

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 β,β -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 β,β -Diphenyl-propionsäure führt zu Produkten, welche den von Bouveault¹⁾ 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 β,β -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 α,β -Diphenyl-propionsäure-ester und Natrium ein gut krystallisierendes Kondensationsprodukt nicht gewinnen: Das zähflüssige Öl gab bei der Verseifung mit alkohol. Kalilauge oder Salzsäure α,β -Diphenyl-propionsäure und mit Hydroxylamin oder Semicarbazid keine krystallisierten Produkte.

Beschreibung der Versuche.

β,β -Diphenyl-propionsäure wurde nach der Vorschrift von Vorländer und R. Czerny²⁾ aus Zimtsäure, Benzol und Aluminium-

¹⁾ C. 1905, II 213, 1906, II 1113.

²⁾ Dissertat., Halle 1912. Darstellung von β,β -Diphenyl-propionsäure. Die Lösung von 15 g Zimtsäure in 190 ccm trockenem Benzol wird (unter

chlorid³⁾ dargestellt und durch 6-stündiges Erhitzen im Wasserbad mit 6 Vol.-Tln. Alkohol und 1 Vol.-Tl. konz. Schwefelsäure esterifiziert.

Der Äthylester⁴⁾, ein farbloses Öl, siedete unter 15 mm Druck bei 183 bis 185° (Badtemperatur 220–230°), und der Methylester ließ sich leicht krystallinisch abscheiden; Schmp. 48°; farblose Nadeln aus Methylalkohol.

Darstellung des Tetraphenyl-hexanolons und Tetraphenyl-hexandions.

Die Lösung von 3 g Äthylester in 30 ccm trockenem Äther wird nach Zusatz von 2 g Natriumdraht 3–4 Tage bei Zimmertemperatur häufig geschüttelt. Es scheidet sich allmählich ein gelber Bodensatz ab, während sich die Lösung gelbbrot färbt. Nach 4 Tagen zerstört man das überschüssige Natrium durch Zusatz von Eisessig und wenig Wasser. Sodann verdünnt man mit viel Wasser, gibt noch etwas Äther hinzu, läßt die wäßrige Schicht ab und filtriert das im Äther schwimmende gelblich-weiße Reaktionsprodukt ab.

Es wird 2–3-mal mit Alkohol ausgekocht, um das Tetraphenyl-hexanolon in Lösung zu bringen, während das gelbe Tetraphenyl-hexandion zurückbleibt. Die ätherische Lösung ergibt beim Abdunsten unveränderten Diphenyl-essigester und wenig Hexanolon. Die alkohol. Lösungen werden nach dem Filtrieren und Eindampfen mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Das Tetraphenyl-hexanolon scheidet sich in kleinen, farblosen, verzweigten, flachen Prismen oder Nadeln aus. Es schmilzt nach nochmaligem Krystallisieren aus Alkohol-Wasser oder Eisessig bei 147–148°. In kleinen, rosettenförmig angeordneten Nadelchen krystallisiert es aus Benzol-Petroläther. In Eisessig, Alkohol, Benzol ist es in der Wärme leicht löslich, wenig löst es sich in Äther und Petroläther. Die alkohol. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

$C_{30}H_{28}O_2$. Ber. C 85.7, H 6.7.
Gef. » 85.2, 85.1, » 6.8, 6.9.

Das bei der Trennung mit kochendem Alkohol zurückbleibende gelbe Tetraphenyl-hexandion wird aus kochendem Eisessig umkrystallisiert. Gelbe, kurze Prismen; Schmp. 188–189°. Es ist wenig löslich in Benzol, Toluol, Eisessig, Xylol, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, gut löst es sich in der Hitze in Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Amylacetat. Konz. Schwefelsäure greift es in der Kälte nicht an; in der Wärme löst es sich mit grüner Farbe auf. Verd. wäßrige Säuren und Alkalien sind wirkungslos. In Natriumalkoholat-Lösung löst es sich leicht auf.

$C_{30}H_{26}O_2$. Ber. C 86.1, H 6.2.
Gef. » 86.1, 86.0, » 6.3, 6.3.

Mol.-Gew. Ber. 418. Gef. (in kochendem Benzol) 411.

Kühlung mit Eiswasser) allmählich mit 25 g Aluminiumchlorid versetzt und nach 36-stündigem Stehen mit Eiswasser und verd. Salzsäure vermischt. Nach dem Abblasen des Benzols mit Wasserdampf kann man die rohe Diphenyl-propionsäure von unveränderter Zimtsäure durch Auskochen mit Wasser befreien und aus Benzol umkrystallisieren. Ausbeute 20–21 g reine Säure.

³⁾ Eijkman, C. 1908, II 1100.

⁴⁾ vergl. Eijkman, C. 1908, II 1100, und Henderson, Soc. 59, 734. Der Äthylester ist bei Zimmertemperatur gewöhnlich flüssig, was den Angaben von W. Wislicenus (B. 50, 253 [1917]) über den Schmp. 22–23° entspricht.

Aus je 3 g Diphenyl-essigester erhielten wir 2.3 g reinen Keton-alkohol und 0.2 g Diketon. Führt man die Reaktion durch 8–10-stündiges Kochen der ätherischen Lösung aus, so entstanden aus 3 g Ester: 0.3 g Keton-alkohol und 0.4 g Diketon; in kochender Benzol-Lösung 0.8 g Diketon und sehr wenig Keton-alkohol. Der Methylester der Diphenyl-propionsäure liefert dieselben Kondensationsprodukte mit Natrium wie der Äthylester.

Der Keton-alkohol entsteht keinesfalls sekundär bei der Aufarbeitung durch die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs bei Zusatz des Eisessigs zum natriumhaltigen Reaktionsgemisch; denn man gewinnt ihn auch daraus, wenn man die Natriumdrahtreste mechanisch entfernt.

Überführung des Tetraphenyl-hexanolons in Tetraphenyl-hexandion durch Oxydation.

Die Mischung von 5 g Hexanolon und 10 g konz. Salpetersäure (spez. Gewicht 1.4) wird bis zur Beendigung der Stickoxyd-Entwicklung im siedenden Wasserbade erhitzt. Man saugt nach Zusatz von Wasser das gebildete Reaktionsgemisch ab und erhält durch Auslaugen desselben mit kaltem Eisessig das zurückbleibende Hexandion als feines gelbes Krystallmehl; aus kochendem Eisessig kleine, gelbe, prismatische Krystalle, Schmp. 188°, erhalten 1.2 g.

Die Zurückführung des Tetraphenyl-hexandions zum Hexanolon gelingt durch 6-stündiges Kochen von 0.5 g Diketon mit 100 ccm wäßriger rauchender Jodwasserstoffsäure und 1.5 g rotem Phosphor. Durch Auslaugen des von der Jodwasserstoffsäure abfiltrierten und mit Wasser gewaschenen Produktes mit kochendem Aceton und Fällung mit Wasser wurde das farblose Hexanolon abgeschieden, in allen Eigenschaften identisch mit dem oben beschriebenen Körper. Bei längerer Wirkung des Jodwasserstoffs entstehen andere Reaktionsgemische (Schmp. 128° und 214°), bei 180° im Rohr ein Harz.

Oxydation des Hexandions mit Chromsäure.

Man erhitzt ein Gemisch von 4 g Chromsäure-anhydrid, 1.2 g Hexandion und 120 ccm Eisessig 4–5 Stdn. im siedenden Wasserbad, verdünnt mit viel Wasser und entzieht das Oxydationsprodukt mit Äther. In Sodalösung unlösliche Stoffe sind kaum vorhanden. Hauptprodukt ist β, β -Diphenyl-propionsäure.

Acetylierung des Hexanolons: 2 g Hexanolon, 2 g wasserfreies Natriumacetat und 50 ccm Essigsäure-anhydrid werden 1 Stde. im Wasserbad erhitzt. Nach Zerlegung des überschüssigen Anhydrids mit Wasser und Alkohol wird die ölige Acetylverbindung unter Wasser allmählich fest und läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren; kleine, farblose, glänzende Nadeln, Schmp. 93°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform; ziemlich löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser; konz. Schwefelsäure gibt allmählich eine gelbe Lösung, die in der Wärme orange und dann schmutzig grünlich-braun wird.

$C_{32}H_{30}O_3$. Ber. C 83.1, H 6.5.
Gef. » 82.9, 83.0, » 6.3, 6.4.

Das Oxim des Hexanolons entsteht bei 1-stündigem Kochen einer alkohol. Lösung des Hexanolons mit alkalischer Hydroxylamin-Lösung und fällt auf Zusatz von Wasser als weiße flockige Masse aus; farblose, kleine Nadeln aus Benzol-Petroläther, Schmp. 169°; unlöslich in Sodalösung, löslich in konz. Kalilauge; gibt mit kalter konz. Schwefelsäure eine gelbe Lösung, die in der Wärme orange und dann bordeauxrot wird.

$C_{30}H_{29}O_2N$. Ber. C 82.8, H 6.7, N 3.2.
Gef. » 82.6, 82.8, » 6.8, 7.2, » 3.5.

Monoxim des Hexandions: Man erhitzt die Lösung von 2 g Diketon in 40 ccm Amylalkohol mit 5 ccm reiner konz. Salzsäure und 0.5 g Hydroxylamin-Hydrochlorid $1\frac{1}{2}$ Stdn. zum Kochen, vertreibt den Amylalkohol im Wasserdampfstrom und nimmt das in Salzsäure schwerlösliche Oxim in Äther auf. Farblose Stäbchen oder Nadeln aus verd. Alkohol (Tierkohle), sintert bei etwa 158° und schmilzt bei 162° . Das Oxim ist unlöslich in verd. Kalilauge und in Sodalösung, löslich in konz. Kalilauge, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Es ist löslich in Alkohol, Amylalkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Aceton; schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Petroläther. Mit konz. Schwefelsäure in der Kälte gelbe, beim Erwärmen orange und dann braune Lösung.

$C_{30}H_{27}O_2N$. Ber. C 83.1, H 6.3, N 3.2.
Gef. » 82.9, 83.0, » 6.1, 6.4, » 3.3.

Durch kochende alkohol. Salzsäure geht aus dem Monoxim das Hexandion wieder hervor; von alkoholischer Natronlauge wird es in der Siedehitze kaum verändert.

Dioxim des Hexandions: Die Lösung von 1 g Diketon in 20 ccm Amylalkohol wird mit der doppelt-molekularen Menge Hydroxylamin-Hydrochlorid versetzt und $1\frac{1}{2}$ Stdn. im Kochen erhalten. Hierbei färbt sich die anfangs hellgelbe Lösung dunkelgelb und dann braun. Der Amylalkohol wurde im Wasserdampfstrom übergetrieben und der im Kolben zurückbleibende braun gefärbte Körper in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert und das braune Reaktionsprodukt mehrmals aus verd. Alkohol unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält schließlich farblose, glänzende Nadeln, Schmp. $211-212^{\circ}$ (unter Zersetzung, Braunfärbung). Das Dioxim ist löslich in konz. Kalilauge, woraus es beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfällt. Verd. Kalilauge und Sodalösung lösen es kaum. Es ist leicht löslich in Alkohol, Amylalkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, Aceton, fast unlöslich in Petroläther. Gegen konz. Schwefelsäure verhält es sich ebenso wie das Monoxim.

$C_{30}H_{28}O_2N_2$. Ber. C 80.3, H 6.3, N 6.2.
Gef. » 80.3, 80.6, » 6.4, 6.7, » 6.1.

Das Osazon des Hexandions scheidet sich nach kurzem Aufkochen einer Lösung von 0.6 g Hexandion in 50 ccm heißem Eisessig und 0.5 ccm Wasser mit überschüssigem Phenyl-hydrazin krystallinisch aus. Dunkelgelbe Nadeln aus Eisessig oder Aceton; färbt sich am Lichte braun, Schmp. 214° (nach vorhergehendem Sintern bei etwa 200°), färbt sich mit konz. Schwefelsäure dunkelrot, beim Erwärmen rotbraun. Es krystallisiert teilweise aus Benzol-Petroläther in schwach gelblichen Nadeln, Schmp. $198-203^{\circ}$; dieses niedriger schmelzende Produkt verwandelt sich aber am Lichte und beim Umkrystallisieren aus Eisessig in die dunkel-gelben Nadeln vom höheren Schmelzpunkt. Dasselbe Osazon erhält man aus dem Hexanolon, wenn man die Lösung von 2 g desselben in 30 ccm Eisessig mit 2 g Phenyl-hydrazin solange im Wasserbade erhitzt, bis die Flüssigkeit zu einem Brei brauner Nadeln erstarrt ist.

$C_{42}H_{38}N_4$. Ber. C 84.3, H 6.3, N 9.4.
Gef. » 84.1, 84.2, » 6.4, 6.5, » 9.7.

1.1.6.6-Tetraphenyl-hexanol-3, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$.

Man trägt in die siedende Lösung von 5 g Hexanolon in 60 ccm Amylalkohol Natrium bis zur Sättigung ein. Nach dem Abkühlen fügt man Eisessig hinzu, bis das Natrium verschwunden ist, und wäscht die amyalkoholische Lösung mit verd. Sodalösung und Wasser. Dann treibt man den Amylalkohol im Wasserdampfstrom über und nimmt den im Kolben zurückbleibenden Körper in Äther auf. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisieren aus verd. Alkohol (Tierkohle) farblose Nadeln, Schmp.

139—141°. Auch nach nochmaliger Behandlung mit Natrium und Amylalkohol ändert sich der Schmelzpunkt nicht. Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol, Benzol, Amylalkohol, Chloroform, Eisessig, Aceton, unlöslich in Petroläther und Wasser. Mit kalter konz. Schwefelsäure gibt der Körper eine gelbe Lösung, die beim Erwärmen dunkler und schließlich braun wird.

$C_{30}H_{30}O$. Ber. C 88,7, H 7,4.
Gef. » 88,2, 88,4, 88,4, » 7,2, 7,0, 7,2.

Dieselbe Verbindung erhält man aus der Lösung von 2 g Hexandion in 150 ccm siedendem Amylalkohol mit Natrium. Die gelbe Lösung färbt sich bei der Reduktion zuerst braun, dann wieder gelb und schließlich farblos.

Gef. C 88,5, 88,9, H 7,2, 7,1.

Das Hexanol gab mit Essigsäure-anhydrid oder mit Benzoylchlorid (+ Pyridin) ein zähflüssiges Öl, welches nicht krystallinisch geworden ist. Mit alkalischer Hydroxylamin-Lösung erfolgte keine Reaktion.

1.1.6.6 - Tetraphenyl-*n*-hexan.

a) Man löst 3 g Hexanolon (oder 2 g Hexandion) in 60 ccm Eisessig, fügt 5 g Zinkstaub und 15 ccm reine konz. wäßrige Salzsäure hinzu. Nach 2-stündigem Kochen unter Rückfluß wird heiß vom ungelösten Zink abfiltriert. Beim Abkühlen der Eisessig-Lösung krystallisiert der Kohlenwasserstoff in farblosen Blättchen aus, Schmp. 124—125°. Er ist leicht löslich in heißem Eisessig und Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther, Aceton; sehr schwer löslich in Petroläther; gar nicht in Wasser. Von konz. Schwefelsäure wird er in der Kälte nur sehr langsam angegriffen; beim Erwärmen entsteht eine gelbe Lösung, die beim stärkeren Erhitzen braun wird.

$C_{30}H_{30}$. Ber. C 92,3, H 7,7.
Gef. » 92,2, 91,8, 92,1, 92,2, » 7,5, 7,3, 7,6, 7,4.

b) 5 g Hexanolon werden unter Rückfluß mit 50 g amalgamiertem Zink⁵⁾ und 100 ccm konz. Salzsäure gekocht. Nach 12-stündigem Kochen gießt man die Säure vom Zink und von der Substanz ab und kocht letztere von neuem mit 50 g amalgamiertem Zink und 100 ccm konz. Salzsäure. Der Keton-alkohol schmilzt bei der Reaktion. Das Reaktionsprodukt ist identisch mit dem oben beschriebenen Tetraphenyl-hexan; es erstarrt beim Abkühlen, wird in Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten des Äthers aus verd. Alkohol umkrystallisiert; farblose glänzende Nadeln, Schmp. 124°.

$C_{30}H_{30}$. Ber. C 92,3, H 7,7.
Gef. » 91,8, 91,6, 91,3, » 7,7, 7,3, 7,7.

Mol.-Gew. Ber. 390. Gef. (in schmelzendem Benzol) 391, 387.

Der Kohlenwasserstoff konnte nicht durch Reduktion des Hexanols (Schmp. 141°) mit Zink, Eisessig und Salzsäure oder mit amalgamiertem Zink und mit Salzsäure gewonnen werden; im ersteren Fall entstand ein zähes Öl, im anderen Fall blieb das Hexanol unverändert. Versuche, den Kohlenwasserstoff zu bromieren, führten bisher zu amorphen Produkten.

⁵⁾ E. Clemmensen, B. 46, 1837 [1913].