

sich auf Grund von Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt (80°), sowie auf Grund der Grünfärbung mit konz. H_2SO_4 als 2-Methyl-3-phenyl-indon (VII).

2. 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopentadienon (VIII) und Phosphor-pentachlorid.

2 g des Ketons²⁷⁾ wurden mit 10 g PCl_5 fein verrieben und am absteigenden Kühler 15 Min. auf 170° erhitzt. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde genau so wie im vorangehenden Versuch weiter verarbeitet. Aus Benzin, dem man zweckmäßig etwas Benzol zusetzt, hellgelbe, schmale Tafeln der Formel X oder XI. Schmp. 188° . Ausbeute: 0.75 g.

4.950 mg Sbst.: 13.835 mg CO_2 , 1.72 mg H_2O . — 0.1342 g Sbst.: 0.0851 g $AgCl$. — 0.278 mg, 0.438 mg Sbst. in 2.660, 3.840 mg Campher: $\Delta = 10.0^{\circ}$, 10.7° .

$C_{29}H_{20}OCl_2$. Ber. C 76.5, H 4.4, Cl 15.6, Mol.-Gew. 455.

Gef. „ 76.2, H 3.9, „ 15.7, „ 418, 426.

Konstitution: 0.4 g des Dichlorproduktes in 15 ccm Benzol wurden mit 0.6 g Naturkupfer C 2 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht. Aus dem tief dunkelrot gefärbten Filtrat hinterblieben nach dem Verdampfen schwarze Nadeln, die als Tetraphenyl-cyclopentadienon erkannt wurden. Schmp. 216° , Misch-Schmp. 216° .

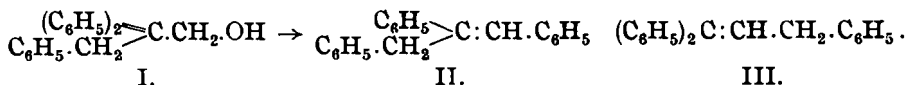
173. Ernst Bergmann und Harry Weiß: Zur Kenntnis „überzähliger“ Isomere, I. Mitteil.: Über die Dehydratation des 2.2.3-Triphenyl-propylalkohols.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. April 1930.)

Bekanntlich führt die Dehydratation von Carbinolen des Typus $(R)_3C \cdot CH_2 \cdot OH$ unter Umlagerung zur Bildung von Äthylenen: $(R)_3C \cdot CH_2 \cdot OH \rightarrow (R)_3C \cdot CH \rightarrow (R)_2C : CH \cdot R$.

Beim Studium dieser Reaktion am 2.2.3-Triphenyl-propylalkohol (I) haben Ramart und Amagat¹⁾ nebeneinander zwei isomere Kohlenwasserstoffe erhalten, welche die Schmelzpunkte 63° bzw. 89° besaßen. Die eine dieser Verbindungen (Schmp. 63°) erwies sich als das zu erwartende 1.2-Diphenyl-1-benzyl-äthylen (II):



Die naheliegende Vermutung, daß die andere Verbindung das stellungsisomere 1.1-Diphenyl-2-benzyl-äthylen (III) sei (entstanden durch Wanderung der Benzylgruppe statt der Phenylgruppe), bestätigte sich nicht, da diese Verbindung in reinstem Zustand den Schmp. 38° ²⁾ besitzt. Es schien vielmehr Identität zu bestehen zwischen dem fraglichen Körper und einem Kohlenwasserstoff gleicher Zusammensetzung und gleichen Schmelzpunkts,

²⁷⁾ Dargestellt nach Ziegler, A. 445, 274 [1925].

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [10] 8, 263, u. zw. 294, 318 [1927].

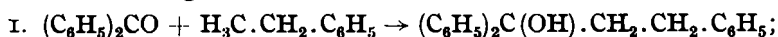
²⁾ Ziegler, Grabbe u. Ulrich, B. 57, 1989 [1924].

welchen Paternò und Chieffi³⁾ dadurch erhalten haben, daß sie Benzophenon und Äthyl-benzol im Licht kondensierten und aus dem erhaltenen Carbinol $C_{21}H_{20}O$ Wasser abspalteten.

Durch die von den französischen Chemikerinnen gemachte Annahme solcher Identität war aber der Sachverhalt keineswegs geklärt; denn einerseits stand die Frage nach der Konstitution des Kohlenwasserstoffs von Paternò und Chieffi noch offen, andererseits war die vermutete Identität der beiden fraglichen Verbindungen noch experimentell zu erweisen.

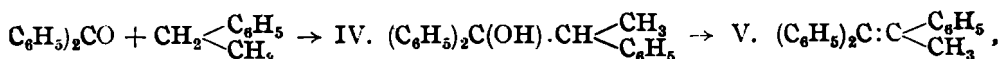
Wir haben uns den beiden letzteren Aufgaben unterzogen und sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

I. Konstitution des Kohlenwasserstoffs von Paternò und Chieffi: Die beiden italienischen Autoren nehmen für die von ihnen durchgeführte Reaktionsfolge nachstehenden Verlauf an:



Abgesehen davon, daß die in Reaktion 1. formulierte Kondensation des Äthyl-benzols durch Vermittlung der Methylgruppe (und nicht der zweifellos reaktionsfähigeren Methylengruppe) sehr unwahrscheinlich ist⁴⁾, entspricht vor allem die Formel des Endproduktes nicht der Verbindung, welche wirklich entsteht. Denn das hier formulierte 1.1-Diphenyl-2-benzyl-äthylen ist, wie gesagt, auf anderem, völlig eindeutigem Wege synthetisiert und mit der Substanz von Paternò und Chieffi keineswegs identisch.

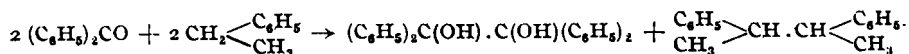
Um die für uns naheliegende Annahme zu prüfen⁵⁾, nach welcher die Reaktion von Paternò und Chieffi folgendem Schema entspricht:



haben wir die Verbindung IV, den 1.1.2-Triphenyl-propylalkohol, nach J. Lévy⁶⁾ aus Methyl-desoxybenzoin und Phenyl-magnesiumbromid synthetisiert und sie durch Schmelzpunkt und Mischprobe als identisch mit dem Carbinol von Paternò und Chieffi erkannt. Wasser-Abspaltung führte, was diese Identität noch bestätigte, bei beiden Verbindungen zum gleichen Äthylen, nämlich dem 1.1.2-Triphenyl-2-methyl-äthylen (V).

³⁾ Gazz. chim. Ital. 39, II 415, u. zw. 422 [1909]; vergl. Ciamician u. Silber, B. 43, 1536 [1910].

⁴⁾ Daß im Äthyl-benzol ein Wasserstoff der Methylengruppe durch Licht aktiviert ist, zeigt sich auch in dem Eintritt einer weiteren Reaktion beim Belichten des Benzophenon-Äthyl-benzol-Gemisches, nämlich in der Bildung von Benzpinakon und *symm.* Dimethyl-diphenyl-äthan (Schmp. 126°):



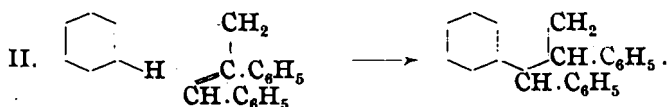
Wir haben diese beiden Produkte nach den Angaben der italienischen Forscher isoliert und — was bisher nicht geschehen war — durch Mischproben identifiziert.

⁵⁾ Diese Annahme ist bereits vermutungsweise von J. Lévy, Bull. Soc. chim. France [4] 29, 893 [1921], sowie von Ziegler, Grabbe u. Ulrich, l. c., ausgesprochen worden.

⁶⁾ l. c.

2. Konstitution des zweiten Kohlenwasserstoffs von Ramart und Amagat: Wäre, wie Ramart und Amagat vermuteten, ihr Kohlenwasserstoff vom Schmp. 89° wirklich identisch mit dem nunmehr in seiner Konstitution aufgeklärten Isomeren gleichen Schmelzpunkts von Paternò und Chieffi, so wäre seine Bildung eine analogielose Umlagerung. Der direkte Vergleich der auf den zwei verschiedenen Wegen entstandenen Produkte bestätigte aber die von Ramart und Amagat vermutete Identität keineswegs; denn die beiden bei 89° schmelzenden Substanzen zeigten bei der Mischprobe starke Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Somit stand die Frage nach der Konstitution des fraglichen Kohlenwasserstoffs von Ramart und Amagat neuerdings offen. Der Umstand, daß das vermeintliche Äthylen-Derivat sich gegen Natrium-Addition völlig resistent verhielt, führte uns bei unseren Aufklärungsversuchen auf die richtige Spur. Wir konnten nämlich feststellen, daß der Kohlenwasserstoff 1.2-Diphenyl-hydrinden ist, gebildet durch Umlagerung aus dem primär entstehenden 1.2-Diphenyl-1-benzyl-äthylen (II):



Der Beweis für die Richtigkeit dieser Deutung ist dadurch gegeben, daß wir das Inden-derivat auf anderem Wege⁷⁾ synthetisiert und durch Eigenschaften und Mischprobe mit obiger Verbindung identifiziert haben.

Die Reaktion steht in Analogie zur Bildung von 1.3-Diphenyl-hydrinden aus 1.1-Diphenyl-2-benzyl-äthylen (III) und von 1.1.3-Triphenyl-3-methyl-hydrinden aus 1.1.3.3-Tetra-phenyl-buten-(I), Umlagerungen, über die an anderer Stelle⁸⁾ berichtet wird. Die sich aus den mitgeteilten Tatsachen ergebende Folgerung, daß Phenyl eine größere „Wanderungs-Leichtigkeit“ besitzt als die Benzylgruppe, steht mit anderweitigen Beobachtungen in bestem Einklang⁹⁾.

Den für unsere Versuche notwendigen 2.2.3-Triphenyl-propylalkohol (I) stellten wir auf eine etwas einfachere Weise dar als Ramart und Amagat, nämlich durch Umsetzung von [Diphenyl-benzyl-methyl]-natrium, wie es durch Schütteln von (20 g) [Diphenyl-benzyl-carbinol]-methyläther mit Natrium entsteht, und (8g) Trioxymethylen: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{\text{Na}} (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{Na}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{\text{CH}_2\text{O}} (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{ONa}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{(\text{H}_2\text{O})} \text{I}$. Es trat baldige Entfärbung des braunroten alkali-organischen Produktes ein; im Gang der üblichen Aufarbeitung hinterblieb ein bald krystallisierendes Öl. Aus Methylalkohol schräg abgeschnittene, prismatische Stäbe vom Schmp. 85° . Ausbeute: fast quantitativ.

⁷⁾ Bergmann u. Weiß, A. [1930], im Druck.

⁸⁾ Schlenk u. Bergmann, A. 479, 65, 89 [1930]; Bergmann u. Weiß, A. [1930], im Druck.

⁹⁾ vgl. Schlenk u. Bergmann, A. 479, 53 [1930].