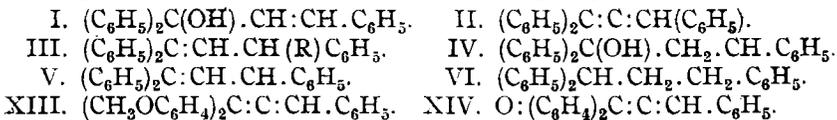


388. K. Ziegler, H. Grabbe und F. Ulrich: Über den Verlauf der Dimerisation des Triphenyl-allens. (IV. Mitteilung¹) über mehrfach aryl-substituierte Vinyl-carbinole und ihre Derivate.)

(Eingegangen am 10. Oktober 1924.)

Vor einiger Zeit haben K. H. Meyer und K. Schuster²) einem aus dem Diphenyl-styryl-carbinol (I) durch Behandlung mit Säuren entstehenden Körper vom Schmp. 210° die Formel des Triphenyl-allens (II) zuerteilt. Wenig später stellte der eine von uns zusammen mit C. Ochs³) fest, daß das Molekulargewicht dieser Substanz doppelt so groß ist, als sich für das Allen-Derivat errechnet, und daß somit die Umwandlung des Carbinols in der angegebenen Weise keinesfalls zum Triphenyl-allen führt. Es ist uns jetzt gelungen, Konstitution und Bildungsmechanismus dieses „dimeren Allens“, wie das fragliche Produkt vom Schmp. 210° kurz genannt sei, aufzuklären.

Da das Diphenyl-styryl-carbinol nach den Angaben der genannten Autoren nur in sehr wenig glatt verlaufender Reaktion entsteht, haben wir eine besser zugängliche Quelle für das „dimere Allen“ gesucht und diese auch in dem 1.3.3-Triphenyl-allylalkohol-(I) (III, R = OH), der dem Diphenyl-styryl-carbinol (I) isomer ist, gefunden. Dieser Alkohol ist in recht guter Ausbeute aus der Magnesiumverbindung des β , β -Diphenyl-vinylbromids durch Umsatz mit Benzaldehyd darstellbar. Die Umwandlung desselben in das „dimere Allen“ gelingt leicht durch Kochen



mit Eisessig und einer Spur Mineralsäure. Das so erhaltene farblose Umwandlungsprodukt schmilzt bei 210° und erweist sich in allen Stücken als identisch mit der aus dem isomeren Carbinol zu gewinnenden Substanz. Hieraus geht mit Sicherheit hervor, daß die Wasserabspaltung aus beiden Alkoholen zunächst tatsächlich zum Triphenyl-allen führt, und daß es das Allen ist, das sich weiter dimerisiert. Würde die primäre Dehydratation bei beiden, oder auch nur bei einem der zwei Carbinole zwischen dem Carbinol-Kohlenstoff und einem 3-ständigen Phenyl-Kern (unter Inden-Ringschluß) stattfinden, so könnten die entstehenden Kohlenwasserstoffe keinesfalls identisch sein.

Reduktion mit Jodwasserstoff führt das „dimere Allen“ der Formel $\text{C}_{42}\text{H}_{32}$ vom Schmp. 210° recht glatt in eine farblose Substanz vom Schmp. 156—157° über, deren Zusammensetzung und Molekulargewicht scharf auf die Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{16}$ stimmen. Es hat also bei der Reduktion unter Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff wieder ein Zerfall des dimolekularen Komplexes stattgefunden.

Triphenyl-allen oder ein zu diesem noch in naher Beziehung stehendes Dimerisationsprodukt hätte bei der Reduktion 1.1.3-Triphenyl-propan liefern müssen. Wenn auch die Identität unseres Reduktionsprodukts vom Schmp. 156—157° mit diesem schon nach den Ergebnissen der Analyse durch-

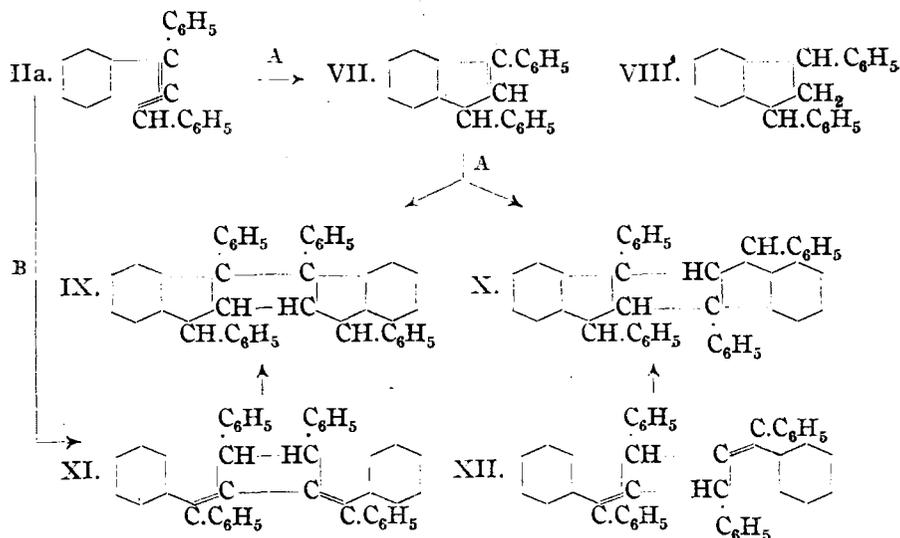
¹) III. Mitt.: A. 434, 34 [1923].

²) B. 55, 815 [1922].

³) B. 55, 2260 [1922].

aus unwahrscheinlich war, so haben wir trotzdem zur Sicherheit das 1.1.3-Triphenyl-propan (VI) aus dem Hydrozimtsäure-ester über 1.1.3-Triphenyl-propylalkohol-(I) (IV) und 1.1.3-Triphenyl-propen-(I) (V) hergestellt. Es schmilzt bei 45–47° und ist somit erwartungsgemäß von unserer Substanz durchaus verschieden.

Dagegen erwies sich das Reduktionsprodukt des „dimeren Allens“ als identisch mit dem 1.3-Diphenyl-hydrinden (VIII), das durch gelinde Reduktion des schon vor einer Reihe von Jahren von Czerny⁴⁾ hergestellten 1.3-Diphenyl-indens (VII) leicht zugänglich ist.



Das „dimere Allen“ ist somit ein Inden-Derivat, und in Anbetracht seiner Molekulargröße wird man ihm ohne Bedenken die Formel eines Bis-[1.3-diphenyl-indens], d. h. eines Tetraphenyl-truxans (IX oder X) geben. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff würde dann der Tetramethylen-Ring aufgespalten und das Hydrinden-Derivat gebildet werden. Damit wäre die Konstitution des dimeren Triphenyl-allens aufgeklärt, und es fragt sich nur noch, in welcher Weise das Truxan-Derivat aus dem Allen entsteht.

Da das Tetraphenyl-allen von Vorländer und Siebert⁵⁾ durch Säuren zum 1.3.3-Triphenyl-inden isomerisiert wird, glaubten wir zuerst, daß auch das Triphenyl-allen (II a) sich analog nach Schema A zum 1.3-Diphenyl-inden (VII) umlagere, und daß dieses dann unter der Einwirkung der Säure sich zum Diinden-Derivat polymerisiere, ähnlich wie sich das Inden selbst nach Weißgerber⁶⁾ durch Säuren unter bestimmten Bedingungen ins Diinden (Truxan) verwandeln läßt.

Es zeigte sich jedoch, daß das 1.3-Diphenyl-inden (VII) auf keine Weise in das dimere Truxan-Derivat überzuführen ist, auch dann nicht, wenn man unter wesentlich schärferen Versuchsbedingungen arbeitet, als

⁴⁾ Umwandlung der β , β -Diphenyl-propionsäure in Derivate des Indens, Dissertation, Halle 1912.

⁵⁾ B. 39, 1027, 1034 [1906].

⁶⁾ B. 44, 1438 [1911].

sie bei der Durchführung der Wasserabspaltung aus Diphenyl-styryl-carbinol (I) oder 1.3.3-Triphenyl-allylalkohol-(I) (III, R = OH) üblich sind. Das 1.3-Diphenyl-inden (VII) kommt also als Zwischenprodukt bei der Dimerisation des Triphenyl-allens zum Tetraphenyl-truxan nicht in Frage. Vielmehr muß dieser Vorgang nach Schema B so verlaufen, daß sich das Triphenyl-allen zunächst zu einem Cyclobutan-Derivat (XI oder XII) polymerisiert⁷⁾, worauf dann erst in zweiter Phase der doppelte Inden-Ringschluß zustande kommt. Damit wäre auch der Verlauf der Dimerisation des Triphenyl-allens aufgeklärt, und einzig ein Entscheid zwischen den beiden für das Endprodukt möglichen Formeln IX und X ist zur Zeit noch nicht zu treffen. Doch hoffen wir, diese letzte Frage durch einen Aufbau des Tetraphenyl-truxans aus den Diphenyl-truxonen Stoermers⁸⁾ entscheiden zu können.

Es liegt nach unseren Versuchen auf der Hand, daß den früher von dem einen von uns und C. Ochs⁹⁾ aus Di-*p*-anisyl-styryl-carbinol und 9-Styryl-xanthenol durch Kochen mit Säuren erhaltenen Substanzen von den Schmelzpunkten 188° und 241–242° ganz analog gebaute Formeln zukommen müssen, von deren Wiedergabe wir hier absehen.

Das Triphenyl-allen selbst, das nach unseren Versuchen, wie besprochen, bestimmt als primäres Wasserabspaltungsprodukt bei der Behandlung der beiden Triphenyl-allylalkohole mit sauren Agenzien anzusehen ist, konnte bisher noch nicht isoliert werden. Wir versuchten zunächst, den Körper durch möglichst vorsichtig geleitete Behandlung des 1.3.3-Triphenyl-allylalkohols-(I) (III, R = OH) mit Phosphorperoxyd herzustellen, fanden aber zu unserer Überraschung, daß bei dieser Reaktion neben geringen Mengen des Tetraphenyl-truxans (IX oder X) in der Hauptsache das 1.3-Diphenyl-inden (VII) entsteht, indem jetzt offenbar die Hydroxylgruppe mit einem Wasserstoffatom des 3-ständigen Phenyls unter Ringschluß als Wasser austritt.

Wir haben darauf den genannten Alkohol mittels Salzsäure in der Kälte in das 1.3.3-Triphenyl-allylchlorid (III, R = Cl) übergeführt, um von ihm durch Chlorwasserstoff-Entziehung zum Allen-Derivat zu gelangen. Das Chlorid — eine im Gegensatz zum isomeren tertiären Diphenyl-styryl-methylchlorid bei Zimmertemperatur recht beständige Substanz — zeichnet sich durch große Beweglichkeit seines Halogenatoms aus, was mit seiner Konstitution nach bekannten Analogien in vollstem Einklang steht. Auf 90° erhitzt, spaltet es stürmisch Salzsäure ab und geht in das Tetraphenyl-truxan über. Mit Pyridin und Chinolin liefert es fast momentan wasserlösliche quartäre Additionsprodukte, die auch beim längeren Stehen mit Wasser nicht in das Carbinol und salzsaures Pyridin bzw. Chinolin zerfallen, wie dies bekanntlich die analogen Verbindungen des Triphenyl-methylchlorids tun.

Auch in der Hitze sind die quartären Salze recht beständig; denn man kann die Lösung des Chlorids in trockenem Pyridin stundenlang kochen,

⁷⁾ Es ist für die Konstitution des Endproduktes gleichgültig, ob man eine primäre Dimerisation an der $C_6H_5.CH:C$ -Gruppe oder an dem Komplex $(C_6H_5)_2C:C$ annimmt. Doch halten wir die hier für die Formulierung gewählte erste Annahme für die wahrscheinlichere, da sich bekanntlich Styrol leichter polymerisiert als 1.1-Diphenyl-äthylen, und das Tetraphenyl-allen gar nicht zur Polymerisation neigt.

⁸⁾ B. 52, 1257, 1261, 1265 [1919]. ⁹⁾ l. c.

ohne daß das Triphenylallyl-pyridiniumchlorid in Triphenyl-allen und Pyridin-Chlorhydrat zerfällt. Das analoge Chinoliniumchlorid zersetzt sich zwar beim Siedepunkt des Chinolins, es liefert aber bei der hohen Temperatur nur harzartige, undefinierte Produkte und keine Spur des gesuchten Triphenyl-allens.

Die Einwirkung von alkohol. Alkali auf 1.3.3-Triphenyl-allylchlorid-(I) (III, R = Cl) führt schließlich ebenfalls nicht zum Ziel, denn schon mit Methylalkohol allein reagiert das Chlorid momentan unter Bildung des 1.3.3-Triphenyl-allyl-(I)-methyläthers (III, R = OCH₃).

Die 1.1.3.3-Tetraaryl-allylperchlorate spalten bekanntlich in Pyridin schon in der Kälte oder bei ganz schwachem Erwärmen Überchlorsäure ab und gehen in Tetraaryl-allene über¹⁰). Daher glaubten wir, die substituierten Triphenyl-allene XIII und XIV aus den entsprechenden früher beschriebenen Diaryl-styryl-methylperchloraten¹¹) leicht in analoger Weise erhalten zu müssen. Es zeigte sich jedoch, daß auch hier wieder recht beständige quartäre Pyridiniumsalze gebildet werden. Die erst bei höherer Temperatur einsetzende Abspaltung von Pyridinperchlorat aus diesen führt wieder nicht zu den Allen-Derivaten, sondern unter Verharzung des größten Teils der Substanz lediglich zu geringen Mengen der entsprechenden Truxane.

Die Versuche zur Darstellung des Triphenyl-allens werden fortgesetzt. Es stehen zur Erreichung des Zieles noch eine Reihe von Wegen offen, von denen zunächst vor allem die Zersetzung des [1.3.3-Triphenyl-allyl-(I)]-trimethylammoniumhydroxyds in der Hitze studiert werden soll.

Beschreibung der Versuche.

1.3.3-Triphenyl-allylalkohol-(I) (III, R = OH).

In die aus 13 g Diphenyl-vinylbromid bereitete Magnesiumverbindung¹²) läßt man unter Kühlung und kräftigem Rühren 5.3 g frisch destillierten Benzaldehyd, in etwas absol. Äther gelöst, zutropfen. Der entstandene dicke krystalline Brei wird zur Vollendung der Reaktion noch eine Stunde auf der Maschine geschüttelt, worauf man die Magnesiumdoppelverbindung schnell absaugt und mit absol. Äther auswäscht. Man zersetzt dann die farblose Krystallmasse mit kalter Salmiaklösung, bläst geringe Mengen noch vorhandenen Benzaldehyds mit Wasserdampf weg und erhält das gesuchte Carbinol nach dem üblichen Isolieren mit Äther zunächst als dickes, harziges Öl. Nimmt man dieses mit soviel warmem Benzin (Sdp. ca. 100°) auf, daß sich beim Abkühlen gerade nichts Öliges mehr abscheidet, so kommt der 1.3.3-Triphenyl-allylalkohol-(I) in der Kälte nach kräftigem Kratzen als farbloses, krystallines Pulver heraus. Die Ausbeute beträgt 6–7 g = 45–50% d. Th. (auf Diphenyl-vinylbromid ber.). Aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther oder aus viel Benzin scheidet sich die Substanz in großen, derben Krystallen vom Schmp. 77–78° ab.

0.2046 g Sbst.: 0.6642 g CO₂, 0.1193 g H₂O.

C₂₁H₁₈O. Ber. C 88.07, H 6.34. Gef. C 88.56, H 6.53.

Spuren von Säuren führen den Alkohol schon in der Kälte ziemlich schnell in den Bis-[1.3.3-triphenyl-allyl-(I)]-äther über. So erhielten wir diesen Körper in einer Ausbeute von 3.5 g aus dem oben beschriebenen Ansatz, als wir den Benzaldehyd durch längeres Schütteln mit Bisulfit statt mit Wasserdampf entfernten. Die Substanz schied sich dabei schon größtenteils

¹⁰) B. 55, 2263, 2274 [1922]; ¹¹) B. 54, 3003 [1921].

¹²) vergl. A. 434, 56 [1923].

während des Schüttelns im Äther als krystallines Pulver ab. Umkrystallisieren aus Chloroform + Petroläther lieferte große, glänzende, derbe, würfelförmige Krystalle vom Schmp. 156°.

0.1296 g Sbst.: 0.4298 g CO₂, 0.0748 g H₂O. — 0.8911 g Sbst. in 12.5 und 14.1 ccn siedendem Benzol (K für Volum = 3200): Δ = 0.422°, 0.356° (nach Landsberger-Beckmann).

C₄₂H₃₄O. Ber. C 90.93, H 6.18, M. 554. Gef. C 90.46, H 6.46, M. 541, 568.

Löst man den Alkohol in warmem Methylalkohol und versetzt mit einer Spur Schwefelsäure, die man vorher mit etwas Methylalkohol verdünnt hat, so scheidet sich nach wenigen Augenblicken der

1.3.3-Triphenyl-allyl-(1)-methyläther (III, R = OCH₃)

fast quantitativ meist direkt krystallin ab, sodaß alles zu einem dicken Brei gesteht. Da der Körper viel leichter fest wird als der Triphenyl-allylalkohol, und er außerdem zu allen in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen ebensogut verwendbar ist wie dieser, so ist es ratsam, aus dem harzigen Rohcarbinol direkt den Methyläther zu bereiten. Durch Umlösen aus Aceton, oder einem Gemisch von Benzol und Methylalkohol bekommt man schöne, büschelförmig angeordnete Krystalle vom Schmp. 97—98°. Das Rohprodukt schmilzt nur 2° niedriger und ist zu weiteren Versuchen rein genug.

0.1116 g Sbst.: 0.3593 g CO₂, 0.0660 g H₂O.

C₂₂H₂₀O. Ber. C 87.95, H 6.72. Gef. C 87.80, H 6.60.

Der 1.3.3-Triphenyl-allylalkohol und seine beiden Äther geben nach dem Kochen mit Eisessig und einer Spur Salz- oder Schwefelsäure beim Abkühlen eine reichliche Abscheidung von Tetraphenyl-truxan (IX oder X), das nach einmaligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol bei 210° schmilzt. Es ließ sich durch Mischprobe mit einem aus Diphenyl-styryl-carbinol gewonnenen Präparat identifizieren.

Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte die genannten drei Substanzen zu dem tiefgelben 1.3.3-Triphenyl-allylsulfat auf. Suspensiert man sie aber im fein pulverisierten Zustand in der doppelten Menge absoluten Äthers und leitet unter guter Kühlung trocknes Salzsäuregas ein, so gehen sie bald in Lösung. Nach kurzer Zeit fällt dann das

1.3.3-Triphenyl-allylchlorid (III, R = Cl)

fast vollständig in derben, farblosen Krystallen aus, die man abfiltriert, mit Petroläther auswäscht, und im Vakuum über Kalk trocknet. 10 g Triphenyl-allyl-methyläther liefern nach dem Aufarbeiten der Mutterlauge 9 g des reinen Chlorids, das bei 90° unter Rotfärbung und Aufschäumen schmilzt. Die Schmelze wird mit Eisessig krystallin und schmilzt dann bei 210°, dem Schmp. des Tetraphenyl-truxans. Die Substanz verträgt kurzes Kochen in absolut ätherischer Lösung, in höher siedenden indifferenten Mitteln bildet sich bald das Truxan-Derivat, Methylalkohol liefert den Methyläther. Beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure entsteht unter stürmischer Salzsäure-Entwicklung wieder das halochrome Sulfat, beim Ausfällen mit Eis erhält man das Carbinol oder dessen Äther. Das Verhalten gegenüber Pyridin und Chinolin ist im allgemeinen Teil schon genügend beschrieben worden.

0.1179 g Sbst.: 3.82 ccn n₁₀-AgNO₃. — C₂₁H₁₇Cl. Ber. Cl 11.64. Gef. Cl 11.5.

1.3-Diphenyl-inden (VII).

1. 20 g 3-Phenyl-hydrindon-(1)¹³ gibt man in absolut benzolischer Lösung zu 2 Mol. Magnesium-brombenzol. Die übliche Aufarbeitung des entstandenen Krystallbreis liefert ein zähes Harz, das man im Vakuum destilliert (Sichelkolben!). Nach anfänglicher Wasserabspaltung unter Aufschäumen geht bei 230° unter 15 mm Druck das Inden-Derivat als dickes, gelbliches Öl über. Als Vorlauf erhält man eine geringe Menge Brom-benzol und etwas Diphenyl. Die uns unverständlichen Angaben von Czerny¹⁴), daß das Öl nur sehr schwer zum Erstarren zu bringen sei und nur in sehr schlechter Ausbeute das krystalline 1.3-Diphenyl-inden liefere, sind nach unseren Beobachtungen dahin zu berichtigen, daß das Destillat beim Anreiben mit etwas Eisessig sofort erstarrt und nach dem Absaugen 60–70% d. Th. an recht reinem krystallisiertem 1.3-Diphenyl-inden ergibt. Das Umkrystallisieren aus Eisessig bereitet keine Schwierigkeiten. Weiße Blättchen vom Schmp. 71–72°. Bezüglich der analytischen Daten sei auf die Arbeit von Czerny verwiesen.

2. 5 g trockener 1.3.3-Triphenyl-allylalkohol-(1) oder dessen Methyläther werden in einem starkwandigen Reagensglas tüchtig mit 3.2 g Phosphorpentoxyd verrieben, wobei sich das Gemisch sofort rosa färbt. Nach einiger Zeit setzt plötzlich an einer Stelle die Wasserabspaltung ein, die sich unter Verflüssigung und Erwärmung der reagierenden Substanzen durch das ganze Gemisch fortpflanzt. Die sich in zwei Schichten trennende bräunliche Schmelze wird einige Zeit mit verd. Natronlauge digeriert und das abgeschiedene Harz mit Äther aufgenommen. Es scheidet sich dann zunächst etwa 1 g des Tetraphenyl-truxans ab, das man nach einigem Stehen der ätherischen Lösung abfiltriert. Der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand liefert nach dem Verreiben mit Benzin (Sdp. 90–100°) unter Eiskühlung reichlich 2 g krystallisiertes 1.3-Diphenyl-inden, das aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther oder besser aus Eisessig umkrystallisiert wird und dann den richtigen Schmp. 71–72° zeigt (Mischprobe!).

1.3-Diphenyl-inden ist gegen Säuren im Gegensatz zum Inden selbst recht beständig. Durch konzentrierte ätherische Salzsäure wird es auch nach längerem Stehen nicht verändert¹⁵), es verträgt 5-stdg. Kochen in einem Gemisch von Eisessig und etwas Salzsäure, und es läßt sich aus seiner Lösung in kalter konz. Schwefelsäure nach einigem Stehen mit Wasser wieder unverändert ausfällen.

Die in der üblichen Weise mit Natrium und siedendem Alkohol oder feuchtem Äther durchgeführte Reduktion liefert recht glatt das

1.3-Diphenyl-hydrinden (VIII),

das nach dem Auskochen des Rohproduktes mit etwas Methylalkohol und dem Umkrystallisieren aus Benzol und Methylalkohol feine, weiße Nadeln vom Schmp. 156–157° bildet. Wie im theoretischen Teil auseinandergesetzt, läßt sich dieselbe Substanz auch durch

¹³) Czerny, l. c., S. 35; Kohler, Am. **31**, 649 [1904], **44**, 64 [1910]; C. **1904**, II 446, **1910**, II 571.

¹⁴) l. c., S. 39.

¹⁵) vergl. die glatte Bildung des „Triphenyl-allens“ aus Diphenyl-styryl-carbinol mit diesem Agenus, B. **55**, 818 [1922].

Reduktion des „dimeren Triphenyl-allens“

gewinnen: 0.6 g dieser Substanz wurden in 10 ccm Eisessig mit 2 ccm Jodwasserstoffsäure (D. 1.7) und 0.5 g rotem Phosphor 1 Stde. gekocht. Abfiltrieren vom Phosphor und Eingießen der Lösung in dünne schweflige Säure lieferte ein Harz, das mit Äther isoliert und darauf mit ziemlich viel siedendem Alkohol aufgenommen wurde. Beim Abkühlen schied sich das Reduktionsprodukt dann krystallin ab. Es schmolz bei 156—157° und war auf Grund der Mischprobe mit 1.3-Diphenyl-hydrinden identisch.

Die Substanz ist übrigens auch von Czerny¹⁶⁾ schon in kleiner Menge in unreinem Zustand dargestellt, aber nicht näher charakterisiert worden.

0.1289 g Sbst.: 0.4409 g CO₂, 0.0758 g H₂O. — 0.1992, 0.1796 g Sbst. in 15.45 g gefrierendem Benzol (K=5100) Δ=0.260°, 0.230°.

C₂₁H₁₈. Ber. C 93.29, H 6.71, M. 270. Gef. C 93.31, H 6.58, M. 253, 258.

1.1.3-Triphenyl-propylalkohol-(I) (IV)¹⁷⁾

23.5 g Brom-benzol, 3.6 g Magnesium und 9 g Hydrozimtsäure-äthylester liefern in bekannter Weise 10.5 g = 72% d. Th. an 1.1.3-Triphenyl-propylalkohol-(I). Die zunächst ölige Substanz erstarrt rasch, wird mit Petroläther verrieben und aus Benzin umgelöst: Weiße Nadelchen vom Schmp. 88°, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Petroläther.

0.1676 g Sbst.: 0.5391 g CO₂, 0.1052 g H₂O.

C₂₁H₂₀O. Ber. C 87.46, H 6.99. Gef. C 87.75, H 7.02.

1.1.3-Triphenyl-propen-(I) (V)¹⁸⁾

wurde aus der ebengenannten Substanz durch 2-stdg. Kochen mit der 5-fachen Menge Essigsäure-anhydrid bereitet. Nach dem Zerstören des Essigsäure-anhydrids mit heißem Wasser, Aufnehmen mit Äther usw. siedet das Propen-Derivat unter 12 mm Druck bei 225°. Das erhaltene Öl erstarrt erst nach längerem Stehen. Umkrystallisieren aus Alkohol liefert weiße Krystalle vom Schmp. 31—32°¹⁹⁾.

¹⁶⁾ l. c., S. 42.

¹⁷⁾ schon früher gelegentlich von E. Rack (Dissertat., Halle 1912, S. 36) auf dieselbe Weise, sowie von A. Friedberg (Dissertat., Halle 1909, S. 34) aus Benzyl-acetophenon erhalten.

¹⁸⁾ Die Angaben von Friedberg (l. c., S. 35) über diese Substanz sind sehr wenig exakt. So liefert vor allem die Bromierung derselben das schön krystallisierende 1.1.3-Triphenyl-2-brom-propen-(I) vom Schmp. 97—98° (aus Eisessig). — 0.1678 g Sbst.: 4.73 ccm *n*₁₀-AgNO₃ (nach Baubigny). C₂₁H₁₇Br. Ber. Br 22.89, Gef. Br 22.53. — Durch alkohol. Alkali wird auch nach längerem Kochen kein Bromwasserstoff zum Triphenyl-allen abgespalten.

¹⁹⁾ Paterno und Chieffi, C. 1910, I 333, II 82, erhielten durch Belichten eines Gemischs von Benzophenon und Äthyl-benzol einen Triphenyl-propylalkohol, der wie unser 1.1.3-Triphenyl-propylalkohol-(I) bei 88° schmilzt. Trotz dieser Übereinstimmung im Schmelzpunkt muß dieser Körper von unserem Alkohol verschieden sein, denn er liefert bei der Wasserabspaltung ein Triphenyl-propen vom Schmp. 87—89°. Wir stellten fest, daß das aus Hydratropasäure-ester, C₆H₅.CH(CH₃).CO₂C₂H₅, durch Einwirkung von 2 Mol. Magnesium-brombenzol und anschließendes Kochen mit Essigsäure-anhydrid zu erhaltende 1.1.2-Triphenyl-propen-(I), C₆H₅.(CH₃)C:C(C₆H₅)₂, den Schmp. 86—87° zeigt und somit wohl mit der Substanz von Paterno und Chieffi identisch ist. Der Alkohol dieser Forscher wäre dann der 1.1.2-Triphenyl-propylalkohol-(I), C₆H₅.(CH₃)CH.C(OH)(C₆H₅)₂, der durch Anlagerung der CH₂-Gruppe des Äthyl-benzols an das Benzophenon entstehen würde, eine Möglichkeit, die auch Paterno und Chieffi schon in Betracht ziehen.

0.2315 g Subst.: 0.7898 g CO₂, 0.1406 g H₂O.

C₂₁H₁₈. Ber. C 93.29, H 6.71. Gef. C 93.07, H 6.80.

Reduktion des Propens (4 g) mit siedendem Alkohol (60 g) und Natrium (6 g) liefert ganz glatt das

1.1.3-Triphenyl-propan (VI),

das sich aus Methylalkohol sehr gut umkrystallisieren läßt und farblose Krystalle vom Schmp. 46—47° bildet.

0.1757 g Subst.: 0.5977 g CO₂, 0.1168 g H₂O.

C₂₁H₂₀. Ber. C 92.60, H 7.40. Gef. C 92.80, H 7.44.

Bei der Durchführung vorliegender Arbeit standen dem einen von uns wieder Mittel aus der van-'t-Hoff-Stiftung zur Verfügung.

Marburg, Chemisches Institut der Universität.

389. G. Schroeter: Über den Chemismus der Auf- und Abbaureaktionen mittels Aluminiumchlorids.

[Aus d. Chem. Institut d. Tierärztl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 1. September 1924.)

Schon an anderer Stelle¹⁾ habe ich kurz über Umwandlungen berichtet, welche Tetralin unter dem Einfluß geringer Mengen Aluminiumchlorid erleidet; seither sind neue Beobachtungen hinzugekommen, sodaß der gesamte Vorgang sich nun ziemlich klar überschauen läßt. In kurzen Sätzen können die Ergebnisse folgenderart zusammengefaßt werden:

Wenn auf Tetralin 1—2% AlCl₃ einige Stunden bei 50—70° einwirkt, so bildet sich ein Körpergemisch, das neben unverändertem oder rückgebildetem (s. u.) Tetralin: Benzol, symm. Oktahydro-anthracen (Okthracen), symm. Oktahydro-phenanthren (Oktanthren), α -Phenyl- δ -2-tetra-lyl-butan nebst kleineren Mengen von 2.6'-Ditetralyl und von anderen Substanzen enthält. Behandelt man die durch Fraktionierung gewonnene Hauptkomponenten dieses Gemisches für sich wiederum mit kleinen Mengen AlCl₃, so wird: 1. Okthracen zur Hälfte in Oktanthren und ebenso das letztere zur Hälfte in Okthracen verwandelt; daneben entsteht in kleineren Mengen Dodekahydro-triphenylen und wahrscheinlich α -Tetra-lyl- δ -oktanthrenyl-butan oder Phenylen-bisoktanthrenyl-butan (s. w. u.).

2. α -Phenyl- δ -2-tetra-lyl-butan wird wieder in 2 Mol. Tetralin gespalten; ähnlich werden α -Tetra-lyl- δ -oktanthrenyl-butan usw. wieder in Oktanthren, Okthracen usw. gespalten.

Es handelt sich also um reversible Reaktionen, die Gleichgewichtszustände herbeiführen. Ehe eine Erklärung dieses gesamten Reaktionsmechanismus versucht wird, mögen einige allgemeine Betrachtungen über die ab- und aufbauende Wirkung des Aluminiumchlorids vorangeschickt werden. Die Wirkungsweise des AlCl₃ bei Aufbau- und Abbau-, sowie bei Umlagerungs-Reaktionen in der Kohlenstoff-Chemie ist vielgestaltig, und es ist zweifelhaft, ob man alle diese Wirkungen auf ein Grundprinzip zurückführen kann. Mehrere Forscher, so letzthin Wieland²⁾, haben glaubhaft zu machen versucht, daß organische Halogenverbindungen sich unter dem Einfluß von AlCl₃ an eine Doppelbindung des Benzolkerns addieren; Wieland

¹⁾ Ch. Z. 44, 758, 885 [1920] u. a. O.

²⁾ B. 55, 2246 [1922].