

Anschein nach ist es auch unter den zahlreichen, bei der trocknen Destillation von Colophonium entstehenden Producten von Kraemer und Spilker¹⁾ gefunden worden. Unter der Annahme einer Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasser ist sein Vorkommen hier leicht verständlich: Colophonium bezw. Abiëtinsäure $C_{19}H_{29}.COOH = C_{19}H_{28} + CO + H_2O$.

Die von diesen Forschern gefundenen Zahlen 88.93 pCt. C und 10.97 pCt. H stimmen mit den für $C_{19}H_{28}$ berechneten $C = 89.06$ und $H = 10.94$ ausgezeichnet überein.

Ueber die von mir ferner ausgeführten Untersuchungen, die sich insbesondere auf die Ermittlung der Constitution der Abiëtinsäure beziehen, gedenke ich bald an dieser Stelle weiter zu berichten.

Aachen, den 11. August 1906.

486. W. Dieckmann und H. Kämmerer:
Ueber 1.3-Diphenylpropen.

[Mittheilg. aus dem chem. Laborat. der Akad. d. Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 13. August 1906.)

Das 1.3-Diphenylpropen kann als acyclisches Analogon des Indens aufgefasst werden. Wie dieses enthält es eine Methylengruppe zwischen einem Phenylrest und zwei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen, von denen das entferntere — beim Inden unter Fünfringschluss, beim 1.3-Diphenylpropen ohne Ringschluss — mit einem Phenylrest verbunden ist:



Wegen dieser nahen Beziehung zum Inden und besonders auch, da von der an die Kohlenstoffdoppelbindung gebundenen Phenylgruppe eine Erhöhung der reactivirenden Wirkung zu erwarten ist, scheint das 1.3-Diphenylpropen geeignet zur Prüfung der Frage, wie weit sich die von Marckwald²⁾, Thiele³⁾ und W. Wislicenus⁴⁾ beim Inden, Cyclopentadiën und Fluoren festgestellte und auf die reactivirende Wirkung benachbarter Kohlenstoffdoppelbindungen zurückgeführte Condensationsfähigkeit in acyclischen Verbindungen analoger Constitution wiederfindet. Die Erwartung, dass die Methylengruppe

¹⁾ Diese Berichte 32, 2953, 3614 [1899].

²⁾ Marckwald, diese Berichte 28, 1501 [1895].

³⁾ Thiele, diese Berichte 33, 666 [1900]; Ann. d. Chem. 319, 226.

⁴⁾ W. Wislicenus, diese Berichte 33, 771 [1900].

des 1.3-Diphenylpropens analoge Reactivität wie die des Indens zeigen würde, hat sich nicht erfüllt. Vielmehr erwies sich das 1.3-Diphenylpropen der Condensation mit Aldehyden und Estern ebenso wenig zugänglich wie das acyclische Analogon des Fluorens, das Diphenylmethan. Es ergibt sich daraus, dass die Condensationsfähigkeit des Indens ebenso wie die des Fluorens wesentlich mitbedingt ist durch die cyclische Structur — wie allgemein die Reactivität von Doppelbindungen durch cyclische Structur (besonders Fünfring-Structur) gesteigert wird¹⁾.

Das von uns einerseits aus 1.3-Diphenylpropanol-(1) und 1.3-Diphenylpropanol-(2), andererseits aus Benzylzimmtsäure (durch Anlagerung von Bromwasserstoff und nachfolgende Spaltung der resultirenden β -Bromdibenzylessigsäure durch Erwärmen mit Sodalösung) gewonnene 1.3-Diphenylpropen ist verschieden von dem als 1.3-Diphenylpropen beschriebenen Kohlenwasserstoff, den Francis²⁾ bei der Einwirkung von Natriumalkoholat und Jodäthyl auf Dibenzylketon erhalten hat. Der von uns dargestellte, durch Molekulargewichtsbestimmung und Oxydation zu Benzoësäure und Phenylessigsäure als 1.3-Diphenylpropen charakterisirte Kohlenwasserstoff ist flüssig und bildet ein bei 110° schmelzendes Dibromid, während der Kohlenwasserstoff von Francis fest ist (Schmp. 57°) und ein Dibromid vom Schmp. 231° liefert. Der annähernd gleiche Siedepunkt und das gleiche Molekulargewicht beider Kohlenwasserstoffe deuten darauf hin, dass in ihnen Stereoisomere vorliegen. Versuche, den flüssigen Kohlenwasserstoff in den festen überzuführen, haben bisher keinen Erfolg gehabt.

Es lag nahe, auch das 1.3-Diphenylpropin auf seine Condensationsfähigkeit zu untersuchen. Versuche, diesen Kohlenwasserstoff nach dem Vorgange H. Wieland's³⁾ aus 2-Chlor-1.3-diphenylpropen durch Einwirkung von Alkali zu gewinnen, lieferten, als die Einwirkung des Alkalis bei höherer Temperatur (170—175°) vorgenommen wurde, in guter Ausbeute einen Kohlenwasserstoff der empirischen Formel $C_{15}H_{12}$, der mit dem von Wieland bei niedriger Temperatur in sehr geringer Ausbeute erhaltenen, als 1.3-Diphenylpropin angesprochenen Kohlenwasserstoff trotz des einige Grade höher (127° gegen über 121.5° [Wieland]) gefundenen Schmelzpunktes identisch zu sein scheint. Dieser Kohlenwasserstoff ist aber nicht das gewünschte 1.3-Diphenylpropin, besitzt vielmehr das doppelte Molekulargewicht ($C_{30}H_{24}$) und verhält sich gegen Brom und Permanganat als gesättigter

¹⁾ Vergl. u. a. Vorlaender, Ann. d. Chem. 320, 118.

²⁾ Francis, Journ. chem. Soc. 75, 869.

³⁾ H. Wieland, diese Berichte 37, 1144 [1904].

Kohlenwasserstoff. Die zunächst naheliegende Vermuthung, dass in ihm ein Derivat des Cyclobutadiëns (etwa ein Diphenyl-dibenzyl-cyclobutadiën der Constitution $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$) vorliege, dessen

Entstehung der Bildung von »Diphenyltetrendicarbonsäure«¹⁾ aus Phenylpropionsäure zu vergleichen wäre, hat an Wahrscheinlichkeit verloren, seit A. Michael die vermeintliche »Diphenyltetrendicarbonsäure« als α -Phenylnaphtalindicarbonsäure charakterisirt hat. Die weitere Untersuchung des Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{30}\text{H}_{24}$ wird festzustellen haben, ob auch in ihm ein Naphtalinderivat (vielleicht Phenylidibenzylnaphtalin) vorliegt. Diese Untersuchung und Versuche zur Darstellung des 1.3-Diphenylpropins sind im Gange.

Experimentelles.

1. 1.3-Diphenylpropen aus Benzylzimmtsäure. Benzylzimmtsäure, die nach Schmitt²⁾ durch Condensation von Benzaldehyd mit Hydrozimmtsäure nach der Perkin'schen Reaction erhalten war, wurde durch circa 36-stündiges Erhitzen mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig (auf 10 g Säure 35 ccm 39-proc. Bromwasserstoff-Eisessig) im Einschussrohr im siedenden Wasserbade in β -Bromdibenzylelessigsäure übergeführt, die sich aus dem Reaktionsgemisch beim Erkalten abschied und durch Umkrystallisiren aus Eisessig in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 191.5° rein erhalten wurde.

0.2505 g Subst.: 0.5510 g CO_2 , 0.1077 g H_2O . — 0.1689 g Subst. (nach Volhard mit Soda-Salpeter geglüht): brauchen bei der Titration 5.13 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}$. Ber. C 60.18, H 4.70, Br 25.07.

Gef. » 59.98, » 4.78, » 25.07.

Die β -Bromdibenzylelessigsäure ist mässig löslich in Aether und Alkohol, schwerer in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Wasser. Durch verdünnte Alkalilauge wird sie schon in der Kälte unter Abscheidung von 1.3-Diphenylpropen gespalten und ist daher nicht glatt titrirbar. Die Ueberführung in 1.3-Diphenylpropen wurde durch

¹⁾ Lanser, diese Berichte 32, 2478 [1899]; 35, 1407 [1902].

²⁾ Schmitt, Journ. für prakt. Chem. 62, 545.

Der nach E. Fischer und Speyer gewonnene Benzylzimmtsäure-äthylester bildet farblose Krystalle vom Schmp. $44-45^\circ$.

0.2248 g Subst.: 0.6666 g CO_2 , 0.1380 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 81.20, H 6.77.

Gef. » 80.88, » 6.82.

Versuche, diesen Ester mit Oxalester zu condensiren, hatte keinen Erfolg.

Eintragen der Säure in überschüssige, heisse Sodalösung und etwa einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit quantitativer Ausbeute erzielt.

Das so direct rein gewonnene 1.3-Diphenylpropen vom Sdp. 178—179° (15 mm) bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehm hyazinthenartigem Geruch und bleibt auch im Kältegemisch flüssig.

0.2385 g Sbst.: 0.8091 g CO₂, 0.1561 g H₂O.

C₁₅H₁₄. Ber. C 92.78, H 7.22.

Gef. » 92.52, » 7.27.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.2613 g in 10.47 g Benzol bewirkten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.64°.

Mol.-Gew. Ber. 196. Gef. 202.

Brom wird von dem in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Kohlenwasserstoff unter momentaner Entfärbung quantitativ aufgenommen.

1.257 g Kohlenwasserstoff verbrauchten 0.32 ccm Brom (ber. 0.31 ccm).

Das beim Abdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs hinterbleibende Dibromid (1.2-Dibrom-1.3-diphenylpropan) wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 110° erhalten.

0.1237 g Sbst.: 0.2304 g CO₂, 0.0482 g H₂O. — 0.1011 g Sbst.: 0.1070 g AgBr.

C₁₅H₁₄Br₂. Ber. C 50.85, H 3.96, Br 45.19.

Gef. » 50.80, » 4.33, » 45.04.

Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Aether, schwerer in Eisessig und Alkohol. Durch Erwärmen des Dibromids in ätherischer Lösung mit überschüssigen Zinkspähnen wird das 1.3-Diphenylpropen regenerirt und rein gewonnen.

2. 1.3-Diphenylpropen aus 1.3-Diphenylpropanol-(1).

1.3-Diphenylpropanol-(1) vom Sdp. 192—194° (12 mm) (aus Benzylacetophenon durch Reduction mit Natrium und Alkohol oder glatter durch Eintragen von Natrium in die über Natriumbicarbonatlösung geschichtete Aetherlösung des Benzylacetophenons erhalten) wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbade einen Tag lang mit trockenem Salzsäuregas behandelt, von dem abgespaltenen Wasser getrennt und destillirt. Das so erhaltene rohe, bei 184—187° (19 mm) siedende 1-Chlor-1.3-diphenylpropan, das einen Chlorgehalt von etwa 10 pCt. gegenüber dem berechneten von 15 pCt. zeigte, lieferte beim Kochen mit Diäthylanilin oder besser beim Erhitzen mit überschüssigem Pyridin auf 130° (nach Klages) ein bei 170—175° (12 mm) siedendes Product, aus dem durch Bromirung 1.3-Diphenylpropen-dibromid vom Schmp. 110° in reichlicher Ausbeute erhalten wurde.

Auch durch Erhitzen des 1.3-Diphenylpropanols-(1) mit überschüssiger, entwässerter Oxalsäure und nachfolgende Destillation wurde

ein Product erhalten, das bei der Bromirung reichliche Mengen von 1.3-Diphenylpropendibromid, Schmp. 110°, lieferte.

3. 1.3-Diphenyl-propen aus 1.3-Diphenyl-propanol-(2).

Die aus 1.3-Diphenylpropanol-(2)¹⁾ durch mehrstündiges Erwärmen mit dem 3-fachen Volumen concentrirter Salzsäure oder Behandlung mit Phosphorpentachlorid (in Ligroönlösung) erhaltenen rohen Chloride lieferten beim Kochen mit Diäthylanilin oder Erwärmen mit Pyridin Producte, aus denen 1.3-Diphenylpropen in Form seines Dibromids (Schmp. 110°) in mässiger Ausbeute isolirbar war.

Die aus den nach 2. und 3. erhaltenen Dibromiden durch Entbromung mit Zink gewonnenen Kohlenwasserstoffe erwiesen sich als identisch mit dem aus Benzylzimmtsäure erhaltenen 1.3-Diphenylpropen²⁾.

Oxydation des 1.3-Diphenyl-propens. Zur Oxydation wurde 1.3-Diphenylpropen in Wasser suspendirt und unter beständigem Schütteln allmählich mit der berechneten Menge ($2\frac{2}{3}$ Mol.) Permanganat in 5-procentiger, wässriger Lösung versetzt, wobei das Permanganat innerhalb 1—2 Tagen verbraucht wurde. Dabei blieb ein beträchtlicher Theil des 1.3-Diphenylpropens unverändert, und die durch Oxydation entstandene Säure bestand zum grössten Theil aus Benzoësäure, neben der Phenyl-essigsäure und Benzoylameisensäure nur in geringer Menge nachweisbar waren. Auch durch Abänderung der Versuchsbedingungen, z. B. Oxydation in Acetonlösung, gelang es bisher nicht, glatte Oxydation zu Benzoësäure und Phenyl-essigsäure zu erzielen, da Phenyl-essigsäure, wie besondere Versuche ergaben, schon in der Kälte von Permanganat (selbst bei Gegenwart von Magnesiumsulfat) ziemlich schnell zu Benzoësäure (neben Benzoylameisensäure) oxydirt wird. Zur Trennung von Benzoësäure und Phenyl-essigsäure erwies sich die fractionirte Fällung der Alkalisalze durch Mineralsäuren, bei der zuerst die Benzoësäure ausfällt, als recht brauchbar.

¹⁾ 1.3-Diphenyl-propanol-(2) wurde als farbloses Oel vom Sdp. 187—189° (12 mm) bei der Reduction von Dibenzylketon durch Eintragen von Natrium in die über Natriumbicarbonatlösung geschichtete Aetherlösung in quantitativer Ausbeute erhalten. Sein bei Einwirkung von Phenylisocyanat in der Kälte entstehendes Carbanilid bildet nach dem Umkrystallisiren aus Ligroönlösung farblose Nadeln vom Schmp. 97.5°.

0.2571 g Sbst.: 10 ccm N (11°, 714 mm).

$C_{22}H_{21}O_2N$. Ber. N 4.23. Gef. N 4.35.

²⁾ Bei einem Versuch, 1-Phenyl-3-chlorpropen-(1) (Styrylchlorid, $C_6H_5.CH:CH.CH_2Cl$) durch Behandlung mit Benzol und Aluminiumchlorid nach Friedel-Crafts in 1.3-Diphenylpropen überzuführen, wurden lediglich nicht destillirbare, harzige Producte erhalten.

Versuche, das 1.3-Diphenylpropen mit Oxalester zu condensiren, die wiederholt unter genauer Einhaltung der von W. Wislicenus¹⁾ und Henle²⁾ für die Condensation des Fluorens mit Oxalester angegebenen Versuchsbedingungen angestellt wurden, ergaben keine Spur Eisenchloridfärbung zeigender oder mit Diazverbindungen kuppelnder Producte, lieferten vielmehr das 1.3-Diphenylpropen völlig unverändert zurück. Ebenso blieben Versuche zur Condensation des 1.3-Diphenylpropens mit Benz- und Zimmt-Aldehyd erfolglos, während Parallelversuche mit Fluoren in allen Fällen gute Resultate ergaben. Auch bei Behandlung mit Aethylnitrit und Natrium in absolut-ätherischer Verdünnung blieb das 1.3-Diphenylpropen völlig intact.

Kohlenwasserstoff C₃₀H₂₄ aus 2-Chlor-1.3-diphenylpropen.

2-Chlor-1.3-diphenylpropen wurde mit 4 Mol.-Gew. Kali unter Zusatz von etwas Methylalkohol 6 Stunden im Einschlussrohr auf 170—175° erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch schieden sich beim Behandeln mit Wasser und Aether in reichlicher Menge (5.5 g aus 14 g Chlorid) farblose Kryställchen ab, die nach dem Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol bei 127° schmolzen.

0.1689 g Sbst.: 0.5810 g CO₂, 0.0934 g H₂O.

C₃₀H₂₄. Ber. C 93.75, H 6.25.

Gef. • 93.81, • 6.15.

Molekulargewichtsbestimmung: In 10.96 g Benzol bewirken 0.1732 g eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.21°, weitere 0.2035 g eine solche von 0.26 g Mol.-Gew. C₃₀H₂₄. Ber. 384. Gef. 382.

Der Kohlenwasserstoff ist leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Aether, sehr schwer löslich in Alkohol. In seiner Tetrachlorkohlenstoff-Lösung bewirkt Brom eine Färbung, die nur sehr langsam unter Entwicklung von Bromwasserstoff verschwindet. Gegen Permanganat ist der Kohlenwasserstoff (auch in Acetonlösung) in der Kälte beständig.

Den HHrn. Dr. V. Hottenroth und Dr. B. Szelinski sprechen wir für die uns bei diesen Versuchen gewährte eifrige Unterstützung unsern besten Dank aus.

1) W. Wislicenus, diese Berichte 33, 771 [1900].

2) Henle, Inauguraldissertation, München 1902.