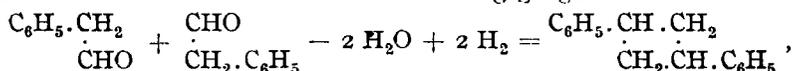


467. R. Stoermer und Cl. Thier:
Über die Konstitution des sogenannten Diphenyl-cyclobutans.
(Zum Teil mitbearbeitet von E. Laage¹⁾.)

[Aus d. Organ. Abteilung d. Chem. Instituts zu Rostock.]
 (Eingegangen am 22. Oktober 1925.)

Alle Bemühungen, aus Truxill- oder Truxinsäuren durch Abspaltung von Kohlendioxyd zu dem zugehörigen Mutter-Kohlenwasserstoff, dem 1.3- bzw. 1.2-Diphenyl-cyclobutan zu gelangen, sind bisher gescheitert. Als ein solcher wurde indessen vor langen Jahren eine Substanz angesprochen, die von dem einen von uns und Biesenbach²⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenyl-acetaldehyd bei höherer Temperatur unter Druck erhalten worden war und nach ihrem Verhalten wohl das 1.3-Diphenyl-cyclobutan sein konnte. Wir haben daher die Untersuchung dieser Verbindung wieder aufgenommen, deren Gewinnung in größerem Maßstabe uns allerdings erst durch die freigebige Überlassung von Phenyl-acetaldehyd in erheblicheren Mengen seitens der Firma Schimmel & Co. in Miltitz ermöglicht wurde³⁾.

Die Bildung des fraglichen Körpers, der bei der angegebenen Reaktion in leidlicher Ausbeute, aber nie ohne die Begleitung von Triphenyl-benzol und anderen Substanzen erhalten wurde, sollte nach der damals gegebenen Auffassung durch Kondensation von 2 Mol. des Aldehyds und nachfolgender Reduktion durch alkoholisches Kali vor sich gegangen sein:



während in ähnlicher Weise aus 3 Mol. Phenyl-acetaldehyd das Triphenyl-benzol sich gebildet haben mußte, das aber wegen der größeren Widerstandsfähigkeit des Benzolkerns nicht weiter hydriert wurde. Die jetzt wiederholten Analysen und Molekulargewichts-Bestimmungen deuteten wieder auf die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$, aber es zeigte sich, daß die früher angegebene Beständigkeit des öligen „Diphenyl-cyclobutans“ gegen Permanganat, auf Grund deren die Substanz als gesättigt angesehen wurde, nur eine scheinbare war. Während beim Schütteln mit verdünnter, wäßriger Permanganat-Lösung tatsächlich auch bei längerem Stehen keine Entfärbung eintrat, stellte sich, wenn man die Reaktion nach Klages⁴⁾ in verd. Alkohol vornahm, fast augenblicklich der Farbumschlag ein. Danach war die Verbindung ungesättigt, was durch die Bildung eines gut krystallisierten Dibromides, eines Nitrosochlorids und eines Pseudonitrosits bestätigt wurde.

Das als Diphenyl-cyclobutan angesprochene Produkt konnte daher ein Diphenyl-buten sein, da der Wasserstoff-Gehalt für ein Diphenyl-cyclobutan zu hoch war. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol, wie auf katalytischem Wege mit Hilfe von Palladium-Calciumcarbonat, wurde leicht der zugehörige gesättigte Kohlenwasserstoff erhalten, der wegen seines Siede-

¹⁾ Die Arbeit wurde gemeinsam mit meinem damaligen Privat-Assistenten Dr. Laage begonnen, nach dessen Übertritt in die Industrie mit Hrn. Thier fortgesetzt und beendet. Stoermer.

²⁾ Stoermer und Biesenbach, B. 38, 1965 [1905].

³⁾ Der Firma sei auch an dieser Stelle verbindlichst dafür gedankt. Stoermer.

⁴⁾ B. 35, 2641 [1902].

punktes (301—303°, korr.) und seiner sonstigen Beschaffenheit am meisten an das 1.3-Diphenyl-butan erinnerte, das von Stobbe und Posnjak⁵⁾ durch Reduktion des sogenannten flüssigen Distyrols mittels Jodwasserstoffs und Phosphors gewonnen war. Sdp. 295°, von uns gefunden: 301—303°, korr. Von den möglichen und bekannten Diphenyl-butanen könnte mit Ausnahme des genannten Kohlenwasserstoffs und vielleicht des 1.4-Diphenyl-butans, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot C_6H_5$, kein weiterer in Frage kommen, da deren Formeln im Bau mit der Entstehung aus Phenyl-acetaldehyd nicht in Übereinstimmung gebracht werden können. Das genannte 1.4-Diphenyl-butan⁶⁾ ist ein fester Körper (Schmp. 52°, Sdp. 317°), der sich von unserem, niemals krystallinisch erstarrenden Hydrierungsprodukt in allen Eigenschaften wesentlich unterscheidet. Somit erschien es notwendig, die Lage der Doppelbindung in unserem ungesättigten Diphenyl-buten zu bestimmen, für das, falls die Phenylgruppen also an den Kohlenstoff-Atomen 1 und 3 hafteten, drei Formeln in Frage kämen:

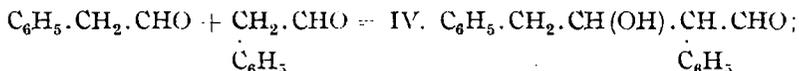


Formel I ist die des „flüssigen Distyrols“ von Stobbe und Posnjak, das im Gegensatz zu unserem Kohlenwasserstoff unzersetzt unter Atmosphären-Druck siedet, ein Dibromid vom Schmp. 102° liefert, während wir ein solches vom Schmp. 108—109° erhielten. Auch konnten wir aus dem „Distyrol“ weder ein Nitrosochlorid noch ein Pseudonitrosit gewinnen. Die Verbindung II, über die später berichtet werden soll⁷⁾, wurde synthetisch erhalten und kam ebenfalls nicht in Frage, da sie auf keine Weise ein krystallinisches Dibromid und auch kein Pseudonitrosit lieferte. Die Formel III schien daher zunächst die meiste Aussicht zu haben, für unseren Kohlenwasserstoff angenommen zu werden, zumal aus dem Dibromid ein Glykol erhalten wurde, das beim Erhitzen Formaldehyd abspaltete. Diese Reaktion, die noch genauer verfolgt werden soll, kann jedoch vielleicht auf eine tiefere Verwicklung zurückgeführt werden und kaum entscheidend sein, zumal die Entstehung gerade dieses Diphenyl-butens aus Phenyl-acetaldehyd nur sehr gezwungen erklärt werden kann.

Eine Disproportionierung des Aldehyds, nach dem Schema:



kann nicht in Betracht gezogen werden, da stets weit mehr an Kohlenwasserstoff gefunden wurde, als dieser Gleichung entspricht, und Phenyl-essigsäure nie beobachtet wurde. Jedenfalls sind die Säuren, die Stoermer und Biesenbach⁸⁾ fanden, und die Nebenprodukte, die jetzt auftraten (s. u.), weit verwickelter zusammengesetzt. Feststehen dürfte, daß zunächst eine Aldol-Kondensation einsetzt:



sodann könnte das alkoholische Kali die Aldehydgruppe reduziert und aus dem primären Alkohol Wasser abgespalten haben. Aber daß die sekundäre

⁵⁾ A. 371, 297 [1909].

⁶⁾ Freund und Immerwahr, B. 23, 2858 [1890]; Straus, A. 342, 213 [1905].

⁷⁾ von Hrn. stud. Kootz dargestellt. ⁸⁾ loc. cit.

Carbinolgruppe leichter zu CH_2 reduziert werden, als ihr Hydroxyl zur Wasser-Abspaltung nach der anderen Richtung hergeben sollte, erscheint ganz unverständlich, zumal die Reaktion, wie jetzt gefunden wurde, schon bei relativ niedriger Temperatur und ohne Anwendung von Druck recht glatt verläuft. Träte aber der letztere Fall ein, entstünde also zunächst ein doppelt ungesättigter Kohlenwasserstoff, so wäre nicht zu verstehen, weshalb bei der nun einsetzenden Hydrierung ausschließlich die eine Doppelbindung betroffen würde. Eine Anlagerung von nur zwei Wasserstoffatomen an die Enden des Systems würde zu dem Kohlenwasserstoff der Formel II führen, der von dem unsrigen, wie angeführt, bestimmt verschieden ist. Auch eine Umlagerung bzw. Aufspaltung von intermediär wirklich entstandenem Diphenyl-cyclobutan zu nicht cyclischem Diphenyl-buten halten wir nach dem Verhalten der Truxill- und Truxinsäuren selbst bei der Temperatur der Kalischmelze für ausgeschlossen, da hierbei wohl Isomerisationen, aber niemals einfache Ringspaltungen eintreten.

Einen Aufschluß über die wahre Natur des Kohlenwasserstoffs konnten nur Oxydationsversuche geben. Bei der durch Oxydation herbeigeführten Spaltung hätten nach Formel I Benzaldehyd und Hydratropaaldehyd bzw. die entsprechenden Säuren entstehen sollen, nach II Phenyl-acetaldehyd bzw. Phenyl-essigsäure und Acetophenon, nach III *o*-Benzyl-acetophenon und Formaldehyd bzw. Ameisensäure. Bei der Oxydation mit Chromsäure unter verschiedenen Bedingungen wurden neben unverändertem Kohlenwasserstoff nur Benzaldehyd und Benzoesäure gefunden, was zu der Vermutung führte, der Körper könne, der Formel I entsprechend, stereoisomer mit dem „flüssigen Distyrol“ sein. Aber die Versuche, das letztere, das durch Kochen von Zimtsäure mit Schwefelsäure hergestellt wird⁹⁾, mit alkoholischem Kali in unseren Kohlenwasserstoff, oder diesen wiederum mit der gleichen Schwefelsäure in das „Distyrol“ umzulagern, hatten keine Änderung in den Eigenschaften zur Folge. Auch blieb Hydratropaaldehyd oder -säure unauffindbar.

Die Oxydation mit Permanganat in schwach soda-alkalischer Suspension ergab Benzaldehyd, Benzoesäure und etwas Phenyl-essigsäure, aber kein Acetophenon, ein Ergebnis, das mit Formel II vereinbar wäre, da Phenyl-essigsäure¹⁰⁾ bei der Oxydation Benzoesäure und Benzaldehyd, Acetophenon¹¹⁾ Benzoesäure liefert. Dann hätte dieses Keton aber unbedingt bei der Ozon-Spaltung auftreten müssen, die uns aber auch nur Benzaldehyd, Benzoesäure und Phenyl-essigsäure lieferte. Die primär auftretenden Aldehyde mußten hiernach also Benzaldehyd und Phenyl-acetaldehyd sein, und dies führte zu der entscheidenden Vermutung, daß bei der Bildung des Kohlenwasserstoffs ein Kohlenstoffatom verloren gegangen und dieser gar nicht ein Diphenyl-buten, sondern das 1.3-Diphenyl-propen, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, sei. Vergleichende Versuche mit diesem bereits von Dieckmann und Kämmerer¹²⁾ aus α -Benzylzimtsäure und auch noch auf anderem Wege gewonnenen Kohlenwasserstoff ergaben völlige Übereinstimmung, auch in den Eigenschaften der am meisten charakteristischen Derivate, wie des Dibromids und Pseudonitrosits. Die

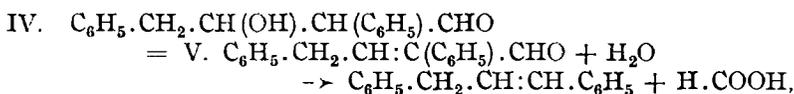
⁹⁾ Fittig und Erdmann, A. **216**, 180 [1883].

¹⁰⁾ Möller und Strecker, A. **113**, 67 [1860].

¹¹⁾ Beilstein, 3. Aufl., Bd. III, S. 119. ¹²⁾ B. **39**, 3048 [1906].

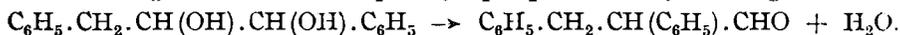
Siedepunkte beider Kohlenwasserstoffe lagen bei 15 mm bei 178—179°, die Schmelzpunkte bei 15—16°. Die Angaben der eben genannten Forscher, daß das 1.3-Diphenyl-propen nicht erstarre, ist zu berichtigen: in einer Eis-Kochsalz-Mischung wird es beim Impfen mit einem Krystall unserer Verbindung, die anfangs auch nur ölig erhalten war, sofort fest, an einer Identität ist also nicht mehr zu zweifeln. Der durch Reduktion entstehende gesättigte Körper (Sdp. 301—303°, korr.) ist demnach nicht das 1.3-Diphenyl-butan, sondern das 1.3-Diphenyl-propan, für das Konowalow und Dobrowolski¹³⁾ den Sdp. 298—299° (bei 758 mm), Merz und Weith¹⁴⁾ den Siedepunkt „oberhalb 300°“ angeben.

Was die Entstehung des 1.3-Diphenyl-propens aus Phenyl-acetaldehyd anlangt, so ist anzunehmen, daß das primär gebildete Aldol IV unter dem Einfluß des alkoholischen Kalis Wasser verliert und dann die Aldehydgruppe als Ameisensäure abspaltet:



gerade wie Diphenyl-acetaldehyd und *o*-Methoxy-diphenylacetaldehyd bei der Einwirkung von alkoholischem Kali in Diphenyl-methan bzw. Methoxy-diphenylmethan und Ameisensäure zerfallen¹⁵⁾.

Bei den oben angeführten Oxydationsversuchen wurde unter anderem auch die Einwirkung von Permanganat in Aceton bei Gegenwart von Schwefelsäure untersucht, wobei die unerwartete Bildung eines Aldehyd-Hydrates festgestellt wurde, dem die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$, H_2O zukam. Die Verbindung reduzierte ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung, lieferte ein Semicarbazon, aus dem das Hydrat wieder zu regenerieren war, aber kein Oxim und bei der Oxydation auch keine Säure. Hierbei trat, selbst mit Silberlösung, immer nur Verharzung ein. Wir erklären uns die Bildung dieser Verbindung so, daß das 1.3-Diphenyl-propen durch Permanganat zunächst zu einem Glykol oxydiert wird, das dann entsprechend den bekannten Untersuchungen von Tiffeneau¹⁶⁾ in saurer Lösung unter Phenyl-Wanderung sich zum 1.2-Diphenyl-propionaldehyd umlagert:



Eine weitere Untersuchung ist in Aussicht genommen.

Ziemlich verwickelter Natur war das Gemisch der bei der Herstellung des Diphenyl-propens in der alkoholisch-alkalischen Mutterlauge verbliebenen Verbindungen. Die jetzt veränderten Darstellungsbedingungen — Erhitzen des Phenyl-acetaldehyds mit alkoholischer Kalilauge im offenen Gefäß — hatten auch eine Änderung in den Eigenschaften der Nebenprodukte zur Folge. Beim Ansäuern fielen nicht mehr, wie früher¹⁷⁾, in Soda lösliche, sondern nur soda-unlösliche Produkte aus, die aber in heißer Kali- oder Natronlauge sich, wenn auch schwer, wieder lösten. Es gelang, drei verschiedene Verbindungen, offenbar Lactone, in kleiner Menge zu isolieren, die alle der gleichen Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_2$ entsprachen und die Schmelzpunkte 109°, 133° und 165° zeigten. Dazu gesellte sich dann noch ein viertes Iso-

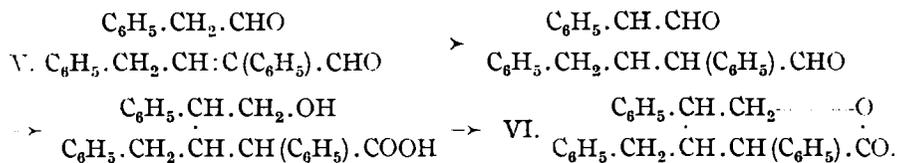
¹³⁾ C. 1905, II 826. ¹⁴⁾ B. 10, 760 [1877].

¹⁵⁾ Zincke, A. 198, 186 [1879]; Stoermer und Frick, B. 57, 24 [1924].

¹⁶⁾ C. 1906, II 670, 1909, I 1333. ¹⁷⁾ B. 38, 1966 [1905].

meres vom Schmp. 135⁰, das offenbar durch Umlagerung aus der Verbindung vom Schmp. 109⁰ entstanden war, als deren trocknes Natriumsalz zwecks Darstellung eines Methylesters mit Dimethylsulfat erhitzt wurde. Diese bei 135⁰ schmelzende Substanz gab mit der Verbindung vom Schmp. 133⁰ eine starke Depression. Das Isomere vom Schmp. 109⁰ existiert noch in einer zweiten dimorphen Form vom Schmp. 122⁰ und konnte später nicht wieder erhalten werden, da stets Umwandlung in die Verbindung vom Schmp. 122⁰ eintrat. Beim Lösen und Impfen ging die Modifikation vom Schmp. 109⁰ stets sofort in die vom Schmp. 122⁰ über. Weitere analoge Umwandlungen konnten nicht herbeigeführt werden, so daß also mit der Existenz von vier Isomeren gerechnet werden mußte.

Was die Entstehung dieser Substanzen anlangt, so dürfte folgendes Bild, das man sich von dem Vorgange machen kann, zutreffend sein. Das wiederholt erwähnte Aldol IV geht unter dem Einflusse von alkoholischem Kali in den ungesättigten Aldehyd V über, an den sich nun eine dritte Molekel Phenyl-acetaldehyd anlagert, unter Entstehung eines Dialdehyds, der der Cannizzaroschen Reaktion verfällt. Die so gebildete δ -Oxy-säure liefert dann ein Lacton, wobei es in diesem Falle gleichgültig ist, welche der Aldehydgruppen reduziert oder oxydiert wurde:



Dieses α, γ -Diphenyl- β -benzyl- δ -valerolacton (VI) hat die empirische Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_2$, wie die von uns gefundenen Isomeren. Derartige Anlagerungen von Aldehyden an ungesättigte Aldehyde unter Mitwirkung alkalischer Kondensationsmittel, wobei zuerst Dialdehyde und weiterhin Oxy-säuren bzw. Lactone entstehen, sind von Meerwein¹⁸⁾ beobachtet und untersucht worden. Dem angeführten Vorgange würde z. B. durchaus die Bildung des α, γ, γ -Trimethyl- β -äthyl- δ -valerolactons entsprechen, das aus Isobutyraldehyd und α -Methyl- β -äthyl-acrolein entsteht.

Bei stereochemischer Betrachtung am Modell des α, γ -Diphenyl- β -benzyl- δ -valerolactons ergibt sich, daß theoretisch vier racemische Isomere möglich sind, je nachdem die Phenyl- und Benzylgruppen auf derselben Seite der Lactonring-Ebene liegen oder auf verschiedenen. Die bisher aufgefundenen Umlagerung des einen Lactons in eines der anderen Isomeren scheint dafür zu sprechen, daß wir es wirklich mit den vier theoretisch möglichen Stereoformen des genannten Lactons zu tun haben, die einer eingehenderen Untersuchung unterworfen werden sollen, falls, wie zu hoffen, sich die Darstellungsbedingungen verbessern lassen.

Beschreibung der Versuche.

1,3-Diphenyl-propen (ω -Benzyl-styrol).

10 g Phenyl-acetaldehyd werden mit einer Lösung von 5 g KOH in 35 ccm Alkohol 2 Std. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit tiefgelb und weiterhin dunkelrot färbte. Nach

¹⁸⁾ B. 53, 1829 [1920].

dem Erkalten, wobei sich die Farbe wieder bis zu Gelb aufhellte, wurde Wasser zugesetzt und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Die gewaschene und getrocknete Äther-Lösung wurde nach Verjagen von Alkohol und Äther im Vakuum destilliert. Der Kohlenwasserstoff, bis zu 5.8 g (= 67%), siedet bei 14 mm Druck bei 178–179° (korr.), er erstarrt bei tiefer Temperatur zu flachen, anscheinend rhombischen Täfelchen vom Schmp. 15–16°. Im Kolben verbleibt noch eine ziemliche Menge eines harzigen Produktes, woraus jedoch kein einheitlicher Körper mehr zu isolieren war.

Der nach Dieckmann und Kämmerer (loc. cit.) aus α -Benzyl-zimtsäure gewonnene Kohlenwasserstoff stimmte in seinen Eigenschaften mit dem obigen Produkt völlig überein, insbesondere auch in den Schmelzpunkten des Dibromids und Pseudonitrosits.

Die Einheitlichkeit des 1,3-Diphenyl-propens ergab sich daraus, daß es beim Bromieren in Schwefelkohlenstoff ein Dibromid lieferte, das restlos zu farblosen Nadeln von Schmp. 109° (Dieckmann und Kämmerer: 110°) erstarrte. Auch beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol wurde in den Mutterlaugen keine andere Verbindung angetroffen.

0.1575 g Sbst.: 0.1658 g AgBr. — $C_{15}H_{14}Br_2$. Ber. Br 45.14. Gef. Br 44.81.

Eine erneute Molekulargewichts-Bestimmung des Kohlenwasserstoffs ergab:

1.9424 g in 23.85 g Benzol, Sdp.-Erhöhung 1.08°.

$C_{15}H_{14}$. Ber. M.-G. 194. Gef. M.-G. 195.9.

Beim Behandeln des Dibromids mit Zinkstaub und Alkohol am Rückflußkühler wurde der angenehm hyazinthen-ähnlich riechende Kohlenwasserstoff mit allen seinen Eigenschaften glatt zurückerhalten.

Das Pseudonitrosit des Diphenyl-propens erhält man, wenn man 6 g des Kohlenwasserstoffs mit 10 g frisch destilliertem Amylnitrit und 50 ccm Eisessig 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen läßt oder nur 15 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Man erhält ein farbloses Krystallpulver (4.8 g), das, da es in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist, mit Äther gewaschen und so rein erhalten wird. Der Schmelzpunkt ist stets, wie auch sonst bei Pseudonitrositen, ziemlich unscharf und liegt, je nach der Art des Erhitzens, zwischen 142° und 150°, unter Aufschäumen. Es löst sich in siedendem Xylol mit grüner Farbe, aber nicht ohne Zersetzung, teilweise auch in heißem Eisessig.

0.1302 g Sbst.: 11.3 ccm N (14°, 760 mm). — 0.1360 g Sbst.: 12.6 ccm N (23°, 753 mm).

$C_{15}H_{14} \cdot N_2O_2$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.34, 10.58.

Beim Erhitzen des Nitrosits (3.2 g) mit Diäthylamin (3 g) in 20 ccm Alkohol geht es nach einigen Stunden in Lösung, und auf Zusatz von Wasser fällt dann das Diphenyl-propen-nitrodiäthylamin aus, das bald krystallinisch erstarrt. Aus verd. Alkohol umkrystallisiert, bildet es gelbliche Krystalle vom Schmp. 93°.

7.853 mg Sbst.: 0.64 ccm N (22°, 762 mm). — $C_{18}H_{24}O_2N_2$. Ber. N 8.94. Gef. N 9.20.

In ähnlicher Weise wie das Pseudonitrosit entsteht das Nitrosochlorid des Diphenyl-propens, wenn man letzteres (2 g) mit Amylnitrit (3 g) und mit Salzsäure gesättigtem Eisessig (20 g) mischt, wobei unter Erwärmung (Kühlen!) Braunfärbung und Abscheidung eines Krystallbreies eintritt, der abgenutscht und mit Eisessig und Äther gewaschen wird. Ausbeute 0.7–0.8 g. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzol schmilzt das Nitrosochlorid

bei 166° unter Aufschäumen und bildet ein farbloses Krystallpulver, das in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester unlöslich, in Benzol mit grüner Farbe löslich ist. Beim Schmelzen im Reagensrohr tritt Grünfärbung und Zersetzung ein unter Abgabe von nitrosen Gasen.

0.1277 g Sbst.: 6.0 ccm N (23°, 758 mm). — 0.1006 g Sbst.: 0.0540 g AgCl.
 $C_{16}H_{14} \cdot NOCl$. Ber. N 5.39, Cl 13.68. Gef. N 5.42, Cl 13.3.

Die Hydrierung des Diphenyl-propens gelingt leicht, wenn man 5 g in 60 ccm Alkohol in der Siedehitze nach und nach mit 5 g Natrium versetzt und das Reaktionsprodukt wie üblich aufarbeitet. Rascher gelingt die Reduktion, wenn man 5 g des Kohlenwasserstoffes in 50 ccm Alkohol mit 2 g palladiertem Calciumcarbonat¹⁹⁾ und der berechneten Menge Wasserstoff schüttelt; die Hydrierung ist dann in 15 Min. beendet. Der Siedepunkt des gewonnenen 1.3-Diphenyl-propans lag bei 301–303° (korr.) bzw. bei 166–168° bei 16 mm Druck.

Beim Kochen des Diphenyl-propens mit 50-proz. Schwefelsäure blieb der Kohlenwasserstoff völlig unverändert und ergab nur das Dibromid vom Schmp. 109°. Der Versuch wurde angestellt, als die Möglichkeit noch erwogen wurde, es könnte stereoisomer mit dem „flüssigen Distyrol“ sein. Ebenso blieb dieser letztere Kohlenwasserstoff, dargestellt nach Fittig und Erdmann²⁰⁾, seinerseits beim Erhitzen mit alkoholischer Kalifauge durchaus unverändert. Beim Bromieren dieses „Distyrols“ wurde übrigens neben dem schon bekannten Dibromid vom Schmp. 102° noch ein zweites vom Schmp. 120° aufgefunden.

0.1438 g Sbst.: 0.1465 g AgBr. — $C_{16}H_{16}Br_2$. Ber. Br 43.43. Gef. Br 43.36.
 Hierüber wird später berichtet werden.

Bei der Oxydation des Diphenyl-propens mit Permanganat in alkalischer Lösung wurde neben viel unverändertem Kohlenwasserstoff nur Benzaldehyd (als Semicarbazon nachgewiesen), Benzoesäure und Phenyl-essigsäure gefunden. Die Trennung der beiden Säuren gelang nach Abscheidung der Hauptmenge der schwerer löslichen Benzoesäure durch langsames Auskrystallisieren aus Wasser und mechanische Auslese der genügend großen Krystalle der letzteren Säure (Schmp. 75–76°, Mischprobe). Bei der gleichen Oxydation, aber in Aceton-Lösung, wurde neben den angeführten Stoffen in sehr geringer Menge eine Substanz vom Schmp. 116–117° gefunden, die sich aus dem unveränderten Kohlenwasserstoff nach einiger Zeit ausschied. Der gleiche Körper entstand in erheblich größerer Menge, als das Diphenyl-propen (2.5 g), in 10 ccm Aceton gelöst, mit einer Lösung von 1.6 g $KMnO_4$ in 100 ccm Aceton nach Zusatz von 20 ccm 10-proz. Schwefelsäure versetzt wurde. Entfärbung trat sofort ein; der Braunstein wurde abfiltriert, das Filtrat vom Aceton befreit, der Rückstand mit Äther aufgenommen und mit Soda ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein mit Öl durchsetzter Krystallbrei, der durch Absaugen vom Öl (Benzaldehyd und Kohlenwasserstoff) befreit und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Die so rein gewonnene Verbindung vom Schmp. 116–117° reduzierte Silberlösung und Fehlingsche Lösung und ergab ein Semicarbazon vom Schmp. 189°, das beim Kochen mit 10-proz. Schwefelsäure die Verbindung 116–117° zurücklieferte. Nach der Analyse liegt das Hydrat eines Aldehyds, wohl des α, β -Diphenyl-propionaldehyds, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHO$, H_2O , vor.

¹⁹⁾ Busch und Stöve, B. 49, 1064 [1916].

²⁰⁾ A. 216, 190 [1883].

0.1059 g Sbst.: 0.3090 g CO₂, 0.064 g H₂O. — 0.1036 g Sbst.: 0.3009 g CO₂, 0.0626 g H₂O.

C₁₅H₁₄O, H₂O. Ber. C 78.94, H 7.01. Gef. C 79.60, 79.23, H 6.91, 6.76.

C₁₅H₁₄O. Ber. C 85.71, H 6.66.

Analyse des Semicarbazons. 6.778 mg Sbst.: 0.92 ccm N (22°, 762 mm).

C₁₆H₁₇ON₃. Ber. N 15.73. Gef. N 15.33.

Ähnliche Hydrate von Aldehyden sind auch sonst bekannt, z. B. vom Phenoxy-acetaldehyd und seinen Homologen. Ein Oxim und die zugehörige Säure waren aus dem Diphenyl-propionaldehyd nicht zu erhalten. Er löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwerer in Äther; konz. Schwefelsäure löst mit dunkelroter Farbe, die auf Wasser-Zusatz verschwindet.

Bei der Ozonisierung des Diphenyl-propens, die in Eisessig vorgenommen wurde, konnten als Zersetzungsprodukte nur Benzaldehyd, Benzoessäure und Phenyl-essigsäure nachgewiesen werden.

Die Lactone C₂₄H₂₂O₂.

Die bei der Gewinnung des Diphenyl-propens zurückbleibende alkalische Lösung gab beim Ansäuern einen in Soda unlöslichen Niederschlag, der sich nur in heißer Kali- oder Natronlauge wieder auflöste. Das Substanzgemisch ließ sich mit Lösungsmitteln wie Alkohol, Eisessig oder Aceton nicht zerlegen, eine Trennung gelang aber folgendermaßen: Das Produkt wurde mit 20-proz. Kalilauge erhitzt und dann mit so viel Wasser versetzt, daß gerade Lösung eintrat. Beim Erkalten schied sich ein Kaliumsalz in kleinen schillernden Blättchen ab, das abgesogen, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und dann nach dem Lösen in Wasser durch Säure zerlegt wurde. Das gewonnene Lacton zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 108—109° und lieferte auch beim Erwärmen mit Natronlauge ein recht schwer lösliches Natriumsalz der dazu gehörigen Oxy-säure. Das Lacton ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton; aus verd. Alkohol krystallisiert es in feinen, weißen, verfilzten Nadelchen.

0.1308 g Sbst.: 0.4030 g CO₂, 0.0776 g H₂O. — 0.1300 g Sbst.: 0.4023 g CO₂, 0.0776 g H₂O.

C₂₄H₂₂O₂. Ber. C 84.17, H 6.48. Gef. C 84.05, 84.42, H 6.63, 6.68.

Die erwähnte abgesogene, alkalische Lösung gab beim Ansäuern einen Niederschlag, der beim Fraktionieren aus Alkohol sich in zwei Verbindungen von den Schmp. 165° und 133° zerlegen ließ; beide waren jedoch nur in recht geringer Menge rein zu erhalten. Ihrer Natur nach waren sie ebenfalls Lactone, das vom Schmp. 165° ist in Alkohol am schwersten löslich, ziemlich leicht in Aceton und Eisessig. Aus Aceton krystallisiert der Körper bei langsamem Verdunsten in recht dicken Krystallen, aus verd. Alkohol in kleinen Blättchen. Das Lacton vom Schmp. 133° fällt aus Alkohol in durchsichtigen Stäbchen aus.

Lacton vom Schmp. 165°. 0.1543 g Sbst.: 0.4750 g CO₂, 0.0856 g H₂O. — 0.1295 g Sbst.: 0.3987 g CO₂, 0.0734 g H₂O.

Lacton vom Schmp. 133°. 0.1540 g Sbst.: 0.4755 g CO₂, 0.0918 g H₂O.

C₂₄H₂₂O₂. Ber. C 84.17, H 6.48.

Lacton vom Schmp. 165°. Gef. „ 83.98, 83.99, „ 6.21, 6.30.

Lacton vom Schmp. 133°. Gef. „ 84.23, „ 6.67.

Bei dem Versuche, das in größerer Menge erhaltene Lacton in alkalischer Lösung durch Dimethylsulfat zu methylieren, wurde kein Ester einer Oxy-säure erhalten, obgleich überschüssiges Dimethylsulfat verwendet wurde.

Als die noch alkalische Lösung dann wieder angesäuert wurde, fiel nicht das Lacton vom Schmp. 108,5° wieder aus, sondern ein Körper vom Schmp. 122°, der sich als isomorphe Modifikation des ersteren erwies. Beim Schmelzen und Impfen oder Lösen in Alkohol und Impfen mit der höher schmelzenden Form wurde stets nur diese wieder erhalten, die in kleinen Blättchen krystallisiert. Eine Umwandlung im umgekehrten Sinne konnte nicht herbeigeführt werden.

0.1293 g Subst.: 0.3766 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1390 g Subst.: 0.4304 g CO₂, 0.0836 g H₂O.

C₂₄H₂₂O₂. Ber. C 84.17, H 6.48.

Iacton vom Schmp. 122°. Gef. „ 84.01, 84.47, „ 6.5, 6.73.

Bei späteren Aufarbeitungen der alkalischen Mutterlauge der Darstellung wurde das Lacton vom Schmp. 108—109° nicht wieder erhalten, sondern stets das vom Schmp. 122°. Wurde das aus einer dieser beiden Formen erhaltene Natriumsalz trocken mit einem starken Überschuß von Dimethylsulfat auf dem Wasserbade erhitzt, so entstand eine Verbindung, die zunächst bei 125° schmolz und vielleicht ein Methylester war, was noch näher geprüft werden soll. Wurde sie durch Kochen mit Alkali in Lösung gebracht und die Lösung angesäuert, so wurde nicht das Lacton vom Schmp. 122° erhalten, sondern eine neue vierte Verbindung gleicher Zusammensetzung vom Schmp. 135° (aus Alkohol), die bei der Mischprobe sowohl mit dem Lacton vom Schmp. 122° wie mit dem vom Schmp. 133° starke Depressionen (bis zu 20°) ergab.

0.1042 g Subst.: 0.3230 g CO₂, 0.0623 g H₂O. — 0.1110 g Subst.: 0.3438 g CO₂, 0.0656 g H₂O.

C₂₄H₂₂O₂. Ber. C 84.17, H 6.48.

Iacton vom Schmp. 135°. Gef. „ 84.56, 84.50, „ 6.69, 6.61.

Es sind also vier verschiedene Verbindungen bekannt, die ihrer Zusammensetzung nach als α, γ -Diphenyl- β -benzyl- δ -valerolactone ausgesprochen werden dürfen.

Rostock, im Oktober 1925.

468. M. Nierenstein:

Notiz zur Einwirkung des Diazo-methans auf Cellulose.

(Eingegangen am 23. Oktober 1925.)

In der vor kurzem erschienenen Arbeit von L. Schmid¹⁾ heißt es: „Bei Cellulose, mit der ich die ersten Versuche ausführte, zeigte es sich, daß überhaupt keine Reaktion mit Diazo-methan eintritt.“ Dem kann ich nicht beipflichten, da nach Versuchen, die Hr. A. Geake auf meine Veranlassung vor 11 Jahren ausgeführt hat, die Baumwoll-Cellulose, die uns seinerzeit Hr. C. Schwalbe gesandt hatte, mit Diazo-methan sich teilweise methylieren läßt²⁾. Die so methylierte Baumwoll-Cellulose gab bei verschiedenen Proben OCH₃ = 1.5—4.2%; die höheren Werte wurden bei denjenigen Präparaten gefunden, bei deren Methylieren auch metallisches Kupfer zur Verwendung kam.

Bristol, den 20. Oktober 1925.

¹⁾ B. 58, 1963 [1925].

²⁾ vergl. Geake und Nierenstein, H. 92, 150 Anm. 3 [1914].