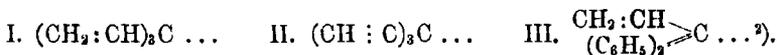


**103. Kurt H. Meyer und Kurt Schuster:  
Über Diphenyl-styryl-carbinol und Triphenyl-allen.**

[Aus d. Chem. Laborator. d. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. Januar 1922.)

Bekanntlich kann man nach Thiele<sup>1)</sup> die Ursache der Dissoziation des Hexaphenyl-äthans zum Triphenyl-methyl darin sehen, daß die ungesättigten Phenylreste die Affinität der Methan-Kohlenstoffatome derart beanspruchen, daß die vierte Valenz nicht mehr zum Zusammenhalt beider Atome ausreicht. Diese Vorstellung läßt voraussehen, daß Vinyl- oder Äthynylgruppen einen ähnlichen Einfluß haben müssen wie Phenylreste, und daß danach Radikal-Dissoziation zu erwarten ist bei Verbindungen vom Typus des Hexavinyl-äthans (I) oder des Hexaäthynyl-äthans (II), ferner auch bei Äthanen, die, wie zum Beispiel Verbindung III, Phenyl- neben Vinylresten enthalten.



Die Synthese des Tris-[phenyl-äthynyl]-methylchlorids, aus dem man ein derartiges Methyl hätte gewinnen können, ist kürzlich von Kurt Heß und Weltzien<sup>3)</sup> in einer Arbeit über Halochromie vergeblich versucht worden. Ferner hat kürzlich Karl Ziegler<sup>4)</sup>, ein ähnliches Problem behandelnd, die Darstellung des Diphenyl-styryl-carbinols angestrebt.

Wir haben, unabhängig von diesen Forschern, gleichzeitig in ähnlicher Richtung gearbeitet. Unseren eigentlichen Endzweck, nämlich die Synthese derartiger Methyle aus den entsprechenden Carbinolchloriden, haben wir nicht erreichen können, weil die Reaktionen, die zur Bildung der Chloride führen sollten, in anderer Richtung verliefen. Wir haben dabei das bis jetzt vergeblich gesuchte Diphenyl-styryl-carbinol (IV) dargestellt; auf dem Wege zu dem [Phenyl-äthynyl]-diphenyl-chlor-methan haben wir

<sup>1)</sup> A: 319, 134 [1901].

<sup>2)</sup> Tschitschibabin, J. pr. [2] 86, 393 [1912].

<sup>3)</sup> B. 54, 2514 [1921].    <sup>4)</sup> B. 54, 3003 [1921].

eine neue Umlagerung gefunden, über die wir in der nächstfolgenden Arbeit berichten.

Die Synthese des Diphenyl-styryl-carbinols hat schon vor längerer Zeit Kohler<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Benzalacetophenon versucht; aber die von ihm zunächst als Diphenyl-styryl-carbinol angesprochene Verbindung erwies sich später als das gesättigte Keton (V.), das durch Anlagerung an die Enden der Konjugation entstanden war.

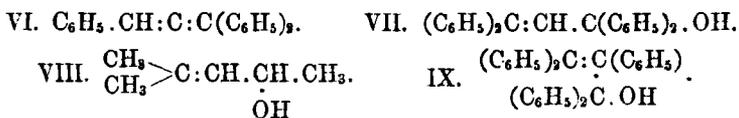


Wir erhielten das Diphenyl-styryl-carbinol durch Einwirkung der Magnesiumverbindung des  $\beta$ -Brom-styrols auf Benzophenon. Das Carbinol bildet Nadeln vom Schmp. 95°, die, wenn rein, gut und leicht krystallisieren. In dem Sirup, den Ziegler auf die gleiche Weise erhielt und nicht zur Krystallisation bringen konnte, war das Carbinol vorhanden.

Die Verbindung zeigt typische Halochromie; sie löst sich mit orangegelber Farbe in Schwefelsäure und läßt sich mit Wasser unverändert daraus wieder abscheiden, mit Metallhalogeniden gibt sie tiefviolette Doppelsalze.

Unter der Einwirkung von Acetylchlorid, Essigsäure-anhydrid oder Salzsäure in Äther spaltet das Carbinol leicht Wasser ab und geht in Triphenyl-allen (VI) über. Diese Reaktion vermittelte alle Bestrebungen, das Carbinol in das entsprechende Chlorid zu verwandeln, dessen wir zur Darstellung des Methyls habhaft zu werden wünschten.

Die leichte Bildung eines Allen-Derivates ist übrigens keineswegs ein Einzelfall, vielmehr hat schon Vorländer<sup>2)</sup> gefunden, daß das Tetraphenyl-allen sich sehr leicht durch Wasserabspaltung mit Hilfe von Essigsäure-anhydrid aus dem  $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -Tetraphenyl- $\beta$ -propenylalkohol (VII) bildet. Auch das Trimethyl-allen ist von Gry<sup>3)</sup> unter ähnlichen Bedingungen aus dem  $\alpha, \gamma, \gamma$ -Trimethyl- $\beta$ -propenylalkohol (VIII) erhalten worden.

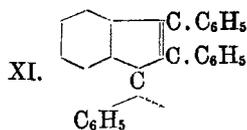
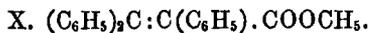


Wir haben ferner versucht, das durch Phenylreste völlig substituierte Styryl-carbinol (IX.) herzustellen. Dies scheiterte jedoch an der ganz eigenartigen Reaktionsträgheit des

1) Am. 29, 52 [1903]; 31, 642 [1904].

2) B. 39, 1024 [1906].

3) Bl. [4] 3, 379 [1908].



Triphenyl-acrylsäure-esters (X.), der auch unter den schärfsten Bedingungen nicht mit Phenylmagnesiumbromid zur Reaktion zu bringen war. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß bei einer hierher gehörigen Verbindung bereits Radikal-Dissoziation nachgewiesen ist: Das von Kohler<sup>1)</sup> dargestellte Triphenyl-indenyl (XI) zeigt die gleichen Erscheinungen wie Triphenyl-methyl. In ihm sind mit dem Zentral-Kohlenstoffatom zwei Phenylreste verbunden, während an Stelle des dritten eine substituierte Vinylgruppe getreten ist. Hiernach scheint tatsächlich die Vinylgruppe einen ähnlichen Einfluß ausüben zu können wie der Phenylrest.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Diphenyl-styryl-carbinol (IV).

4.8 g Magnesium werden mit 250 ccm trockenem Äther übergossen und mit 10 g  $\beta$ -Brom-styrol und einem Körnchen Jod zur Reaktion gebracht, wobei eventuell etwas erwärmt und mit Phenyl-magnesiumbromid aktiviert werden muß; darauf läßt man 26.6 g Brom-styrol eintropfen. Nach Beendigung der Reaktion wird vom unverbrauchten Magnesium abgegossen, die Lösung gekühlt und 18 g Benzophenon in ätherischer Lösung tropfenweise hinzugegeben, kurz auf dem Wasserbade erwärmt und in üblicher Weise mit Salzsäure und Eis zersetzt; die ätherische Lösung wird abgedampft. In das hinterbleibende orangegefärbte Öl wird drei Stunden lang Wasserdampf eingeleitet, wobei ca. 16 g Styrol, Brom-styrol und Phenyl-acetylen übergehen. Der Rückstand wird in 40 ccm warmem Methylalkohol gelöst, mit wenig Wasser versetzt, von dem auskristallisierenden Diphenyl-butadien abfiltriert, der Alkohol abgedampft und in den Rückstand überhitzter Wasserdampf eingeleitet, während der Kolben im Ölbad auf 170° erhitzt wird; hierdurch wird unverändertes Benzophenon entfernt. Der hinterbleibende orangegefärbte Sirup (12 g) wird in Äther gelöst, getrocknet, der Äther verjagt und schließlich in Methylalkohol gelöst und mit einigen Tropfen Wasser versetzt. Nach längerem

<sup>1)</sup> Am. 40, 217 [1908].

Stehen scheidet sich das Carbinol in Krystallen ab, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Methylalkohol prächtige, farblose Nadeln bilden. Ausbeute: 4 g = 14 0/0.

Farblose Nadeln, die zu kugeligen Aggregaten angeordnet sind; leicht löslich in Äther und Chloroform, mäßig löslich in Eisessig, Methylalkohol und Benzol, schwer in Gasolin; löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser wird das Carbinol wieder erhalten. Die Eisessig-Lösung gibt mit einem Tropfen Überchlorsäure-Eisessig einen violetten Niederschlag, der nach kurzer Zeit sich verfärbt und zersetzt. Ebenso verhält sich ein durch Zinntetrachlorid-Benzol erhaltener rotvioletter Niederschlag.

0.1538 g Sbst.: 0.4972 g CO<sub>2</sub>, 0.0906 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 88.11, H 6.29.  
 Gef. » 88.19, » 6.59.

## 2. Triphenyl-allen (VI).

0.5 g des Carbinols werden in 5 g reinem Acetylchlorid gelöst, wobei die anfangs farblose Lösung rasch schwach rosa, später grünlich und schließlich violett wird. Es wird 1/2 Stde. am Rückflußkühler schwach erwärmt. Beim Abkühlen und längerem Stehen scheidet sich in schönen glänzenden Krystallen das Triphenyl-allen aus. Die abgesetzte Krystallmasse wird abgesaugt und aus Eisessig oder einer Mischung von Benzol und Alkohol mehrere Male umkrystallisiert. Die im Vakuum konz. Acetylchlorid-Mutterlauge hinterläßt ebenfalls noch eine kleine Menge. Gesamtausbeute: 0.41 g = 87 0/0.

Farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 210° (unkorr.), leicht löslich in Chloroform und Petroläther, in Benzol und Ligroin in der Wärme, ziemlich schwer in Essigester, schwer in Eisessig, Äthylalkohol, Bromoform, Benzol und Ligroin in der Kälte. Gibt in Äther gelöst und mit ätherischer Sublimat-Lösung versetzt nach längerem Stehen und wiederholtem Schütteln eine weiße, flockige Quecksilber-Additionsverbindung; soda-alkalisches Permanganat wird entfärbt, Brom in Eisessig oder Chloroform nur sehr schwer aufgenommen. Ein festes Bromid konnte nicht isoliert werden.

0.1520 g Sbst.: 0.5219 g CO<sub>2</sub>, 0.0828 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 94.03, H 5.97.  
 Gef. » 93.67, » 6.09.

Die gleiche Verbindung wird auch erhalten beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut-ätherische, gekühlte Lösung des Carbinols. Auch in diesem Falle färbt sich die Lösung bald

grünlich, schließlich violett und scheidet beim Stehenlassen die Krystalle des Triphenyl-allens ab

### 3. Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Triphenyl-acrylsäure-methylester (X.).

Eine ätherische Lösung von Triphenyl-acrylsäure-methylester wurde mit 3 Mol. Phenyl-magnesiumbromid 2 Stdn. gekocht, doch wurde bei der Aufarbeitung das unveränderte Ausgangsmaterial wiedergewonnen. Das gleiche ergab sich, als die Komponenten in Cyclohexanol-methyläther als hochsiedendem Lösungsmittel zusammen gekocht wurden.

## 104. Kurt H. Meyer und Kurt Schuster: Umlagerung tertiärer Äthynyl-carbinole in ungesättigte Ketone.

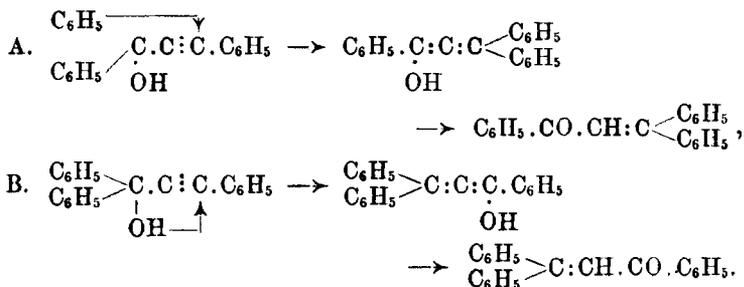
(Eingegangen am 30. Januar 1922.)

Bei dem Versuch, das von Nef<sup>1)</sup> dargestellte [Phenyl-äthynyl]-diphenyl-carbinol (I) mit Hilfe von Acetylchlorid in das entsprechende Chlorid zu verwandeln, erhielten wir eine halogenfreie Verbindung, die sich als das von Kohler<sup>2)</sup> dargestellte [Phenyl-benzal]-acetophenon (II) erwies:



Wir haben die Bedingungen, unter denen diese neue Umlagerung zustande kommt, studiert; sie wird bewirkt durch Essigsäureanhydrid, Thionylchlorid, trockne Salzsäure in Äther, am leichtesten durch konz. Schwefelsäure.

Was den Mechanismus dieser Umlagerung anlangt, so kann es sich entweder um die Wanderung einer Phenylgruppe (Schema A) oder um die der Hydroxylgruppe (Schema B) handeln:



1) A. 308, 282 [1899].

2) Am. 33, 41 [1905].