

# 161. Edgar Rack: Über Benzal $\alpha$ symm.-diphenyl-aceton.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 14. März 1923.)

Die Benzalverbindung des  $\alpha$ symm. Diphenyl-acetons wurde dargestellt, um die Gruppe  $\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}$ . auf ihre Fähigkeit zur Wasser-Abspaltung zu prüfen. Ebenso wie das  $\alpha$ symm. Tetraphenyl-aceton, welchem noch Tetramethyl-aceton und Phoron an die Seite zu stellen sind, erwies sich das Benzal-diphenyl-aceton als äußerst beständig. Es läßt sich unzersetzt destillieren.

Nach der Vorschrift von Stoermer<sup>1)</sup> erhielt ich das  $\alpha$ symm. Diphenyl-aceton durch Umlagerung des aus Milchsäure-ester und Phenyl-magnesiumbromid gewonnenen Diphenyl-propylenglykols mittels sehr verd. Salzsäure im Rohr. Ich benutzte einen Autoklaven, der bei einer Beschickung mit 25 g Glykol, 350 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure 4 Stdn. lang auf 165–170° erhitzt wurde. Schmp. des Ketons: 61°.

Benzal-diphenyl-aceton,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} (\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

Man versetzt die Lösung von 6.8 g Diphenyl-aceton in 200 ccm Alkohol nach Zusatz von 3.4 g Benzaldehyd (1 Mol.) mit 21 ccm einer 2-n. Kalilauge, wobei sich die Mischung gelb färbt. In einer Kältemischung krystallisiert nach 5–6 Stdn. die Benzalverbindung aus, die filtriert, mit 50 ccm Alkohol-Wasser (1:3) gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Nach dem Waschen mit kochender Sodalösung und mit Wasser wird sie umkrystallisiert aus heißem Alkohol; schwach gelblich gefärbte prismatische Krystalle, Schmp. 102–103°; färbt sich mit konz. Schwefelsäure gelb; Ausbeute 10.8 g aus 11 g Keton.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}$ . Ber. C 88.6, H 6.0.  
Gef. » 88.5, 88.5, » 6.1, 6.2.

Dibromid des Benzal-diphenyl-acetons.

Man tropft zu der Lösung von 0.9 g Benzal-diphenyl-aceton in 50 ccm Chloroform 12 ccm einer 5-proz. Brom-Chloroform-Lösung. Die rote Bromfarbe verschwindet sehr rasch. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt eine weiße Krystallmasse zurück, die aus Aceton unter Zusatz des halben Volums Wasser umkrystallisiert wird. Farblose Nadeln, Schmp. 147–150°. Gibt mit konz. Schwefelsäure keine Färbung.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{OBr}_2$ . Ber. C 57.6, H 3.9, Br 34.9.  
Gef. » 57.8, 57.7, » 4.1, 4.1, » 34.7, 34.8.

$\alpha, \alpha, \delta, \delta$ -Tetraphenyl- $\beta$ -butanon,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} (\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

3.9 g Benzal-diphenyl-aceton (1 Mol.) werden, fein zerrieben, in 40 ccm absol. Äther suspendiert und mit einer ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid aus 0.4 g Magnesium mit 2.1 g Brom-benzol (1 Mol.) vermischt. Nach Verlauf von  $\frac{1}{2}$  Stde. wird das Reaktionsgemisch mit Eis und verd. Schwefelsäure versetzt, im Scheidetrichter die ätherische Schicht mit Wasser und Sodalösung gewaschen und im Dampfstrom destilliert. Man nimmt das zurückbleibende Öl mit Chloroform auf und reibt es nach dem Verdunsten des Lösungsmittels mit etwas Alkohol oder Aceton an, wobei sich das Butanon krystallinisch abscheidet. Auf Ton getrocknet und aus heißem Alkohol umkrystallisiert, dünne, farblose, prismatische

1) B. 39, 2302 [1906].

Krystalle vom Schmp. 89—91°. Konz. Schwefelsäure ruff keine Färbung hervor. Ausbeute 3.8 g.

$C_{28}H_{24}O$ . Ber. C 89.4, H 6.4.  
Gef. » 89.2, 89.3, » 6.5, 6.5.

Das Butanon ließ sich aus Benzal-diphenyl-aceton mit Hilfe von Benzol, Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff nicht herstellen.

#### Anisal-*asymm.*-diphenyl-aceton.

Die Lösung von 3 g Diphenyl-aceton, 2 g *p*-Anisaldehyd und 9 ccm 2-n. Kalilauge in 120 ccm Alkohol ergibt nach 6—8-stündigem Stehen in Eis eine Abscheidung von *p*-Anisal-diphenyl-aceton. Es wird filtriert, mit Wasser gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schwach gelb gefärbte, säulenförmige Krystalle; Schmp. 130—131°; konz. Schwefelsäure färbt orangegelb. Erhalten 3.6 g aus 3 g Keton.

$C_{28}H_{20}O_2$ . Ber. C 84.1, H 6.1.  
Gef. » 84.0, 84.1, » 6.2, 6.3.

Versuche zur Darstellung des *asymm.* Diphenyl-acetons durch Destillation von diphenyl-essigsäurem Barium mit Bariumacetat, durch Einwirkung von Diphenyl-acetylchlorid auf Methyl-magnesiumjodid und durch Umsetzung von *asymm.* Dichlor-aceton und Brom-benzol + Natrium oder mit Benzol + Aluminiumchlorid hatten keinen Erfolg.

### 162. D. Vorländer, Edgar Rack und Walter Leister: Über die Einwirkung von Natrium auf $\beta,\beta$ -Diphenyl-propionsäure-ester.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 14. März 1923.)

Die Reaktion zwischen Natrium und dem Äthyl- oder Methyl-ester der  $\beta,\beta$ -Diphenyl-propionsäure führt zu Produkten, welche den von Bouveault<sup>1)</sup> und seinen Schülern aus aliphatischen Carbonsäure-estern dargestellten Acyloinen entsprechen. Als Hauptprodukt der Reaktion erhielten wir den farblosen Keton-alkohol:  $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$ , das 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexanolon-3.4 (Schmp. 148°) und neben diesem das gelbe Diketon:  $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$ , das 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexandion-3.4 (Schmp. 189°). Die Verbindungen geben bei der Oxydation mit Chromsäure  $\beta,\beta$ -Diphenyl-propionsäure und bei der Reduktion als Endprodukt 1.1.6.6-Tetraphenyl-*n*-hexan,  $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$  (Schmp. 125°).

Im Gegensatz hierzu ließ sich aus  $\alpha,\beta$ -Diphenyl-propionsäure-ester und Natrium ein gut krystallisierendes Kondensationsprodukt nicht gewinnen: Das zähflüssige Öl gab bei der Verseifung mit alkohol. Kalilauge oder Salzsäure  $\alpha,\beta$ -Diphenyl-propionsäure und mit Hydroxylamin oder Semicarbazid keine krystallisierten Produkte.

#### Beschreibung der Versuche.

$\beta,\beta$ -Diphenyl-propionsäure wurde nach der Vorschrift von Vorländer und R. Czerny<sup>2)</sup> aus Zimtsäure, Benzol und Aluminium-

<sup>1)</sup> C. 1905, II 213, 1906, II 1113.

<sup>2)</sup> Dissertat., Halle 1912. Darstellung von  $\beta,\beta$ -Diphenyl-propionsäure. Die Lösung von 15 g Zimtsäure in 190 ccm trockenem Benzol wird (unter