾ H. Staudinger, F. Breusch, B. **62**, 443, 447 [1929].

¹⁸⁾ E. Bergmann, H. Taubadel, H. Weiß, B. **64**, 1494 [1931].

braunes Öl ungelöst. Beim Abkühlen scheiden sich aus der Lösung gelbe Krystalle ab. Sie sind im Wasser leicht löslich, und die Lösung ist citronengelb mit grüner Fluoreszenz. Das Öl gibt aus Äther + Benzol Krystalle des unveränderten Kohlenwasserstoffs. Die gelben Krystalle werden in Wasser gelöst und Natronlauge bis zur schwach alkal. Reaktion hinzugefügt. Beim Verdampfen des Ätherextrakts der alkal. Lösung werden Krystalle erhalten. Aus Alkohol 1.4 g blaßgelb-grünliche Nadelchen. Schmp. 119—120°.

2) Einwirkung von Aluminiumchlorid auf α -Dypnopinakolin: Zu 6.4 g (0.015 Mol) α -Dypnopinakolin in 30 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 2.4 g (0.015 Mol + 20%) Aluminiumchlorid hinzugefügt. Die rote Lösung wurde 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 50—60° erhitzt, der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, der Rest in Eis und Salzsäure geschüttet und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat roch nach Acetophenon. Durch Äther wurden 0.49 g Acetophenon ausgezogen. (Schmp. und Mischschmp. von dessen Semicarbazon mit Acetophenonsemicarbazon 197—198°.) Nach der Destillation mit Wasserdampf blieb in der Wasserlösung ein gelbes Öl. Die goldgelbe Wasserlösung schied beim Abkühlen Krystalle ab. Beim Hinzufügen von mehr Wasser lösten sich diese auf. Die Lösung wurde alkalisiert und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung gab gelbe Krystalle. Aus Alkohol 0.38 g blaßgelb-grünliche Nadeln vom Schmp. 119—120°.

Das gelbe Öl gab nach Auflösen in Benzol und Konzentrieren Krystalle, die bei 154—171° schmelzen. Nach dem Auskochen mit etwas Alkohol verblieben farblose schwere Nadeln. Aus Essigsäure 0.85 g Krystalle. Schmp. und Mischschmp. mit 1.3.5-Triphenyl-benzol 172—173.5°. Das alkohol. Filtrat gab nach dem Konzentrieren Krystalle, die mit etwas kaltem Äther extrahiert wurden. Die ungelösten Krystalle gaben aus Alkohol blaßgelb-grünliche Nadelchen. Schmp. und Mischschmp. mit γ -Dypnopinakolin 177—178°.

3) Darstellung des Merodypnopinakons: Es wird nach dem von Delacre beschriebenen Verfahren¹⁾ mit 35 g reinem Dypnopinakon gearbeitet. Die Menge des Ammoniaks ist genau die zur Neutralisierung der Schwefelsäure erforderliche. 32 g Rohprodukt, welches aus Alkohol das Merodypnopinakon vom Schmp. 119—120° gab. Mit der Verbindung vom Schmp. 119—120° aus dem Kohlenwasserstoff C₂₅H₂₂ und Benzoylchlorid gemischt, schmolz es bei derselben Temperatur.

Die erste Mutterlauge des Rohprodukts wurde konzentriert. Das gewonnene Produkt enthielt etwas Benzoesäure, die durch Extrahieren mit Natriumcarbonat entfernt wurde. Der Rest wog nach 2-maligem Destillieren im Vak. 3.7 g. Sdp.₁₃ 160—164°. Aus Alkohol farblose Würfelchen, Schmp. 52.5—53.5°. Misch-Schmp. mit dem aus C₆H₅.CH₂Br und Mg erhaltenen Dibenzyl (Schmp. 51—52.5°) 26—40°.

4) Darstellung des Merodypnopinakolins: Es wird nach Delacre¹⁾ mit 35 g Dypnopinakon gearbeitet. Nach Einschütten in reines Wasser wird $\frac{1}{10}$ der Mischung abgesondert, zur Hauptmenge werden 372 g 32-proz. Ammoniak-Lösung hinzugefügt. (Zur Neutralisierung der verwendeten Schwefelsäure sind 340.6 g 32-proz. Ammoniak-Lösung erforderlich.) Das Rohprodukt gibt nach Umkrystallisieren aus Alkohol 12 g Merodypnopinakolin, Schmp. 138—139°.

Der kleinen Probe ($\frac{1}{10}$) wird die nur zur Neutralisierung der Schwefelsäure erforderliche Menge Ammoniak hinzugefügt. Nach dem Reinigen erhält man 1 g reines Merodypnopinakon vom Schmp. 119—120°.

Die erste Mutterlauge von der Reinigung des Rohprodukts wird konzentriert, und der Rest 2-mal im Vak. destilliert. Sdp.₁₃ 161—164°. Das Destillat gibt aus Alkohol dieselben Würfelchen vom Schmp. 52.5—53.5°. Mit Dibenzyl gemischt schmelzen sie bei 26—41°.

5) Darstellung des 2.4.6-Triphenyl-pyranols-(2): Aus Acetophenon, Benzaldehyd und gleichen Teilen sublimiertem FeCl₃ und FeCl₃-Hydrat⁶⁾. Das erhaltene Eisensalz des Triphenylpyryliumchlorids wird mit Natriumacetat behandelt. Der Niederschlag gibt aus Alkohol blaßgelb-grünliche Nadeln. Schmp. und Mischmp. mit dem Merodypnopinakon von Delacre 119—120°.

6) Darstellung des 2.4.6-Triphenyl-pyridins: Aus 2.4.6-Triphenyl-pyranol-(2) beim Durchleiten von Ammoniak⁶⁾. Aus Alkohol (Tierkohle) farblose Nadelchen. Schmp. und Mischschmp. mit dem Merodypnopinakolin Delacres 138—139°.

7) Darstellung des Dibenzyls: 34 g (0.2 Mol) C₆H₅.CH₂Br werden im absol. Äther mit 5 g Magnesium (0.2 Mol = 4.86 g) erhitzt, bis dieses sich nicht mehr auflöst. Nach der üblichen Aufarbeitung wird der Rest im Vak. fraktioniert. Die Fraktion Sdp.₁₃ 140—150° kristallisiert beim Abkühlen. Aus Petroläther farblose Nadelchen mit dem Schmp. 51—52.5°.

8) Darstellung des Methovinylnbenzols und dessen Dimeren: Um ein möglichst reines Produkt darzustellen, wählten wir von den vorgeschlagenen Verfahren die aus Benzoesäureäthylester und 3 Mol. Methylmagnesiumjodid¹⁶⁾. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde die Mischung 6 Stdn. auf 100° erhitzt und nach der üblichen Aufarbeitung der Rest im Vak. fraktioniert. Bei 54—55°/13 mm gehen 11.3 g farblose Flüssigkeit über.

Beim Polymerisieren dieses Kohlenwasserstoffs mit konz. Schwefelsäure¹⁴⁾ und Destillieren des Produkts mit Wasserdampf, schieden sich im Destillat große farblose Krystalle ab. Das Destillat wurde mit Äther extrahiert, der Rest gab Krystalle. Aus Alkohol farblose Würfelchen. Schmp. und Mischschmp. mit dem Nebenprodukt bei der Darstellung des Merodypnopinakons und Merodypnopinakolins 52.5—53.5°.

37. Heinz Hunsdiecker: Beiträge zur Kenntnis makrocyclischer Ringsysteme, IV. Mittel.: Die Synthese des Zibetons, II.: Darstellung der *trans*- und *cis*-Oktadecen-(9)-disäuren-(1.18).

[Aus d. Laborat. d. Chem. Fabrik Dr. Vogt & Co., Köln-Braunsfeld.]

(Eingegangen am 9. Februar 1944.)

In der III. Mittel.¹⁾ dieser Reihe konnte ich zeigen, daß in der im Schellack vorkommenden Aleuritinsäure ein leicht zu beschaffendes Material zur Synthese des Zibetons vorliegt. Bei Ersatz ihrer drei Oxygruppen durch Brom mittels Eisessig-Bromwasserstoffs entsteht eine 9.10.16-Tribrom-palmitinsäure, aus der ich durch Eliminierung der vicinalen Bromatome eine 16-Brom-hexadecen-(9)-säure-(1) darstellen konnte. Dieser bei etwa 42° schmelzenden Säure ist mit großer Wahrscheinlichkeit die Elaidin- oder *trans*-Form zuzuschreiben. Sie wurde jedoch vorerst als α -Form be-

¹⁾ B. 76, 142 [1943].