

3.4-Isopropyliden- β -methyl-galaktosid (1.5) (VI).

0.9 g β -Methyl-galaktosid werden in 220 ccm trockenem Aceton gelöst und mit 4 g wasser-freiem Kupfersulfat 4 Tage geschüttelt. Dann wird mit Kieselgur geklärt, abfiltriert und im Vakuum eingedampft. Der krystallisierte Rückstand wird aus Benzol umgelöst, Nadeln. Leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol, Schmp. 134–135°.

6.226 mg Sbst.: 6.292 mg AgJ (Mikro-methoxy). — 0.0746 g Sbst. verbraucht. 18.64 ccm n_{10}^J -Jodlösung.

$C_{10}H_{18}O_6$ (234.18). Ber. OCH_3 13.25, Aceton 24.79. Gef. OCH_3 13.36, Aceton 24.18.

$$[\alpha]_D^{17} = +(100 \times 0.24) : (1 \times 1.145) = +20.96^\circ \text{ (Wasser).}$$

Abspaltung des Acetons: 0.1211 g der Aceton-Verbindung werden in 1 ccm Methylalkohol gelöst und 9 ccm methylalkoholische Salzsäure zugegeben, so daß die Säure-Konzentration 1% ist. Die Drehung fiel von $[\alpha]_D^{14} = +5^\circ$ (30 Sek. nach der Säure-Zugabe) in 4 Min. auf -13.2° (Endwert). Mit Silbercarbonat neutralisiert, mit Kieselgur geklärt, filtriert und im Vakuum eingedampft. Der krystallisierte Rückstand wird aus absol. Alkohol umgelöst und durch Drehung, Schmp. 176–177° und Misch-Schmp. (keine Depression) mit β -Methyl-galaktosid identifiziert. $[\alpha]_D^{15} = \pm 0^\circ$ (Wasser).

Darstellung des Galaktosans (α 1.5) (β 1.6) aus β -Galaktose.

5.8 g β -Galaktose ($[\alpha]_D = +56.7^\circ$ in Wasser, 3 Min. nach der Lösung) werden im Hochvakuum (0.1 mm) erhitzt. Bei 270° Luftbad-Temperatur beginnt unter Zersetzung die Destillation eines gelben Öls ($p = 3$ mm). Die Temperatur muß allmählich bis auf 360° gesteigert werden. Das wasserhaltige Destillat wird über Schwefelsäure eingengt und scheidet nach dem Impfen mit Galaktosan (α 1.5) (β 1.6) eine geringe Menge Krystalle ab. Nach 3 Wochen wird auf Ton gestrichen. Die Krystalle werden aus Essigester umgelöst. Schmp. 218–220°. (Misch-Schmp. 219–220°.)

$$[\alpha]_D^{14} = -(100 \times 0.14) : (0.5 \times 1.354 \times 1.0056) = -20.5^\circ \text{ (Wasser).}$$

107. K. v. Auwers:

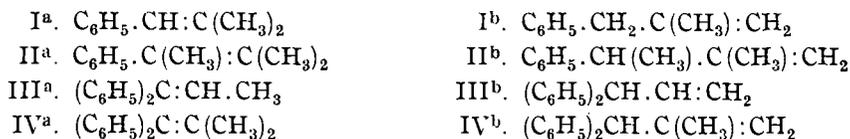
Über die Struktur einiger phenylierter Olefine.

(Eingegangen am 5. Februar 1929.)

In ihrer Arbeit¹⁾ „Über Produkte der Addition von Alkalimetall an mehrfache Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen“ bezeichnen Schlenk und Bergmann es als „eine sich späterhin immer wieder bestätigende Regel, daß ein ungesättigtes Kohlenstoffatom zur Natrium-Addition dann geneigt ist, wenn es mit Arylgruppen verknüpft ist“. Zwar haben die Autoren selber bei einer ganzen Reihe von Styrol-Derivaten ein ihren Erwartungen nicht entsprechendes Verhalten festgestellt, sie sind aber von der Allgemeingültigkeit jener Regel so überzeugt, daß sie zur Beseitigung aller Widersprüche die bisherigen Formeln der fraglichen Verbindungen abändern zu dürfen glauben.

¹⁾ A. 463, 2 [1928].

Beispielsweise sollen die Formeln I^a–IV^a durch die Formeln I^b–IV^b ersetzt werden.



Nach der erwähnten Regel müßten die Verbindungen I^a–IV^a, vor allem die mit einer *gem.*-Diphenylgruppe, Natrium anlagern; ihre tatsächliche Indifferenz gegen dieses Metall würde dagegen eine Selbstverständlichkeit sein, wenn ihnen in Wirklichkeit die Formeln I^b–IV^b zukämen, da dann an keinem der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome ein Phenyl haften würde.

Schlenk und Bergmann schreiben, daß eine Durchsicht der Literatur in Bezug auf chemische Reaktionen der von ihnen neuartig formulierten Äthylene zu keinem Fall geführt habe, der irgend etwas gegen ihre Annahme aussagen könnte. Das trifft für verschiedene der oben aufgeführten Verbindungen und einige andere zu, jedoch nur deswegen, weil über Umsetzungen dieser Körper überhaupt nichts bekannt ist. Wo solche Substanzen nicht nur als Endprodukte erhalten, sondern zu weiteren Reaktionen verwendet wurden, liegen die Dinge anders. Beispielsweise sprechen die mit dem β , β -Dimethyl-styrol (Ia) ausgeführten Reaktionen unbedingt für die Richtigkeit der gebräuchlichen Formel.

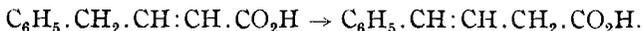
Ganz abgesehen aber von Einzelheiten, bieten schon die Bildungsweisen jener Kohlenwasserstoffe einen triftigen Grund, die neuen Formeln abzulehnen, oder sie zum mindesten von vornherein als sehr unwahrscheinlich zu bezeichnen. Diese Körper entstehen regelmäßig, wenn man aus Carbinolen oder den entsprechenden Haloiden, in denen sich das Hydroxyl oder Halogen in α - oder β -Stellung zum Benzolkern befinden, Wasser oder Halogenwasserstoff abspaltet, also z. B.:



Im zweiten Falle wäre die Bildung eines Körpers von der Formel Ib an sich denkbar; man erhält jedoch dieselbe Substanz, wie auf dem anderen Wege, und für diese kann nur Formel Ia in Frage kommen, denn eine Verschiebung der zum Benzolkern konjugierten Doppelbindung aus dieser begünstigten Lage nach der β -Stellung hin, würde allen Erfahrungen auf diesem Gebiete widersprechen²⁾. Man kennt zwar Fälle, in denen ein Gleichgewicht zwischen konjugiertem und nicht-konjugiertem System herrscht — z. B. bei den Homologen der Acrylsäure —, das unter Umständen sogar stark zugunsten des letzteren verschoben sein kann. Für die aromatischen Verbindungen mit einer Äthylen-Bindung in der Seitenkette gilt aber das Gesetz, daß die Doppelbindung nach Möglichkeit zum Kern wandert, wie u. a. die

²⁾ Sabatier und Murat, Ann. Chim. [9] 4, 288 [1915], die bei der Destillation des Carbinols (C₆H₅)₂C(OH).CH₂.CH₃ neben dem festen Hauptprodukt (C₆H₅)₂C:CH.CH₃ in sehr geringer Menge ein Öl erhielten, glauben allerdings, daß dieses das Isomere (C₆H₅)₂CH.CH:CH₂ gewesen sei. Da sich jedoch aus den von den Autoren angegebenen Daten eine beträchtliche Exaltation des Brechungsvermögens berechnet, wird das Produkt im wesentlichen gleichfalls aus echtem Styrol bestanden haben, dem irgendeine Verunreinigung beigemischt war.

ausgedehnten Untersuchungen von Klages³⁾ über die verschiedenen Arten der „Styrole“ und „Styrolene“ beweisen. Diese Neigung ist so groß, daß bekanntlich die γ -Phenyl-crotonsäure trotz der in ihrem Molekül vorhandenen Konjugation mit größter Leichtigkeit in die γ -Phenyl-[vinyl-essigsäure] übergeht:



Die von Schlenk und Bergmann vorgeschlagenen Formeln könnten daher nur dann in Erwägung gezogen werden, wenn eindeutige Strukturbeweise für sie beigebracht würden, doch ist dies von den Autoren nicht versucht worden⁴⁾.

Aber auch ohne besondere chemische Untersuchungen kann kein Zweifel an der Richtigkeit der geltenden Formeln bestehen, da sie durch das spektrochemische Verhalten jener Körper bewiesen wird. Schon Klages (a. a. O.) hat auf die Unterschiede in der Molekularrefraktion der verschiedenen „Styrol-Arten“ hingewiesen und sie zur Charakteristik der einzelnen Gruppen benutzt. Nachdem inzwischen die Spektrochemie nach der quantitativen Seite hin weiter ausgebaut ist, lassen sich mit ihrer Hilfe Strukturbeweise gerade bei dieser Körperklasse mit aller Schärfe führen.

In der Tabelle auf S. 696 sind die spezifischen Exaltationen einer Reihe einfach bis dreifach phenylierter Olefine zusammengestellt, wobei den Körpern die gebräuchlichen Formeln gegeben sind. Werte, die bei höheren Temperaturen erhalten wurden, sind durch *kursiven* Druck gekennzeichnet. Um diese Refraktionswerte mit den anderen vergleichbar zu machen, sind die auf 20⁰ ungerechneten Werte beigelegt. Für die Dispersion ist eine Umrechnung nicht erforderlich.

Sämtliche Verbindungen der Tabelle weisen mehr oder weniger starke Exaltationen auf, ein Beweis dafür, daß sie ausnahmslos ein konjugiertes System in ihren Molekülen besitzen. Daß die wechselnde Höhe der Überschüsse in gesetzmäßiger Beziehung zur Struktur der Körper steht, erkennt man leicht bei näherer Betrachtung der Zahlen.

³⁾ Vgl. z. B. B. 37, 2301 [1904].

⁴⁾ Zugunsten ihrer Annahme, daß das 1.1.2-Triphenyl-2-methyl-äthylen nicht nach Va, sondern nach Vb gebaut sei:



führen Schlenk und Bergmann die Tatsache an, daß bei der Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff ein Bromid entsteht, dem nach Meisenheimer, A. 456, 143 [1927], die Formel $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ zukommt. Sie nehmen dabei an, daß der Körper aus einem ursprünglichen Anlagerungsprodukt durch Abspaltung von Bromwasserstoff entstehe. Nun gewinnt man aber aus den Beobachtungen Meisenheimers über die Bromierung von Triphenyl-äthylen und Triphenyl-methyl-äthylen den Eindruck, daß es, ähnlich wie bei Keto-Phnol-Gemischen, von den Versuchs-Bedingungen, insbesondere auch von der Art des Lösungsmittels, abhängt, ob Addition oder Substitution erfolgt. Bei dem ersten der beiden Kohlenwasserstoffe lassen sich beide Reaktionen verwirklichen; beim zweiten findet offenbar Substitution weit leichter statt, so daß die Bedingungen für einen etwaigen Anlagerungsprozeß noch unbekannt sind; das Tetraphenyl-äthylen endlich vermag nach den bisherigen Versuchen bestimmt kein Brom mehr anzulagern, und da auch eine Substitution unter den üblichen Versuchs-Bedingungen ausgeschlossen ist, findet überhaupt keine Umsetzung statt. Da das erwähnte Bromid als das Produkt einer direkten Substitution aufzufassen ist, spricht somit seine Existenz für die Richtigkeit der Formel Va des Kohlenwasserstoffs.

Tabelle I

Nr.	Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma\alpha-\Sigma\gamma)$	$E(\Sigma\gamma-\Sigma\alpha)$	$E\Sigma_D^0$
1	$C_6H_5.CH:CH_2$	+1.05	+1.10	+38 %	+43 %	+1.1 ⁵⁾
2	$C_6H_5.CH:CH.CH_3$	+1.09	+1.19	+43 %	+48 %	+1.2 ⁶⁾
3	$C_6H_5.CH:C(CH_3)_2$	+0.64	+0.70	+28 %	+32 %	+0.7 ⁷⁾
4	$C_6H_5.C(CH_3):CH_2$	+0.62	+0.68	31 %	+32 %	+0.7 ⁸⁾
5	$C_6H_5.C(CH_3):CH.CH_3$	+0.63	+0.67	+29 %	+32 %	+0.65 ⁹⁾
6	$C_6H_5.C(CH_3):C(CH_3)_2$	+0.44	+0.48	+20 %	+22 %	+0.5 ¹⁰⁾
7	$(C_6H_5)_2C:CH_2$	+0.88	+0.95	+34 %	+38 %	+0.95 ¹¹⁾
8	$(C_6H_5)_2C:CH.CH_3$	+0.96	+1.08	+37 %	—	+0.9 ¹²⁾
9	$(C_6H_5)_2C:C(CH_3)_2$	+0.67	+0.74	+31 %	+35 %	+0.75 ¹³⁾
10	$C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$	+3.24	+3.57	+142 %	—	+3.55 ¹⁴⁾
11	$C_6H_5.CH:C(CH_3).C_6H_5$	+2.04	+2.17	+74 %	—	+1.9 ¹⁵⁾
12	$(C_6H_5)_2C:CH.C_6H_5$	+2.02	+2.22	+90 %	—	+2.0 ¹⁶⁾
13	$(C_6H_5)_2C:C(CH_3).C_6H_5$	+1.35	+1.47	+48 %	—	+1.2 ¹⁷⁾

Die ersten beiden Substanzen sind Styrole mit unverzweigter Seitenkette; ihre Konstanten stellen die spektrochemischen Normalwerte dieser Körperklasse dar. Läuft die Kette in eine *gem.*-Dimethylgruppe aus (Nr. 3), so macht sich deren bekannte deprimierende Wirkung geltend, und zwar in diesem Falle recht kräftig.

Die Verbindungen 4 und 5 zeigen den charakteristischen Einfluß eines störenden Substituenten in der Konjugation, der zu einer Erniedrigung der $E\Sigma$ -Werte führt. Kommt noch eine *gem.*-Dimethylgruppe hinzu (Nr. 6), so ist ein weiteres Sinken der Werte die Folge.

In den Körpern 7 und 8 liegen Substanzen mit einer gekreuzten Konjugation vor. Ein derartiges System entsteht, wenn in eine Konjugation ein störender Substituent eintritt, der durch eine Doppelbindung eine neue Konjugation schafft. Der sich hieraus ergebende spektrochemische Effekt hängt ab von der Exaltation des ursprünglich vorhandenen, einfachen konjugierten Systems und von der Natur des eingetretenen Substituenten, d. h. davon, ob dieser in seiner Doppelrolle mehr den exaltations-steigernden Einfluß der neuen Konjugation oder den erniedrigenden des störenden Substituenten hervorzukehren vermag. Im allgemeinen sind die spezifischen Exaltationen einer gekreuzten Konjugation geringer als die der zugehörigen einfachen; Einzelheiten sind bei anderen Gelegenheiten besprochen worden. In den Verbindungen 7 und 8 heben sich die entgegengesetzten Wirkungen des neu eingetretenen Phenyls ziemlich auf, denn die $E\Sigma$ -Werte bleiben nur wenig hinter denen der Stammsubstanzen zurück. Körper 9 läßt wieder den charakteristischen Einfluß des *gem.*-Dimethyls erkennen.

⁵⁾ A. 413, 295 [1916]. ⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 82, 86 [1910], 84, 32 [1911]. ⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 82, 93 [1910], 84, 33 [1911]. ⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 82, 89 [1910], 84, 33 [1911]. ⁹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 82, 91 [1910], 84, 33 [1911]. ¹⁰⁾ Ber. aus Bestimmung III, Journ. prakt. Chem. [2] 82, 93. ¹¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 84, 49 [1911]. ¹²⁾ Neue Werte; vergl. Journ. prakt. Chem. [2] 84, 50. ¹³⁾ Neue Bestimmungen. ¹⁴⁾ A. 443, 182 [1925]. — In Chinolin. ¹⁵⁾ A. 443, 182 [1925]. ¹⁶⁾ Neue Bestimmungen. ¹⁷⁾ Neue Bestimmungen.

Im Molekül des Stilbens (Nr. 10) ist eine gehäufte dreifache Konjugation vorhanden, die sehr starke Exaltationen hervorruft. Wie immer, wirkt in diesem Falle ein störender Substituent entsprechend kräftig (Nr. 11), selbst wenn er eine neue Konjugation schafft (Nr. 12). Doch läßt sich der Unterschied in der Wirkung von Methyl und Phenyl wenigstens in der Dispersion deutlich erkennen. Treten beide Radikale zugleich als störende Substituenten in die Konjugation ein, so sinken die Exaltationen weiter herab (Nr. 13).

Der Zusammenhang zwischen dem spektrochemischen Verhalten der in der Tabelle zusammengestellten Körper und ihrer Struktur ist so eng und gesetzmäßig, daß darin eine unbedingte Gewähr für die Richtigkeit der üblichen Formeln dieser Körper liegt. Ich halte die Spektrochemie keineswegs für unfehlbar, habe vielmehr wiederholt auf ihre Schwächen und Grenzen hingewiesen, auch immer von neuem betont, daß die Spektrochemie Hand in Hand mit der rein chemischen Forschung zu gehen hat. Aber auf der anderen Seite gibt es hundertfach bestätigte spektrochemische Tatsachen, über die sich der Chemiker nicht hinwegsetzen darf, wenn er Irrtümer vermeiden will. Daß man die Formeln der Verbindungen 3, 6, 8 und 9 der Tabelle durch solche ohne Konjugation ersetzen könne, ist angesichts des Zahlenmaterials völlig ausgeschlossen, denn die Spektrochemie ist nicht so launenhaft, daß etwa ein Körper von der Formel $(C_6H_5)_2CH.CH:CH_2$ ebenso hohe Exaltationen aufweisen könnte wie die ganz anders gebaute Verbindung $(C_6H_5)_2C:CH_2$. Der Satz: eine isolierte Äthylen-Doppelbindung kann nicht die Ursache einer über ihr Inkrement hinausgehenden Exaltation sein, ist zurzeit so sicher begründet, daß er als Richtschnur bei Konstitutions-Bestimmungen dienen kann und gegebenenfalls dienen muß. Eine absolute Wahrheit braucht er darum so wenig zu sein, wie viele andere chemische Regeln und Gesetze; aber Beobachtungen, die ihm zu widersprechen scheinen, müssen sorgfältigster Prüfung unterworfen werden¹⁸⁾.

Daß tatsächlich das Brechungsvermögen von Δ^2 -Styrolen nur die geringen, bei Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe allgemein üblichen Überschüsse aufweist, geht aus den Arbeiten von Klages¹⁹⁾ hervor. Eine Neuberechnung seiner Beobachtungen an drei Δ^2 -Styrolen lieferte folgende Werte für $E\Sigma_D$:

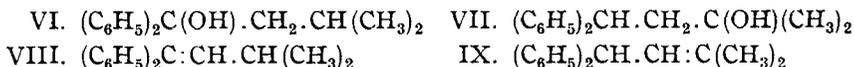
$C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_3$	+0.27
$C_6H_5.CH_2.CH:C(CH_3)_2$	+0.21
$C_6H_5.CH(CH_3).CH:C(CH_3)_2$	+0.39

¹⁸⁾ Daß die in der Literatur zu findenden Angaben über Dichte und Brechungsindices organischer Verbindungen nicht selten ungenau sind und zu falschen Schlüssen führen können, wurde bereits bei anderen Gelegenheiten erwähnt (vergl. z. B. B. 60, 2122 [1927]). So berechnen sich z. B. aus den von Reich, van Wijck und Waelle (Helv. chim. Acta 4, 242 [1921]) für eine Reihe von Styrolen mitgeteilten Daten Werte der Molekularrefraktion, die mit den theoretischen übereinstimmen oder gar hinter ihnen zurückbleiben, obwohl die betreffenden Körper sämtlich eine Konjugation besitzen und dementsprechend Exaltationen aufweisen sollten. Ob die Ausführung der Bestimmungen oder die Beschaffenheit der leicht veränderlichen Präparate die Schuld trägt, läßt sich ohne experimentelle Nachprüfung nicht entscheiden.

Beiläufig sei bemerkt, daß die in dieser Arbeit als Benzyliden-cyclohexan aufgefaßte Verbindung in Wirklichkeit das 1-Benzyl-cyclohexen-(1) ist; vergl. Auwers und Treppmann, B. 48, 1207 [1915].

¹⁹⁾ B. 37, 2306 ff. [1904].

Um dieses Material durch vollständige spektrochemische Bestimmungsreihen an einem Δ^2 -Styrol und einer isomeren Δ^1 -Verbindung zu ergänzen, sollten aus den Carbinolen VI und VII die Kohlenwasserstoffe VIII und IX dargestellt werden. Die beiden Carbinole, von denen das erste bereits bekannt



ist, ließen sich glatt gewinnen, ebenso der gleichfalls schon bekannte Körper VIII. Seine spezifischen Exaltationen beweisen seine Zugehörigkeit zur Gruppe der Δ^1 -Styrole:

$$E\Sigma_\alpha = +0.81, \quad E\Sigma_D = +0.88, \quad E(\Sigma\beta - \Sigma\alpha) = +33\%, \quad E(\Sigma\gamma - \Sigma\alpha) = +36\%.$$

Dagegen stieß man bei der Bereitung des Kohlenwasserstoffs IX auf Schwierigkeiten. Als man das Carbinol VII in das entsprechende Chlorid verwandelte und dieses mit Pyridin kochte, erhielt man ein Präparat, das sich durch Analyse und Beilstein-Probe als etwas chlorhaltig erwies. Man versuchte darauf, den Kohlenwasserstoff, ähnlich wie das Isomere VIII, durch Destillation des Carbinols unter gewöhnlichem Druck direkt zu gewinnen. Die optische Untersuchung des so erhaltenen Präparates zeigte jedoch, daß bei der hohen Reaktions-Temperatur — gegen 300° — das erwartete Δ^2 -Styrol sich bereits zum Teil in das Δ^1 -Isomere umgelagert hatte, denn die spezifischen Exaltationen lagen zwischen den für die beiden Gruppen charakteristischen Werten. Dies beweist von neuem, in welcher Richtung Doppelbindungen in den Seitenketten aromatischer Verbindungen zu wandern pflegen.

Durch passende Abänderung der Versuchs-Bedingungen würde man vermutlich auch zu sauberen Präparaten des Kohlenwasserstoffs IX gelangt sein, doch schien es nicht erforderlich, weitere Zeit und Mühe darauf zu verwenden. Denn, abgesehen von den Klagesschen Beobachtungen, hat schon vor 40 Jahren Eykman²⁰⁾ in grundlegenden Arbeiten dargetan, daß man Allyl- und Propenyl-derivate aromatischer Verbindungen leicht und sicher auf optischem Wege erkennen und unterscheiden kann. Da die spektrochemischen Untersuchungen dieses hervorragenden Forschers leider nicht so bekannt sind, wie sie es verdienen, habe ich aus dem umfangreichen Material drei Paare bekannter aromatischer Allyl- und Propenylverbindungen herausgegriffen und aus den Eykmanschen Daten die spezifischen Exaltationen berechnet.

Tabelle 2.

Name	Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma\beta - \Sigma\gamma)$	$E(\Sigma\gamma - \Sigma\alpha)$
Methyl-chavicol	$\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$	+0.24	+0.25	-17%	+18%
Anethol	$\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$	+1.36	+1.45	+64%	+73%
Eugenol	$(\text{HO})(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$	+0.48	+0.51	+28%	+29%
Iso-eugenol	$(\text{HO})(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$	+1.01	+1.08	+63%	—
Safrol	$\text{CH}_2\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$	+0.32	+0.35	+25%	+25%
Iso-safrol	$\text{CH}_2\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$	+1.24	+1.33	+69%	+78%

²⁰⁾ B. **22**, 2736, 3172 [1889], **23**, 855 [1890].

Nr.	Strukturformel	Optische Formel	Mol.-Gew.	t^0	d_4^t	n_D^t	n_{He}^t
8.	$(C_6H_5)_2C:CH.CH_3$	$C_{15}H_{14}$ 7	194.11	78.2	0.9710	1.56534	1.57329
9	$(C_6H_5)_2C:C(CH_3)_2$	$C_{16}H_{16}$ 7	208.13	17.6	1.0021	1.58167	1.58855
12	$(C_6H_5)_2C:CH.C_6H_5$	$C_{20}H_{18}$ 10	256.13	78.4	1.0373	1.62918	1.64012
13	$(C_6H_5)_2C:C(CH_3).C_6H_5$	$C_{21}H_{18}$ 10	270.14	100.2	0.9956	1.58414	1.59253
VIII	$(C_6H_5)_2C:CH.CH(CH_3)_2$	$C_{17}H_{18}$ 7	222.14	17.0	0.9813	1.57015	1.57667
VI	$(C_6H_5)_2CH.CH_2.C(OH)(CH_3)_2$.	$C_{17}H_{20}O$ 6	240.16	18.4	1.0373	1.55916	1.56431

Übrigens würde ein Ersatz der Formeln Xa und XIa durch Xb und XIb keine befriedigende Erklärung liefern für das indifferente oder abnorme Verhalten dieser Körper gegen Natrium, von dem die Autoren berichten. Denn da in sämtlichen Formeln ein mit Phenyl verknüpftes, doppelt gebundenes Kohlenstoffatom vorhanden ist, sollten nach der Schlenkschen Regel alle diese Körper mehr oder weniger leicht Natrium anlagern können.

Hrn. Dr. F. Bergmann danke ich bestens für die Ausführung der Versuche und optischen Bestimmungen.

Beschreibung der Versuche.

Über die einzelnen Präparate mögen folgende Bemerkungen genügen:

1.1-Diphenyl-propen-(I) (Nr. 8) wurde nach den Angaben von Sabatier und Murat²⁴⁾ hergestellt und besaß den richtigen Schmp. 51—52°.

1.1-Diphenyl-2.2-dimethyl-äthylen (Nr. 9) bereitete man nach der Vorschrift von Schlenk und Bergmann²⁵⁾. Der Siedepunkt (Sdp.₁₄ 152—154°) stimmte genau mit der Beobachtung dieser Autoren überein. $d_4^{20} = 1.000$, $n_D^{20} = 1.5875$. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entstand Aceton.

Triphenyl-äthylen (Nr. 12) wurde nach Hell und Wiegandt²⁶⁾ dargestellt. Schmp. 67—69°. Sdp.₁₅ 219—221°.

1.1.2-Triphenyl-propen-(I) gewann man nach den Angaben von J. Lévy²⁷⁾ und von Meisenheimer²⁸⁾. Seinem unscharf und zu tief liegendem Schmelzpunkt (79—84°) nach war das Präparat nicht ganz rein.

Zur Darstellung des 1.1-Diphenyl-3.3-dimethyl-propens-(I) (VIII) bereitete man zunächst nach der Vorschrift von Sabatier und Murat²⁹⁾ aus Isovaleriansäure-ester und Phenyl-magnesiumbromid das Carbinol (VI) und verwandelte dieses durch 2-malige Destillation unter gewöhnlichem Druck in den Kohlenwasserstoff. Sdp.₁₈ 166—168°, $d_4^{20} = 0.978$, $n_D^{20} = 1.5753$. Als man eine Probe in siedendem Eisessig mit der 2-fach molekularen Menge Chromsäure-anhydrid versetzte und nach einiger Zeit den Eisessig ab-

²⁴⁾ C. 1912, II 1455.

²⁵⁾ A. 463, 47 [1928].

²⁶⁾ B. 37, 1431 [1904].

²⁷⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 29, 894 [1921].

²⁸⁾ A. 456, 147 [1927].

²⁹⁾ Ann. Chim. Physique [9] 4, 296 [1915].

belle 3.

t n_D^{20}	t n_D^{20}	M_α		M^D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
1.58958	—	63.29	65.15	63.80	65.90	1.66	2.28	2.65	—	+1.86	+2.10	+0.62	—
1.60512	1.62055	67.89	69.28	68.42	69.95	1.73	2.26	2.77	3.73	+1.39	+1.53	+0.53	+0.96
1.66798	—	82.59	87.76	83.29	88.97	2.24	4.26	3.59	—	+5.17	+5.68	+2.02	—
1.61146	—	87.19	90.83	87.91	91.89	2.31	3.43	3.71	—	+3.64	+3.98	+1.12	—
1.59269	1.60724	72.48	74.29	73.04	74.99	1.80	2.39	2.88	3.91	+1.81	+1.95	+0.59	+1.03
1.57708	1.58818	74.50	74.77	75.03	75.34	1.71	1.96	2.75	3.17	+0.27	+0.31	+0.25	+0.42

destillierte, ließ sich in den übergelassenen Anteilen mit Vanillin-Schwefelsäure Aceton nicht nachweisen⁸⁰⁾.

Um zu dem noch nicht bekannten 4.4-Diphenyl-2-methylbutanol-(2) (VII) zu gelangen, ließ man auf β,β -Diphenylpropionsäureäthylester (15 g) Methylmagnesiumjodid ($2\frac{1}{10}$ Molgew.) einwirken, zersetzte das Reaktionsprodukt nach 12-stdg. Stehen mit verd. Salzsäure und destillierte nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers das entstandene Carbinol im Vakuum. Wasserhelles, zähflüssiges Öl, das unter 12 mm Druck bei 180–182° siedet; $d_4^{20} = 1.036$, $n_D^{20} = 1.5636$.

$$E\Sigma_\alpha = +0.11, E\Sigma_D = +0.13, E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +15\%, E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha) = +15\%.$$

0.0978 g Subst.: 0.3050 g CO₂, 0.0724 g H₂O.

C₁₇H₂₀O. Ber. C 84.9, H 8.4. Gef. C 85.1, H 8.3.

Die Versuche zur Gewinnung des 1.1-Dimethyl-3.3-diphenylpropens-(1) (IX) sollen nicht näher beschrieben werden, da sie, wie gesagt, nicht zu reinen Präparaten führten.

Das spektrochemische Beobachtungsmaterial ist in Tabelle 3 niedergelegt; die Bezifferung entspricht der in Tabelle 1 und im Text gewählten.

Marburg, Chemisches Institut.

108. Franz Faltis und Franz Vieböck: Über Bixin.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Univers.-Institut in Wien.]

(Eingegangen am 31. Januar 1929.)

R. Kuhn¹⁾ hat auf die Ähnlichkeit des Carotins und ähnlicher Pflanzenfarbstoffe mit den von ihm synthetisch hergestellten, interessanten Diphenylpolyenen hingewiesen und den Schluß gezogen, daß sowohl die Farbe als die Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure in beiden Fällen durch die Zahl der konjugierten Doppelbindungen bedingt sei. Er betont die im wesentlichen aliphatische Natur des Carotins, C₄₀H₅₆, da es bei der katalytischen Hydrierung 22 Wasserstoffatome addiert, also in den Körper

⁸⁰⁾ Sabatier und Murat fanden den Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei 298–299° (korr.). Aus ihren Daten: $d_4^{20} = 0.9792$ und $n_D^{20} = 1.581$ ergibt sich $M_D = 75.61$, statt ber. 73.04. Die Zahlen jener Forscher: M_D gef. 74.3, ber. 73.7 beruhen auf irgendwelchem Versehen.

¹⁾ R. Kuhn und A. Winterstein, Helv. chim. Acta 11, 427 [1928].