

»Löst man in der mit Schwefelsäure versetzten Kaliumcyanid-Lösung nicht Nickelsuperoxyd, sondern Nickelhydroxydul oder gibt auch zu der Lösung irgend ein Nickelsalz, so beobachtet man genau dasselbe wie dort«, das heißt wie beim Lösen von Nickelperoxyd. Es scheint mir, daß diese Beobachtung auf einem Irrtum beruht. Kobaltfreies Nickelhydroxydul und kobaltfreie Nickelsalze geben mit Cyankalium keine Spur von Hydroperoxyd. Auch die auf S. 2568 von ihnen beschriebenen Erscheinungen treten nur dann auf, wenn Nickelperoxyd oder Nickelhydroxydul Kobaltoxydul enthält, überhaupt, wenn Kobaltcyankalium in der Lösung vorhanden ist. Zu meinen Versuchen wurde das Nickelperoxyd stets aus kobaltfreien Salzen dargestellt. Die in meiner Mitteilung enthaltenen Angaben über das Verhalten des Kobaltperoxyds zum Cyankalium beziehen sich auf das nickelfreie und kobaltoxydulfreie Material.

Es ist bekannt, daß bei der Oxydation des Kobaltcyan-kaliums Hydroperoxyd entsteht¹⁾, Nickelcyan-kalium besitzt diese Eigenschaft nicht.

Infolge der angeführten Beobachtungen glaube ich, daß die experimentelle Grundlage meiner Ansicht über Superoxyde nicht erschüttert ist.

Odessa. Chem. Laboratorium der Universität, ^{22. November} 5. Dezember 1913.

12. Alex Orechhoff: Über eine neue Synthese einiger Inden-Derivate. (Vorläufige Mitteilung.)

(Aus dem Labor. für theoretische und techn. Chemie an der Universität Genf.)

(Eingegangen am 15. Dezember 1913.)

Gelegentlich einer von mir begonnenen Reihe von Untersuchungen über die Pinakolin-Umlagerung symmetrischer Pinakone vom allgemeinen Typus $(R)(R_1)C(OH).C(OH)(R)(R_1)$, über die später in andrem Zusammenhange berichtet werden soll, habe ich u. a. auch die stereoisomeren Desoxybenzoin-pinakone, $(C_6H_5.CH_2)(C_6H_5)C(OH).C(OH)(C_6H_5)(CH_2.C_6H_5)$ in den Kreis meiner Versuche aufgenommen.

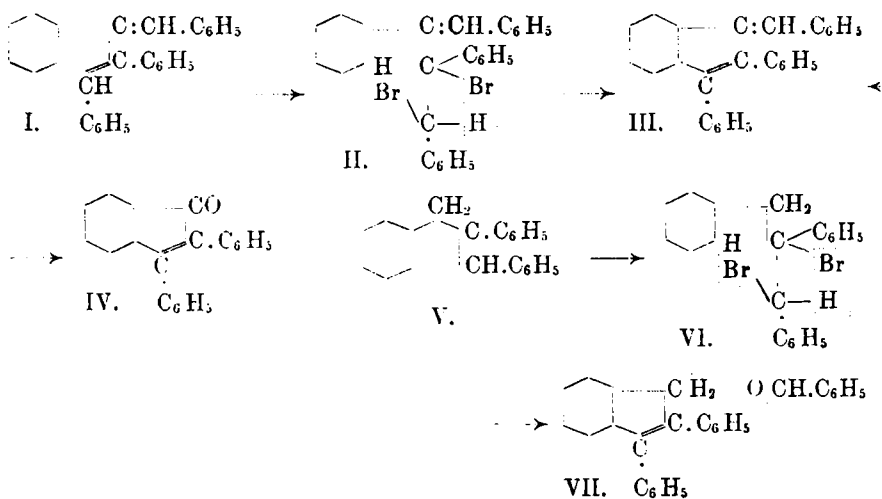
Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf die beiden Desoxybenzoin-pinakone erhielt ich, neben andren Produkten, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, einen durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser aus den Pinakonen $C_{28}H_{36}O_2$ gebildeten Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{32}$. Die Untersuchung des letzteren führte nun zur Aufindung der neuen Synthese von Inden-Derivaten, über die im Folgenden kurz berichtet werden soll.

¹⁾ Manchot und J. Herzog, B. 33, 1742 [1900].

Die Oxydation des bei 183–184° schmelzenden, farblosen Kohlenwasserstoffs $C_{28}H_{22}$ führte zu dem Schlusse, daß ihm die Konstitution eines 1.2.3.4-Tetraphenyl-butadiens, $C_6H_5.CH:C(C_6H_5).C(C_6H_5):CH.C_6H_5$ (Formel I) zukommt, da aus den Oxydations-Produkten, neben Benzoesäure, das Benzal-desoxybenzoin, $C_6H_5.CO.C(C_6H_5):CH.C_6H_5$ isoliert werden konnte.

Trotz des Vorhandenseins von zwei Doppelbindungen addiert das Tetraphenyl-butadien nur zwei Atome Brom. Das farblose, krystallinische Dibromid $C_{28}H_{22}Br_2$ (Formel II) ist wenig beständig: beim Kochen mit Eisessig spaltet es das gesamte Brom (als Bromwasserstoff) ab, und man erhält einen gelben Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{28}H_{20}$. Die Konstitution des letzteren ließ sich durch Oxydation leicht aufklären: es wurden dabei Benzoesäure und das von V. Meyer und seinen Mitarbeitern¹⁾ auf ganz andrem Wege dargestellte Diphenyl-indon (Formel IV) erhalten. Der gelbe Kohlenwasserstoff ist demnach als ein Derivat des 2.3-Diphenyl-indens (Formel VII) aufzufassen, und, wenn man seine empirische Zusammensetzung mit der des Diphenyl-indens vergleicht, ist es leicht zu ersehen, daß in ihm das 1-Benzal-2.3-diphenyl-inden (Formel III) vorliegt, was auch mit dem Resultat der Oxydation in bestem Einklange steht.

Bei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Tetraphenyl-butadien-dibromid, erfolgt also Ringschluß unter Bildung eines Inden-Derivates, was sich durch folgende Formeln (I–IV) leicht interpretieren läßt:



¹⁾ V. Meyer und Heyl, B. 28, 2776 [1895]; V. Meyer und Dahl, B. 29, 2839 [1896]; V. Meyer und Weil, B. 30, 1281 [1897].

Um nun, einerseits diese mit so hervorragender Leichtigkeit erfolgende Indenbildung auf ihre Allgemeinheit zu prüfen, andererseits um die oben gegebene Interpretation der Konstitution und Bildungsweise des gelben Kohlenwasserstoffs auch durch die Synthese näher zu begründen, wurden folgende Versuche ausgeführt, die nach beiden Richtungen zu einem positiven Resultat führten.

Aus Phenyl-dibenzyl-carbinol (1.2.3-Triphenyl-propan-2-ol), $(C_6H_5.CH_2)_2C(C_6H_5)(OH)$, wurde durch Wasserabspaltung das 1.2.3-Triphenyl-propen (Formel V) dargestellt und letzteres bromiert.

Das Dibromid (Formel VI) dieses Kohlenwasserstoffs erwies sich als ebenso unbeständig wie dasjenige des Tetraphenyl-butadiens: beim Kochen mit Eisessig spaltete es das Brom vollständig ab und ergab einen farblosen, bei $177-178^\circ$ schmelzenden Kohlenwasserstoff, welchem die Formel des 2.3-Diphenyl-indens (Formel VII) zukommt und der sich mit Benzaldehyd leicht, unter Bildung eines gelben Körpers kondensiert, welcher letzterer sich mit dem aus Desoxybenzoinpinakon erhaltenen gelben Kohlenwasserstoff als identisch erwies.

Der Gang dieser Synthese ist aus den Formeln V, VI und VII leicht ersichtlich.

In diesen Synthesen liegt also ein neuer Fall von gleichzeitiger Ringschließung und Entstehung einer Doppelbindung vor, der besonders durch die hervorragende Leichtigkeit, mit der er erfolgt, interessant ist.

Diese Reaktion wird von mir nach verschiedenen Richtungen weiter untersucht; so soll sie zunächst auf die Synthese anderer Inden-Derivate ausgedehnt werden. Ferner soll ihre Anwendbarkeit auf die Synthese von Ringen von anderer Gliederzahl geprüft werden. Versuche darüber sind bereits im Gange, und ich bitte daher die Herren Fachgenossen mir die Bearbeitung dieser neuen Reaktion noch für einige Zeit überlassen zu wollen.

Experimentelles.

(z. T. mitbearbeitet von Frl. R. Grinberg.)

1.2.3.4-Tetraphenyl-butadien, $C_6H_5.CH:C(C_6H_5).C(C_6H_5):CH.C_6H_5$.

100 g Desoxybenzoin-pinakon ¹⁾ (gleichgültig ob α - oder β -) werden mit 400 ccm frisch destilliertem Acetylchlorid übergossen und auf dem Wasserbade unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Pinakon geht

¹⁾ s. Blank, A. **248**, 16 [1888]. Das zu meinen Versuchen verwendete Pinakon wurde durch Einwirkung von Benzyl-magnesiumchlorid auf Benzil dargestellt. Über die experimentellen Einzelheiten dieser Methode soll später in andrem Zusammenhange berichtet werden.

zunächst in Lösung und es beginnt eine lebhaftere Salzsäure-Entwicklung. Nach etwa 1 1/2-stündigem Kochen beginnt das Tetraphenyl-butadien bereits in der Wärme auszukristallisieren. Man kocht bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung, was 4—5 Stunden lang dauert und läßt erkalten, wobei das Tetraphenyl-butadien vollständig auskristallisiert. Man saugt es scharf ab, wäscht mit wenig Eisessig nach und trocknet auf Ton. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Eisessig erhält man den Kohlenwasserstoff analysenrein. Kurze, farblose, glänzende Nadeln. Schmp. 183—184°. Sehr schwer löslich in Alkohol und kaltem Eisessig, leichter in Aceton, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

0.1395 g Sbst.: 0.4806 g CO₂, 0.0736 g H₂O.

C₂₈H₂₂. Ber. C 93.85, H 6.15.

Gef. » 93.96, » 5.90.

Oxydation des Tetraphenyl-butadiens.

5 g des feingepulverten Kohlenwasserstoffs wurden in 75 ccm Eisessig suspendiert und mit 37 ccm einer 10-prozentigen Lösung von Chromsäure in Eisessig (4 Atome O auf C₂₈H₂₂) allmählich versetzt. Nach Zugabe der Chromsäure-Lösung wurde zum Sieden erhitzt, wobei sich alles löste und die Flüssigkeit rein grün wurde. Das Reaktionsgemisch wurde in 1 l kaltes Wasser gegossen und mit Wasserdampf kurze Zeit destilliert, wobei eine geringe Menge von Benzaldehyd überging. Das im Destillierkolben zurückgebliebene Öl wurde mit Äther aufgenommen, wobei ein geringer, farbloser, krystallinischer Rückstand zurückblieb, der abfiltriert wurde. (Dieses Oxydationsprodukt, das bei 236—237° schmilzt, wurde bisher nur in einer zur weiteren Untersuchung ungenügenden Menge erhalten.) Die gelbe ätherische Lösung wurde mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand in warmem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen krystallisierte zunächst ein unscharf schmelzendes Gemenge aus, das abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat schieden sich nach längerem Stehen schwach-gelbliche Nadeln aus, die bei 97—99° schmolzen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde die Substanz in farblosen Nadeln vom Schmp. 99—100° erhalten. Mischprobe mit Benzal-desoxybenzoin: 98—100°.

0.1245 g Sbst.: 0.4052 g CO₂, 0.0646 g H₂O.

C₂₁H₁₆O. Ber. C 88.73, H 5.63.

Gef. » 88.76, » 5.80.

Aus dem alkalischen Auszuge des Oxydationsproduktes konnte durch Ansäuern und Ausäthern reine Benzoesäure isoliert werden, die durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde.

Bromierung des Tetraphenyl-butadiens.

5 g des Kohlenwasserstoffs wurden in 50 ccm Chloroform suspendiert und mit einer ca. 20-prozentigen Brom-Chloroform-Lösung

allmählich versetzt. Die Bromfarbe verschwindet momentan; Bromwasserstoff-Entwicklung ist nicht zu bemerken.

Nach Zugabe der für 2 Atome Brom berechneten Menge Brom-Lösung tritt eine schwache Gelbfärbung auf; auf weiteren Brom-Zusatz bleibt die braune Bromfarbe bestehen.

Die Chloroform-Lösung wurde an der Luft verdunsten gelassen, wobei eine hellgelbe, halb feste Masse zurückblieb, die beim Anreiben mit Ligroin fest wurde. Durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin erhält man das Dibromid in farblosen, kleinen Prismen, die bei 110° sich gelb zu färben beginnen und bei $175-176^{\circ}$ unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin und Petroläther.

0.1542 g Sbst.: 0.1109 g AgBr.

$C_{28}H_{22}Br_2$. Ber. Br 30.88. Gef. Br 30.60.

1-Benzal-2.3-diphenyl-inden.

5 g des obigen Dibromids wurden mit 50 ccm Eisessig übergossen und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es beginnt sofort eine lebhaft Entwicklung von Bromwasserstoff, und das Bromid geht mit dunkelgelber Farbe in Lösung. Nach etwa $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen ist die Bromwasserstoff-Entwicklung beendet, und beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Brei gelber Nadeln, die abgesaugt und aus heißem Eisessig umkrystallisiert werden.

Goldgelbe, glänzende, verfilzte Nadeln. Schmp. $184-185^{\circ}$ zu einem dunkelroten Öl. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Eisessig, fast unlöslich in Alkohol und Ligroin. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper langsam mit dunkelgelber Farbe.

0.1378 g Sbst.: 0.4761 g CO_2 , 0.0709 g H_2O . — 0.4949 g Sbst. in 15.66 g Benzol: 0.47° Depression.

$C_{28}H_{20}$. Ber. C 94.38, H 5.62. Mol.-Gew. 356.

Gef. » 94.23, » 5.75. » » 343.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs braucht das Dibromid nicht isoliert zu werden. Man bromiert das Tetraphenyl-butadien wie oben angegeben, destilliert das Chloroform auf dem Wasserbade ab und kocht den halb festen Rückstand mit Eisessig. Ausbeute 8 g aus 10 g Tetraphenyl-butadien.

Oxydation des 1-Benzal-2.3-diphenyl-indens.

5 g des Kohlenwasserstoffs wurden in 50 ccm Eisessig suspendiert und mit 40 ccm einer 10-prozentigen Lösung von Chromsäure in Eisessig (4 Atome Sauerstoff auf $C_{28}H_{20}$) allmählich versetzt. Nach Zu-

gabe von Chromsäure-Lösung wurde zum Sieden erhitzt, wobei sich alles löste, und die braune Lösung in 1 l kaltes Wasser gegossen. Es schieden sich orangerote Flocken aus, die in Äther aufgenommen wurden. Die mit verdünnter Natronlauge und mit Wasser gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Lösung wurde verdunsten gelassen, wobei sich rote Krystalle ausschieden, die auf Ton getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert wurden. Man erhält schöne, rote Prismen, die bei 151—152° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe lösen. Die Mischprobe mit einem nach V. Meyers Methode dargestellten Präparat von 2.3-Diphenylindon schmolz ebenfalls bei 151—152°.

0.1174 g Sbst.: 0.3860 g CO₂, 0.0533 g H₂O. — 0.4797 g Sbst. in 16.25 g Benzol — 0.54° Depression.

C₂₁H₁₄O. Ber. C 89.36, H 4.96. Mol.-Gew. 282.

Gef. » 89.67, » 5.27. » » 279.

Synthese des 2.3-Diphenyl-indens.

Phenyl-dibenzyl-carbinol (1.2.3-Triphenyl-propan-2-ol).

Das zu den weiter unten beschriebenen Versuchen verwendete Carbinol wurde nach den Angaben von Klages¹⁾ mit der Abänderung dargestellt, daß auf 1 Mol. Benzoesäure-äthylester 3 Mol. Organomagnesium-Verbindung angewandt wurden. Die von Klages vorgeschriebene Behandlung des Rohprodukts mit alkoholischem Kali und Vakuumdestillation erwiesen sich als überflüssig, da das Produkt nach dem Abdestillieren des Äthers nach kurzer Zeit erstarrt und zur Reinigung nur auf Ton abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert zu werden braucht. Die von Klages nicht angegebene Ausbeute beträgt 60—65 % der Theorie.

1.2.3-Triphenyl-propen, C₆H₅.CH:C(C₆H₅).CH₂.C₆H₅.

Dieser Kohlenwasserstoff entsteht sehr leicht durch Einwirkung verschiedener wasserabspaltender Mittel auf das obige Carbinol.

Man verfährt am einfachsten in folgender Weise:

20 g trocknes, feingepulvertes Carbinol werden in kleinen Portionen in die zehnfache Menge reiner, konzentrierter Schwefelsäure unter Umschütteln bei Zimmertemperatur, eingetragen. Das Carbinol färbt sich gelblich, erweicht und zerfließt allmählich zu einem dicken Öl. Beim Stehen wird das Öl allmählich immer dickflüssiger und erstarrt nach 4—5 Stunden zu einer festen, krystallinischen Kruste. Man gießt die Schwefelsäure ab, wäscht den Kohlenwasserstoff mit Wasser, verreibt mit kaltem Petroläther, trocknet auf Ton und krystallisiert aus warmem Petroläther um. Beim längeren Stehen krystallisieren allmählich große, derbe, farblose Nadeln aus.

Schmp. 62—63°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

¹⁾ Klages, B. 37, 1456 [1904].

0.1801 g Sbst.: 0.6142 g CO₂, 0.1123 g H₂O. — 0.4817 g Sbst. in 15.275 g Benzol: 0.62° Depression.

C₂₁H₁₈. Ber. C 93.33, H 6.67. Mol.-Gew. 270.

Gef. » 93.01, » 6.97. » » 259.

2.3-Diphenyl-inden.

11 g Triphenyl-propen wurden in 50 ccm Chloroform gelöst und, unter Kühlung mit kaltem Wasser, allmählich mit 6.5 g Brom (2 Atome), gelöst in 50 ccm Chloroform, versetzt. Die Bromfarbe verschwindet momentan, gegen Ende der Reaktion färbt sich aber die Lösung gelblich, und es beginnt, bereits in der Kälte, eine schwache Bromwasserstoff-Entwicklung. Das Chloroform wurde auf dem Wasserbade abdestilliert, der gelbe, dickflüssige Rückstand mit 75 ccm Eisessig versetzt und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es beginnt sofort eine lebhafte Bromwasserstoff-Entwicklung, die nach etwa 1/2-stündigem Kochen beendet ist. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei gelblicher Nadeln, die abgesaugt und aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert werden. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich der Kohlenwasserstoff als farbloses Pulver aus, während die gelben Beimengungen in Lösung bleiben. Das abgesaugte Produkt wird aus heißem Eisessig umkrystallisiert, wobei man feine, lange, verfilzte, farblose Nadeln erhält.

Schmp. 177—178°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in kaltem, leicht in Chloroform, sehr schwer in Alkohol, Benzol und Petroläther. Die Chloroformlösung addiert lebhaft Brom. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff nach längerem Stehen mit dunkelgrüner Farbe.

0.1268 g Sbst.: 0.4382 g CO₂, 0.0697 g H₂O.

C₂₁H₁₆. Ber. C 94.03, H 5.97.

Gef. » 94.25, » 6.15.

Kondensation des 2.3-Diphenyl-indens mit Benzaldehyd (1-Benzal-2.3-diphenyl-inden).

1 g Diphenyl-inden wurde in 150 ccm Alkohol warm gelöst, 0.5 g Benzaldehyd hinzugegeben, abgekühlt und die farblose Lösung mit 10 Tropfen 50-prozentiger Kalilauge versetzt, wobei sie sich sofort gelb färbte.

Nach 2-tägigem Stehen schieden sich aus der klaren Lösung gelbe, undeutliche Krystalle aus, die abfiltriert und aus heißem Eisessig umkrystallisiert wurden. Beim langsamen Erkalten kamen goldgelbe, verfilzte Nadeln heraus, die bei 184—185° zu einem dunkelroten Öl schmolzen. Die Mischprobe mit 1-Benzal-2.3-diphenyl-inden aus Desoxybenzoin-pinakon schmolz ebenfalls bei 184—185°.

Genf, 12. Dezember 1913.