

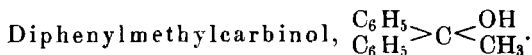
Wie die Daten zeigen, liess sich in diesem Falle analytisch keine Entscheidung treffen. Für das Acetomesitylen fehlen aber die sonst für Ketone charakteristischen Derivate. Es wurde daher auf eine Beobachtung von Klages und Lickroth<sup>1)</sup> zurückgegriffen, und das erhaltene Product mit syrupöser Phosphorsäure 2 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei es quantitativ in Essigsäure und Mesitylen zerlegt wurde. Damit war das Reactionsproduct als Acetomesitylen gekennzeichnet.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

#### 437. August Klages: Synthese diarylirter Aethylene.

(Eingegangen am 10. Juli 1902).

Diarylirte Aethylene,  $C_nH_{2n-16}$ , entstehen aus den Chloriden der Carbinole,  $C_6H_5 \begin{matrix} R' \\ \diagdown \\ R \\ \diagup \\ OH \end{matrix}$ <sup>2)</sup>, durch Kochen mit Pyridin, oder aus den Carbinolen direct durch Erhitzen mit Magnesiumjodalkylen. Sie werden durch Natrium und Alkohol zu Kohlenwasserstoffen der Formel  $C_nH_{2n-14}$  reducirt.



5 g Magnesium werden mit 30 g Jodmethyl und 50 ccm Aether in Lösung gebracht und 10 g Benzophenon, in 10 g wasserfreiem Benzol gelöst, hinzugefügt. Das Reactionsgemisch erstarrte nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Salzbrei. Derselbe wurde mit Eiswasser und etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt, der ätherische Auszug mit Wasser gewaschen und der Aether verdunstet. Das sich ausscheidende Diphenylmethylcarbinol erwies sich als nahezu rein. Es krystallisirt aus Aether in glasharten, glänzenden, derben Prismen vom Schmp. 81°, die leicht in Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroin löslich sind.

0.155 g Subst.: 0.4842 g CO<sub>2</sub>, 0.099 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 84.85, H 7.07.

Gef. » 85.1, » 7.09.

0.2556 g Subst. in 20.7206 g Benzol: 0.3500.

Ber. M 188. Gef. M 176.2.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1549 [1899]. <sup>2)</sup> R' ist Aryl, R Alkyl.

Asymmetrisches Diphenyläthylen,  $(C_6H_5)_2C:CH_2$ .

Trägt man gepulvertes Benzophenon in die Magnesiumjodmethyl-Lösung ein und erwärmt nach dem Abdestilliren des Aethers das Reaktionsgemisch längere Zeit auf  $100^{\circ}$ , so entsteht neben Diphenylmethylcarbinol  $\alpha$ -Diphenyläthylen.

Aus dem Diphenylmethylcarbinol lässt sich der Kohlenwasserstoff in ausgezeichneter Ausbeute erhalten, wenn man zunächst durch Sättigen mit Salzsäuregas das Chlorid,  $(C_6H_5)_2CCl \cdot CH_3$ , herstellt und dieses, nach Entfernen der überschüssigen Salzsäure, mit der vierfachen Menge trockenen Pyridins erhitzt.  $\alpha$ -Diphenyläthylen ist ein farbloses, lichtbrechendes Oel von schwachem Geruch. Sdp.  $164^{\circ}$  bei 34 mm,  $156^{\circ}$  bei 25 mm Druck. Spec. Gewicht  $1.0253 \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}$ . Es stimmen diese Angaben mit denen von Redsko<sup>1)</sup>, Eykman<sup>2)</sup> und Tissier<sup>3)</sup> überein, die im Gegensatz zu Anschütz,  $\alpha$ -Diphenyläthylen als eine Flüssigkeit beschreiben.

Durch Natrium und Aethylalkohol wird es glatt zu  
*asymm.*-Diphenyläthan,  $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_3$   
reducirt. Farbloses, lichtbrechendes Oel vom Geruch des Diphenylmethans. Sdp. 148 (i. D.) unter 22 mm Druck. Spec. Gewicht  $0.9877 \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}$ .

0.1394 g Sbst.: 0.4696 g  $CO_2$ , 0.0996 g  $H_2O$ .  
 $C_{14}H_{14}$ . Ber. C 92.31, H 7.7.  
Gef. » 91.88, » 7.9.

Eine blaue Fluorescenz<sup>4)</sup> zeigt der nach dieser Methode gewonnene Kohlenwasserstoff nicht.

Auch das *symm.* Diphenyläthylen, das Stilben, welches vergleichsweise geprüft wurde, ist reducirbar. Es liefert beim Behandeln mit Natrium und Alkohol glatt Dibenzyl:



Auf die leichte Reducirbarkeit der Stilbene zu Derivaten des Dibenzyls scheint man bisher nicht aufmerksam geworden zu sein.

1.1-Diphenylpropen (1),  $(C_6H_5)_2C:CH \cdot CH_3$ .

Zu einer Lösung von 5 g Magnesium in 32 g Jodäthyl und 50 ccm Aether wurden 18 g fein gepulvertes Benzophenon gesetzt. Es trat sehr lebhaft Einwirkung ein, die durch Einstellen in kaltes Wasser gemässigt wurde. Nach einiger Zeit erstarrte das syrupöse Reaktionsgemisch plötzlich zu einem festen Krystallkuchen.

<sup>1)</sup> *ZK* 22, 365.

<sup>2)</sup> Proc. Roy. Soc. 14, 189.    <sup>3)</sup> Compt. rend. 132, 1182.

<sup>4)</sup> Vgl. Beilstein, Bd. II, 231.

Die Reaction wurde durch 5-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Der erhaltene Kohlenwasserstoff, der nahezu quantitativ entsteht, ist reines Diphenylpropen. Sdp. 169—170° (i. D.) bei 28 mm Druck. Das Destillat erstarrte unter lebhafter Erwärmung zu farblosen Krystallen, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Schmp. 52°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Petroläther.

0.1278 g Sbst.: 0.432 g CO<sub>2</sub>, 0.0848 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 92.7, H 7.2.

Gef. » 92.3, » 7.3.

Durch Natrium und Alkohol wird es zu 1.1-Diphenylpropan, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>, reducirt. Farbloses, lichtbrechendes Oel von schwachem Geruch. Spec. Gewicht 0.9751  $\frac{23^0}{4^0}$ . Sdp. 153—154° bei 20 mm Druck.

0.1342 g Sbst.: 0.4524 g CO<sub>2</sub>, 0.1008 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 91.84, H 8.22.

Gef. » 91.94, » 8.34.

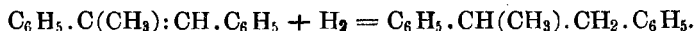
### 1.2-Diphenylpropen(1) (Methylstilben), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C:CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. CH<sub>3</sub>

18 g Desoxybenzoïn, gelöst in 18 g Benzol, wurden langsam zu einer Lösung von 5 g Magnesium in 30 g Jodmethyl und 30 g Aether gesetzt, und der Rückstand nach dem Abdestilliren des Aethers 6 Stdn. auf 100° erhitzt. Ausbeute 16 g 1.2-Diphenylpropen, Sdp. 183° bei 26 mm Druck, Schmp. 82—83°. Diphenylpropen ist im Gegensatz zum Desoxybenzoïn, dem es äusserlich ähnelt, leichter als Wasser. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, farblosen Tafeln oder Blättchen, ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether, schwerer löslich in Ligroïn. Mit concentrirter Schwefelsäure liefert es eine im auffallenden Lichte weinrothe, im durchfallenden Lichte gelbrothe Färbung. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung konnte nur Benzoëssäure, neben unverändertem Diphenylpropen erhalten werden. Chromsäure in Eisessiglösung erzeugt jedoch Acetophenon neben Benzoëssäure. Das Auftreten dieses Ketons ist für die Constitution des Kohlenwasserstoffs entscheidend, für den, seiner Bildung nach, noch die Formel C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C:CH<sub>2</sub> in Betracht kommen könnte.



### 1.2-Diphenylpropan, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>3</sub>.

Diphenylpropen verhält sich bei der Reduction wie das Stilben. Es addirt 2 Atome Wasserstoff und geht dabei glatt in Diphenylpropan (Methyldibenzyl) über:



Sdp. 166—167° bei 28 mm Druck. Spec. Gewicht  $0.9824 \frac{23^{\circ}}{4^{\circ}}$

Es ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel von schwachem Geruch, das Bromlösung in der Kälte nicht entfärbt.

0.1266 g Subst.: 0.4270 g CO<sub>2</sub>, 0.0934 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 91.84, H 8.22.

Gef. » 91.9, » 8.2.

0.1375 g Subst. in 20.541 g Benzol: 0.178°. — 0.131 g Subst. in 20.541 g Benzol: 0.180°.

Ber. M 196. Gef. M 188, 188.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

#### 498. August Klages: Ueber das Phenylbutadiën.

(Eingegangen am 10. Juli 1902.)

Seit einiger Zeit bin ich damit beschäftigt, Benzolkohlenwasserstoffe mit zweifach ungesättigter Seitenkette aufzubauen. Bei dieser Gelegenheit habe ich auch das Phenylbutadiën, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CH:CH<sub>2</sub>, und einige seiner Homologen und Analogen kennen gelernt, über die ich später im Zusammenhang zu berichten beabsichtigte. Die letzte Mittheilung Doebner's über »die Säuren der Sorbinsäurereihe«<sup>1)</sup> veranlasst mich aber heute schon Einiges vorweg zu nehmen. Doebner hat die Cinnamylacrylsäure der trocknen Destillation mit Baryumhydroxyd unterworfen und dabei eine Substanz erhalten (Sdp. 120—122° bei 10 mm Druck, Schmp. 22°), deren Analyse und Molekulargröße auf das Phenylbutadiën, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CH:CH<sub>2</sub>, stimmen. Liebermann und Riiber<sup>2)</sup> haben durch Destillation der Allocinnamylidenessigsäure im absolutem Vacuum ebenfalls Phenylbutadiën in geringer Menge erhalten, das sie als stark lichtbrechendes Oel beschrieben und welches sie in Gestalt eines Tetra-bromides vom Schmp. 142° zur Analyse brachten.

Ich kann die Angaben Liebermann's in Bezug auf die Eigenschaften des Phenylbutadiëns bestätigen. Das Doebner'sche Phenylbutadiën gehört wahrscheinlich einer anderen Körperklasse an, worauf auch der beobachtete hohe Siedepunkt hinweist.

Methylstyrylcarbinol (Buten(1<sup>1</sup>)-ylol(1<sup>3</sup>)-benzol),  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CH(OH).CH<sub>3</sub>.

5 g Magnesium wurden in 32 g Jodmethyl unter Zusatz von 50 g Aether gelöst und, unter guter Kühlung mit Eis, 26 g reiner Zimmt-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2129 [1902].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 2400 [1900].