

Das Anisylphenylpropen bietet somit in seinem Verhalten zu Brom gegenüber den einfach arylirten Propenen sehr bemerkenswerthe Unterschiede dar, welche nur auf die Häufung der aromatischen Reste an dem  $\alpha$ -Kohlenstoff des Propens zurückzuführen sind.

Die Abspaltung des noch vorhandenen Propenwasserstoffs mit dem Brom erfolgt hier so ausserordentlich leicht, dass auch bei Abschluss aller den Austritt von Bromwasserstoff begünstigenden Lösungsmittel die Darstellung eines Dibromids unter den gewöhnlichen Temperaturbedingungen überhaupt nicht möglich zu sein scheint.

Stuttgart, December 1903. Laborat. für allgem. Chemie der techn. Hochschule.

### 38. C. Hell und H. Bauer: Aromatische Propenverbindungen. III. Mittheilung: Diphenyl-propen und Phenyl-methyl-propen.

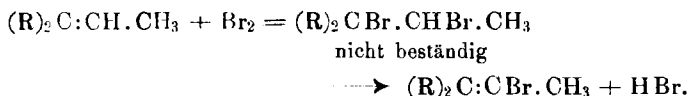
(Eingegangen am 30. December 1903.)

Wie aus der voranstehenden Mittheilung hervorgeht, wurde bei dem Anisyl-phenyl-propendibromid in seiner Unbeständigkeit ein eigenartiges, von den seither von uns untersuchten Propenverbindungen abweichendes Verhalten beobachtet. Aus unseren früheren Untersuchungen geht aber hervor, dass die in Parastellung zur Propengruppe sich befindende Oxyalkylgruppe auf die Reactionsfähigkeit derartiger Propendibromide einen bedeutenden Einfluss ausübt. Wir zogen deshalb das Diphenyl-propen und das Phenyl-methyl-propen in den Bereich unserer Untersuchungen.

Das Diphenyl-propen (I) sowohl, wie auch das  $\alpha$ -Phenyl-



$\alpha$ -methyl-propen (II) verhält sich der Einwirkung von Brom völlig analog dem Anisyl-phenyl-propen. Das Dibromid, das zuerst gebildet wird, spaltet schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff ab und geht in die  $\beta$ -Brompropenylverbindung über:



Es ist also auch bei diesen aromatischen Propendibromiden im Einklang mit dem Dibromid des Anisyl-phenyl-propens ein Bromatom der Seitenkette äusserst beweglich. Diese Beweglichkeit äussert sich bei demselben aber darin, dass es mit dem Wasserstoffatom der in

Nachbarstellung sich befindenden CH-Gruppe unter Bromwasserstoffbildung reagiert, wodurch eine Kohlenstoffdoppelbindung gebildet wird.

Es sind nun in der Litteratur einige vereinzelte Angaben über analog zusammengesetzte aliphatische Dibromide und Dichloride zu finden. Bei allen denjenigen, welche eine dem Diphenyl- oder Phenylmethyl- oder Anisylphenyl-Propendibromid analoge Zusammensetzung haben, also die Gruppierung  $(R)_2CBr.CHBr.CH_3$  enthalten, findet man die Angabe, dass sie unbeständig sind und leicht Bromwasserstoff abspalten. Auf Grund dieser Angaben und der Resultate unserer Untersuchungen liegt die Wahrscheinlichkeit nahe, dass eben allgemein diese Gruppe,  $(R)_2CBr.CHBr.CH_3$ , keine Beständigkeit zeigt. In wie weit diese Ansicht der Verallgemeinerung berechtigt ist, werden die weiteren Untersuchungen über derartige Dibromide, mit welchen wir zur Zeit beschäftigt sind, zeigen.

Eine solche Aehnlichkeit, wie sie die Dibromide des Diphenylpropens und des Phenylmethylpropens in Bezug auf ihre Unbeständigkeit zeigen, findet man bei den von diesen Propenverbindungen sich ableitenden Alkoholen schon nicht mehr. Das Diphenyläthylcarbinol,  $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2.CH_3$ , lässt sich in Form schöner Krystalle erhalten, ist aber beim Erhitzen nicht beständig; schon beim Destilliren im Vacuum spaltet dasselbe Wasser ab und geht in das Propen über. Phenylmethyläthylcarbinol,  $(C_6H_5)(CH_3)C(OH).CH_2.CH_3$ , dagegen ist beständig und lässt sich, wie A. Klages schon angegeben hat, im Vacuum unzersetzt destilliren.

Das Diphenyl- $\beta$ -brompropen,  $(C_6H_5)_2C:CBr.CH_3$ , und das Phenylmethyl- $\beta$ -brompropen,  $(C_6H_5)(CH_3)C:CBr.CH_3$ , zeigen sich der Einwirkung von Natriumäthylat gegenüber sehr beständig; selbst wenn man nach dem Abdestilliren des Alkohols im Oelbade auf  $120^\circ$  erhitzt, erfolgt keine weitere Bromwasserabspaltung.

Besonders interessant ist noch das verschiedene Verhalten der beiden  $\beta$ -Brompropenylverbindungen. Das Diphenyl- $\beta$ -brompropen reagiert mit weiterem Brom weder unter Addition noch unter Substitution. Das Phenylmethyl- $\beta$ -brompropen addirt erst Brom, und bei weiterem Zusatz von Brom tritt unter Bromwasserstoffentwicklung auch Substitution ein.

#### Experimenteller Theil.

Diphenyläthylcarbinol,  $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2.CH_3$ . Lässt man Benzophenon auf die berechnete Menge Magnesiumjodäthyl einwirken, so erhält man nach dem Zersetzen der Magnesiumverbindung

mit Wasser und Schwefelsäure durch Ausäthern das Carbinol<sup>1)</sup>. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in schön ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 94—95°.

0.1702 g Sbst.: 0.5275 g CO<sub>2</sub>, 0.1114 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 84.90, H 7.55.

Gef. » 84.54, » 7.30.

Diphenylpropen, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C:CH.CH<sub>3</sub>. Kocht man das Diphenyl-äthyl-carbinol mit Essigsäureanhydrid einige Stunden am Rückflusskühler, giesst das Reactionsproduct in Wasser, und schüttelt nach dem Neutralisiren mit Natriumcarbonat mit Aether aus, so hinterbleibt das Diphenylpropen als weisse Krystallmasse, welche aus Alkohol in weissen Blättchen krystallisirt, Schmp. 52°. Direct aus Benzophenon und Magnesiumjodäthyl lässt es sich nach der Methode von Klages<sup>2)</sup> herstellen.

#### Einwirkung von Brom auf Diphenyl-propen.

In eine Lösung von 20 g Diphenylpropen in Chloroform oder Aether wurden unter guter Kühlung und stetem Umrühren 5.1 ccn Brom langsam zutropfen gelassen. Das Brom wurde unter sofortiger Entfärbung ohne Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen. Lässt man nun den Aether oder das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so beginnt, sobald der grösste Theil des Lösungsmittels verdampft ist, eine geringe Bromwasserstoffentwicklung, welche aber immer mehr zunimmt und durch Erwärmen auf dem Wasserbade noch erhöht werden kann. Das anfangs dickflüssige Oel wird immer dünnflüssiger und geht bei der Destillation im Vacuum bei 12 mm Druck zwischen 169° und 170° als hellgelbes Oel über. Beim Anreiben mit Alkohol erstarrt es zu einer weissen Krystallmasse und lässt sich dann aus Alkohol umkrystallisiren. Es bildet feine, farblose Nadeln vom Schmp. 48—49°; in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform löslich.

0.3338 g Sbst.: 0.8039 g CO<sub>2</sub>, 0.1360 g H<sub>2</sub>O. — 0.1847 g Sbst.: 0.1265 g AgBr. — 0.1178 g Sbst.: 0.0816 g AgBr.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C:CBr.CH<sub>3</sub>. Ber. C 65.93, H 4.75, Br 29.30.

Gef. » 65.70, » 4.58, » 29.15, 29.41.

Beim Behandeln mit überschüssigem Brom konnte weder eine Entfärbung noch eine Bromwasserstoffentwicklung beobachtet werden. Nach dem Verdunsten des Broms krystallisirte die β-Brompropenylverbindung in Form ihrer charakteristischen Nadeln vom Schmp.

<sup>1)</sup> Dieselbe Verbindung wurde von Masson auch aus Magnesiumphenylbromid und Propionsäureester erhalten. Masson giebt den Schmp. 91—92° an. Compt. rend. 132, 483.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2647 [1902].

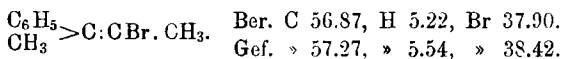
48—49°. Eine weitere Abspaltung von Bromwasserstoff durch Einwirkung von Natriumäthylat konnte nicht erzielt werden. Es wurde stets die  $\beta$ -Brompropenylverbindung unverändert wiedererhalten.

Das Phenyl-methyl-äthyl-carbinol,  $(C_6H_5)(CH_3)C(OH).CH_2.CH_3$  und das Phenyl-methyl-propen,  $(C_6H_5)(CH_3)C:CH.CH_3$ , wurden schon von Klages<sup>1)</sup> hergestellt und beschrieben. Wir haben den Angaben dieses Autors nichts mehr hinzuzufügen.

#### Einwirkung von Brom auf Phenyl-methyl-propen.

Die Einwirkung von Brom verläuft völlig analog derjenigen auf das Diphenylpropen; es wurde ebenfalls zuerst Absorption von Brom und nachher Entwicklung von Bromwasserstoff beobachtet. Es hat allerdings den Anschein, als ob die Bromwasserstoffabspaltung noch bedeutend leichter erfolgen würde, als bei dem Diphenylpropen; isolirt konnte jedenfalls das Dibromid nicht werden. Andererseits ist es aber auch ausserordentlich schwierig, die letzten Reste von Bromwasserstoff aus dem gelben Oele zu entfernen, was anfangs die Analysenresultate sehr beeinträchtigte. Nach wiederholtem Destilliren wurde die  $\beta$ -Brompropenylverbindung als ein hellgelbes Oel vom Sdp. 114—116° bei 13 mm Druck erhalten, das die Augen heftig reizt.

0.3851 g Sbst.: 0.810 g  $CO_2$ , 0.1891 g  $H_2O$ . — 0.5270 g Sbst.: 0.4747 g AgBr.



Auch bei dieser Verbindung konnte durch Natriumäthylat eine weitere Bromwasserstoffabspaltung nicht erzielt werden. Es wurde stets das Phenyl-methyl- $\beta$ -brompropen unverändert wiedererhalten.

Lässt man Brom auf dasselbe einwirken, so findet zuerst eine directe Aufnahme desselben unter geringer Bromwasserstoffentwicklung statt. Bei weiterem Zusatz nimmt Letztere zu, und es wird ein dickflüssiges Oel erhalten, welches nicht unzersetzt destillirbar war, aber auch nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Stuttgart, December 1903. Laboratorium für allgemeine Chemie der Technischen Hochschule.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3508 und 2641 [1902].