

Je 10 g Phenoläther und 1 g Pyridin (10%) wurden wie oben im Ölbad (210°) erhitzt und während 6 Stdn. trockner HCl durch die Schmelze geleitet.

Tafel 8.

Angew. Phenoläther	Nerolin 10 g	Veratrol 10 g	Guajacol 10 g
Freies Phenol in g (% Ausbeute)	8.6 (95 %) Naphthol 121°	6.5 (81.3 %) Brenzcatechin 103°	7.9 (90 %) Brenzcatechin 104°
Schmp.			

Je 10 g Guajacol und 0.5 g Pyridin (5%) wurden wie oben im Ölbad (210°) erhitzt und HCl durch die Schmelze geleitet. Nach 6 Stdn. war eine teilweise Spaltung eingetreten, während nach 12 Stdn. nur noch reines Brenzcatechin vorlag. (8.5 g = 95.6%, aus Benzol Schmp. 104°)

50 g Guajacol und 0.5 g Pyridin (1%) wurden wie oben im Ölbad (210°) erhitzt und trockner HCl durch die Schmelze geleitet; nach 6, 12, 18, 24, 30, 36, 42 und 48 Stdn. wurden Proben gezogen. Erst nach 52 Stdn. war das ganze Guajacol gespalten (aus Benzol Schmp. 104°).

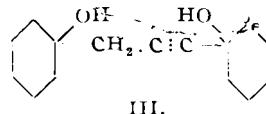
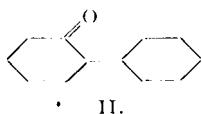
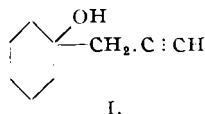
In einem weiteren Versuch wurden 25 g Guajacol und 0.25 g Pyridin (1%) wie oben im Ölbad (210°) erhitzt und trockner HCl durch die Schmelze geleitet; nach 52 Stdn. wurden 21.5 g Brenzcatechin (97.2%) erhalten (aus Benzol Schmp. 103°).

## 50. Karl Zeile und Hildegard Meyer: Über einige Umsetzungen von Propargylderivaten.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]  
(Eingegangen am 6. März 1942.)

Der Reaktionsfähigkeit der Methinwasserstoffatome verdanken Acetylen und seine Derivate ihre Eignung zur Anknüpfung ungesättigter Kohlenstoffketten. Unter diesem Gesichtspunkt untersuchten wir einige Reaktionen von Propargylderivaten, die bisher in nur verhältnismäßig geringem Umfang eine Bearbeitung erfahren haben; insbesondere werden im folgenden Umsetzungen des Propargylbromids und Propargylalkohols nach Überführung in metallorganische Verbindungen mit Cyclohexanon als Ketonkomponente beschrieben. Die hierbei gewonnenen Erfahrungen sollen bei der Anwendung von Propargylderivaten für weitere Zwecke der Synthese benutzt werden.

Bei der Reaktion des Propargylbromids mit Zink und Cyclohexanon erhielten wir drei durch fraktionierte Destillation und Krystallisation trennbare Stoffe, deren Konstitution durch folgende Formelbilder wiederzugeben ist:

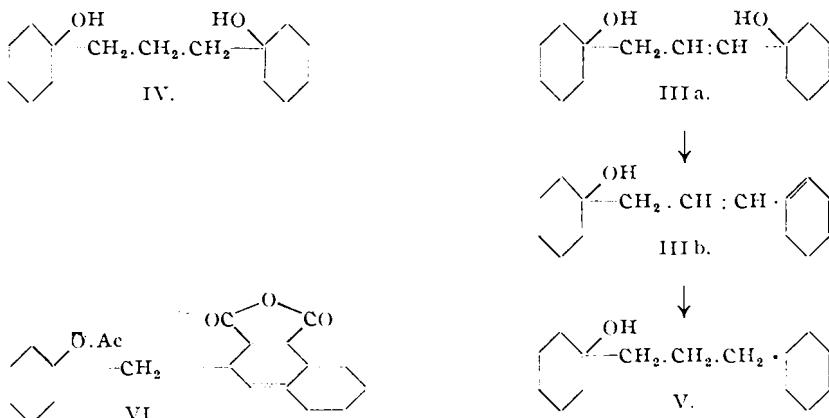


Das Oxycyclohexyl-propin (I), das unter 10 mm bei 80–83° überdestilliert, lässt sich in krystallisiertem Zustand (Schmp. 56.5°) in einer Ausbeute von 25%, bei Verwendung überschüssigen Cyclohexanons bis zu 50%, gewinnen. Die intakte Methingruppe ist durch Auffällung eines Silber-salzniederschlags in alkoholischer Lösung nachzuweisen; bei der katalytischen

Hydrierung geht der Stoff unter Aufnahme von zwei Mol. Wasserstoff in das bekannte Propylcyclohexanol<sup>1)</sup> über.

Das Cyclohexyliden-cyclohexanon (II) (Sdp.<sub>0,17</sub> 95—96°), das sich nach bekannten Verfahren durch alkalische oder saure Kondensation aus Cyclohexanon leicht gewinnen lässt<sup>2)</sup>, wurde als Semicarbazone identifiziert. Es entsteht in ungefähr derselben Menge wie das Propinderivat I; verwendet man an Stelle des Zinks Magnesium, so wird es zum fast ausschließlichen Reaktionsprodukt.

Die Bildung des Bis-[oxycyclohexyl]-propins (III) ergibt sich ohne weiteres als Folge der Substitution des Acetylenwasserstoffatoins durch den Rest -ZnBr und Weiterreaktion mit einem Mol. Cyclohexanon. Die Verbindung ist aus dem Destillationsrückstand krystallisiert zu erhalten und schmilzt bei 113°. Zur Charakterisierung wurden das Bis-3,5-dinitrobenzoat und das Diacetat hergestellt. Bemerkenswert ist das Verhalten bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium. Erfolgt sie in Alkohol, so werden, wie erwartet, 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen, wobei das Propanderivat (IV) (Schmp. 120°) erhalten wird. In Eisessig werden hingegen volle 3 Mol. Wasserstoff aufgenommen; unter Eliminierung einer OH-Gruppe entsteht V, das als Dinitrobenzoat isoliert werden kann. Die Bildung von V dürfte nach dem untenstehenden Schema über das Dien IIIb erfolgen, obwohl auch Fälle einer offenbar direkten Reduktion der Hydroxylgruppe bekannt sind, wie z. B. der Hydrierung von Phenol zu Cyclohexan<sup>3)</sup> oder von Geraniol und Phytol zu den Kohlenwasserstoffen<sup>4)</sup>. Zwar war es nicht möglich, bei Unterbrechung der Hydrierung nach der Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff IIIa oder IIIb zu fassen; da noch etwa 50% des Ausgangsmaterials isoliert wurden, müssen die auf IIIa folgenden Reaktionsphasen verhältnismäßig schnell ablaufen. Indessen gelang es bei der Hydrierung des Diacetyl derivates von III mit 1 Mol. Wasserstoff, in etwa 15-proz. Ausbeute das entsprechende Dien als Maleinsäureanhydrid-Addukt zu fassen. Diesem Addukt wird mit



<sup>1)</sup> Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 1322 [1904].

<sup>2)</sup> Cl. Garland u. E. Reid, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2333 [1925]; vergl. auch O. Wallach, B. **40**, 70 [1906].

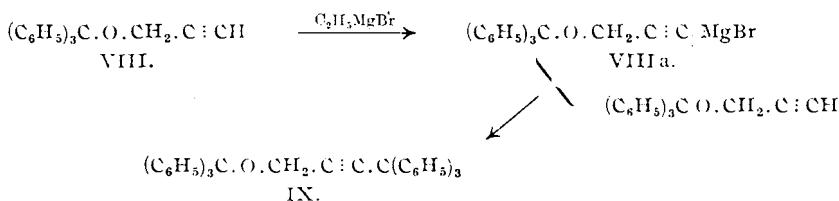
<sup>3)</sup> R. Willstätter u. E. W. Mayer, B. **41**, 1475 [1908].

<sup>4)</sup> R. Willstätter u. D. Hatt, B. **45**, 1471 [1912].

Rücksicht auf die Erfahrungen bei der Diensynthese in ähnlichen Fällen<sup>5)</sup> nur die Konstitution VI zuzuschreiben sein; insbesondere auch, weil in IIIb die Ausbildung der zweiten Doppelbindung im Ring erfahrungsgemäß den Vorzug vor der allenfalls in Betracht zu ziehenden Entstehung einer semicyclischen Doppelbindung hat. Die sterische Formulierung von VI, von dem noch ein zweites diastereomeres Antipodenpaar zu erwarten ist, bleibt offen. Anhaltspunkte für die Isolierung des letzteren wurden nicht gewonnen.

Zum Unterschied von der Bildung des Propargylderivates I lässt sich eine Verknüpfung des Propargylrestes mit Cyclohexanon über die Methingruppe mit der Grignard-Verbindung des Propargylalkohols bewirken, die mit 2 Mol. Äthylmagnesiumbromid pro Mol. Propargylalkohol erzeugt wird. Es entsteht das Oxycyclohexyl-propinol (VII) (Schmp. 51°), von dem beim Versuch zur Wasserabspaltung mit Ameisensäure ein Monoformiat, ferner ein Monobenzoat und ein Diacetat gewonnen wurden.

Mit der Absicht, die Hydroxylgruppe des Propargylalkohols für Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen zu verschließen, wurde der Trityläther mit Triphenylchlormethan in Pyridin hergestellt (VIII). Obwohl die Silbersalzprobe positiv ausfällt, reagiert der Stoff mit Äthylmagnesiumbromid nur träge. Bei länger dauernder Einwirkung konnte ein Stoff mit dem Schmp. 191° isoliert werden, dem auf Grund der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung nur die Konstitution IX zukommen kann. Seine Entstehung ist auf folgende Weise zu erklären, wobei als wesentliche Phase die Spaltung des Trityläthers durch die Magnesiumverbindung VIIIa anzusehen ist:



Spaltungen von Äthern durch metallorganische Verbindungen sind durch die Untersuchungen von V. Grignard<sup>6)</sup>, E. Späth<sup>7)</sup>, Simonis<sup>8)</sup> und neuerdings von Lüttringhaus<sup>9)</sup> wohl bekannt. Nach den letzteren sind besonders Allyl-phenoläther verhältnismäßig leicht spaltbar. Die Spaltung des vorliegenden Propargyl-tritylathers verläuft allerdings nach einem anderen Schema als die der Allyl-phenoläther, insofern, als der ungesättigte Rest das Sauerstoffatom übernimmt; sie ist demnach der von Gomberg zur Darstellung des Tetraphenylmethans durch die Spaltung der Trityläther mittels Phenylmagnesiumbromids<sup>10)</sup> analog.

<sup>5)</sup> K. Alder, Die Chemie [N. F.] **55**, 53 [1942].

<sup>6)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 322 [1910].

<sup>7)</sup> Monatsh. Chem. **35**, 319 [1940].

<sup>8)</sup> H. Simonis u. P. Remmert, B. **47**, 269 [1914].

<sup>9)</sup> A. Lüttringhaus, G. v. Säuf u. K. Hauschild, B. **71**, 1673 [1938]; A. Lüttringhaus u. G. v. Säuf, Angew. Chem. **51**, 915 [1938].

<sup>10)</sup> M. Gomberg u. O. Kamm, Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 2009 [1917].

Bei der katalytischen Hydrierung geht das Propinolderivat IX unter Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff in das entsprechende Propanolderivat (Schimp. 181—182°) über.

Schließlich wird im Versuchs-Teil noch die Darstellung des Propargyltoluolsulfonsäure und Methansulfonsäureesters beschrieben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sprechen wir unseren Dank für die Unterstützung der Arbeit aus, ebenso Hrn. Direktor Dr. Reppe, Ludwigshafen, für die freundliche Überlassung von Propargylalkohol-Lösung. Fr. Prange und Fr. Müller danken wir für geschickte Mithilfe.

### Beschreibung der Versuche.

#### Umsetzung von Cyclohexanon mit Propargylbromid nach Reformatski.

Von 31.6 g Propargylbromid (Sdp.<sub>760</sub> 82—83.5°), 26 g Cyclohexanon (2 Mol.) und 16.7 g feingeraspeltem, mit Jod aktiviertem Zink wird je  $\frac{1}{10}$  in einen Rundkolben gegeben und mit 10 ccm absol. Äther versetzt. Die Reaktion setzt sofort ein. Nach Zugabe der gesamten Zinkmenge werden aus zwei Tropftrichtern das zuvor mit 32 ccm absol. Äther verdünnte Bromid und das Keton tropfenweise zugegeben. Der homogene Kolbeninhalt ist leicht getrübt und färbt sich zum Schluß etwas bräunlich. Das Reaktionsgemisch wird vom unverbrauchten Zn dekantiert und mit eisgekühlter verd. Säure ~~ersetzt~~ zerstellt. Man nimmt in Äther auf, wäscht die äther. Lösung mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und H<sub>2</sub>O und trocknet mit geglühtem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nach dem Abdampfen des Äthers sind aus dem rotbraunen ölichen Rückstand durch mehrmalige fraktionierte Destillation bzw. Krystallisation drei Stoffe zu isolieren:

##### 1) 1-[1-Oxy-cyclohexyl-(1)]-propin-(2) (I). Sdp.<sub>10</sub> 80—83°.

Nach längerem Stehenlassen krystallisiert das blaßgelbe Öl durch. Aus Äther farblose, kräftige Nadeln von intensiv campherartigem Geruch. Schimp. 56.5°. Die Ausbeuten betragen im Durchschnitt 25 %, bei einem größeren Überschuß von Cyclohexanon (3 Mol.) etwa 50 % d. Theorie.

4.735 mg Sbst.: 13.625 mg CO<sub>2</sub>, 4.410 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O (138.1). Ber. C 78.20, H 10.22. Gef. C 78.48, H 10.42.

Hydrierung in Alkohol mit Palladium-Mohr: 116.1 mg Sbst. nehmen in 1 Stde. 37.6 ccm H<sub>2</sub> auf (16°, 762 mm). Ber. für 2 Mol. H<sub>2</sub> 37.1 ccm.

##### 2) 1-Cyclohexyliden-cyclohexanon-(2) (II). Sdp.<sub>0.17</sub> 95—96°.

Die farblose Flüssigkeit wird in etwa der gleichen Menge wie das Oxy-cyclohexylpropin erhalten.

5.006 mg Sbst.: 14.815 mg CO<sub>2</sub>, 4.650 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O (178.27). Ber. C 80.84, H 10.18. Gef. C 80.78, H 10.39.

Semicarbazone aus Alkohol und Essigester, Schmp. 192—194°.

Zur Identifizierung wurde zunächst das Cyclohexyliden-cyclohexanon nach Garland und Reid<sup>2)</sup> (Sdp.<sub>10</sub> 131—132°) und daraus das Semicarbazone hergestellt, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 193—194° schmolz<sup>11)</sup>. Die beiden Präparate zeigten keine Schmelzpunktserniedrigung.

<sup>11)</sup> Siehe Fußn. 2 u. G. A. R. Kon u. J. H. Nutland, C. 1927 I, 1295.

## 3) 1,3-Bis-[1-oxy-cyclohexyl-(1)]-propin (III).

Aus dem nach der Hochvak.-Destillation des Cyclohexyldien-cyclohexanons zurückgebliebenen zähen Öl wird beim Anspritzen mit Äther ein Krystallbrei erhalten, aus dem nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther farblose Nadeln vom Schmp. 113° zu isolieren sind. Die Ausbeuten betragen 8—9 g.

4.590 mg Sbst. (im Hochvak. getr.): 12.855 mg CO<sub>2</sub>, 4.145 mg H<sub>2</sub>O. - 10.240 mg Sbst. in 101.20 mg Campher: Δt = 19.0°. K = 41.31.

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (236.19). Ber. C 76.21, H 10.24, Mol.-Gew. 236.2.  
Gef., 76.38, , 10.16, , 220.4.

## Derivate des 1,3-Bis-[1-oxy-cyclohexyl-(1)]-propins.

a) 3,5-Dinitro-benzoat: Dargestellt mit 2 Mol. Dinitrobenzoylchlorid in absol. Pyridin; Schmp. 159.5° aus Benzol-Äther.

5.221 mg Sbst. (bei 80° im Hochvak. getr.): 10.705 mg CO<sub>2</sub>, 2.16 mg H<sub>2</sub>O. - 2.988 mg Sbst. (bei 80° im Hochvak. getr.): 0.239 ccm N<sub>2</sub> (24.5°, 770 mm).

C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>O<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (624.55). Ber. C 55.76, H 4.52, N 8.97. Gef. C 55.95, H 4.63, N 9.30.

b) Diacetat: 4 g Sbst. wurden in 30 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stdn. auf dem Drahtnetz erhitzt. Destillation im Hochvakuum: Sdp.<sub>0.6</sub> 155—157°. Ausb. 3.8 g.

4.961 mg Sbst.: 13.040 mg CO<sub>2</sub>, 3.920 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> (278.38). Ber. C 71.22, H 8.81. Gef. C 71.73, H 8.84.

## Maleinsäure-Addukt des partiell hydrierten Acetats (VI).

3.18 g Diacetat wurden in Eisessig mit Pd-Mohr 3/4 Stdn. mit H<sub>2</sub> geschüttelt und die Hydrierung nach Aufnahme eines Mol. abgebrochen. Nach Entfernen des Eisessigs wurde das zähe farblose Öl im Hochvak. destilliert und das Destillat mit Maleinsäureanhydrid (1 Mol.) vorsichtig über der Flamme verschmolzen. Beim Durchreiben mit Wasser schieden sich in Gegenwart von Alkohol in der Kälte farblose Krystalle ab, die mehrmals aus Äther umkristallisiert wurden. Schmp. 141.5°. Ausb. etwa 15% d. Theorie.

5.032 mg Sbst. (bei 80° im Hochvak. getr.): 12.935 mg CO<sub>2</sub>, 3.600 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> (360.44). Ber. C 69.98, H 7.83. Gef. C 70.15, H 8.01.

## Hydrierung des 1,3-Bis-[1-oxy-cyclohexyl-(1)]-propins.

1) In Alkohol mit Pd-Mohr (IV): 102.5 mg der Verbindung nehmen 20.6 ccm H<sub>2</sub> auf (16°, 744.1 mm); ber. für 2 Mol. 21.0 ccm H<sub>2</sub>.

Aus der alkohol. Lösung krystallisierte beim Einengen das Bis-[oxy-cyclohexyl]-propan (IV) in farblosen Nadeln aus. Umkristallisiert aus Äther, Schmp. 120°.

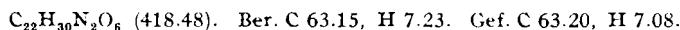
4.334 mg Sbst.: 11.930 mg CO<sub>2</sub>, 4.480 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (240.38). Ber. C 74.94, H 11.74. Gef. C 75.20, H 11.58.

2) In Eisessig mit Pd-Mohr (V): 100 mg Sbst. nehmen 32.0 ccm H<sub>2</sub> auf (16.5°, 742 mm); ber. für 3 Mol. 30.9 ccm H<sub>2</sub>.

Beim Abdampfen des Eisessigs blieb ein nicht krystallisierbares, farbloses Öl zurück, das mit Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin umgesetzt wurde: 3,5-Dinitro-benzoat von V, aus Alkohol Schmp. 88°.

3.653 mg Sbst. (im Hochvak. bei Zimmertemperatur getr.): 8.460 mg CO<sub>2</sub>, 2.310 mg H<sub>2</sub>O.



### 1-[1-Oxy-cyclohexyl-(1)]-propinol-(3) (VII).

Zunächst wird eine Grignard-Lösung von 52.5 g Äthylbromid und 16.66 g Mg in insgesamt 150 ccm absol. Äther hergestellt. Dabei wird die molare Menge Mg nicht vollständig verbraucht. Hierzu werden 20 ccm Propargylalkohol ( $\frac{1}{2}$  Mol.) in 50 ccm absol. Benzol unter lebhaftem Rühren gegeben. Um das sich ausscheidende Reaktionsprodukt in möglichst feiner Suspension zu halten, werden während des Zutropfens noch 80 ccm absol. Benzol hinzugefügt. Nach beendeter Reaktion wird der Äther weitgehend unter Ersatz durch Benzol abdestilliert und darauf, ebenfalls unter Rühren, 34 g Cyclohexanon in 30 ccm Benzol eingetropft. Zum Schluß wird das grünlich-braune Gemisch wieder dünnflüssiger, ohne jedoch eine klare Lösung zu geben. Dauer der Reaktion 3—4 Stunden.

Der Kolbeninhalt wird in eisgekühlte verd. Salzsäure eingetragen, die überschüss. Salzsäure neutralisiert, mit NaCl gesättigt und die wäßr. Lösung mehrmals mit peroxydfreiem Äther ausgeschüttelt; die vereinigten Ätherlösungen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. U. U. muß die wäßr. Lösung noch im Extraktionsapparat mit Äther behandelt werden.

Nach Entfernen des Äthers wird im Hochvak. destilliert. Es wird als Hauptmenge ein blaßgelbes Öl erhalten, Sdp.<sub>0.5</sub> 130—134°. Rohausb. im Durchschnitt 50 %. Das Öl krystallisiert und wird nach mehrmaligem Uinkrystallisieren aus Äther-Petroläther in farblosen, kräftigen Nadeln rein erhalten. Schmp. 51°.

4.380 mg Sbst. (im Hochvak. getr.): 11.255 mg CO<sub>2</sub>, 3.680 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (154.14). Ber. C 70.07, H 9.16. Gef. C 70.08, H 9.40.

### Derivate des 1-[1-Oxy-cyclohexyl-(1)]-propinols-(3) (VII).

a) Ameisensäureester: Der Ester wurde durch 2½-stdg. Kochen in überschüss. wasserfreier Ameisensäure dargestellt. Die Destillation ergab eine 57-proz. Roh- und 41-proz. Reinausbeute. Sdp.<sub>12</sub> 149—150°. n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.493.

4.659 mg Sbst.: 11.275 mg CO<sub>2</sub>, 3.200 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (182.21). Ber. C 65.91, H 7.75. Gef. C 66.04, H 7.69.

b) Monobenzoësäureester: Der Ester wurde in einer pyridinhaltigen Chloroformlösung in der Kälte mit Benzoylchlorid dargestellt. Sdp.<sub>4</sub> 166—167°. Ausb. 70 %. Krystallisation beim Anreiben. Aus Petroläther Schmp. 47°.

5.280 mg Sbst.: 14.36 mg CO<sub>2</sub>, 3.33 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (258.14). Ber. C 74.38, H 7.06. Gef. C 74.22, H 7.06.

c) Diacetat: Man erhitzte in 10 Vol.-Tln. Essigsäureanhydrid einige Stunden und destillierte überschüssiges Anhydrid und Essigsäure im Wasserstrahlvakuum ab. Farblose Flüssigkeit. Ausb. 75 %. Sdp.<sub>11.5</sub> 151—155°. n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4775.

4.724 mg Sbst.: 11.355 mg CO<sub>2</sub>, 3.180 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (238.14). Ber. C 65.51, H 7.62. Gef. C 65.60, H 7.53.

### Derivate des Propargylalkohols.

a) Methansulfonsäureester: Zu einem Gemisch von 6.9 g Propargylalkohol und 13.9 g Methansulfochlorid wurde unter Eiskühlung und lebhaftem Röhren 30-proz. NaOH bis zur alkal. Reaktion eingetropft (Verbrauch 1.5—1.6 Mol.). Es wurde noch 2 Stdn. weiter gerührt, der blaßgelbe Kolbeninhalt mit Äther behandelt, die Lösung gewaschen und getrocknet. Sdp.<sub>13</sub> 109—110°. n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4492. Farblose Flüssigkeit. Ausb. etwa 40%.

5.748 mg Sbst.: 7.545 mg CO<sub>2</sub>, 2.400 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>SO<sub>3</sub> (134.11). Ber. C 35.79, H 4.51. Gef. C 35.80, H 4.67.

b) Toluolsulfonsäureester: Zu einem Gemisch von 10 ccm Propargylalkohol und 34.38 g Toluolsulfochlorid wurden unter Eis-Kochsalz-Kühlung und lebhaftem Röhren 35 ccm 20-proz. NaOH zugetropft. Der Ester wurde in gleicher Weise wie der Methansulfonsäureester isoliert. Sdp.<sub>0.3</sub> 117—120°. Ausb. 26 g = 71.5% d. Theorie.

5.299 mg Sbst.: 11.095 mg CO<sub>2</sub>, 2.240 mg H<sub>2</sub>O. ... 16.590 mg Sbst.: 18.635 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S (210.24). Ber. C 57.13, H 4.80, S 15.25. Gef. C 57.14, H 4.73, S 15.43.

c) Tritylätther (VIII): Zu 25 g Tritylchlorid in möglichst wenig absol. Pyridin wurden 5.35 g Propargylalkohol (1 Mol.) gegeben, 12 Stdn. stehengelassen und anschließend kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Einröhren in Wasser wurde der Stoff langsam krümelig. Ausb. 26 g = 93% d. Theorie. Schmp. 111° (aus Alkohol).

5.480 mg Sbst. (bei 50° im Hochvak. getr.): 17.735 mg CO<sub>2</sub>, 2.990 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O (298.14). Ber. C 88.55, H 6.08. Gef. C 88.32, H 6.11.

d) 1-Trityl-3-oxy-propin-tritylätther (IX): Zu einer Grignard-Lösung aus 800 mg Mg und 3.77 g Äthylbromid in 10 ccm absol. Äther wurde eine Lösung von 12.5 g Propargyltritylätther (2 Mol) in 45 ccm absol. Benzol gegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Das Gemisch wurde in eisgekühlte verd. Salzsäure eingetragen und mit Äther ausgeschüttelt. Aus der über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten äther. Lösung schieden sich beim Einengen Krystalle ab. Diese enthielten als Hauptanteil das Ausgangsprodukt, das sich in Aceton sehr leicht löst. Beim Umkristallisieren des Rückstandes aus Aceton wurden 1.6 g der Verbindung erhalten. Schmp. 191°.

4.958 mg Sbst. (bei 50° im Hochvak. getr.): 16.540 mg CO<sub>2</sub>, 2.650 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>41</sub>H<sub>32</sub>O (540.67). Ber. C 91.08, H 5.97. Gef. C 91.04, H 5.98.

Durch Aufnahme von 2 Mol. H<sub>2</sub> in Benzol-Lösung in Gegenwart von Pd-Mohr wurde das entsprechende Propanderivat erhalten. Schmp. 181—182°.

4.879 mg Sbst.: 16.165 mg CO<sub>2</sub>, 2.730 mg H<sub>2</sub>O.

Molekulargewichtsbestimmung nach A. Rieche<sup>12)</sup>: 62.4 mg Sbst. in 4 ccm Benzol: Δ = ± 0.082°.

C<sub>41</sub>H<sub>36</sub>O (544.70). Ber. C 90.40, H 6.60, Mol.-Gew. 540.7.

Gef., 90.33, .. 6.26, .., 573.8.

<sup>12)</sup> B. 59, 2181 [1926].