

Der Versuch lehrt, dass eine technisch genügende Spaltung auch hier, wenn auch erst nach längerer Zeit, erfolgt. Praktisches Interesse hat der Versuch nicht, da man den Zusatz von Säure (Schwefelsäure oder Oxalsäure) zur Trennung der Emulsion doch nicht umgehen kann und somit immer etwas Säure in das Glycerinwasser hineinbekommt.

Ein Versuch, Kohlendioxyd anstatt der üblichen Säure anzuwenden, führte dagegen zu keinem Resultat. Nach 5 Stunden war eine Fettsäurezunahme von nur 2 pCt. zu constatiren.

Es ist überaus interessant, dass ähnliche Gesetzmässigkeiten bezüglich der Säureconcentration auch für die längst bekannten proteolytischen Enzyme der Pflanzensamen festgestellt worden sind. So z. B. verlangt das durch Fällen von Ananassaft mit Kochsalz erhaltliche Bromelin¹⁾ bei Verdauungsversuchen, welche mit rohem Eieralbumin angestellt wurden, genau bestimmte Säureconcentrationen, welche bei den einzelnen Säuren innerhalb verschiedener Grenzen liegen. Das Säureoptimum der Salzsäure liegt z. B. bei 0.025 pCt., das der Essigsäure zwischen 0.25—1 pCt.

Wie in unserer ersten Mittheilung über fermentative Fettspaltung angedeutet wurde, könnte man sich sehr wohl vorstellen, dass die sich während der Keimung des Pflanzensamens bildende Säure²⁾ die bis dahin ruhende Enzymwirkung des Samens auslöst und gleichzeitig sowohl die Hydrolyse der aufgespeicherten Eiweissstoffe, wie die der Fette bewirkt.

Laboratorium der Vereinigten chemischen Werke, Actiengesellschaft.
Im März 1904.

226. August Klages und Sebastian Heilmann: Arylirte Aethylene und ihre Reduction zu Arylparaffinen.

(Eingegangen am 24. März 1904.)

Vor etwa Jahresfrist hat der Eine von uns eine Synthese diarylylirter Aethylene, zu denen auch die symmetrisch gebauten Stilbene gehören, in diesen »Berichten« (35, 2646 [1902]) beschrieben und durch typische Beispiele belegt. Wir haben inzwischen das Studium dieser Reaction³⁾ in der üblichen Weise weitergeführt. Da Hr. Hell⁴⁾

¹⁾ Vergl. Green-Windisch »Die Enzyme«, S. 201.

²⁾ Vergl. ebenda, S. 209.

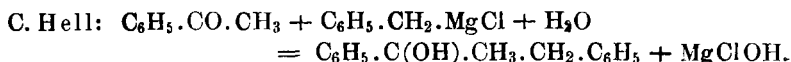
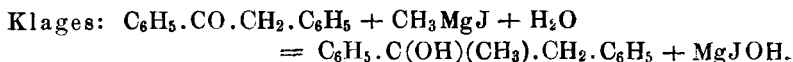
³⁾ Heilmann, Dissert., Heidelberg 1904.

⁴⁾ Diese Berichte 37, 227, 453 [1904].

sich mit demselben Gegenstande neuerdings beschäftigt, so halten wir es an der Zeit, Weiteres über unsere Untersuchungen zu berichten.

Arylirte Aethylene lassen sich nach der Grignard'schen Reaction entweder direct, oder aus Carbinolen gewinnen, die man nach dieser Reaction aus Aldehyden, Ketonen und Säureestern, Alkyl- und Aryl-Halogeniden in weitestem Umfange herstellen kann. Direct entstehen sie besonders dann, wenn man die Grignard'sche Reaction mit einem Ueberschuss von Magnesiumjodalkyl durchführt und das Reaktionsgemisch nach dem Verdunsten des Aethers noch längere Zeit erhitzt — eine Methode die *z. Z.* Klages zu ihrer Synthese verwandt hat. Die Wirkung der einzelnen Magnesiumalkylhalogene ist in dieser Hinsicht übrigens nicht immer gleich, worauf manchmal zu achten ist. Ein derartiger Fall ist beispielsweise die Bildung des α -Methylstilbens, $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot C_6H_5$, von dem Hell berichtet: »Es ist auffallend, dass Klages bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Desoxybenzoïn das Carbinol nicht beobachten konnte, sondern sofort das Stilben erhielt«.

Das α -Methylstilben wurde von Klages in einer Ausbeute von 16 g aus Desoxybenzoïn (18 g) und 2 Mol. Magnesiumjodmethyl erhalten. Desoxybenzoïn kann nach der ausgezeichneten Vorschrift von Stobbe ¹⁾ leicht in beliebiger Menge hergestellt werden. Die vortreffliche Ausbeute an α -Methylstilben, die es liefert, rechtfertigt durchaus nicht die kritische Bemerkung Hell's, dass auf diesem von Klages beschriebenen Wege kaum grössere Mengen von Methylstilben zu erlangen seien. — Wir haben es uns selbstverständlich nicht nehmen lassen, die Reaction auch in der Kälte durchzuführen und dabei das Phenyl-benzyl-methyl-carbinol, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, erhalten, das Hell inzwischen durch Einwirkung von Benzylchloridmagnesium auf Acetophenon dargestellt hat.



Dieses Carbinol geht, wie bereits gezeigt wurde, durch Erhitzen mit Magnesiumjodmethyl in α -Methylstilben über; beim Erhitzen mit Magnesiumbenzylchlorid bleibt es aber unverändert. Daraus folgt, dass dem Benzylchloridmagnesium nicht die wasserabspaltende Kraft des Jodmethylmagnesiums innewohnt, und dass folglich Hell bei seinen Versuchen nicht das α -Methylstilben, sondern nur den tertiären Alkohol erhalten konnte. Das Phenyl-benzyl-methyl-carbinol lässt sich

¹⁾ Diese Berichte 35, 913 [1902].

übrigens durch Kochen des Chlorids mit Pyridin leicht in α -Methylstilben überführen. Was die Anleitung zur richtigen Bereitung des Benzylchloridmagnesiums anbelangt, der Hr. Hell eine »Berichte«-Seite, pag. 455, l. c., widmet, so ist diese vielleicht dahin zu ergänzen, dass man bei Verwendung des zwei- oder drei-fachen Volumens Aether durch Zusatz einiger Tropfen Jodmethyl¹⁾ und mässiges Erwärmen die Reaction sofort einleiten und vollständig in die Gewalt bekommen kann. Benzylchlorid verhält sich dann wie jedes andere Halogenalkyl; die Bildung von Dibenzyl tritt fast ganz zurück. Es entsteht eine dünnflüssige, ätherische Lösung — nicht wie Hell schreibt: eine blaugrüne, dicke, halbflüssige Masse. Um 4.8 g Magnesium in 25 g Benzylchlorid und 50 g Aether zu lösen sind etwa 25 Minuten Zeit erforderlich. Wir haben das Phenyl-benzyl-methylcarbinol auch aus Benzylchloridmagnesium und Acetophenon dargestellt und dabei dieselben Resultate wie Hell erhalten. Wir können noch hinzufügen, dass auch durch Einwirkung von Benzylchloridmagnesium auf Benzoesäure- und Phenylelessigsäure-Ester ausschliesslich tertiäre Alkohole, das Phenyl-dibenzyl- und das Tribenzyl-Carbinol entstehen, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Die Einwirkung von Brom auf 1.1-arylierte Äthylene verläuft so, wie sie Hepp²⁾ bereits vor 30 Jahren präcis geschildert hat. Es bilden sich unbeständige Dibromide, die unter Bromwasserstoffverlust in beständige Monobromäthylene übergehen, eine Beobachtung, die auch Hell³⁾ neuerdings bestätigt.

1.1-Diphenyl-äthylen und 1.1-Diphenyl-äthan.

Asymm. Diphenyläthylen scheidet beim Aufbewahren in Folge einer Autoxydation weissliche Beschläge von Trioxymethylen an den Gefässwänden ab, auch ist der Geruch von Formaldehyd bei solchen Präparaten besonders beim Destilliren auf das Deutlichste zu bemerken:



Grignard⁴⁾ hat beim α -Methylstyrol, $C_6H_5 \cdot (CH_3)C:CH_2$, eine ähnliche Beobachtung zuerst gemacht und Tiffenau⁵⁾, der mir dies freundlichst mittheilte, hat die Eigenschaft der Selbstoxydation für eine Reihe α -alkylierter und arylierter Styrole nachgewiesen. Die Reaction erinnert an die eleganten Spaltungen doppelter Bindungen, die Harries mit Ozon durchgeführt hat.

¹⁾ Benutzt wurde gefärbtes, jodhaltiges Jodmethyl.

²⁾ Diese Berichte 7, 1409, 1413 [1874]. ³⁾ l. c.

⁴⁾ Grignard, Thèse de doctorat.

⁵⁾ Extrait du Bull. de la Société chim. 3. série 27, 1066 [1902].

Das durch Reduction aus Diphenyläthylen erhaltene Diphenyläthan siedet bei 268—270°; es giebt in Uebereinstimmung mit den Angaben von Anschütz und Romig¹⁾ beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure: Diphenylvinylnitrit, Schmp. 87—88°, Diphenyläthylenglykol-Mononitrit und -Dinitrit vom Schmp. 103—104° bzw. 148°. Diphenyläthan entsteht auch direct, wenn man das Diphenylmethylcarbinol mit Eisessig-Jodwasserstoff und Zinkstaub behandelt und den Zinkschlamm nach dem Decantiren mit starker Natronlauge erwärmt.

	Sdp. i. D.	$d_{40}^{t_0}$	n_D	M.-R.
Diphenyläthylen	147° bei 16 mm	1.038 bei 14°	1.610, 14°	60.2; ber. 59.57
Diphenyläthan	136° » 12 »	1.006 » 14°	1.5755, 14°	59.84; » 59.97

1.1-Diphenyl-propen-1 und 1.1-Diphenyl-propan.

Durch Einwirkung von Magnesiumjodäthyl auf Benzophenon in der Kälte entsteht das Diphenyläthyl-carbinol, $(C_6H_5)_2C(OH).C_2H_5$, das inzwischen auch von Hell dargestellt worden ist. Durch Erhitzen mit einem Ueberschuss von Magnesiumjodäthyl wurde es von Klages in Diphenylpropen verwandelt. Man kann Diphenylpropen aber auch aus dem Chlorid des Carbinols durch Kochen mit Pyridin erhalten. Mit Natrium und Alkohol entsteht Diphenylpropan.

	Sdp. i. D.	$d_{40}^{t_0}$	n_D	M.-R.
1.1-Diphenylpropen	149° bei 11 mm	0.9841 bei 60°	1.5815, 60°	64.25; ber. 64.17
1.1-Diphenylpropan	139° » 11 »	0.9919 » 14°	1.5657, 14°	64.45; » 64.57

1.2-Diphenyl-propen-1 und 1.2-Diphenyl-propan.

Phenyl-benzyl-methyl-carbinol, $C_6H_5(C_6H_5.CH_2)C(OH).CH_3$, bildet sich ausschliesslich, wenn man molekulare Mengen Magnesiumjodmethyl und Desoxybenzoin auf einander einwirken lässt. Es entsteht, wie Hell gezeigt hat, auch aus Acetophenon und Benzylchloridmagnesium. Sein Chlorid liefert mit Pyridin 1.2-Diphenylpropen, das sich zu 1.2-Diphenylpropan, $C_6H_5.CH_2.CH(C_6H_5).CH_3$, reduciren lässt. Der Kohlenwasserstoff siedet bei 277—279° uncorr. (285—286° corr.) und besitzt sicher die angegebene Constitution. Er

¹⁾ Ann. d. Chem. 283, 330.

sollte identisch sein mit der von Silva¹⁾ aus Propylenchlorid, AlCl_3 und Benzol, sowie mit der von Krämer und Spilker²⁾ durch Condensation von Styrol mit Toluol und Schwefelsäure erhaltenen Substanz gleichen Namens. Unsere Beobachtungen stimmen gut mit den Silvaschen überein, doch können, wie schon Krämer und Spilker bei der Citirung der Silva'schen Angaben hervorheben, bei derartig hochsiedenden Substanzen geringe Siedepunktsdifferenzen nicht mehr als Entscheid für oder gegen die Identität zweier Körper dienen. Wir werden daher, ausser dem 1.2-Diphenyl-propan, noch einige andere der Krämer-Spilker'schen Kohlenwasserstoffe aufbauen und sie auf ihre Constitution bezw. ihren Uebergang in alkylirte Anthracene prüfen.

1.2-Diphenylpropen, Silva, Sdp. 277—279°, d_4^{17} 0.9956.

» Krämer und Spilker, Sdp. 280—282°, corr. 291—293°.

» Klages und Heilmann, Sdp. 277—279°, corr. 285—286°.

d_4^{17} 0.9857, n_D 1.5635 bei 17°, M.-R. ber. 64.57; gef. 64.64.

1.1-Diphenyl-buten-1 und 1.1-Diphenyl-butan.

Diphenyl-propyl-carbinol, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, wurde aus Benzophenon und Jodpropylmagnesium gewonnen. Das Destillationsproduct, Sdp. 160—165° bei 10 mm Druck, erstarrte zu einer glasig-gelatinösen Masse, die beim Reiben mit einem Glasstabe krystallinisch wurde. Die von der Mutterlauge abgesogenen Krystalle wurden aus Ligroin umkrystallisirt. Schmp. 65°, Sdp. 162—163° bei 11 mm Druck. Das Carbinol gab trotz vieler Bemühungen keine genau stimmenden Analysendaten.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$. Ber. C 84.91, H 8.02.

Gef. » 84.77, 84.88, 85.06, » 6.12, 6.46, 5.98.

Das Chlorid des Carbinols, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}\cdot\text{C}_3\text{H}_7$, ist ein schwach gelb gefärbtes Oel.

0.1364 g Sbst.: 0.0738 g AgCl .

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{Cl}$. Ber. Cl 14.5. Gef. Cl 13.38.

Diphenyl-buten wurde durch Erhitzen des Chlorids mit Pyridin auf 125° dargestellt. Es siedet bei 154° unter 20 mm Druck, bei 286° (corr.) unter 750 mm Druck und geringer Zersetzung; es ist ein farbloses Oel, das Brom addirt und Kaliumpermanganat entfärbt. $d_4^{18} = 1.030$; $n_D = 1.15915$ bei derselben Temperatur.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}$. Ber. C 92.26, H 7.73, M.-R. 68.7.

Gef. » 91.15, » 7.55, » 68.3.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 1879, 379.

²⁾ Diese Berichte 23, 3274 [1890].

Diphenylbuten ist durch Natrium und Alkohol nicht so leicht reducirbar wie seine niederen Homologen. Es wird nur zum Theil zu Diphenylbutan reducirt, wie sich aus dem inconstanten Siedepunkte, 148—152° bei 12 mm Druck, und dem Verhalten gegen Brom und Permanganat erkennen liess.

In der Litteratur findet sich scheinbar ein analoger Fall. Freund und Immerwahr¹⁾ erhielten das *symm.* Diphenylbuten-1, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus dem α -Phenyl- β -Cinnamyl-Acrylsäurenitril, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_5$, durch Behandeln mit Natrium und Alkohol, also unter Bedingungen, die eine Reduction zu *symm.* Diphenylbuten herbeiführen sollten. Wahrscheinlich besitzt aber das Diphenylbuten garnicht die ihm zuertheilte Constitution, sondern ist ein *symm.* Diphenylbuten-2, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, das als 1²-Styrol nicht weiter reducirbar ist. Auf diesen Fall werden wir später noch ausführlich zurückkommen.

Bessere Resultate ergab die Reduction des Carbinols mit Eisessig-Jodwasserstoff und Zinkstaub²⁾. Es gelangte ganz reines Carbinol zur Verwendung, und ergab bei dieser Procedur einen Kohlenwasserstoff, Sdp. 137° bei 11 mm Druck, der nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte. Die Krystalle, die bei 27° schmolzen, wurden abgepresst und destillirt, Sdp. 264° corr. Das ölige Destillat blieb ein halbes Jahr flüssig, bis es wieder erstarrte.

Jodwasserstoff und rother Phosphor verwandeln das Carbinol beim Erhitzen auf 180° im Rohr ebenfalls in Diphenylbutan. Farbloses, schwach diphenylmethanartig riechendes Oel, Sdp. 140—142° bei 11 mm, 265—266° corr. bei 751 mm Druck, das Brom nicht entfärbt und gegen Permanganatlösung beständig ist.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{16} = 1.006 \\ n_D^{16} = 1.577 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{M.-R. } 7 \text{ } 69.17. \\ \text{Gef. } 69.16. \end{array}$$

Wir halten diese Substanz für reines 1.1-Diphenylbutan und befinden uns damit im Gegensatz zu Masson³⁾, der das Diphenylbutan aus dem Diphenylbuten durch Reduction mit Natrium und Alkohol erhielt und einen Siedepunkt von 150° bei 10 mm Druck angiebt. Das Masson'sche Diphenylbutan entspricht dem oben beschriebenen Kohlenwasserstoffgemische.

1.2-Diphenylbuten-1-(α -Aethylstilben) und 1.2-Diphenylbutan.

Phenyl-benzyl-äthyl-carbinol, $(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)C(OH) \cdot C_2H_5$, wurde aus Desoxybenzoïn und Jodäthyl in der Kälte bereitet. Es ist

¹⁾ Diese Berichte 23, 2857, [1890].

²⁾ vergl. diese Berichte 35, 2639 [1902].

³⁾ Compt. rend. 135, 533.

ein farbloses, dickes Oel, das bei 179° unter 14 mm Druck destillirte und bisher nicht erstarrt ist.

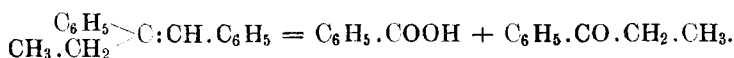
0.1398 g Subst.: 0.4338 g CO₂, 0.0986 g H₂O.

C₁₆H₁₈O. Ber. C 84.95, H 7.97.

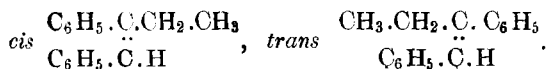
Gef. » 84.62, » 7.83.

22 g des Carbinols wurden mit 11 g Thionylchlorid versetzt, das unter stürmischer Salzsäure- und Schwefeldioxyd-Entwicklung einwirkte. Zur Vollendung der Reaction erwärmt man noch einige Zeit und wäscht das zurückbleibende Oel gründlich mit Eiswasser. Das Chlorid wurde mit Pyridin im Rohre auf 172° erhitzt. Das erhaltene Diphenylbuten zeigte folgende Erscheinungen: Trotz wiederholten Fractionierens — es wurden die höher siedenden Antheile sechs Mal destillirt — gelang es nie, einen constanten Siedepunkt zu erhalten. Neben dem Hauptantheil, der bei 168° unter 12 mm Druck überging, ergab sich stets ein bedeutender Vorlauf zwischen 164° und 167°. Aus beiden Fractionen krystallisirte nach mehreren Tagen ein Theil in gut ausgebildeten, derben Krystallen, die starke Lichtbrechung zeigten, und zwar ergab die höher siedende Fraction die grössere Ausbeute. So oft auch die Krystalle vom Oel getrennt wurden, bildeten sich doch stets wieder neue Mengen. Die Krystalle besaßen den Schmp. 57° und den Sdp. 289—290°, corr. 296—297°. Sie liefern ein öliges Destillat, das langsam Krystalle abscheidet.

Das Oel und die Krystalle haben dieselbe Zusammensetzung. Sie addiren Brom unter Bildung eines dickflüssigen Oeles. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure wurden Benzoësäure und Phenyläthylketon aus beiden Producten erhalten.



Der feste Körper und das Oel sind daher structurisomer, vielleicht aber verschieden im Sinne einer *cis*- und *trans* Isomerie:



C₁₆H₁₆. Ber. C 92.26, H 7.73.

Oel. Gef. » 92.00, » 7.54.

Krystalle. » » 91.70, » 7.76.

In Uebereinstimmung mit diesem Befunde stehen Aufzeichnungen von J. J. Sudborough¹⁾, der beim α -Chlorstilben und α -Methylchlorstilben, C₆H₅.C(CH₃):C(Cl).C₆H₅, Aehnliches beobachtete und besonders hervorhob, dass das flüssige und feste Methylchlorstilben durch Erhitzen ineinander übergehen und nahe bei einander liegende Siedepunkte zeigen.

¹⁾ Diese Berichte 25, 2237 [1892].

Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol liefert α -Aethylstilben, Sdp. 168° bei 12 mm, einen einheitlichen Kohlenwasserstoff, das 1.2-Diphenyl-butan. Es ist ein farbloses, geruchloses Oel, das bei 152° unter 11 mm und bei $281-282^{\circ}$, corr. $288-289^{\circ}$, unter 751 mm Druck unzersetzt siedet.

0.1352 g Sbt.: 0.4514 g CO_2 , 0.1014 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}$. Ber. C 91.38, H 8.63.

Gef. » 91.06, » 8.33.

1.1-Diphenyl-*n*-hepten-1 und 1.1-Diphenyl-*n*-heptan.

Diphenyl-hexyl-carbinol, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_{13}$, wurde aus Heptoylbenzol¹⁾ und Brombenzolz magnesiumium bereitet. Es ist ein farbloses, dickflüssiges Oel von schwachem Geruch, das bei $200-201^{\circ}$ unter 11 mm Druck siedet.

0.1438 g Sbst.: 0.4508 g CO_2 , 0.1126 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}$. Ber. C 85.04, H 9.02.

Gef. » 85.04, » 8.90.

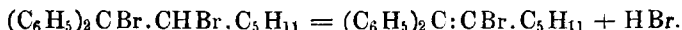
10 g des Carbinols wurden in 10 g Aether, der den stürmischen Verlauf der Reaction mässigt, mit 4.4 g (1 Mol.) Thionylchlorid versetzt. Nachdem die Gasentwicklung beendet ist, erwärmt man noch kurze Zeit und giesst das Reactionsproduct in Wasser. Die erhaltenen 11 g des Chlorides wurden mit 40 g Pyridin 5 Stunden unter Rückfluss gekocht, das Product in verdünnte Säure gegossen und die Lösung ausgeäthert. Diphenyl-hepten ist ein farbloses Oel von schwachem Geruch, das in Alkohol wenig löslich ist. Spec. Gewicht $d_4^{18} = 0.9673$, $n_D = 1.5648$ bei 18° .

0.1439 g Sbst.: 0.4790 g CO_2 , 0.1110 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}$. Ber. C 91.16, H 8.86.

Gef. » 90.83, » 8.57.

Brom wird in Schwefelkohlenstofflösung addirt unter Bildung eines öligen Dibromides. In Eisessiglösung entsteht direct unter Bromwasserstoffabspaltung ein krystallisirtes Monobromderivat, das aus Alkohol in farblosen, kleinen Nadeln vom Schmp. 74° sich abscheidet.



1.1-Diphenylheptan wurde aus dem Styrol durch Reduction mit Natrium und Alkohol erhalten und durch Schütteln mit 3-proc. Permanganatlösung gereinigt. Es siedet bei 180° unter 10 mm Druck, bei $325-326^{\circ}$, corr. $333-334^{\circ}$, unzersetzt unter 751 mm Druck. Durch Brom und Permanganatlösung wird der Kohlenwasserstoff nicht mehr verändert. Auch Brom in Eisessig erzeugt nicht das charakteristische Monobromderivat des Diphenylheptens.

¹⁾ Diese Berichte 19, 2987 [1886].

Es ist ein farbloses, fast geruchloses Oel, das mit dem von Auger¹⁾ aus Heptylidenchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid erhaltenen Diphenylheptan, Sdp. 190—192° bei 13 mm, Schmp. 14°, vielleicht identisch ist.

Triphenyl-äthylen und 1.1.2-Triphenyl-äthan.

Diphenyl-benzyl-carbinol, $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2.C_6H_5$, bildet sich in gleich guter Ausbeute aus: 1 Mol. Brombenzolmagnesium und 1 Mol. Desoxybenzoïn oder 2 Mol. Brombenzolmagnesium und 1 Mol. Phenylessigester. Im letzten Falle ist es nöthig, das erhaltene Rohcarbinol mit alkoholischem Kali zu digeriren, um unveränderten Phenylessigester zu entfernen. Bei der Einwirkung von Brombenzolmagnesium auf Desoxybenzoïn bildet sich eine Magnesiumdoppelverbindung, die sich durch ein ganz hervorragendes Krystallisationsvermögen auszeichnet. Sie scheidet sich in kugligen, sehr harten Krystallaggregaten, die fast die Grösse einer Wallnuss besitzen, aus. Diphenyl-benzyl-carbinol bildet derbe Krystallnadeln vom Schmp. 88°, die leicht in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Ligroïn und Aether löslich sind.

0.1412 g Sbst.: 0.448 g CO₂, 0.0832 g H₂O.

C₂₀H₁₈O. Ber. C 87.59, H 6.61.

Gef. » 86.88, » 6.69.

Das Chlorid des Carbinols, ein nahezu farbloses, zähflüssiges Oel, wurde 5 Stunden mit der 4-fachen Menge Pyridin gekocht. Das Reactionsproduct wurde in verdünnte Säure gegossen und ausgeäthert. Triphenyl-äthylen destillirt unter 14 mm Druck von 220—221°, schmilzt bei 62° und liefert ein beständiges Dibromid, $(C_6H_5)_2(C_6H_5).CBr.CHBr.C_6H_5$, welches scharf bei 92° schmilzt.

0.1268 g Sbst.: 0.4314 g CO₂, 0.0710 g H₂O.

C₂₀H₁₆. Ber. C 93.72, H 6.29.

Gef. » 93.01, » 6.22.

0.1226 g Sbst.: 0.112 g AgBr.

C₂₀H₁₆Br₂. Ber. Br 38.45. Gef. Br 38.8.

Durch Natrium und Alkohol wird Triphenyläthylen glatt zu Triphenyl-äthan reducirt, das bei 14 mm Druck von 216—217°, bei 751 mm von 338—339° (corr. 348—349°) als farbloses, schnell erstarrendes Oel übergeht. Aus Alkohol oder Ligroïn krystallisirt es in farblosen Nadeln, die bei 54° schmelzen und identisch sind mit dem von Biltz²⁾ aus Triphenylvinylalkohol erhaltenen Triphenyläthan. Die Angabe von Waas³⁾, der das Triphenyläthan als ein violet fluores-

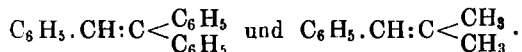
¹⁾ Bull. Soc. chim. 47, 49.

²⁾ Ann. d. Chem. 296, 247.

³⁾ Diese Berichte 15, 1128 [1882].

cirendes Oel beschrieb, ist, wie schon Biltz hervorhob, unrichtig. Die Privatmittheilung von Delacre¹⁾, Nadeln, Sdp. 396—400°, ist nun ebenfalls zu streichen.

Das Verhalten des Triphenyläthylens ist interessant, weil eine ganz analog gebaute Verbindung, das *asymm.* Dimethyl-phenyl-äthylen (Isobutenylbenzol), durch Natrium und Alkohol nicht reducirt wird:



Es zeigt sich auch hier wieder der spezifische Einfluss, den benachbarte Aryle auf die Reducionsfähigkeit von Aethylendoppelbindungen ausüben.

Versuche zur Gewinnung des *symm.* Triphenylpropan, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$, das Claus²⁾ als ein gelbes Oel beschreibt, haben wir in Angriff genommen; ebenso werden wir über das Tribenzylmethan, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5).\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$, bald berichten.

Phenyl-dibenzyl-carbinol, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5)_2$, entsteht, wenn man zu einer aus 5 g Magnesium, 25 g Benzylchlorid und 50 g Aether bereiteten Lösung ein Gemisch von 15 g Benzoësäureester im gleichen Volumen Aether eintropfen lässt. Jeder Tropfen erzeugt eine gelbbraune Färbung; später entsteht ein ganz farbloser, dicker Salzbrei. Nach dem Versetzen mit Wasser wurde das Rohöl mit alkoholischem Kali digerirt und dann zur Reinigung unter geringem Druck im Säbelkolben überdestillirt. Das erstarrte Destillat wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Kleine, farblose Nadeln. Schmp. 86—87°. Das Carbinol reagirt beim Einleiten von Salzsäuregas nicht unter Bildung des Chlorides.

0.1298 g Subst.: 0.4174 g CO₂, 0.0846 g H₂O.

C₂₁H₂₀O. Ber. C 87.50, H 7.01.

Gef. » 87.35, » 6.85.

Tribenzyl-carbinol, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5)_2$, bildet sich ebenso leicht wie das vorher beschriebene Carbinol, wenn man statt Benzoësäureester 16 g Phenyllessigester langsam einträgt. Der Salzbrei wurde noch 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, das Rohöl mit Kali digerirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Glänzende, breite Nadeln. Schmp. 114—115°, leicht löslich in Aether, Aceton, Benzol, schwerer in Ligroïn. Sdp. 361—362° (CO₂-Thermometer), corr. 383° bei 753 mm Druck. — Als Tribenzylcarbinol bezeichneten Sachs und Loewy³⁾ eine Substanz vom Schmp. 55° und dem Sdp. 277—278°, die von ihnen später (diese Berichte 36, 3236 [1903]) als verun-

¹⁾ Beilstein, Handb. der organ. Chem. II, 289.

²⁾ Diese Berichte 18, 2935 [1885]. ³⁾ Diese Berichte 36, 1589 [1903].

reinigtes Dibenzyl erkannt wurde. Dagegen scheint das von Houben¹⁾ aus Chlorkohlensäureester und Benzylchlorid gewonnene Product, Schmp. 108—111°, wirklich Tribenzylcarbinol zu sein.

0.1298 g Sbst.: 1.4194 g CO₂, 0.0846 g H₂O.

C₂₂H₂₂O. Ber. C 87.41, H 7.34.

Gef. » 87.7, » 7.24.

Heidelberg, Universitätslaboratorium

227. Albert Hesse: Ueber ätherisches Jasminblüthenöl. VII.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. März vom Verfasser.)

Am Schlusse meiner VI. Mittheilung über Jasminblüthenöl²⁾, auf welche ich, um Wiederholungen zu vermeiden, verweise, habe ich die eigenartigen Resultate besprochen, welche die Untersuchung der nach verschiedenen Verfahren gewonnenen Jasminriechstoffe bezüglich ihres Gehaltes an Indol und Anthranilsäuremethylester ergeben hatte: Das Indol, welches ich als einen der wesentlichsten riechenden Bestandtheile des aus Jasminpomade gewonnenen ätherischen Oels erkannt hatte³⁾, konnte trotz eingehender Untersuchung in dem durch Extraction und Destillation frischer Jasminblüthen⁴⁾, in dem aus verwelkten Jasminblüthen nach 24-stündigem Lagern im offenen Raum⁵⁾ und auffallenderweise auch in dem aus den Abfallblüthen der Enflourage destillirten Oel⁶⁾, nicht nachgewiesen werden. Der Anthranilsäuremethylester dagegen war ein Bestandtheil des Jasminpomadenöls⁷⁾, des aus frischen und verwelkten Blüthen destillirten Oels^{5, 6)}, konnte aber in den durch Extraction frischer Blüthen mit flüchtigen Lösungsmitteln gewonnenen Producten⁸⁾ nicht aufgefunden werden.

Diese Resultate habe ich s. Z. mit den Beobachtungen anderer Chemiker verglichen⁹⁾, welche ebenso wie meine erwähnten Unter-

¹⁾ Diese Berichte 36, 3089 [1903].

²⁾ Diese Berichte 34, 2929 [1901]. ³⁾ Diese Berichte 32, 2612 [1899].

⁴⁾ Diese Berichte 33, 1587 [1900], 34, 2921 [1901].

⁵⁾ Diese Berichte 34, 2925 [1901]. ⁶⁾ Diese Berichte 34, 2926 [1901].

⁷⁾ Diese Berichte 32, 2616 [1899].

⁸⁾ Diese Berichte 33, 1588 [1900]; vergl. auch die Chemische Industrie 25, 1 [1902].

⁹⁾ Molisch, Ber. der botan. Ges. 6, 353; 19, 350; Gadamer, Archiv der Pharm. 235, 44; 237, 92; Carles, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] 12, 148.