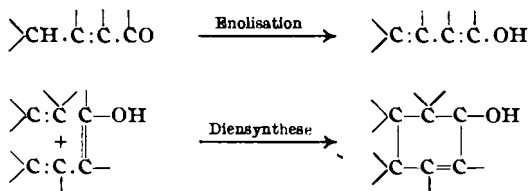


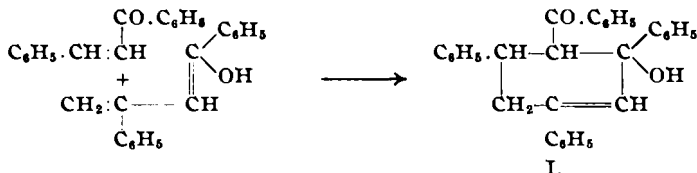


Zusammentritt zweier Dypnonmoleküle entstehende Verbindung als Pinakon, weil sie bei der Behandlung mit verd. alkoholischer Kalilauge unter Abspaltung von einem Mol. Wasser in ein Keton übergeht, das in seinem Verhalten dem Benzpinakolin ähnelt. Da eine derartige in alkalischer Lösung verlaufende Pinakolinumlagerung den Ergebnissen meiner Untersuchungen über den Mechanismus dieser Umlagerungen<sup>3)</sup> widersprach, habe ich mich bereits vor über 20 Jahren mit diesen Verbindungen beschäftigt und es gemeinsam mit Hrn. Heinz Adam<sup>4)</sup> unternommen, ihre Konstitution und ihren Bildungsmechanismus aufzuklären. Wie ich erwartet hatte, stellte es sich heraus, daß das Dypnopinakon nichts mit einem Pinakon und dessen Übergang in das sog. Dypnopinakolin nichts mit einer Pinakolinumlagerung zu tun hat. Aus diesem Grunde habe ich seinerzeit von einer Veröffentlichung der Versuche abgesehen. Die Mitteilungen von D. und T. Iwanow veranlassen mich, wenigstens ganz kurz das Ergebnis meiner damaligen Untersuchungen bekanntzugeben, um eine unnötige Doppelarbeit zu verhindern<sup>4a)</sup>.

Wie wir fanden, stellt die Kondensation des Dypnons zum Dypnopinakon einen Sonderfall einer, wie es scheint, recht allgemeinen Reaktion dar, nämlich eine Diensynthese mit Oxybutadienen, wie sie durch 1.4-Enolisation aus solchen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden und Ketonen hervorgehen, die an dem der Doppelbindung benachbarten Kohlenstoffatom mindestens ein Wasserstoffatom enthalten. Ganz allgemein lassen sich diese Kondensationen durch das folgende Schema wiedergeben:



Das erste Beispiel einer derartigen Diensynthese, das wir untersuchten, war die Kondensation des Dypnons mit Benzalacetophenon. Das nach folgendem Schema entstehende Kondensationsprodukt

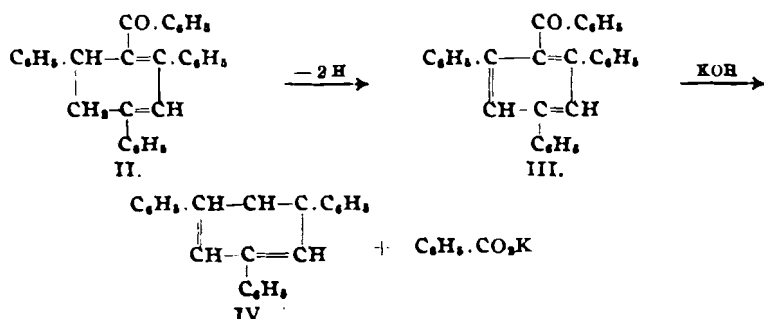


<sup>3)</sup> A. 435, 190 [1923].

<sup>4)</sup> Dissertat. Bonn 1922.

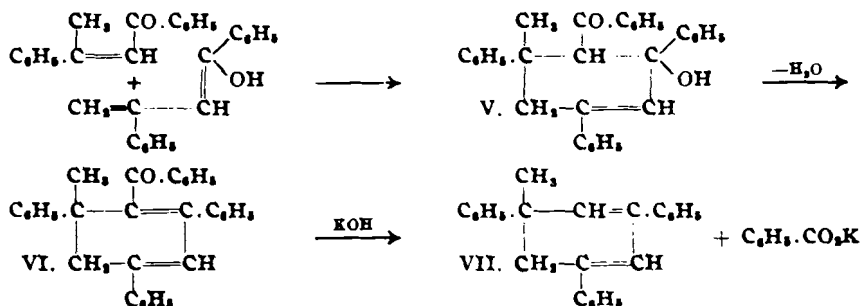
<sup>4a)</sup> Das ist nun doch nicht gelungen. Vor Eingang der vorliegenden Abhandlung bei der Berichte-Redaktion lag dieser schon eine weitere Arbeit von D. und T. Iwanow über den gleichen Gegenstand zur Veröffentlichung vor, von deren Inhalt mir die Redaktion durch Übersendung der Fahnenabzüge entgegenkommender Weise Kenntnis gegeben hat. Die Endergebnisse dieser letzten Arbeit der genannten Autoren decken sich weitgehend mit den meinigen. Eine Berücksichtigung dieser Arbeit (s. S. 173 dieses „Berichte“-Heftes) in der vorliegenden Abhandlung war leider nicht mehr möglich.

das inzwischen auch von D. und T. Iwanow dargestellt wurde, ist ein Oxyketon von der Formel I (1.3.5-Triphenyl-6-benzoyl-cyclohexen-(2)-ol-(1)). Die Hydroxylgruppe ließ sich allerdings infolge der leicht eintretenden Wasserabspaltung mit den üblichen Hydroxylreagenzien nicht nachweisen, doch entwickelt die Verbindung mit Methylmagnesiumjodid in Benzollösung ein Mol. Methan. Beim Erwärmen mit Eisessig-Salzsäure oder auch bei der Behandlung mit Acetylchlorid erhält man unter Wasserabspaltung 2.4.6-Triphenyl-2.3-dihydro-benzophenon (II). Dasselbe bildet gelbliche Prismen vom Schmp. 140–141° und löst sich, ebenso wie das Oxyketon, als zweifach ungesättigtes Keton in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe. Durch Bleitetraacetat in Eisessig wird das Dihydroprodukt unter Verlust zweier Wasserstoffatome quantitativ zum 2.4.6-Triphenyl-benzophenon (III) oxydiert, das beim Schmelzen mit Ätzkali in 1.3.5-Triphenyl-benzol (IV) und benzooesaures Kalium gespalten wird:



Damit dürfte die Konstitution des Anlagerungsproduktes von Dypnon an Benzalacetophenon im Sinne der oben gegebenen Formulierung klargestellt sein.

Ganz analog sind auch das von Delacre durch Kondensation von zwei Molekülen Dypnon dargestellte Dypnopinakon (V), das aus diesem hervorgehende  $\alpha$ -Dypnopinakolin (VI) und der aus letzterem durch Spaltung mit Ätzkali entstehende Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{25}\text{H}_{22}$  (VII) zu formulieren:



Daß das Dypnopinakon, entgegen der Annahme von Delacre, nur eine Hydroxylgruppe enthält, ist bereits von D. Iwanow<sup>5)</sup> nachgewiesen

<sup>5)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **199**, 729 [1934]; da sich die Hydroxylgruppe im Dypnopinakon, ebenso wie in dem Oxyketon I, mit den üblichen Hydroxylreagenzien nicht nachweisen ließ, habe ich bei einer früheren Gelegenheit (B. **58**, 1832 [1920]) das Dypnopinakon als acyclisches Diketon formuliert.

worden. In konz. Schwefelsäure zeigen das Dypnopinakon und Dypnopinakolin die gleiche charakteristische Lösungsfarbe wie die Verbindungen I und II.

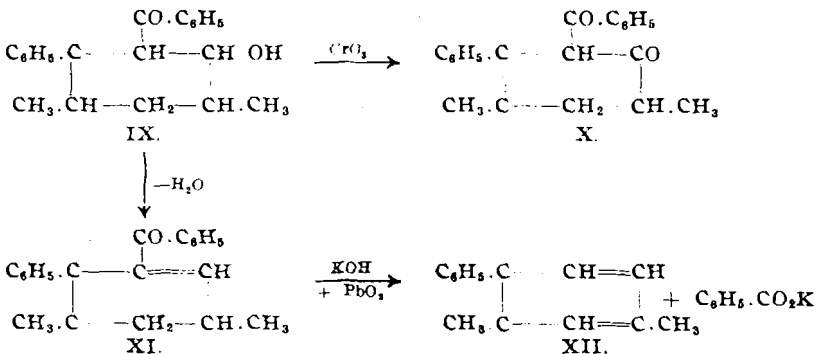
Ein weiteres Beispiel einer Diensynthese mit Oxybutadienen bildet die Kondensation von  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrolein mit Benzalacetophenon, die, wie ich gemeinsam mit Hans Buchloh<sup>6)</sup> feststellte, nach folgendem Schema vor sich geht:



Durch die Darstellung einer Acetyl- und Benzoyl-Verbindung wurde das Vorliegen einer Hydroxylgruppe bewiesen. Beim Erwärmen mit stark verdünnter alkoholischer Lauge oder weniger gut mit 2-proz. Schwefelsäure geht das Oxyketon VIII unter Verschiebung der Doppelbindung in ein isomeres Oxyketon IXa oder IXb über<sup>7)</sup>.



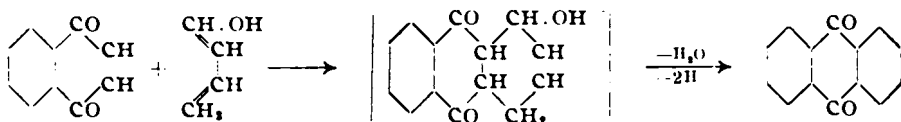
Chromsäure in Eisessig oxydiert das neue Oxyketon sehr glatt zu einem  $\beta$ -Diketon X, bei dem die Lage der Doppelbindung unsicher ist. Das gleiche Diketon erhält man neben anderen Oxydationsprodukten auch aus dem ursprünglichen Oxyketon VIII, zweifellos nach vorheriger Umlagerung desselben in das isomere Oxyketon IX. Durch Wasserabspaltung und anschließende oxydierende Schmelze mit Ätzkali und Bleiperoxyd lassen sich beide Oxyketone zum 2.4-Dimethyl-diphenyl (XII) abbauen. Damit ist die Konstitution des Anlagerungsproduktes von  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrolein an Benzalacetophenon als 1.3-Dimethyl-4-phenyl-5-benzoyl-cyclohexen-(1)-ol-(6) (VIII) bewiesen.



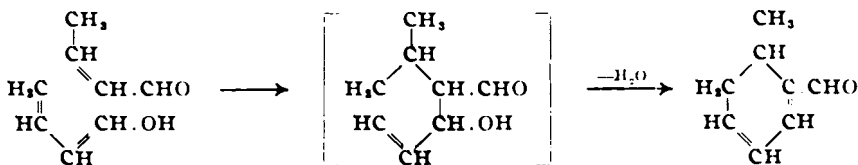
<sup>6)</sup> Dissertat. Bonn 1922.

<sup>7)</sup> Auch das Oxyketon I und das Dypnopinakon zeigen große Neigung, unter dem Einfluß alkalischer und saurer Agenzien in isomere Verbindungen überzugehen.

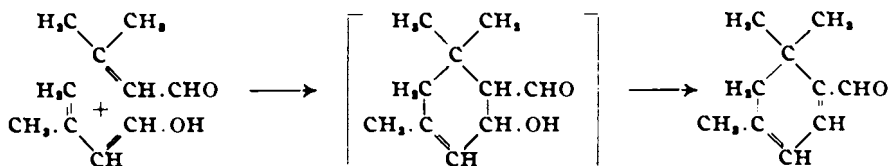
Die Kondensation des Benzalacetophenons mit dem  $\alpha$ -Oxy-butadien selbst, d. h. der Enolform des Crotonaldehyds, ist uns seinerzeit nicht gelungen. Inzwischen ist jedoch von anderer Seite die analog verlaufende Umsetzung des Crotonaldehyds mit  $\alpha$ -Naphthochinon beschrieben worden, die unter nachfolgender bzw. gleichzeitiger Wasser- und Wasserstoff-Abspaltung zum Anthrachinon führt<sup>8)</sup>:



Ebenso wie sich zwei Mol. Dypnon zum Dypnopinakon zusammenschlagen, kondensieren sich auch zwei Mol. eines enolisierungsfähigen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyds miteinander. So bildet sich bei der Reduktion des Crotonaldehyds mit Alkohol in Gegenwart von Magnesiumchloräthylat als Nebenprodukt Dihydro-*o*-tolylaldehyd nach folgendem Schema<sup>9)</sup>:



In analoger Reaktion erhielten G. Fischer und Löwenberg<sup>10)</sup> aus  $\beta$ -Methyl-crotonaldehyd bei der Behandlung mit Natriumamid in Äther in einer Ausbeute von 50% 1.1.4-Trimethyl-dihydro-benzaldehyd:



Ebenso wie die Synthesen mit einfachen Dienen sind auch die beschriebenen Kondensationen mit Oxybutadienen umkehrbar. Beim Erhitzen zerfallen die Oxyketone I und VIII und auch das Dypnopinakon<sup>11)</sup> wieder in die Komponenten, aus denen sie entstanden sind.

Es ist anzunehmen, daß die Diensynthesen mit Oxybutadienen bei Anwendung geeigneter Enolisierungsmittel einer weiteren Verallgemeinerung fähig sind.

<sup>8)</sup> I. G. Farbenindustrie A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 715201 (C. 1942 I, 1811).

<sup>9)</sup> H. Meerwein und Mitarb., Journ. prakt. Chem. [2] 147, 224 [1936].

<sup>10)</sup> A. 494, 226 [1932].

<sup>11)</sup> Delacre, Ann. Chim. [9] 2, 82 [1914].

## Beschreibung der Versuche.

A) Kondensation von Benzalacetophenon mit Dypnon.  
(Mitarbeitet von H. Adam.)

1.3.5-Triphenyl-6-benzoyl-cyclohexen-(2)-ol-(1) (I): Die Kondensation wurde in alkohol. Lösung mit Natriumäthylat bei  $-5^{\circ}$  durchgeführt. Das in einer Ausbeute von 84% anfallende Oxyketon I ist bereits von D. und T. Iwanow beschrieben<sup>12)</sup>.

Wasserabspaltung aus dem Oxyketon I: 2.4.6-Triphenyl-2.3-dihydro-benzophenon (II): 6 g des Oxyketons werden mit 60 ccm mit Salzsäure gesättigtem Eisessig  $2\frac{1}{2}$  Stdn. auf  $70-80^{\circ}$  erwärmt. Die Substanz löst sich mit orangeroter Farbe. Beim Abkühlen scheidet sich das Triphenyldihydrobenzophenon in Form blaßgelber Prismen ab, die aus Eisessig umkrystallisiert werden. Ausb. 5 g = 87% d. Theorie. Die Verbindung ist gleichfalls bereits von D. und T. Iwanow beschrieben<sup>13)</sup>.

Oxydation des 2.4.6-Triphenyl-2.3-dihydro-benzophenons zum 2.4.6-Triphenyl-benzophenon (III): Zu einer Auflösung von 4.1 g Triphenyldihydrobenzophenon in 65 ccm Eisessig läßt man unter Durchleiten von  $\text{CO}_2$  bei  $70^{\circ}$  aus einer Bürette eine Bleitetraacetatlösung zufließen, die 77.7 g Bleitetraacetat im Liter enthält. Einen Überschuß an Bleitetraacetat erkennt man durch Tüpfeln mit einer alkohol. Lösung von Leukomalachitgrün. Das Bleitetraacetat verschwindet anfangs sehr rasch, später langsam. Nach Zusatz von 63 ccm (ber. 56.6 ccm) ist noch nach  $\frac{3}{4}$  Stdn. ein Überschuß von Bleitetraacetat vorhanden. Schon während der Behandlung scheidet sich aus der anfangs klaren Lösung das 2.4.6-Triphenyl-benzophenon in Form glänzender Blättchen ab, deren Menge sich beim Abkühlen der Lösung vermehrt. Man saugt ab und krystallisiert aus Alkohol um. Ausb. 3.3 g = 81% d. Th., Schmp.  $169^{\circ}$ .

$\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}$ . Ber. C 90.7, H 5.4. Gef. C 90.65, H 5.39.

Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die bei längerem Stehenlassen, rasch beim Erhitzen, in ein intensives Violett übergeht.

Beim Schmelzen mit Ätzkali wird das 2.4.6-Triphenyl-benzophenon in 1.3.5-Triphenyl-benzol und Benzoesäure gespalten. Am einfachsten ist es, die Oxydation des Triphenyldihydrobenzophenons mit der Alkalisplaltung zu einer Operation zu verbinden.

Oxydative Alkalisplaltung des 2.4.6-Triphenyl-2.3-dihydrobenzophenons in 1.3.5-Triphenyl-benzol und Benzoesäure: 2 g Triphenyldihydrobenzophenon werden mit 10 g Ätzkali und 1.2 g Bleiperoxyd unter Rühren im Nickeltiegel 1 Stde. auf  $280-290^{\circ}$  erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Schmelze mit Wasser digeriert, der Rückstand abgesaugt, getrocknet und mit Äther ausgezogen. Die nach dem Verdampfen des Äthers hinterbliebene Krystallmasse wird mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert. Das erhaltene 1.3.5-Triphenyl-benzol (1.1 g) bildete farblose Prismen vom Schmp.  $175^{\circ}$  und gab mit einem nach Engler und Berthold<sup>14)</sup> dargestellten Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung. Aus

<sup>12)</sup> B. 76, 993 [1943].

<sup>13)</sup> l. c. S. 1155.

<sup>14)</sup> B. 7, 1123 [1974]. Engler und Berthold geben für das 1.3.5-Triphenyl-benzol den Schmp.  $169-170^{\circ}$  an. Wir beobachteten auch an dem nach Engler dargestellten Präparat den höheren Schmp. von  $175^{\circ}$ .

der vom Triphenylbenzol abfiltrierten alkal. Lösung wurden durch Fällung mit Säure 0.33 g Benzoesäure erhalten.

B) Kondensation von Benzalacetophenon mit  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrolein.

(Mitarbeitet von Hans Buchloh.)

1.3-Dimethyl-4-phenyl-5-benzoyl-cyclohexen-(1)-ol-(6) (VIII): Zu einer Auflösung von 51.7 g Benzalacetophenon und 25 g  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrolein in 110 ccm Methylalkohol gibt man nach genauer Neutralisation mit einigen Tropfen Methylatlösung 10 ccm einer 7-proz. Kaliummethylatlösung und erwärmt 6 Stdn. im Wasserbad auf 35—40°. Beim Abkühlen mit einer Kältemischung scheiden sich 25 g des Oxyketons krystallinisch ab. Durch Aufarbeiten der Mutterlauge lassen sich weitere 15 g der krystallisierten Verbindung gewinnen. Gesamtausb. 54% d. Theorie. Aus Alkohol oder Eisessig farblose glänzende sechsseitige Blättchen, die bei 144 bis 145° schmelzen. In konz. Schwefelsäure löslich mit citronengelber Farbe. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Methyläthylacrolein. Ammoniakal. Silberlösung wird nicht reduziert.

$C_{21}H_{22}O_2$ . Ber. C 82.4, H 7.2. Gef. C 82.35, H 7.5.

Benzoylverbindung: Würfelförmige Krystalle vom Schmp. 164—166°.

Acetylverbindung: Feine Nadeln vom Schmp. 139—140°.

Umlagerung des 1.3-Dimethyl-4-phenyl-5-benzoyl-cyclohexen-(1)-ols-(6) in das 1.3-Dimethyl-4-phenyl-5-benzoyl-cyclohexen-(2 oder 3)-ol-(6) (IXa oder IXb): 10 g des Oxyketons VIII werden in 50 ccm Methylalkohol gelöst, mit 3—4 Tropfen 2-n. Natronlauge versetzt und so lange am Rückflußkühler gekocht, bis eine Probe, mit Essigsäure neutralisiert und durch Zusatz von etwas Wasser zur Krystallisation gebracht, unter dem Mikroskop an Stelle der sechsseitigen Blättchen nur noch feine Nadeln erkennen läßt (etwa  $\frac{1}{2}$  Stde.). Das Erwärmen wird sofort abgebrochen, mit Eisessig neutralisiert und stark abgekühlt. Das neue Oxyketon scheidet sich bei langsamer Krystallisation in langen durchsichtigen prismatischen Nadeln ab, die bei 155—156° schmelzen; Ausb. 80% d. Theorie.

$C_{21}H_{22}O_2$ . Ber. C 82.4, H 7.2. Gef. C 82.3, H 7.3.

Benzoylverbindung: Rhombische Prismen vom Schmp. 147—148°.

Acetylverbindung: Rechteckige Blättchen vom Schmp. 131—132°.

Oxydation des Oxyketons IX zum 1.3-Dimethyl-4-phenyl-5-benzoyl-cyclohexen-(?)-on-(6) (X). Zu einer Auflösung von 12 g des Oxyketons IX in 60 ccm reinen Eisessigs läßt man unter Rühren eine Auflösung von 4.5 g Chromsäure in wenig Wasser bei 70—80° hinzutropfen. Nach Beendigung des Eintropfens wird noch  $\frac{1}{2}$  Stde. weiter erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich der größte Teil des entstandenen  $\beta$ -Diketons krystallinisch ab; der Rest wird durch vorsichtigen Wasserzusatzen ausgefällt. Ausb. 10.2 g = 90% d. Theorie. Aus Eisessig schillernde rhombische Blättchen vom Schmp. 132—133°.

$C_{21}H_{20}O_2$ . Ber. C 82.9, H 6.6. Gef. C 82.86, H 6.7.

In konz. Laugen bei Zusatz von ganz wenig Alkohol löst sich die Verbindung, wie viele  $\beta$ -Diketone, tiefgelb. Beim Ansäuern der alkal. Lösungen scheidet sich ein Öl ab, das, in Alkohol gelöst, eine tiefbraunrote Eisenchlorid-

reaktion liefert. Das krystallisierte  $\beta$ -Diketon liefert auch nach Schmelzen keine Eisenchloridreaktion, liegt also in der reinen, sehr beständigen Ketonform vor.

Beim längeren Kochen mit 2-proz. Barytlauge wird das Diketon, glatt in Benzoesäure und 1.3-Dimethyl-4-phenyl-cyclo-hexen-(?)-on-(6) gespalten. Letzteres bildet ein blaßgelbliches Öl vom Sdp.<sub>18</sub> 169—170°. Semicarbazon: Schmp. 193—194°; Oxim: Schmp. 179—181°.

Wasserabspaltung aus den Oxyketonen VIII oder IX.: 1.3-Dimethyl-4-phenyl-5-benzoyl-cyclohexadien (XI): 15 g eines der beiden Oxyketone VIII oder IX werden in 40 ccm Alkohol gelöst und 30 bis 40 Min. mit einer Auflösung von 1 g Kalium in 10 ccm Alkohol am Rückflußkühler zum lebhaften Sieden erhitzt, bis eine herausgenommene Probe unter dem Mikroskop nur aus glänzenden rhombischen Prismen besteht. Zu langes Kochen ist zu vermeiden, da die Substanz dann leicht unter Bräunung verharzt. Nach Beendigung der Reaktion wird angesäuert und abgekühlt. Beim Reiben scheidet sich XI rasch krystallinisch ab (11 g). Durch vorsichtigen Wasserzusatz läßt sich aus der Mutterlauge eine zweite Krystallisation von 2.5 g gewinnen. Gesamtausb. 80% d. Theorie. Aus Alkohol oder Eisessig prächtig ausgebildete rhombische Prismen vom Schmp. 86—87°. In konz. Schwefelsäure gelb löslich.

$C_{21}H_{20}O$ . Ber. C 87.4, H 6.9. Gef. C 87.3, H 6.7.

Oxydative Alkalisplaltung des 1.3-Dimethyl-4-phenyl-5-benzoyl-cyclohexadiens in 2.4-Dimethyl-diphenyl (XII) und Benzoesäure: 10.5 g des obigen Cyclohexadiens werden mit 40 g Ätzkali und 12 g Bleiperoxyd in einem mit Stopfen und Ableitungsrohr versehenen Nickeltiegel 1 Stde. im Ölbad auf 220—240° erhitzt. Im Ableitungsrohr kondensieren sich einige Wasser- und Öl-Tröpfchen. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst und das 2.4-Dimethyl-diphenyl mit Wasserdampf übergetrieben. Erhalten wurden 4 g eines farblosen, in seinem Geruch an Diphenyl erinnernden Öls von Sdp.<sub>20</sub> 144—145°<sup>15)</sup>. Beim Abkühlen in einer Kältemischung erstarrt das Öl nicht. Brom in Chloroform wird nicht entfärbt.

$C_{14}H_{14}$ . Ber. C 92.3, H 7.7. Gef. C 92.24, H 7.99.

Aus dem Rückstand der Dampfdestillation erhält man beim Ansäuern 2.8 g Benzoesäure.

#### 46. Theodor Wieland und Herta Fremerey: Trennung der neutralen Aminosäuren über die Kupferkomplexe durch Verteilungschromatographie.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]  
(Eingegangen am 9. Februar 1944.)

Die prachtvoll krystallisierenden, tiefblauen Kupferkomplexe der Aminosäuren zeigen bedeutende Unterschiede der Löslichkeit in Wasser und Alkoholen. Diese sind von M. A. B. Brazier für eine Aufteilung des bei der

<sup>15)</sup> Ein 2.4-Dimethyl-diphenyl ist von Jacobson durch Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf das aus *asymm.* *m*-Xylidin bereitete Diazoniumchlorid dargestellt worden (A. 427, 216 [1922]). Sdp.<sub>17</sub> 150—152°, also etwas höher, als wir an unserem Präparat beobachtet haben.