

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.

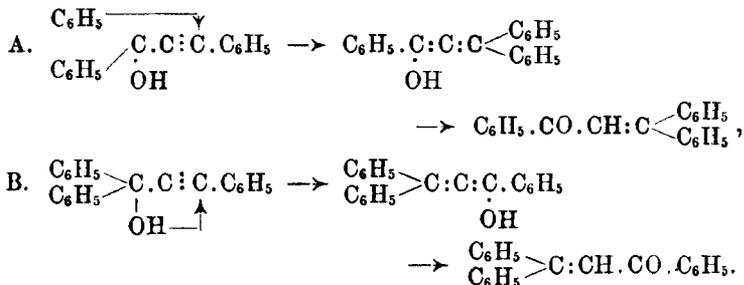
(Eingegangen am 30. Januar 1922.)

Bei dem Versuch, das von Nef¹⁾ 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 Kohler²⁾ 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.

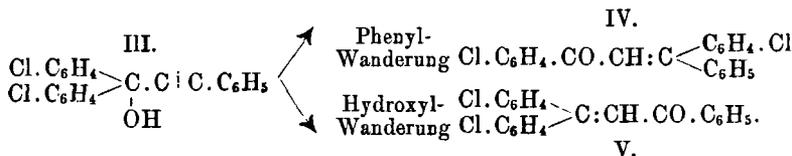
Was den Mechanismus dieser Umlagerung anlangt, so kann es sich entweder um die Wanderung einer Phenylgruppe (Schema A) oder um die der Hydroxylgruppe (Schema B) handeln:



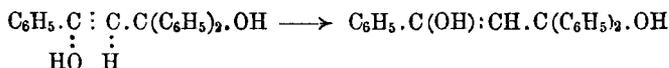
1) A. 308, 282 [1899].

2) Am. 33, 41 [1905].

Diese Frage ließ sich experimentell entscheiden, sobald man die Umlagerung bei einem Carbinol vornahm, dessen Phenylreste durch Substituenten gekennzeichnet waren. Wir stellten deswegen das [Phenyl-äthynyl]-bis-[*p*-chlor-phenyl]-carbinol (III) dar und brachten es zur Umlagerung. Bei Wanderung des Phenylrestes mußte aus ihm die Verbindung IV, bei Wanderung der Hydroxylgruppe dagegen die Verbindung V entstehen, deren Konstitution sich durch den oxydativen Abbau sicherstellen ließ. Der Versuch entschied ganz eindeutig im Sinne der zweiten Annahme, d. h. die Hydroxylgruppe hat ihren Platz geändert.

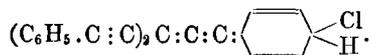


Wir halten es für wahrscheinlich, daß die Umlagerung auf dem Wege einer Addition und Abspaltung zustande kommt. Aber gerade die am nächsten liegende Annahme, daß sich Wasser anlagert und wieder abspaltet, wie es folgende Formelbilder verdeutlichen:



kann offenbar nicht in Betracht kommen, da gerade wasserbindende Mittel, wie Thionylchlorid, die Umlagerung bewirken. Somit ist es vorläufig nicht möglich, sich eine genauere Vorstellung vom Verlauf dieser Umlagerung zu bilden.

Unsere Versuche sind von einer gewissen Bedeutung für die Beurteilung der Schlußfolgerungen, welche Heß und Weltzien¹⁾ aus ihrer Beobachtung über die Halochromie des Tris-[phenyl-äthynyl]-carbinols ziehen, das sich mit intensiv blauvioletter Farbe in Schwefelsäure löst. Nach diesen Autoren läßt sich diese Halochromie nicht durch die Chinocarbonium-Theorie erklären, welche zu einer unmöglichen allen-artigen Formel führen würde:



Wenn wir auch der Meinung sind, daß höchstwahrscheinlich diese Farberscheinung auf das Tris-[phenyl-äthynyl]-carbinol selbst zurückzuführen ist und somit die Heßschen Schlußfolgerungen

¹⁾ B. 54, 2514 [1921]. Anm. bei der Korrektur: Wie uns Hr. Heß mitteilt, hat er inzwischen den Beweis erbringen können, daß das unveränderte Carbinol Halochromie zeigt.

zu Recht bestehen, so glauben wir doch, daß man von einem definitiven Beweis nicht sprechen kann; denn nach unseren Beobachtungen ist es durchaus möglich, daß in diesem Falle nicht das Carbinol, sondern ein durch Umlagerung entstandenes ungesättigtes Keton die Farberscheinung hervorruft.

Beschreibung der Versuche.

1. Umlagerung von Diphenyl- [phenyl-äthynyl]-carbinol in [Phenyl-benzal]-acetophenon (I. \rightarrow II.).

10 g Carbinol werden in 50 ccm Eisessig gelöst und 2 ccm konz. Schwefelsäure tropfenweise hinzugesetzt. Es entsteht zunächst eine tieforangerote Färbung, die bald in gelb umschlägt und schließlich in grünbraun übergeht. Man gießt auf Eis, verreibt mit ganz wenig kaltem Methylalkohol, preßt die nunmehr krystallinische Masse ab und krystallisiert aus Gasolin um. Ausbeute: 6.5 g = 95%; gelbe Prismen, Schmp. 86—87° (unkorr.).

Beim Lösen von 1 g Carbinol in 15 ccm konz. Schwefelsäure trat rasch Farbumschlag von orangerot nach gelb ein; beim Aufarbeiten wurden 0.6 g Keton = 60% erhalten.

Umlagerung mit Acetylchlorid: 0.5 g Carbinol wurden in 3 g Acetylchlorid 10 Min. erwärmt. Dann wurde im Vakuum eingedunstet, wobei ein öliger, grüner Rückstand blieb, der nach längerem Stehen zu Krystallen erstarrte, die mit einem grünen Harz verklebt waren. Durch Waschen mit Gasolin und nachfolgendes Umkrystallisieren aus Gasolin wurden 0.3 g reines Keton erhalten.

Auch durch Einleiten trockner Salzsäure in die ätherische Lösung des Carbinols, ferner durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid, wie auch mit Thionylchlorid, konnte die Umlagerung bewirkt werden.

Das Umlagerungsprodukt bildet gelbe, gut ausgebildete Prismen vom Schmp. 86—87°. Eine Mischprobe mit dem nach Kohler dargestellten Präparat, dessen Schmp. wir bei 86—87° finden (Kohler gibt 92° an), zeigte 86—87°

Die Konstitution des Ketons wurde auch durch Analyse, Molekulargewichts-Bestimmung, oxydativen Abbau und Hydrierung sichergestellt.

0.0994 g Sbst.: 0.3231 g CO₂, 0.0505 g H₂O.

C₂₁H₁₆O. Ber. C 88.73, H 5.63.

Gef. » 88.67, » 5.68.

Molekulargewichts-Bestimmung nach der Gefrierpunkts-Methode.

0.2249 g Sbst. gaben, in 16.69 g Benzol (K = 51.0) gelöst, eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0.254°.

C₂₁H₁₆O. Ber. M = 284. Gef. M = 270.

Oxydation des Umlagerungsproduktes: 0.25 g Keton wurden in 300 ccm Aceton, das über Permanganat destilliert worden war, gelöst, 4 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat hinzugegeben und 12 Stdn. stehen gelassen. Es wurde vom Braunstein abfiltriert, der Braunstein mit Aceton und Sodalösung extrahiert, die Acetonlösung eingedampft, der Rückstand mit Sodalösung von sauren Bestandteilen befreit und aus Ligroin umkrystallisiert. Er wurde durch Schmp. (46–47°), Mischprobe und Oxim-bildung als Benzophenon gekennzeichnet (0.14 g = 82.3%). Aus den Soda-Auszügen wurden 0.08 g = 72% reine Benzoesäure gewonnen.

Hydrierung des Umlagerungsproduktes: 0.5 g Keton in 40 ccm Alkohol mit 0.3 g Platinmohr in üblicher Weise hydriert (Wasserstoff-Aufnahme 42 ccm), ergaben nach dem Aufarbeiten 0.23 g β, β -Diphenyl-propio-phenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5)_2$, vom Schmp. 94–95°; Mischprobe 94–95°.

Bis- $[p$ -chlor-phenyl]-[phenyl-äthynyl]-carbinol (III).

Zu 0.5 g Natriumdraht und 10 g absol. Äther werden 2.5 g Phenyl-acetylen gegeben und sobald Lösung eingetreten ist, 6.2 g p, p' -Dichlor-benzophenon in absol. Äther eingetropft. Das Natriumsalz geht unter geringer Erwärmung zum größten Teil in Lösung. Nach 24-stündigem Stehen wird noch einige Zeit erwärmt, von ungelöstem Salz abgossen, die Lösung mit Eis und Schwefelsäure zersetzt, der Äther abgehoben, getrocknet und verdampft. Der krystallinisch erstarrte Rückstand ist eine Mischung aus dem gesuchten Carbinol und unverändertem p, p' -Dichlor-benzophenon, die leicht durch fraktionierte Krystallisation aus verd. Alkohol, in dem das Carbinol schwerer löslich ist, getrennt werden können. Schmp. 163–164°; Ausbeute: 3.5 g = 57%.

Farblose, kurze Prismen; leicht löslich in absol. Alkohol, schwerer in Eisessig, Benzol und Äther, schwer in Gasolin. Löst sich mit kirschroter, in dünner Schicht violetter Farbe in konz. Schwefelsäure. Die Färbung ist beständig. Bei raschem Ausgießen auf Eis erhält man das Carbinol unverändert wieder. Bei Zusatz von Eisessig oder Wasser zu der Lösung in konz. Schwefelsäure schlägt die Farbe über orangerot rasch nach gelb um.

0.2315 g (im Vakuum getr.) Sbst.: 0.6037 g CO_2 , 0.0838 g H_2O . — 0.1312 g Sbst.: 0.1082 g AgCl.

$C_{21}H_{14}OCl_2$. Ber. C 71.39, H 3.98, Cl 20.11.

Gef. » 71.15, » 4.05, » 19.94.

2. Umlagerung des Carbinols in das [Bis- $(p$ -chlor-phenyl)-methyl]-acetophenon (III. \rightarrow V.).

1 g Carbinol wird in 20 ccm reinem Eisessig gelöst und tropfenweise konz. Schwefelsäure zugesetzt. Die zuerst auftretende tiefrote Färbung schlägt augenblicklich in gelb um. Nach kurzem

Erwärmen wird unter Rühren auf Eis gegossen, die erhaltene zähe Masse mit kaltem Methylalkohol verrieben, wobei sie unter deutlicher Selbsterwärmung zu einem harten sandigen Pulver erstarrt. Dieses wird aus Alkohol umkrystallisiert.

Flache, rautenförmige, gelbe Krystalle, Schmp. 103—104° (unkorr.), leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Eisessig, schwer in Gasolin.

0.2161 g Sbst.: 0.5642 g CO₂, 0.0780 g H₂O. — 0.2011 g Sbst.: 0.1652 g Ag Cl.

C₂₁H₁₄OCl₂. Ber. C 71.39, H 3.98, Cl 20.11.
Gef. » 71.23, » 4.03, » 20.02.

Die gleiche Umlagerung führen auch hier halogenhaltige Reagenzien (Salzsäure in Äther, Acetylchlorid) herbei. Die Umlagerung vollzieht sich jedoch langsamer als bei dem unsubstituierten Carbinol; das chlor-substituierte ist also offenbar beständiger, wie auch sein Verhalten gegen konz. Schwefelsäure beweist.

Oxydative Spaltung: 0.5 g [Bis-(*p*-chlor-phenyl)-metylen]-acetophenon wurden in 300 ccm Aceton mit 5 g gepulvertem Kaliumpermanganat behandelt; nach 21 Std. wurde, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Aus der Acetonlösung wurde *p, p'*-Dichlor-benzophenon gewonnen, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 146° schmolz (Mischprobe 146°); Ausbeute: 0.25 g = 71%. Aus der Sodalösung wurden 0.12 g reine Benzoesäure erhalten = 70%.

105. Kurt H. Meyer und Hans Gottlieb-Billroth: Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol-äther.

(Eingegangen am 30. Januar 1922.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit »Über die Oxonium-Salze aus Phenol-äthern und Phenolen« beschäftigten sich die HHrn. Kehrman, Decker und Solonina¹⁾ eingehend mit unserer vor zwei Jahren veröffentlichten Abhandlung über »Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol-äther«²⁾. Sie werfen uns vor, daß wir nicht alle ihre Abhandlungen zitiert haben, die sich mit dem genannten Thema befassen und die zum Teil im russischen Journal erschienen sind³⁾. Sie sagen, wir seien infolgedessen zu der »irrtümlichen Auffassung« gekommen, durch die

¹⁾ B. 54, 2427 [1921].

²⁾ B. 52, 1476 [1919].

³⁾ B. 36, 2886 [1903]; 38, 64 und 720 [1905]; ж. 35, 725 [1903]; 37, 126 [1905]; 39, 751 [1907]. Die »zusammenfassende Mitteilung« ж. 35, 725 ist im C. 1904, I 273 zwar zitiert, aber nicht referiert, desgl. ж. 37, 126 im C. 1905, I 1119.