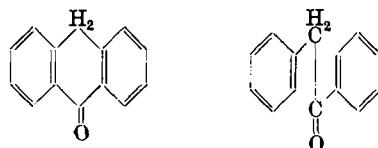


5. Hans Fiesselmann und Joachim Ribka¹⁾: Über Methylendesoxybenzoine, I. Mitteil.: Darstellung und Reaktionen der Methylendesoxybenzoine²⁾

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Erlangen]
(Eingegangen am 6. Oktober 1955)

Durch Kondensation von Desoxybenzoinen mit Formaldehyd und Piperidin werden Methylendesoxybenzoine erhalten. Als α, β -ungesättigte Ketone addieren sie Grignard-Verbindungen in 1.4-Stellung unter Bildung von α -substituierten Desoxybenzoinen. Sie gehen leicht Michael-Addition ein und reagieren mit Acrylnitril und Vinyläthern als Diene unter Bildung von Dihydropyranerivaten.

H. Meerwein³⁾ hat bereits auf die strukturelle Ähnlichkeit von Anthron und Desoxybenzoin hingewiesen, wie sie am besten in der folgenden Gegenüberstellung zum Ausdruck kommt:



Anthron reagiert, wie K. H. Meyer⁴⁾ fand, im alkalischen Medium leicht mit Formaldehyd unter Bildung von Methylenanthron, das für die Synthese von Benzanthronerivaten von Bedeutung ist⁵⁾. Wir erhielten durch Einwirkung von wäßrigem Formaldehyd auf Desoxybenzoin im Methanol in Gegenwart katalytischer Mengen von Piperidin analog das Methylendesoxybenzoin (I), dessen Konstitution durch die später beschriebenen Reaktionen bewiesen wird.

Ähnlich wurden eine Reihe in 4- bzw. 4'-Stellung substituierter Desoxybenzoine mit Formaldehyd umgesetzt. Als Kondensationsmittel hat sich dabei Piperidinacetat besser bewährt als Piperidin allein. Die erhaltenen Verbindungen zeigt Tafel 1, Seite 28.

Die Methylendesoxybenzoine zeigen als α, β -ungesättigte Ketone mit konz. Schwefelsäure Halochromie. Sie lösen sich durchwegs mit roter, das 4-Methoxy-methylendesoxybenzoin mit grüner Farbe. Sie bilden mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin die entsprechenden Hydrazone (s. Tafel 1). Die Doppelbindung lässt sich durch Brom oder Baeyer-Probe nachweisen. Die 4'-Nitroverbindung zeigt einige abweichende Eigenschaften; sie löst sich in konz. Schwefelsäure ohne Farbvertiefung und entfärbt Brom in Tetrachlorkohlenstoff nicht. Als einziges Methylendesoxybenzoin ist sie schwach gelb.

¹⁾ Dissertation. Erlangen 1952.

²⁾ Vorgetragen auf der Südwestdeutschen Dozententagung in Freiburg/Br., Okt. 1952; Angew. Chem. **64**, 614 [1952].

³⁾ J. prakt. Chem. [2] **97**, 235 [1918].

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. **420**, 134 [1920].

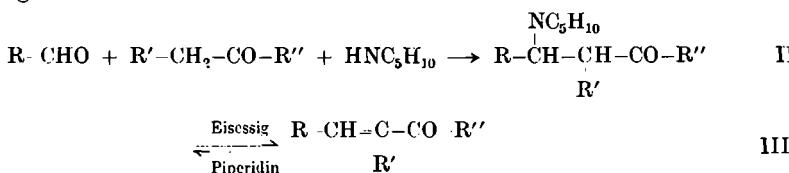
⁵⁾ E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1686 [1936]; Dtsch. Reichs-Pat. 619246, C. 1936 I, 1123; Dtsch. Reichs-Pat. 591496 u. 597325; Franz. Pat. 754842, C. 1934 I, 2044.

Tafel 1. Übersicht über die dargestellten Methylendesoxybenzoine

R'	R''	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ (\text{p})\text{R}' \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{R}'' \cdot (\text{p}) \\ \\ \text{O} \end{array} $	Schmp. bzw. Sdp.	Ausb. in %*)	2,4-Dini- trophenyl- hydrazon Schmp.
H	H	Methylendesoxybenzoin (I)	29°	67	227°
CH ₃	II	4-Methyl-methylendesoxybenzoin	129–135°/ 0.07 Torr	53	221°
OCH ₃	H	4-Methoxy-methylendesoxybenzoin	52°	81	211°
OCH ₃	OCH ₃	Methylendesoxyanisoin	61°	69	170°
Cl	H	4-Chlor-methylendesoxybenzoin	48°	67	229°
H	OCH ₃	4'-Methoxy-methylendesoxybenzoin	141–142°/ 0.05 Torr	54	199–200°
H	NO ₂	4'-Nitro-methylendesoxybenzoin	65–66°	46	223°

*) Die Rohausbeuten liegen z. Tl. beträchtlich höher, für Umsetzungen lassen sich ohne weiteres die Rohprodukte verwenden.

W. Dilthey und H. Steinborn⁶⁾ untersuchten die Kondensation von Verbindungen mit aktiver Methylengruppe mit Aldehyden bei Gegenwart von Piperidin. Sie erhielten mit molaren Mengen Piperidin eine Piperidinoverbindung II, die beim Erwärmen mit Eisessig wieder Piperidin unter Bildung der Alkylidenverbindung III abspaltet. Löst man III in Piperidin, so bildet sich langsam wieder II.



Die genannten Autoren setzten Desoxybenzoin mit einer Reihe von Aldehyden und Piperidin um; mit Formaldehyd erhielten sie in 40-proz. Ausbeute eine Piperidinoverbindung vom Schmp. 90°. Durch Veränderung der Reaktionsbedingungen gelang es uns, die Ausbeute auf 84 % zu erhöhen. Während Dilthey und Steinborn nun alle anderen Piperidinoverbindungen durch Erhitzen mit Eisessig in die Alkylidenverbindungen überführten, unterblieb dies bei der Formaldehydverbindung. Wir konnten feststellen, daß auch hieraus beim Erhitzen mit Eisessig Methylendesoxybenzoin entsteht. Aus einer Lösung von reinem Methylendesoxybenzoin vom Schmp. 29° in Piperidin kristallisierte schon nach kurzer Zeit 3-Piperidino-1,2-diphenyl-propanon-(1) vom Schmp. 91° aus (IV). Durch diese Überführbarkeit des auf direktem Wege erhaltenen Methylendesoxybenzoins in die bereits bekannte Piperidinoverbindung dürfte auch dessen Konstitution einwandfrei bewiesen sein.

6) J. prakt. Chem. [2] 188, 222 und 252 [1932].

Nach Dilthey und Steinborn sollen diesen Piperidinoverbindungen auch bei Verwendung von katalytischen Mengen Piperidin als Zwischenprodukte bei der Bildung der Alkylenverbindungen auftreten. Trifft dies zu, so muß auch die Darstellung des Methylendesoxybenzoins aus den Komponenten durch Zugabe katalytischer Mengen der Piperidinoverbindung gelingen. Das ist auch tatsächlich der Fall, und zwar mit derselben Ausbeute wie bei Verwendung von Piperidin selbst.

Analog dem Methylendesoxybenzoin lagern auch die anderen von uns dargestellten substituierten Methylendesoxybenzoine Piperidin an die Doppelbindung unter Bildung der entsprechenden Piperidinoverbindungen an (s. Tafel 2).

Tafel 2. Übersicht über die dargestellten 3-Piperidino-propanone

		$ \begin{array}{c} \text{NC}_5\text{H}_{10} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} (p)\text{R}' \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{R}''(p) \end{array} $		Schmp.	Ausb.
R'	R''				
H	H	3-Piperidino-1,2-diphenyl-propanon-(1) (IV)		91°	50%
CH ₃	H	3-Piperidino-2-phenyl-1-p-tolyl-propanon-(1)		98°	52%
OCH ₃	H	3-Piperidino-2-phenyl-1-p-anisyl-propanon-(1)		120°	42%
OCH ₃	OCH ₃	3-Piperidino-1,2-di-p-anisyl-propanon-(1)		96°	61%
Cl	H	3-Piperidino-2-phenyl-1-p-chlorphenyl-propanon-(1)		81°	54%

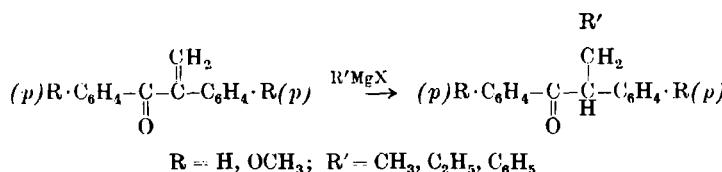
M. Garry⁷⁾ erhielt beim Erhitzen von α -Chlor- α -methyl-desoxybenzoin mit Anilin einige stickstofffreie Kristalle vom Schmp. 52–57° und nahm für diese Substanz die Konstitution eines Methylendesoxybenzoins an, ohne jedoch Reaktionen damit zu beschreiben. Durch unsere Versuche dürfte einwandfrei bewiesen sein, daß es sich dabei nicht um Methylendesoxybenzoin gehandelt hat.

Die hervorstechendste Eigenschaft des Methylendesoxybenzoins ist, daß es sich sehr leicht, schon beim Stehenlassen, dimerisiert. Jedoch soll hierauf gesondert eingegangen werden⁸⁾. Neben der Anlagerung von Piperidin an die Doppelbindung gelingt auch diejenige von Brom oder Chlorwasserstoff zu 2,3-Dibrom-1,2-diphenyl-propanon-(1) bzw. 3-Chlor-1,2-diphenyl-propanon-(1).

Grignard-Verbindungen addieren sich glatt in 1,4-Stellung. Dabei wird die 3-fache Menge der Grignard-Verbindung verwendet, um zu vermeiden, daß sich das primäre Additionsprodukt mit einem weiteren Molekül des ungesättigten Ketons vereinigt, wie es E. P. Kohler und W. D. Peterson⁹⁾ bei der Reaktion von Benzalacetophenon mit Phenylmagnesiumbromid beobachteten. Es konnten so, ausgehend vom Methylendesoxybenzoin bzw. -desoxyanisoin, eine Reihe von in α -Stellung substituierter Desoxybenzoine bzw. Desoxyanisoine gewonnen werden.

⁷⁾ Ann. Chim. [11] 17, 54 [1942].

⁸⁾ H. Fießelmann u. J. Ribka, Über Methylendesoxybenzoine, II. Mitteil., Chem. Ber. 89, 40 [1955]; nachstehend. ⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 55, 1073 [1933].



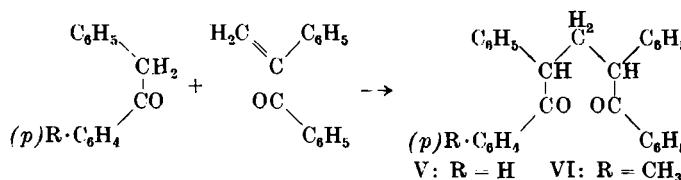
Auch das α -Äthylanisoin, das für die Darstellung von Diäthylstilböstrol von Bedeutung ist, kann so leicht und bequem erhalten werden. Die nach dieser Methode gewonnenen α -substituierten Desoxybenzoine zeigt Tafel 3.

Tafel 3. Übersicht über die dargestellten α -substituierten Desoxybenzoine

	Schmp. bzw. Sdp.	Ausb. in %
α -Äthyl-desoxybenzoin	57°	52
α -Propyl-desoxybenzoin ...	160–164°/0.8 Torr	51
α -Benzyl-desoxybenzoin ...	121°	35
α -Äthyl-desoxyanisoin	203°/0.7 Torr	60
α -Propyl-desoxyanisoin	212–213°/0.6 Torr	53
α -Benzyl-desoxyanisoin	122°	83*)

*) Hier wurde die flache Menge an Phenylmagnesiumbromid verwendet.

Wie C. F. H. Allen und W. E. Barker¹⁰⁾ fanden, lagert Phenyl-vinyl-keton Desoxybenzoin nach Art der Michael-Addition mit einer Ausbeute von 50 % an. Unser Methylendesoxybenzoin ist aber nichts weiter als ein in α -Stellung phenylsubstituiertes Phenyl-vinyl-keton. Nach R. Connor und WM. R. McClellan¹¹⁾ sollen größere Substituenten in α - oder β -Stellung der Doppelbindung die Reaktionsfähigkeit vermindern. Es war also mit einer geringeren Reaktionsfähigkeit des Methylendesoxybenzoins im Vergleich zum Phenyl-vinyl-keton zu rechnen. Dies war aber nach unseren Ergebnissen nicht der Fall. Vielmehr entstand das Additionsprodukt von Desoxybenzoin an Methylendesoxybenzoin, das Didesylmethan (V), in einer Ausbeute von 98 %. Ebenso gelang es uns, das Anlagerungsprodukt von 4-Methyl-desoxybenzoin an Methylendesoxybenzoin, das 2.4.5-Triphenyl-1-*p*-tolyl-pentan-dion-(1.5) (VI), vom Sdp._{0.1} 245–255°, in 55-proz. Ausbeute zu erhalten.



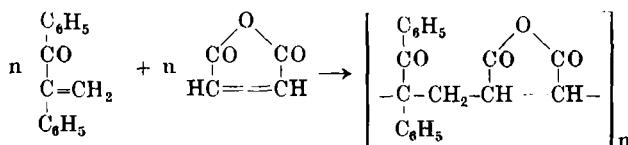
Das Didesylmethan (V), das bereits J. Wislicenus und H. Carpenter¹²⁾ aus Desoxybenzoin und Formaldehyd bei Gegenwart von Kalilauge darge-

¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 54, 736 [1932]. ¹¹⁾ J. org. Chemistry 3, 574 [1939].

¹²⁾ Liebigs Ann. Chem. 302, 223 [1898].

stellten hatten, erhielten wir auch aus Methylendesoxybenzoin mit methanol. Kalilauge. Wahrscheinlich erfolgt hierbei zunächst eine Rückspaltung des Methylendesoxybenzoins in Formaldehyd und Desoxybenzoin und anschließend erneute Reaktion unter dem Einfluß der alkoholischen Lauge zu Didesylmethan.

Wie bereits eingangs erwähnt, kann Methylenanthron leicht in Benzanthronerivate übergeführt werden. Durch Umsetzung mit dienophilen Komponenten⁵⁾, wie Maleinsäure-anhydrid in Eisessig, erfolgt zunächst eine doppelte Addition nach Art der Diels-Alder-Synthesen; durch Erhitzen dieses Zwischenprodukts in Nitrobenzol tritt dann Zerfall unter Bildung von Benzanthron-dicarbonsäure-(1',2')-anhydrid ein. Arbeitet man von vorneherein in Nitrobenzol, so erhält man nur das Benzanthronerivat. Wir untersuchten nun, ob das Methylendesoxybenzoin ebenfalls mit dienophilen Komponenten reagiert, da es ähnlich wie das Methylenanthron als aliphatisch-aromaticisches Dien aufgefaßt werden kann. Beim Erhitzen von Methylendesoxybenzoin mit Maleinsäure-anhydrid in Nitrobenzol wurde jedoch nur ein dunkles Harz erhalten, aus dem sich keine kristallinen Bestandteile isolieren ließen. Das erhaltene Harz löste sich in Natronlauge und konnte durch Säure wieder ausgefällt werden. Die Analyse eines durch mehrfaches Umfällen gereinigten Produktes zeigte, daß nur ein Mol. Methylendesoxybenzoin mit einem Mol. Maleinsäure-anhydrid reagiert hatte. Wir nehmen an, daß es sich um ein Heteropolymeres handelt, das im Sinne von Th. Wagner-Jauregg¹³⁾ durch addierende Heteropolymerisation von Methylendesoxybenzoin und Maleinsäure-anhydrid im Verhältnis 1:1 entstanden ist.



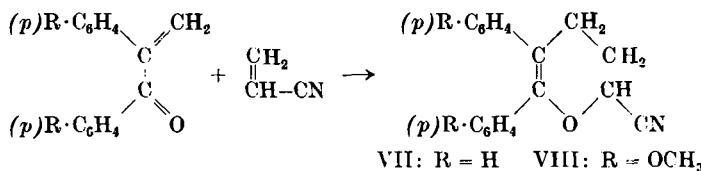
Zusatz von Methylenblau als Inhibitor dieser Heteropolymerisation ändert das Ergebnis nicht. F. Bergmann und H. E. Eschinazi¹⁴⁾ fanden, daß bei der Reaktion zwischen aliphatisch-aromatischem Dien und Maleinsäure-anhydrid die Ausbeute wesentlich größer war, wenn sie nicht das Dien selbst, sondern den entsprechenden zur Wasserspaltung befähigten Alkohol einsetzten. Da uns aber ein solcher nicht zur Verfügung stand, verwendeten wir die oben beschriebene Piperidinoverbindung und erhielten sie in Acetanhydrid mit Maleinsäure-anhydrid. Aber auch hier wurde neben dimerem Methylendesoxybenzoin⁸⁾ dasselbe Harz gewonnen. Auch das Erhitzen der beiden Komponenten im Schmelzfluß zeigte kein anderes Ergebnis. Ausgehend vom Methylendesoxyanisoin und Maleinsäure-anhydrid wurde ebenfalls nur ein braunrotes Harz erhalten.

Acrylsäurenitril, als dienophile Komponente mit Methylendesoxybenzoin in Nitrobenzol mehrere Stunden auf 185–200° erhitzt, lieferte neben dimerem

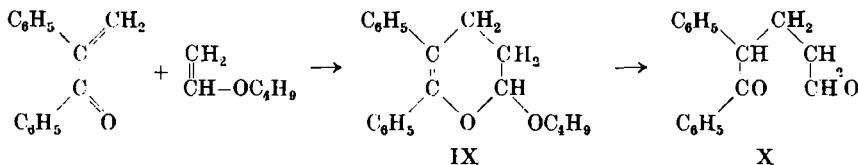
¹³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3212 [1930].

¹⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **65**, 1414 [1943].

Produkt¹⁴⁾ auch in geringem Umfang eine Verbindung, die nur durch eine Dienreaktion entstanden sein konnte. Da durch das Nitrobenzol gleichzeitige Dehydrierung zu erwarten war, hätte sich entweder 1-Benzoyl-4-cyan-naphthalin oder 1-Benzoyl-3-cyan-naphthalin bilden müssen. Da aber nach der Analyse weder Dehydrierung eingetreten, noch eine Ketogruppe nachweisbar war, mußte die Gruppierung $H_2=C-C=O$ des Methylendesoxybenzoins als Dien reagiert haben, so daß es zur Ausbildung eines Dihydropyranringes kam. Dabei kann entweder das 3- oder das 2-Cyan-5,6-diphenyl-2,3-dihydro-pyran (VII) entstanden sein. Die genaue Konstitution wurde nicht aufgeklärt. Nach den Ergebnissen von C. W. Smith, D. G. Norton und S. A. Ballard¹⁵⁾, die aus Acrolein und Methacrylsäurenitril die 2-Cyan-verbindung erhielten, erscheint die 2-Stellung der Cyangruppe wahrscheinlicher. In analoger Weise reagierte auch das Methylendesoxyanisoin mit Acrylsäurenitril zum 2-Cyan-5,6-di-*p*-anisyl-2,3-dihydro-pyran (VIII).



Ähnliche Additionsreaktionen, bei denen die α,β -ungesättigte Carbonylgruppierung als Dien reagiert, sind vor allem von R. I. Longley und W. S. Emerson¹⁶⁾ mit Vinyläthern durchgeführt worden. Wir setzten deshalb unser Methylendesoxybenzoin auch mit Butylvinyläther um. Dabei trat überraschend leicht Addition ein, und wir konnten in 91-proz. Ausbeute das 2-Butoxy-5,6-diphenyl-2,3-dihydro-pyran (IX) vom Sdp._{0,1} 154° erhalten. Mit schwefelsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung erfolgte Aufspaltung unter Bildung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons des β -Desylpropionaldehyds (X).



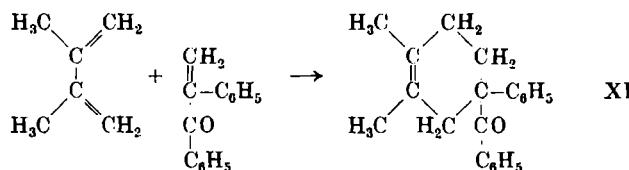
Beim Methylendesoxyanisoin dagegen konnte mit Butylvinyläther keine Umsetzung beobachtet werden.

Schließlich untersuchten wir das Verhalten des Methylendesoxybenzoins als dienophile Komponente gegenüber Dienen. Methylendesoxybenzoin lieferte mit überschüssigem 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) bei 100° in 46-proz. Ausbeute ein Produkt, das bei 144–145°/0.03 Torr überging, kristallisierte, Permanganat sowie Brom in Tetrachlorkohlenstoff entfärbte und mit schwefel-

¹⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **73**, 5270 [1951].

¹⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **72**, 3079 [1950]; vergl. hierzu auch C. W. Smith, D. G. Norton u. S. A. Ballard, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5267 [1951].

saurer 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung reagierte. Ihm muß daher die Struktur eines 4,5-Dimethyl-1-phenyl-1,2,3,6-tetrahydro-benzophenons (XI) zu kommen.



Der eine von uns (J. R.) dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Stipendiums.

Beschreibung der Versuche*)

Methylendesoxybenzoin (I)

a) aus den Komponenten mittels Piperidins: 19.6 g (0.1 Mol) Desoxybenzoin, 80 ccm Methanol und 30 ccm (0.3 Mol) 30-proz. Formaldehyd-Lösung werden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Hierzu fügt man tropfenweise innerhalb von 5 Min. 0.5 ccm Piperidin in 10 ccm Methanol. Schon während des Zutropfens nimmt die Lösung eine schwach gelbe Farbe an, die sich im Laufe der Zeit noch verstärkt. Nach 3 stdg. Sieden und Abkühlen fügt man 100 ccm Wasser zu. Dabei scheidet sich ein gelbes Öl ab, das mit Methylenechlorid ausgeschüttelt wird. Nach dem Waschen mit verd. Schwefelsäure, verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, wird mit Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Es bleiben 18 g (86.5% d.Th.) eines gelben Öles zurück, das für die meisten Umsetzungen genügend rein ist. Bei der Destillation geht die Hauptmenge zwischen 124–127°/0.1 Torr über, jedoch tritt auch hierbei z. Tl. schon Dimerisierung ein⁸). Um ein kristallines Produkt zu erhalten, löst man das Rohprodukt zweckmäßig in wenig Methanol, gibt vorsichtig Wasser bis zur beginnenden Trübung zu und beseitigt diese wieder mit einigen Tropfen Methanol. Beim Einstellen in Eis-Kochsalz-Kältemischung scheiden sich zunächst ölige Tröpfchen ab, die allmählich erstarren. Nach dem Abfiltrieren und weiterem tropfenweisen Zugeben von Wasser unter heftigem Schütteln scheidet sich dann das Methylen desoxybenzoin kristallin ab. Aus wenig Methanol erhält man 14 g (67% d.Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 29°.

$C_{15}H_{12}O$ (208.3) Ber. C 86.51 H 5.81 Gef. C 86.23 H 5.95

Methylenedesoxybenzoin ist gut löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und unlöslich in Wasser. Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird augenblicklich entfärbt, die Baeyersche Probe ist positiv. Konz. Schwefelsäure löst mit intensiv roter Farbe. Auf der Zunge und der Gesichtshaut, besonders an den Augenpartien, verursacht es heftiges Brennen.

b) aus den Komponenten mittels 1-Piperidino-3-oxo-2,3-diphenyl-propan (Darst. s.u.): Wie unter a) angegeben, werden 19.6 g (0.1 Mol) Desoxybenzoin, 80 ccm Methanol und 30 ccm (0.3 Mol) 30-proz. Formaldehyd-Lösung zum Sieden erhitzt. Hierzu wird eine Aufschämmung von 1.5 g 1-Piperidino-3-oxo-2,3-diphenylpropan in 15 ccm Methanol gegeben und dann weiter, wie dort angegeben, verfahren. Rohausb. 17.6 g (85% d.Th.), Reinausb. 13.5 g (65% d.Th.).

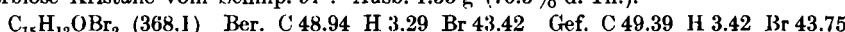
c) durch Abspaltung von Piperidin aus 1-Piperidino-3-oxo-2,3-diphenyl-propan (Darst. s.u.): 6 g (0.02 Mol) 1-Piperidino-3-oxo-2,3-diphenyl-propan werden, in wenig Eisessig gelöst, auf dem Wasserbad 10 Min. auf etwa 60° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die gelbe Lösung unter Rühren in Wasser eingegossen, wobei sich das Methylendesoxybenzoin als gelbes Öl absetzt. Aufarbeitung wie oben, Rohausb. 3.7 g (88% d. Th.).

*) Alle Schmelzpunkte unkorrigiert.

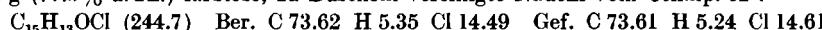
2.4-Dinitrophenylhydrazone: 1 g (0.005 Mol) 2.4-Dinitrophenylhydrazin werden vorsichtig und unter schwachem Erwärmen in 2.5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und hierzu nach und nach 50 ccm Methanol zugefügt. Zur so erhaltenen klaren Lösung werden 1 g (0.005 Mol) Methylendesoxybenzoin, in wenig Methanol gelöst, gegeben und einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen und Kratzen mit dem Glasstab kristallisiert das 2.4-Dinitrophenylhydrazone aus. Ausb. 1.5 g (80% d. Th.). Aus Essigester orange Stäbchen vom Schmp. 227°.



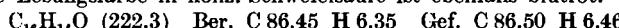
2.3-Dibrom-1.2-diphenyl-propanon-(1): 1 g (0.005 Mol) Methylendesoxybenzoin wird in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und hierzu 0.78 g Brom in wenig Tetrachlorkohlenstoff gegeben. Dabei tritt rasch Entfärbung ein. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein Öl, das nach einigen Tagen erstarrt. Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 91°. Ausb. 1.35 g (76.3% d. Th.).



3-Chlor-1.2-diphenyl-propanon-(1): 200 ccm absol. Äther werden bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt, dann 10.4 g (0.05 Mol) Methylendesoxybenzoin, in 20 ccm absol. Äther gelöst, zugegeben und eine weitere Stunde Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach mehrstündigem Aufbewahren bei Raumtemperatur wird der Äther abgezogen und die zurückbleibende gelbe Masse in Methylenechlorid aufgenommen. Nach dem Waschen mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, Trocknen mit Calciumchlorid und Abdampfen, kristallisiert man den festen Rückstand wiederholt aus Methanol um und erhält 9.5 g (77.5% d. Th.) farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 62°.



4-Methyl-methylendesoxybenzoin: Zu 10.5 g (0.05 Mol) 4-Methyl-desoxybenzoin in 40 ccm siedendem Methanol werden 7 ccm 30-proz. Formaldehyd, dann 0.5 ccm Eisessig und 0.5 ccm Piperidin, in je 5 ccm Methanol gelöst, zugesetzt und weitere 4 Stdn. im Sieden belassen. Nach dem Erkalten fügt man zur schwach gelben Lösung 100 ccm Wasser und nimmt das ausfallende gelbe Öl in Methylenechlorid auf. Die Aufarbeitung, Waschen mit Wasser, Trocknen mit Calciumchlorid und Abdampfen des Lösungsmittels, ergibt 9.6 g (86.5% d. Th.) eines schwach gelben Öles, das für die meisten Reaktionen genügend rein ist. Bei der Destillation i. Hochvak. gehen 5.9 g (53% d. Th.) als farbloses Öl bei 129–135°/0.07 Torr über; im Kolben verbleibt ein rotbrauner fester Rückstand, der im wesentlichen aus dem Dimeren besteht. Das 4-Methyl-methylendesoxybenzoin zeigt dieselben Eigenschaften wie das unsubstituierte Produkt. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist ebenfalls blutrot.

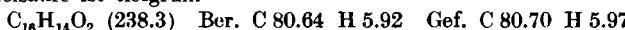


2.4-Dinitrophenylhydrazone: Darst. wie oben. Aus Essigester orangefarbene Prismen, die bei 221° (Zers.) schmelzen.



4-Methoxy-methylendesoxybenzoin: 22.6 g (0.1 Mol) 4-Methoxy-desoxybenzoin werden in 50 ccm heißem Methanol gelöst, die Lösung nacheinander mit 30 ccm 30-proz. Formaldehyd, 0.5 ccm Piperidin und 0.5 ccm Eisessig, in je 5 ccm Methanol gelöst, versetzt und 9 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die schwach gelbe Lösung wird mit Wasser versetzt und wie oben aufgearbeitet. Das verbleibende gelbe Öl erstarrt nach dem Einstellen in Eis und Digerieren mit Petroläther zu einer blaßgelben Kristallmasse. Aus wenig Methanol erhält man farblose Nadeln, die bei 52° schmelzen. Ausb. 19.3 g (81.3% d. Th.).

Die Eigenschaften sind wie beim unsubstituierten Produkt. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist tiefgrün.



2.4-Dinitrophenylhydrazone: Darst. wie oben. Aus Essigester/Methanol feine blutrote Kristalle vom Schmp. 211°.



Methylendesoxyanisoin: 13 g (0.05 Mol) Desoxyanisoin, 7 ccm 30-proz. Formaldehyd, 0.25 ccm Piperidin und 0.25 ccm Eisessig werden in 55 ccm Methanol 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Desoxyanisoin geht im Verlauf von 2–3 Stdn. in Lösung. Beim langsamem Abkühlen und Reiben mit dem Glasstab scheiden sich farblose Kristalle ab, deren Menge durch tropfenweisen Zusatz von Wasser noch vermehrt wird. Aus wenig Methanol umkristallisiert, erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 61°. Ausb. 9.4 g (69% d. Th.). Eigenschaften wie beim unsubstituierten Produkt. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure blutrot.

$C_{17}H_{16}O_3$ (269.3) Ber. C 76.10 H 6.01 Gef. C 76.18 H 6.19

2.4-Dinitrophenylhydrazone: Darst. wie oben. Aus Essigester/Methanol rote Blättchen mit goldgelbem Oberflächenglanz. Schmp. 170°.

$C_{23}H_{20}O_6N_4$ (448.4) Ber. N 12.5 Gef. N 12.5

4-Chlor-methylendesoxybenzoin: Zu einer Lösung von 11.5 g (0.05 Mol) 4-Chlor-desoxyanisoin in 150 ccm sied. Methanol werden nacheinander 0.5 ccm Piperidin, 0.5 ccm Eisessig, in je 5 ccm Methanol gelöst, und 15 ccm 30-proz. Formaldehyd gegeben. Nach 3stdg. Kochen wird die orangefarbene Lösung abgekühlt, mit Wasser versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Das hinterbleibende gelbe Öl erstarrt beim Einstellen in eine Kältemischung und Digerieren mit wenig Petroläther. Durch Umkristallisieren aus Petroläther erhält man farblose Sternchen vom Schmp. 48°. Ausb. 8.2 g (67% d. Th.).

Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird augenblicklich entfärbt, die Baeyersche Probe ist positiv, die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure blutrot.

$C_{15}H_{11}OCl$ (242.7) Ber. C 74.23 H 4.57 Cl 14.61 Gef. C 74.28 H 4.65 Cl 14.74

2.4-Dinitrophenylhydrazone: Darst. wie oben. Aus Essigester/Methylenchlorid orange Prismen vom Schmp. 229°.

$C_{21}H_{15}O_4N_4Cl$ (422.9) Ber. N 13.25 Gef. N 13.20

4'-Methoxy-methylendesoxybenzoin: Aus 5.7 g (0.025 Mol) 4'-Methoxy-desoxybenzoin in 20 ccm siedendem Methanol, 3 ccm 30-proz. Formaldehyd, 0.25 ccm Piperidin, 0.25 ccm Eisessig wie oben. Nach 4stdg. Erhitzen lässt man abkühlen, dabei scheiden sich meist in geringer Menge (430 mg) blaßgelbe Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Essigester bei 169° schmelzen. Sie stellen das Dimere des 4'-Methoxy-methylendesoxybenzoins dar⁸). Die verbleibende gelbe Lösung wird mit Wasser versetzt und wie oben aufgearbeitet. Das gelbe Öl ist für die meisten Reaktionen von genügender Reinheit. Ausb. 4.5 g (75% d. Th.). Bei der Destillation i. Hochvak. unter Stickstoff geht es als farbloses Öl bei 141–142°/0.05 Torr über. Ausb. 3.2 g (54% d. Th.).

Die Eigenschaften sind wie bei der unsubstituierten Verbindung. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure blutrot.

$C_{16}H_{14}O_2$ (238.3) Ber. C 80.64 H 5.92 Gef. C 80.38 H 5.95

2.4-Dinitrophenylhydrazone: Darst. wie oben. Aus Essigester ziegelrote Blättchen vom Schmp. 199–200°.

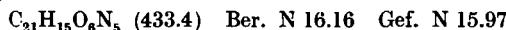
$C_{22}H_{18}O_5N_4$ (418.4) Ber. N 13.39 Gef. N 13.40

4'-Nitro-methylendesoxybenzoin: 6 g (0.025 Mol) 4'-Nitro-desoxybenzoin werden in 20 ccm Methanol und 20 ccm Benzol auf dem Wasserbad erhitzt. Hierzu werden 3 ccm 30-proz. Formaldehyd, 0.25 ccm Piperidin und 0.25 ccm Eisessig gegeben und weitere 4 Stdn. gekocht. Dabei tritt vollständiges Auflösen ein. Nach dem Erkalten wird die rotbraune Lösung mit Wasser versetzt und mit Methylenchlorid wie oben aufgearbeitet. Der rotbraune Rückstand (Rohausbeute 87% d. Th.) geht i. Hochvak. unter Stickstoff als gelbes Öl bei 176–178°/0.1 Torr über, das beim Anreiben mit wenig Methanol kristallisiert. Aus Methanol gelbe glänzende Blättchen vom Schmp. 65 bis 66°. Ausb. 2.9 g (46.7% d. Th.), leicht löslich in Methanol, Benzol, Essigester und Aceton, schwer löslich in Gasolin. Die Baeyersche Probe in Methanol ist positiv. Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird nicht entfärbt. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit schwach gelber, in Piperidin mit intensiv blauroter Farbe. Die methanolische Lösung

färbt sich bei Zusatz von wenig Natriumcarbonat-Lösung rot und wird beim Ansäuern wieder farblos.



2.4-Dinitrophenylhydrazone: Darst. wie oben. Aus Essigester orange Stäbchen vom Schmp. 223°.

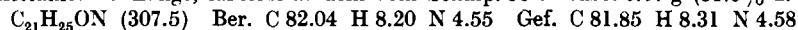


3-Piperidino-1.2-diphenyl-propanon-(1) (IV)

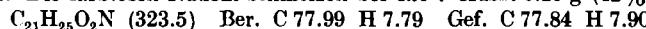
a) aus den Komponenten mit Piperidin: 9.8 g (0.05 Mol) Desoxybenzoin, 5 ccm 40-proz. Formaldehyd-Lösung und 5 g Piperidin werden in 50 ccm Methanol gelöst. Nach 2 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemperatur erstarrt alles zu einer farblosen Kristallmasse, wenn mit dem Glasstab gerieben wird. Aus Methanol umkristallisiert, schmelzen die farblosen Nadeln übereinstimmend mit der Angabe von W. Dilthey bei 91°. Ausb. 12.5 g (84% d. Th.).

b) aus Methylendesoxybenzoin und Piperidin: 1 g (0.005 Mol) Methylendesoxybenzoin wird in 2 ccm Piperidin gelöst, dabei tritt leichte Erwärmung ein. Beim Stehenlassen über Nacht kristallisiert die ganze Masse durch. Aus wenig Methanol umkristallisiert, schmelzen die farblosen Nadeln bei 91° ohne Depression mit auf anderem Wege hergestelltem Produkt IV. Ausb. 0.7 g (50% d. Th.).

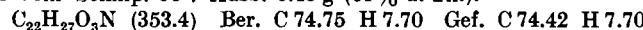
3-Piperidino-2-phenyl-1-p-tolyl-propanon-(1): 0.5 g (0.0025 Mol) 4-Methylmethylendesoxybenzoin werden in 2 ccm Piperidin gelöst. Nach mehrstdg. Stehenlassen wird das Piperidin abgezogen und der Rückstand mehrmals aus Petroläther umkristallisiert. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 98°. Ausb. 0.37 g (51.6% d. Th.).



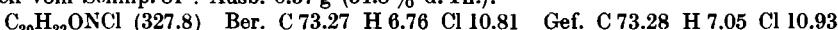
3-Piperidino-2-phenyl-1-p-anisyl-propanon-(1): 0.5 g (0.0025 Mol) 4-Methoxy-methylendesoxybenzoin werden in 2 ccm Piperidin gelöst. Die über Nacht abgeschiedenen Kristalle werden mit Methanol gewaschen und aus wenig Petroläther umkristallisiert. Die farblosen Nadeln schmelzen bei 120°. Ausb. 0.29 g (42% d. Th.).



3-Piperidino-1.2-di-p-anisyl-propanon-(1): 0.5 g Methylendesoxyanisoin werden in 2 ccm Piperidin gelöst, einige Min. auf dem Wasserbad erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Abziehen des überschüss. Piperidins werden die zurückbleibenden Kristalle mit Wasser gewaschen und aus Petroläther umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 96°. Ausb. 0.45 g (61% d. Th.).



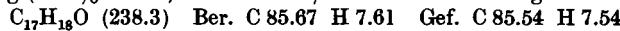
3-Piperidino-2-phenyl-1-p-chlorphenyl-propanon-(1): 0.5 g 4-Chlor-methylendesoxybenzoin werden in 2 ccm Piperidin gelöst und das überschüssige Piperidin nach Aufbewahren über Nacht abgezogen. Der schwach gelb gefärbte Rückstand wird mit Wasser gewaschen und aus wenig Petroläther umkristallisiert. Farblose Sternchen vom Schmp. 81°. Ausb. 0.37 g (54.8% d. Th.).



α-Aethyl-desoxybenzoin: In einem 1-l-Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Rührer, Einleitungsrohr und Tropftrichter versehen ist, wird eine Grignard-Lösung aus 3.6 g (0.15 Mol) Magnesium, 21.3 g (0.15 Mol) Methyljodid und 150 ccm Äther bereitet. Nach dem Einstellen in eine Kältemischung läßt man unter Rühren und Einleiten von Stickstoff eine Lösung von 10.4 g (0.05 Mol) Methylendesoxybenzoin in 150 ccm Benzol im Verlauf von 2 Stdn. zutropfen. Nach weiterem 2 stdg. Stehenlassen im Kältebad und über Nacht bei Raumtemp. wird die klare gelbe Lösung unter Kühlung und starkem Rühren mit verd. Salzsäure zersetzt. Die abgetrennte Äther-/Benzol-Schicht wird mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird i. Hochvak. unter Stickstoff destilliert. Die Hauptfraktion geht dabei als schwach gelbes Öl zwischen 134–143°/0.16 Torr über. Eine weitere Fraktion geht zwischen 154–162°/0.16 Torr über. Das gelbe, viscose Öl wurde jedoch nicht weiter untersucht. Die Hauptfraktion erstarrt und liefert aus Methanol

farblose, feine, verfilzte Nadeln vom Schmp. 57°. Ausb. 5.9 g (52% d. Th.). Eine Mischprobe mit einem nach V. Meyer und L. Oelkers dargestellten Präparat gab keine Depression¹⁷⁾.

α -Propyl-desoxybenzoin: Eine aus 3.6 g (0.15 Mol) Magnesium, 16.3 g (0.15 Mol) Äthylbromid und 150 ccm Äther bereitete Grignard-Lösung wird wie oben mit 10.4 g (0.05 Mol) Methylendesoxybenzoin in 150 ccm Benzol umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird das verbleibende gelbe Öl i. Hochvak. unter Stickstoff destilliert. Dabei gehen 6.1 g (51.2% d. Th.) bei 160–164°/0.8 Torr als schwach gelbes Öl über.



Oxim: Zur Identifizierung wurde noch das Oxim nach E. Bischoff dargestellt¹⁸⁾. Es schmolz übereinstimmend bei 99°.

α -Benzyl-desoxybenzoin: Die Grignard-Lösung aus 3.6 g (0.15 Mol) Magnesium, 23.6 g (0.15 Mol) Brombenzol und 150 ccm Äther wird wie oben mit 10.4 g (0.05 Mol) Methylendesoxybenzoin in 150 ccm Benzol umgesetzt. Das erhaltene Öl erstarrt beim Anreiben mit wenig Methanol. Aus Methanol erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 121°. Ausb. 5 g (35% d. Th.). Eine Mischprobe mit einem nach V. Meyer¹⁷⁾ bereiteten Präparat gibt keine Depression.

α -Äthyl-desoxyanisoin: Die Grignard-Lösung aus 3.6 g (0.15 Mol) Magnesium, 21.3 g (0.15 Mol) Methyljodid und 150 ccm Äther wird wie oben mit 13.4 g (0.05 Mol) Methylendesoxyanisoin umgesetzt. Das zurückbleibende gelbe Öl wird i. Hochvak. unter Stickstoff destilliert. Dabei gehen 8.5 g (60% d. Th.) bei 203°/0.7 Torr als farbloses Öl über¹⁹⁾.

α -Propyl-desoxyanisoin: Die Grignard-Lösung aus 3.6 g (0.15 Mol) Magnesium, 16.3 g (0.15 Mol) Äthylbromid und 150 ccm Äther wird wie oben mit 13.4 g (0.05 Mol) Desoxyanisoin umgesetzt. Destillation wie oben. Ausb. 7.9 g (53% d. Th.) schwach gelbes Öl; Sdp._{0.05} 212–213° (Sdp._{0.14} 195–196°¹⁹⁾).

α -Benzyl-desoxyanisoin: Die Grignard-Lösung aus 3.6 g (0.15 Mol) Magnesium, 23.6 g (0.15 Mol) Brombenzol und 150 ccm Äther wird wie oben mit 4.5 g (0.025 Mol) Methylendesoxyanisoin umgesetzt. Das zurückbleibende rote Öl wird beim Digerieren mit Methanol fest. Aus Methanol/Essigester erhält man farblose Sternchen, die bei 122° schmelzen²⁰⁾. Ausb. 4.9 g (83% d. Th.).

Didesylmethan (V):

a) durch Michael-Addition von Desoxybenzoin an Methylendesoxybenzoin: 2 g (0.01 Mol) Desoxybenzoin und 2.5 g (0.012 Mol) Methylendesoxybenzoin werden in 25 ccm heißem Methanol gelöst, mit einigen Tropfen einer konz. Natriummethylat-Lösung versetzt und 2 Stdn. am siedenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Aufbewahren über Nacht wird erneut zum Sieden erhitzt; dabei geht das ausgeschiedene Öl wieder in Lösung, und nach ganz kurzer Zeit scheiden sich farblose Kristalle ab. Nach dem Abkühlen wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 4 g (98.7% d. Th.), Schmp. 149° (145.5–146.5°¹²⁾).

b) durch Einwirkung von Kalilauge auf Methylendesoxybenzoin: 1. in der Kälte: 1 g (0.005 Mol) Methylendesoxybenzoin wird in wenig Methanol gelöst und mit 2 ccm 10-proz. Kalilauge versetzt. Nach 3 stdg. Schütteln wird eine Woche stehengelassen. Dabei setzt sich eine zähe Paste ab, die, mit Methanol digeriert, farblose Kristalle liefert, die, aus Methanol umkristallisiert, bei 149° schmelzen. Ausb. 0.55 g (56.6% d. Th.).

¹⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1299 [1898]. ¹⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 346 [1899].

¹⁹⁾ E. C. Dodds, L. Goldberg, W. Lawson u. R. Robinson, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B **127**, 140 [1939], geben Sdp._{0.05} 192–195° an.

²⁰⁾ E. C. Dodds, L. Goldberg, E. I. Grünfeld, W. Lawson, C. H. Saffer jr. u. R. Robinson, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B **132**, 83 [1944], fanden ebenfalls einen Schmp. von 122°.

2. in der Hitze: 1 g (0.005 Mol) Methylendesoxybenzoin wird in 5 ccm 20-proz. methanol. Kalilauge gelöst, einige Tropfen Wasser zugegeben und 15 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Auf Wasserzusatz scheidet sich aus der weinroten Lösung ein farbloses Harz ab, das beim Digerieren mit Methanol durchkristallisiert. Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 149°. Ausb. 0.72 g (74.1% d. Th.).

$C_{29}H_{24}O_2$ (404.5) Ber. C 86.11 H 5.98 Gef. C 85.97 H 6.0

Bis-2.4-dinitrophenylhydrazone: Darst. wie oben. Aus Methanol/Methylenchlorid lange gelbe verfilzte Nadeln vom Schmp. 289°.

$C_{41}H_{32}O_8N_8$ (764.7) Ber. N 14.65 Gef. N 14.34

2.4.5-Triphenyl-1-p-tolyl-pentan-dion-(1.5) (VI): 5.2 g (0.025 Mol) 4-Methyl-desoxybenzoin und 5.2 g (0.025 Mol) Methylendesoxybenzoin werden in 30 ccm heißem Methanol gelöst, mit einigen Tropfen einer konz. methanol. Natrium-methylat-Lösung versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser versetzt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und wie oben mit Methylenchlorid aufgearbeitet. Der verbleibende orangefarbene Rückstand gibt i. Hochvak. unter Stickstoff bei 245–255°/0.1 Torr 5.75 g (54.8% d. Th.) sehr viscoses, gelbes Öl. Es löst sich gut in Benzol, Essigester, warmem Methanol und warmem Ligroin. Es konnte trotz zahlreicher Versuche nicht kristallin erhalten werden.

$C_{30}H_{26}O_2$ (418.5) Ber. C 86.09 H 6.26 Gef. C 86.01 H 6.35

Methylendesoxybenzoin und Maleinsäure-anhydrid: 10.4 g Methylendesoxybenzoin und 5 g Maleinsäure-anhydrid werden in 50 ccm frisch destilliertem Nitrobenzol 3 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. bleibt ein dunkles Harz zurück, das 2 Stdn. mit 2n NaOH ausgekocht wird. Dabei geht der größte Teil in Lösung. Mit konz. Salzsäure fällt aus der roten Lösung eine dunkle gummiartige Masse, die an der Luft hart wird und gepulvert werden kann. Durch mehrfaches Umfällen und Waschen mit Wasser wird schließlich ein graues Pulver erhalten, das keinen Schmelzpunkt zeigt, sondern bei 200 bis 210° erweicht. Es ist gut löslich in Methanol, Essigester und Eisessig, unlöslich in Wasser und Petroläther.

$(C_{10}H_{16}O_5)_n$ (324.3)_n Ber. C 70.35 H 4.97 Gef. C 69.76 H 4.73

Versuche, definiertes kristallines Produkt zu erhalten, blieben ergebnislos.

Auch beim Arbeiten in Xylool unter Zusatz von Methylenchlorid, oder im Schmelzfluß wurden neben dimerem Methylendesoxybenzoin⁸⁾ nur Harze erhalten. Bei Verwendung von 3-Piperidino-1,2-diphenyl-propanon-(1) wurde sowohl im Schmelzfluß als auch in Acetanhydrid nur Dimeres isoliert. Mit Methylendesoxyanisoin wurde ebenfalls ein alkalilösliches Harz erhalten.

2-Cyan-5.6-diphenyl-2.3-dihydro-pyran (VII): 10.4 g (0.05 Mol) Methylendesoxybenzoin, 6.6 g (0.125 Mol) Acrylsäurenitril, 0.5 g Hydrochinon und 25 ccm frisch destilliertes Nitrobenzol werden im Einschlußrohr innerhalb von 3 Stdn. von 185° auf 205° erhitzt. Dabei tritt Braunfärbung ein. Von geringen Verunreinigungen wird abfiltriert und Nitrobenzol und überschüssiges Acrylsäurenitril i. Vak. abdestilliert. Das hinterbleibende dicke Öl scheidet beim Digerieren mit wenig Methanol Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 108° schmelzen. Sie erweisen sich als identisch mit dem Dimeren des Methylendesoxybenzoins⁸⁾. Ausb. 4.3 g (41.4% d. Th.).

Der von den Kristallen befreite Rückstand wird i. Hochvak. unter Stickstoff destilliert. Dabei gehen 2.5 g kontinuierlich zwischen 125–185°/0.2 Torr über. Sie geben mit schwefelsaurer 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung einen orangen Niederschlag, der nach dem Umkristallisieren aus Essigester in Form langer orangener Stäbchen erhalten wird. Er ist identisch mit dem 2.4-Dinitrophenylhydrazone des nicht dimerisierten Methylendesoxybenzoins. Als zweite Fraktion gehen bei 210°/0.2 Torr 1.3 g (10% d. Th.) eines gelben, sehr viscosen Öles über. Dieses kristallisiert beim Anreiben mit wenig Methanol. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol, zuletzt aus Benzol/Petroläther, erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 121–122°. Ausb. 0.4 g (3.1% d. Th.). Sie sind leicht löslich in Benzol, Aceton und Essigester, schwer in kaltem Methanol sowie in Petroläther.

$C_{18}H_{15}ON$ (261.3) Ber. C 82.73 H 5.79 N 5.36 Gef. C 82.48 H 5.95 N 5.49

2-Cyan-5.6-di-p-anisyl-2.3-dihydro-pyran (VIII): 13.4 g (0.05 Mol) Methylendesoxyanisoin, 6.6 g (0.125 Mol) Acrylsäurenitril, 0.5 g Hydrochinon und 25 ccm frisch destilliertes Nitrobenzol werden im Rohr innerhalb von 6 Stdn. von 190° auf 220° erhitzt und wie oben aufgearbeitet. Das so erhaltene zähe, gelbe Öl vom Sdp._{0.3} 255–262° scheidet beim Digerieren mit Methanol Kristalle aus, die, aus Essigester/Methanol umkristallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 147–148° ergeben. Ausb. 2.7 g (16.7% d. Th.). Löslichkeiten wie oben.

$C_{20}H_{19}O_3N$ (321.4) Ber. C 74.74 H 5.96 N 4.36 Gef. C 74.57 H 6.06 N 4.51

2-Butoxy-5.6-diphenyl-2.3-dihydro-pyran (IX²¹): 10 g (0.05 Mol) Methylendesoxybenzoin werden in 20 g (0.2 Mol) Butylvinyläther gelöst und mit 100 mg Hydrochinon im Einschlußrohr 14 Stdn. auf 180° erhitzt. Überschüss. Butylvinyläther wird i. Vak. abdestilliert und das zurückbleibende braune Öl i. Hochvak. rektifiziert. Dabei geht fast die gesamte Menge bei 153–155°/0.1 Torr als dickes, schwach gelbes Öl über. Die Redestillation ergibt Sdp._{0.1} 154–154.5°. Ausb. 13.5 g (91.2% d. Th.).

$C_{21}H_{24}O_2$ (308.4) Ber. C 81.75 H 7.84 Gef. C 81.60 H 7.99

2.4-Dinitrophenylhydrazon des β -Desylpropionaldehyds²¹): 1 g (0.005 Mol) 2.4-Dinitrophenylhydrazin wird vorsichtig unter Umschütteln und schwachem Erwärmen in 2.5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, hierzu nach und nach 50 ccm Methanol und dann 1.5 g (0.005 Mol) 2-Butoxy-5.6-diphenyl-2.3-dihydro-pyran, in 50 ccm Methanol gelöst, zugegeben. Nach kurzem Erwärmen und Reiben mit dem Glasstab kristallisiert das 2.4-Dinitrophenylhydrazon in orangefarbenen Nadeln aus. Nach Umkristallisieren aus Methanol/Essigester schmelzen sie bei 166°.

$C_{23}H_{20}O_5N_4$ (432.4) Ber. N 12.96 Gef. N 12.61

Mit Methylendesoxyanisoin konnte bei einem ähnlichen Versuch keine Umsetzung im gewünschten Sinne beobachtet werden. Vielmehr wurde nahezu quantitativ Desoxyanisoin vom Schmp. 110° erhalten.

4.5-Dimethyl-1-phenyl-1.2.3.6-tetrahydro-benzophenon (XI): 10.4 g (0.05 Mol) Methylendesoxybenzoin werden in 30 ccm 2.3-Dimethyl-butadien gelöst, eine Spatelspitze Hydrochinon zugegeben und am Wasserbad 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Überschüssiges Dimethylbutadien wird i. Vak. abgezogen und das zurückbleibende, zähflüssige, rote Öl i. Hochvak. unter Stickstoff destilliert. Nach wenig Vorlauf bis 140°/0.03 Torr geht die Hauptmenge als farbloses zähes Öl bei 144–145°/0.03 Torr über. Beim Anrühren mit wenig Methanol erstarrt es zu einer farblosen Kristallmasse. Aus wenig Methanol erhält man farblose Stäbchen, die bei 89–90° schmelzen, Ausb. 6.7 g (46% d. Th.), leicht löslich in Essigester, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und heißem Methanol. Die Baeyersche Probe in Methanol ist positiv, Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird augenblicklich entfärbt.

$C_{21}H_{22}O$ (290.4) Ber. C 86.86 H 7.63 Gef. C 86.51 H 7.64

²¹) Experimentell bearbeitet von Fritz Meisel, Diplomarbeit Erlangen 1953.