

In prinzipiell gleicher Weise lassen sich das bisher unbekannte Butylchinolin und viele andere substituierte Chinoline gewinnen, worüber wir bei einer späteren Gelegenheit ausführlicher berichten werden.

α -Phenyl-pyridin aus Pyridin.

Die eben gegebene Vorschrift kann wörtlich Anwendung finden. Man ersetzt lediglich das Lithiumbutyl durch die nicht weniger leicht herzustellende ätherische Lithiumphenyl-Lösung. Das Lithiumphenyl addiert sich mit der gleichen Leichtigkeit an Pyridin wie das Butyllithium, die bei anderen Umsetzungen hervortretende Abschwächung seiner Reaktivität gegenüber den aliphatischen Lithiumverbindungen ist hier nicht zu verspüren.

Das α -Phenyl-pyridin wird in einer Ausbeute von 60% d. Th. erhalten. Sdp. 265–267° (Literatur-Angabe 268–270°). Mit alkoholischer Pikrinsäure fällt ein gelbes Pikrat, das bei 174–175° schmilzt. Das Pikrat des α -Phenyl-pyridins soll bei 175° schmelzen.

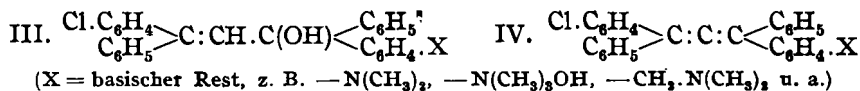
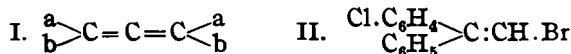
Wir möchten nicht versäumen, auch bei der Gelegenheit dieser Arbeit der Direktion der Metallbank A.-G., Frankfurt-Main, für die Überlassung einer größeren Menge metallischen Lithiums zu danken.

278. Karl Ziegler und Walter Sauermilch: Synthetische Versuche in der Gruppe arylierter Allen-Derivate.

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

(Eingegangen am 11. Juni 1930.)

Im Nachstehenden berichten wir über einige Versuche, die in der Hoffnung angestellt wurden, die bisher noch unbekannte, von van't Hoff¹⁾ vorausgesagte, besondere Allen-Asymmetrie nachzuweisen. Allen-Derivate vom Typus I, und natürlich auch solche mit noch weitergehenden Verschiedenheiten der Substituenten, sollten nach der landläufigen modellmäßigen Betrachtung der Kohlenstoffverbindungen in enantiomorphen Formen auftreten können, da die vier Substituenten die Ecken eines in einer Richtung gedehnten Tetraeders (Bisphenoids) besetzen²⁾.



Abwandlungsformen dieses Allen-Typus mit teilweisem oder vollständigem Ersatz der Doppelbindungen gegen Ringsysteme sind bereits in optisch aktiver Form hergestellt worden. Es sei an die Versuche von

¹⁾ van't Hoff-Herrmann, 1. Aufl. (1877), S. 14ff. u. 45; 2. Aufl. (1894), S. 75.

²⁾ vergl. auch Dimroth u. Feuchter, B. 36, 2238 [1903].

Perkin, Pope und Wallach³⁾, Mills⁴⁾ und Böeseken⁵⁾ erinnert. In der Allen-Reihe fehlte es bisher an passendem Versuchsmaterial. Da der eine von uns sich in früheren Arbeiten unter anderen Gesichtspunkten mit verschiedenen Allen-Derivaten zu beschäftigen hatte⁶⁾, ergab es sich von selbst, daß die bei dieser Gelegenheit gewonnenen Erfahrungen auch an diesem alten stereochemischen Problem angesetzt wurden. Unsere keineswegs abgeschlossenen Versuche haben seine Lösung zwar bisher noch nicht gebracht, wir teilen sie aber mit, da auch Faltis⁷⁾ sich in neuerer Zeit mit der Frage beschäftigt hat, ohne daß ihm bisher, ebensowenig wie uns, die Herstellung eines optisch aktiven Allens geglückt wäre.

Die Anfänge unserer Arbeit liegen mehrere Jahre zurück. Es sind an ihnen die HHrn. Dr. Adam, Dr. Harbauer und Dr. Bähr beteiligt. Die sehr zahlreichen Versuche dieser früheren Bearbeiter mögen hier nur kurz gestreift werden. Sie liefen fast alle darauf hinaus, passend substituierte Derivate des gut bekannten Tetraphenyl-allens herzustellen und diese in die optisch aktiven Komponenten zu spalten. Der Weg bestand in der Einwirkung der Magnesiumverbindung des Mono-*p*-chlorodiphenyl-vinylbromids (II) und ähnlicher Substanzen auf Benzophenone, die einen basischen Substituenten trugen. So ließen sich zahlreiche Carbinole der Form III und aus diesen durch Wasser-Abspaltung die Allene IV erhalten, die prinzipiell für Spaltungsversuche geeignet waren. Allen diesen Körpern, von denen mindestens 10 verschiedene Vertreter hergestellt wurden, fehlt jedoch die Krystallisations-Freudigkeit, die das Tetraphenyl-allen so sehr auszeichnet, eine Erscheinung, die nach ähnlichen Beobachtungen Vorländers⁸⁾ vermutlich auf die Kompliziertheit und geringe Symmetrie der Moleküle zurückzuführen ist. Die gleiche unerfreuliche Eigenschaft besitzen die Salze der Substanzen (auch quartäre Ammoniumsalze), die kolloidalen, seifen-ähnlichen Charakter haben. Auch Faltis ist, wie wir aus der zweiten seiner oben zitierten Arbeiten entnehmen, letzten Endes an der mangelhaften Krystallisations-Freudigkeit seiner gemischten Allentetracarbonsäureester (bzw. Estersalze) gescheitert. Ähnliche Versuche mit Tetraaryl-allenen haben inzwischen Hurd und Webb⁹⁾ angestellt. Sie fußen gleichfalls auf der früher von dem einen von uns zuerst vorgeschlagenen Verwendung eines Diaryl-vinylbromids¹⁰⁾, jedoch begannen ihre Schwierigkeiten bereits bei dem Versuch der Herstellung der Grignard-Verbindung, die in den hier beschriebenen Fällen wenigstens noch recht glatt möglich war.

Wir haben dann, unter vorläufiger Zurückstellung des stereochemischen Problems, einige andere synthetische Versuche in der Allen-Reihe angestellt, die sich bei aussichtsreichem Verlauf sofort auf asymmetrische Typen hätten

³⁾ A. **371**, 180 [1909].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **97**, 1866 [1910], **105**, 64 [1914]; C. **1910**, II 1706, **1914**, I 1182.

⁵⁾ B. **61**, 1855 [1928], **62**, 1310 [1929]. — Nur die hier beschriebenen Spirane möchten wir als direkte Analoga der Allene ansehen. Die eigentliche Spiran-Asymmetrie sollte hiervon unterschieden werden.

⁶⁾ A. **434**, 37 ff., 41 ff., 58, 71, 74 [1923], B. **57**, 1983 [1924]; A. **448**, 170 [1925].

⁷⁾ B. **60**, 1621 [1927], **63**, 691 [1930].

⁸⁾ B. **62**, 2836 [1929]. — Dort auch weitere Literatur.

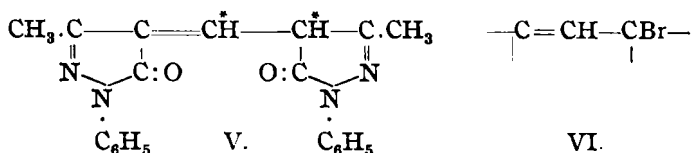
⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 546 [1927]; C. **1927**, I 2305.

¹⁰⁾ B. **55**, 2262 ff. [1922].

übertragen lassen. Diese Versuche haben nur teilweise ein zur Weiterarbeit ermutigendes Resultat ergeben. Sie gestatteten den Schluß, daß die Verwirklichung der Allen-Asymmetrie weiterhin als ein nicht ganz einfaches Problem betrachtet werden muß.

I.

Unsere erste Versuchsreihe betrifft Umwandlungsprodukte des bekannten 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolons-(5). Kocht man diese Substanz mit starker Ameisensäure, so bildet sich recht glatt das Methenyl-bis-[1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]¹¹⁾ (V). Gelänge es, dieser Substanz die zwei mit * bezeichneten Wasserstoffatome wegzunehmen, so hätte man ein Allen vom Typ I. Übertragung der Reaktionsfolge auf die bekannte Sulfonsäure des „Pyrazolons“ müßte ein zur Spaltung in die aktiven Komponenten besonders geeignetes Material liefern.



Alle dahinzielenden Versuche blieben jedoch an dem Brom-Substitutionsprodukt vom Typus VI hängen, das sich aus dem Silbersalz der Verbindung V mit Brom leicht bildet. Dieses Bromid war in keiner Weise zur Abspaltung von Bromwasserstoff zu bewegen. Zahlreiche, in dieser Richtung unternommene Versuche lieferten entweder unter Ersatz des Broms gegen Wasserstoff die Substanz V zurück, oder es resultierten lediglich unerfreuliche Schmierer. Daher haben wir diese Experimente vorläufig abgebrochen, jedoch sollen sie gelegentlich wieder aufgenommen werden, da uns die besondere Leichtigkeit reizt, mit der bei Überwindung dieser einen Schwierigkeit ein für Spaltversuche geeignetes Material zu erhalten wäre.

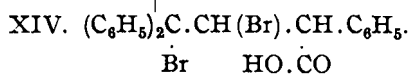
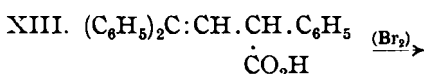
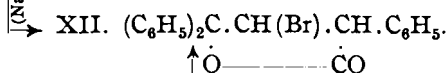
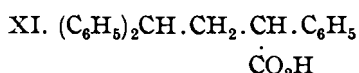
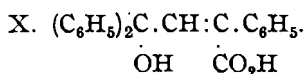
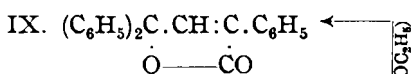
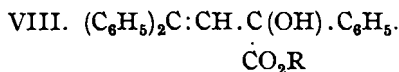
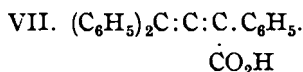
II.

In einer Anzahl weiterer Versuche haben wir geprüft, ob sich 1.1.3-Triphenyl-allen-carbonsäure-(3) (VII) herstellen läßt. Lapworth und Wechsler¹²⁾ haben sich mit Versuchen zur Synthese einer 1.3-Diphenyl-1-naphthyl-allen-carbonsäure-(3) beschäftigt und hierbei eine Substanz erhalten, deren Identität mit dem gesuchten Produkt von ihnen selbst für noch nicht sicher angesehen wird. Wir ließen Magnesium-diphenyl-vinylbromid auf Benzoyl-ameisensäure-ester einwirken und erhielten hierbei, wenn auch mit mäßiger Ausbeute, so doch sehr leicht den

¹¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 55, 170 [1897].

¹²⁾ Journ. chem. Soc. London 97, 38 [1910].

α, γ, γ -Triphenyl- α -oxy-vinylsäure-methylester (VIII, R = CH₃), eine sehr gut krystallisierende Substanz.



Alle Versuche, diesen Oxy-ester in den Allen-carbonsäure-ester oder die Allencarbonsäure (VII) selbst überzuführen, lieferten, sofern überhaupt eine Reaktion eintrat, das der Triphenyl-allen-carbonsäure isomere α, γ, γ -Triphenyl- γ -oxy-crotonsäure-lacton (IX). Dieses entsteht aus dem Oxy-ester bei der Destillation mit Aluminiumphosphat im Vakuum — im Hochvakuum destilliert der Oxy-ester unzersetzt — und beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid neben einem Acetat des Oxy-esters. Nicht anders wirken kalte konz. Schwefelsäure, heiße, verdünnte, in Alkohol oder Eisessig gelöste Schwefelsäure, sowie Thionylchlorid und Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Pyridin. Besonders instruktiv ist weiter die Tatsache, daß die aus dem Oxy-ester leicht zu erhaltende freie Oxy-säure (VIII, R = H) bei ihrem Schmelzpunkt (145°) unter stürmischer Wasser-Abspaltung glatt das Lacton liefert, obwohl hier das Hydroxyl keineswegs in einer zur Lactonbildung geeigneten Stellung steht.

Zur Deutung dieser Erscheinungen kann man intermediäre Allylverschiebungen zur α, γ, γ -Triphenyl- γ -oxy-crotonsäure (X) und deren Derivaten in Betracht ziehen. Man wird aber auch annehmen dürfen, daß die Triphenyl-allen-carbonsäure sich im Momente ihres Entstehens in das Lacton umlagert, eine Möglichkeit, die besonders durch den zuletzt beschriebenen Versuch nahegelegt wird. Isomerisationen β, γ -ungesättigter Säuren unter dem Einfluß bestimmter Agenzien sind ja bekannt. Hier scheint dieser Vorgang ganz besonders leicht stattzufinden.

Es ist übrigens ein Anzeichen vorhanden, das darauf hindeutet, daß diese Isomerisation, in Lösung wenigstens, zu einem kleinen Betrage rückläufig werden kann. Das Lacton (IX) nimmt unter dem Einfluß von Wasserstoff und Palladium-Bariumsulfat glatt 4 Atome Wasserstoff auf und liefert die α, γ, γ -Triphenyl-buttersäure (XI), die kürzlich von dem einen von uns mit F. Crößmann¹³⁾ auf anderem Wege erhalten worden ist. Da wir uns nur schwer zu der Annahme entschließen können, daß hier in irgendeiner Phase der Hydrierung ein Lactonring durch den bei der Wahl des Katalysators keineswegs besonders aktiven Wasserstoff geöffnet wird, halten wir es für möglich, daß es sich einfach um eine Reaktion der Triphenyl-allen-carbonsäure handelt, die in Spuren mit dem Lacton im Gleichgewicht stehen könnte¹⁴⁾.

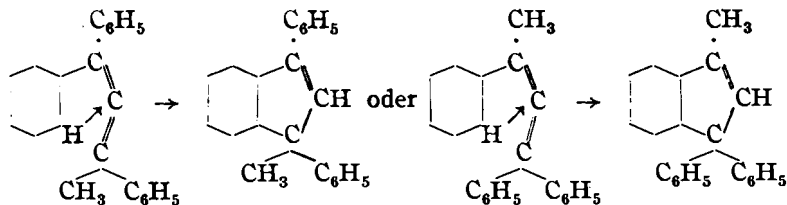
¹³⁾ A. 478, 27 [1929].

¹⁴⁾ Es ist allerdings denkbar, daß hier ein Analogon zu gewissen anomalen Hydrierungen vorliegt, wie sie vor einigen Jahren F. Straus (A. 439, 276 [1924]) beobachtet hat; vergl. die hydrierende Spaltung des Amygdalins, K. Freudenberg, Toepfer, Andersen, B. 61, 1754 [1928].

auch ohne Schwierigkeit einen schön krystallisierten Kohlenwasserstoff vom Schmp. 102° erhalten, der der Synthese nach das gesuchte Allen sein konnte, für den aber auch die isomere Formel eines 1.1.3-Triphenyl-butadiens-(1.3) (XX) in Betracht gezogen werden mußte. Mit der Möglichkeit einer Umlagerung des Allens in das Butadien rechneten wir deshalb stark, weil uns bisher nur in einer Dissertation niedergelegte Versuche von v. Auwers und Westermann¹⁸⁾ bekannt waren, bei denen anstelle des eigentlich erwarteten Phenyl-methyl-allens, $C_6H_5 \cdot CH : C : CH \cdot CH_3$, stets Phenyl-butadien, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2$, entstanden war.

Da aber unser Kohlenwasserstoff bei der Ozonisation Acetophenon, Kohlendioxyd und Benzophenon liefert, und da er außerdem bei der Hydrierung glatt 4 Atome Wasserstoff aufnimmt und hierbei 1.1.3-Triphenyl-butan gibt, kann er tatsächlich nur das gesuchte Methyl-triphenyl-allen (XVIII) sein.

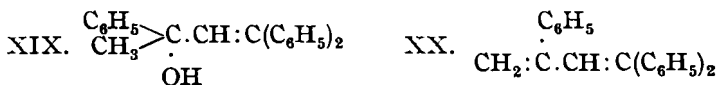
Gegenüber Mineralsäuren verhält sich die Substanz dem Tetraphenyl-allen analog, jedoch findet die Isomerisation schneller statt. Das Umlagerungsprodukt nimmt bei der Hydrierung erwartungsgemäß nur halb soviel Wasserstoff auf wie das Allen, doch ist es, wie im experimentellen Teil gezeigt werden wird, nicht einheitlich. Die Umlagerung kann ja in zwei Richtungen verlaufen:



Und offensichtlich tritt dies auch ein.

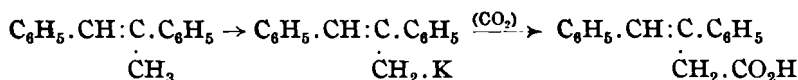
Bei längerem Kochen mit Eisessig oder Essigsäure-anhydrid beobachtet man eine von der eben beschriebenen durchaus verschiedene Art der Isomerisation, deren Analogon in der Gruppe des Tetraphenyl-allens fehlt. Sie führt zu einem Kohlenwasserstoff vom Schmp. 163° , dessen Konstitutions-Aufklärung einstweilen nicht gelang, auch, als für den eigentlichen Zweck vorliegender Untersuchung unwesentlich, nicht mit Nachdruck betrieben wurde. Nur soviel läßt sich sagen, daß dieser Umlagerung vielleicht eine Anlagerung von Wasser zum 1.3.3-Triphenyl-1-methylallylalkohol (XIX) (bzw. eine Anlagerung von Essigsäure zum Ester dieses Alkohols) vorausgeht. Stellt man sich nämlich diesen Alkohol aus Magnesium-diphenyl-vinylbromid und Acetophenon her und kocht ihn mit Eisessig, so geht er schon nach wenigen Minuten in den Kohlenwasserstoff vom Schmp. 163° über.

Es ist nicht unmöglich, daß hier das 1.1.3-Triphenyl-butadien-(1.3) (XX) vorliegt. Da der Kohlenwasserstoff sich bisher aber nicht hydrieren ließ, glauben wir eher, daß das Produkt einer weiteren Isomerisation des Triphenyl-butadiens seine Entstehung verdankt.



¹⁸⁾ Dissertat., Marburg 1921, maschinenschriftlich bei der Universitäts-Bibliothek Marburg hinterlegt.

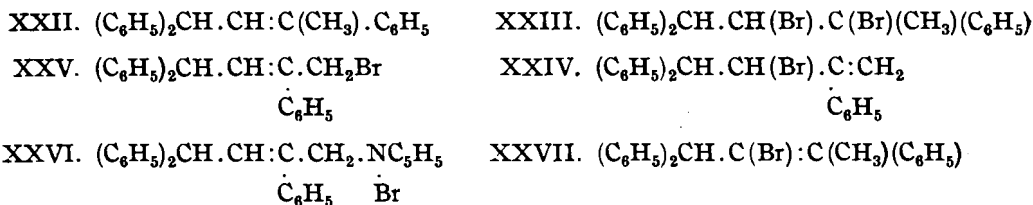
Es war von besonderem Interesse, das Verhalten des Methyl-triphenyl-allens gegenüber α -Phenyl-isopropyl-kalium, $C_6H_5 \cdot (CH_3)_2C \cdot K$, zu studieren. Aus α -Methyl-stilben kann man, wie der eine von uns kürzlich zusammen mit F. Cröbmann¹⁹⁾ zeigte, mit diesem Reagens über ein Kalium-Substitutionsprodukt hinweg die β -Benzal- β -phenyl-propionsäure herstellen, also eine Carboxylgruppe einführen:



$(C_6H_5)_3C : C : C \cdot C_6H_5$ Es war denkbar, daß das Methyl-triphenyl-allen analog die 1.3.3-Triphenyl-allen-1-essigsäure (XXI) liefern würde, was wiederum, auf einen passenden asymmetrischen Allen-Typus übertragen, für das Problem der Herstellung optisch aktiver Allene bedeutungsvoll werden konnte.

Die Einwirkung des Phenyl-isopropyl-kaliums auf das Methyl-triphenyl-allen verläuft jedoch sicher nicht unter einfacher Substitution eines Wasserstoffatoms der Methylgruppe gegen Kalium, wie im Falle des α -Methyl-stilbens. Behandelt man nämlich nach eingetretener Umsetzung das Reaktionsprodukt mit Wasser, so wird das Ausgangs-Allen nicht zurückgebildet. Es entsteht ein Harz, dessen Natur nicht ergründet werden konnte. In Übereinstimmung hiermit ist die aus dem Reaktionsprodukt mit Kohlendioxyd zu gewinnende harzige Carbonsäure sicherlich nicht die gesuchte 1.3.3-Triphenyl-allen-1-essigsäure (XXI), da sie bei der Hydrierung viel zu wenig Wasserstoff aufnimmt. Ob es sich hier um eine Addition der metallorganischen Verbindung handelt, oder ob eine jener dunklen und komplizierten Reaktionen vorliegt, wie sie Schlenk und Bergmann gelegentlich bei der Einwirkung von Alkalimetallen auf manche Kohlenwasserstoffe erhalten haben, ist noch nicht zu sagen.

Aus einem bestimmten, gleich noch zu besprechenden Grunde interessierte uns schließlich noch die Frage, ob das Methyl-triphenyl-allen, ebenso wie aus dem 1.1.3-Triphenyl-buten-(1) (XVI), auch aus dem isomeren 1.1.3-Triphenyl-buten-(2) (XXII) herstellbar ist.



Es zeigte sich, daß dies nicht der Fall ist. In den beiden Dibromiden XVIa und XXIII ist jeweils das den Phenylen (bzw. dem Phenyl) benachbarte Bromatom am beweglichsten. Es tritt also bei der Bromwasserstoff-Abspaltung zuerst aus. Das Dibromid XVIa kann so nur das 1.1.3-Triphenyl-2-brom-buten-(1) (XVII) liefern, das dann mit Kaliumhydroxyd

¹⁹⁾ A. 473, 13, 27 [1929].

das Allen XVIII geben muß. Bei XXIII ist eine ähnliche Reaktion nicht unbedingt nötig. Es kann die Bromwasserstoff-Abspaltung auch in die Methylgruppe hinein erfolgen und ein Derivat des Allylbromids (XXIV) mit reaktionsfähigem Brom gebildet werden, das sich dann, vermutlich nach vorheriger Allylverschiebung zu XXV, in anderer Weise, jedenfalls nicht unter Bildung des Allens, weiter verändert.

Wir konnten nun feststellen, daß hier tatsächlich diese Art der Reaktion bevorzugt wird. Kocht man das hier einigermaßen beständige Dibromid XXIII mit Pyridin, um das erste Molekül Bromwasserstoff abzuspalten, so ist das alleinige Produkt der Reaktion ein wasser-lösliches Pyridiniumsalz (neben bromwasserstoffsauerm Pyridin), das sich nur aus einem derartigen Allylbromid bilden kann, und das vermutlich die Formel XXVI besitzt. Das zur Herstellung des Allens allein brauchbare ungesättigte Monobromid XXVII wird nicht in merklicher Menge gebildet.

Der Verlauf dieses Versuchs läßt es aussichtslos erscheinen, auf einem der hier besprochenen Synthese des Methyl-triphenyl-allens analogen Wege den Aufbau des 1.3-Diphenyl-1.3-dimethyl-allens, $C_6H_5 \cdot (CH_3)C : C : C(CH_3) \cdot C_6H_5$, zu versuchen, da auch hier stets die Möglichkeit dieser Ausweich-Reaktion gegeben ist. Wir bedauern dies. Denn das Diphenyldimethyl-allen ist vermutlich ein ziemlich beständiger, gut krystallisierender Kohlenwasserstoff, der sich vielleicht durch systematische Krystallisationsversuche infolge spontaner Spaltung in aktive Komponenten zerlegen ließe. Vorläufig ist dies nicht durchführbar.

Beschreibung der Versuche.

Monobrom-methenyl-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]
(vergl. V und VI).

Man suspendiert das nach Stolz¹¹⁾ dargestellte Methenyl-bis-[phenyl-methyl-pyrazolon] in Methanol, versetzt mit etwas weniger als der äquivalenten Methyolat-Lösung und erwärmt etwa 15 Min. zum gelinden Sieden. Die in Methylalkohol schwer lösliche Substanz ist dann als tief gelbes Natriumsalz in Lösung gegangen. Man dampft das Lösungsmittel bis auf ein kleines Volum ab und verdünnt den Rückstand mit destilliertem Wasser. Bis auf eine geringe Trübung des Ausgangskörpers soll jetzt alles in Lösung gehen. Man flockt durch Schütteln aus und filtriert. Anschließend fällt man bei 35–40° mit Silbernitrat. Das zunächst gelatinöse Salz wird beim Rühren kleinflockig und gut filtrierbar. Es wird nach dem Abkühlen an der Zentrifuge gut mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, dann abgesaugt und gut getrocknet (Hochvakuum, 60°). Das orangegelbe Salz ist dann analysenrein (ber. 23.2 Ag, gef. 22.7). Dieses Salz wird jetzt bromiert.

Man verteilt 10 g des Salzes in etwa 100 ccm trockenem Chloroform und versetzt unter gutem Schütteln mit der berechneten Menge Brom im gleichen Lösungsmittel. Die Umsetzung tritt prompt ein, das Bromsilber setzt sich gut ab, die überstehende Lösung ist tief rot gefärbt. Man zentrifugiert das Bromsilber ab und konzentriert die Lösung im Vakuum unter gutem Feuchtigkeits-Ausschluß auf ca. 20 ccm. Versetzt man jetzt mit trockenem Petroläther bis zur eben beginnenden Trübung, so scheidet sich nach einigen Stunden eine reichliche Menge des Bromids in Form roter Krystallwarzen ab. Man saugt diese ab und wiederholt die Ausfällung. Auch

die zweite Krystallisation pflegt reines Bromid zu sein. Erst die dritte, analog gewonnene, enthält reichliche Mengen der feinen, gelben Nadeln des Methenyl-bis-[phenyl-methyl-pyrazolons] und wird verworfen. Ausbeute: 4.2 g reines Bromid. Schmp. 138° (unt. Zers.). Das Brom wird außerordentlich leicht wieder abgegeben. Kocht man den Körper wenige Augenblicke mit Alkohol und läßt erkalten, so krystallisiert sofort das Methenyl-bis-[phenyl-methyl-pyrazolon] vom Schmp. 180—181° aus.

0.1078 g Sbst.: 2.48 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₂₁H₁₇N₄O₂Br. Ber. Br 18.3. Gef. Br 18.4.

Von einer Schilderung der zahlreichen, zum Zwecke der Bromwasserstoff-Abspaltung unternommenen Versuche sei hier der Raumersparnis halber abgesehen.

α, γ, γ-Triphenyl-α-oxy-vinylessigsäure-methylester (VIII,
R = CH₃).

Man stellt zunächst aus 14.5 g Diphenyl-vinylbromid, 50 ccm absol. Äther und 1.6 g Magnesium die Grignardsche Verbindung her und tropft diese dann unter Rühren und guter Kühlung mit Kältemischung in eine Lösung von 11 g Benzoyl-ameisensäure-methylester in 50 ccm absol. Äther. Es scheidet sich eine weiße, feste Magnesiumverbindung aus, die man nach 2—3 stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur durch ein sehr scharf getrocknetes Filter absaugt und mit absol. Äther auswäscht. Anschließend trägt man die Substanz in sehr verdünnte Schwefelsäure ein, äthert aus und entsäuert die ätherische Lösung sorgfältig. Die weitere Aufarbeitung liefert ein dunkles Öl, das leicht erstarrt. Verreiben mit Methanol und Umkrystallisieren aus dem gleichen Mittel liefern schöne, weiße Nadeln vom Schmp. 128°. Die Ausbeute an dem schon fast reinen, einmal mit Methanol verriebenen Produkt beträgt 5—6 g oder etwa 30—35% d. Th. Mit konz. Schwefelsäure gibt der Oxy-ester im ersten Moment eine tief rote Färbung, die sehr rasch nach gelb umschlägt.

0.1304 g Sbst.: 0.3858 g CO₂, 0.0702 g H₂O. — 3.855 mg Sbst.: 2.640 mg AgJ.

C₂₂H₁₇O₂(OCH₃). Ber. C 80.23, H 5.81, OCH₃ 9.05.

Gef. „ 80.60, „ 5.98, „ 9.05.

α, γ, γ-Triphenyl-γ-oxy-crotonsäure-lacton (IX).

1) Man löst 1 g des Oxy-esters in 10 ccm Methanol, versetzt mit 3 Tropfen konz. Schwefelsäure und kocht. Ließ man nach 2 Stdn. (vermutlich genügt eine weit geringere Zeit) erkalten, so schieden sich lange, seidenglänzende Nadeln des Lactons ab, die den Schmp. 156° zeigen (Umkrystallisation aus Alkohol oder Eisessig).

2) 1/2 g des gleichen Esters wird fein pulverisiert bei —20° unter gutem Rühren so schnell als möglich in 15 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Beim sofort anschließenden Aufgießen der Mischung auf Eis scheiden sich weiße Flocken ab, die nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 156° zeigen und mit der soeben beschriebenen Substanz identisch sind.

3) 2 g des Oxy-esters werden mit 1 g trockenem Aluminiumphosphat gemischt und bei 15 mm im Sichelkolben destilliert. Das harzige Destillat wird beim Aufkochen mit Alkohol fest: Weiße Nadelchen vom Schmp. 156°.

4) 2 g des Oxy-esters ließ man 4 Stdn. in 12—15 ccm Essigsäureanhydrid kochen. Nach dem Erkalten schieden sich lange farblose Nadeln ab, die sich als unveränderter Oxy-ester erwiesen. Als man jetzt das Filtrat stehen ließ, schieden sich im Verlaufe eines Tages kleine, derbe, farblose

Kryställchen ab, die bei 151° schmolzen und mit dem Lacton vom Schmp. 156° eine Schmelzpunkts-Depression gaben. Es liegt das Acetat des Oxyesters vor:

4.260, 4.185 mg Sbst.: 12.080, 11.895 mg CO₂, 2.300, 2.255 mg H₂O.

C₂₅H₂₂O₄. Ber. C 77.72, H 5.70. Gef. C 77.3, 77.5, H 6.0, 6.0.

0.0124 g Sbst. in 0.1608 g Campher: Δ = 8°. Ber. M 386. Gef. M 386.

Das Filtrat von diesem Acetat wurde eine weitere Stunde gekocht. Nach dem Abkühlen schieden sich jetzt im Verlaufe zweier Tage neben dem Acetat die charakteristischen Nadeln des Lactons ab. Sie konnten durch Umkrystallisieren aus Methanol auf den richtigen Schmp. 156° gebracht werden.

Irgendein Anzeichen einer Bildung des Allen-carbonsäureesters war auch beim Aufarbeiten der Mutterlauge nicht zu beobachten.

5) 1 g Oxy-ester wurden zusammen mit 1 ccm Pyridin in 5 ccm Benzol gelöst, mit 0.25 g Thionylchlorid versetzt und die Lösung einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Anschließend kochte man bis zum Verschwinden des Schwefeldioxyd-Geruchs und dampfte im Vakuum Benzol und Pyridin weg. Der Rückstand wurde mit Methanol verrieben und dann aus einem Benzol-Methanol-Gemisch umkrystallisiert: Reines Lacton vom Schmp. 156°.

6) Einige Gramm des Oxy-esters wurden durch 8-stündiges Kochen mit methylalkoholischem Kali verseift. Die in üblicher Weise gewonnene freie Oxy-säure bildet weiße Krystalle vom Schmp. 145° (unt. Zers.).

3.970 mg Sbst.: 11.640 mg CO₂, 2.070 mg H₂O.

C₂₂H₁₈O₃. Ber. C 80.0, H 5.45. Gef. C 79.95, H 5.83.

Erhitzt man bis zum Schmelzen, so schäumt die Säure unter Entweichen von Wasser stark auf. Die Schmelze erstarrt beim Anwärmen mit etwas Methanol: Lacton, Schmp. 156°.

0.1140 g Sbst. (Lacton): 0.3548 g CO₂, 0.0540 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₂. Ber. C 84.50, H 5.13. Gef. C 84.8, H 5.3.

Hydrierung des Lactons.

Das Lacton wurde in alkohol. Lösung mit Palladium-Bariumsulfat von 3% Pd als Katalysator hydriert:

0.1100 g Sbst.: 15.9 ccm H₂ (0°, 760 mm). Ber. für 4H 15.8.

Eine zweite, nicht mit den Kautelen einer quantitativen Analyse in größerem Maßstabe durchgeführte Hydrierung ergab bei der Aufarbeitung eine Säure vom Schmp. 112°, die durch Mischprobe mit dem früher von Ziegler und Cröbmann¹³⁾ hergestellten Präparat der α, γ, γ-Triphenylbuttersäure (XI) identifiziert wurde.

α, γ, γ-Triphenyl-β-brom-γ-oxy-buttersäure-lacton (XII).

Man bromiert die Triphenyl-vinylelessigsäure, in Chloroform gelöst, unter guter Kühlung mit Eis. Das Halogen wird rasch aufgenommen. Die spontane Entwicklung von Bromwasserstoff setzt nach wenigen Minuten sehr kräftig ein. Wegsaugen des Lösungsmittels liefert die zunächst etwas bräunlichen Krystalle des Brom-lactons, das sich aus Eisessig in schönen farblosen Blättchen vom Schmp. 169° abscheidet. Ausbeute an reinem Produkt 80–90% d. Th. Der Lacton-Charakter ergibt sich aus der völligen Unlöslichkeit der Substanz in kaltem Alkali oder Alkalicarbonat.

0.1952 g Sbst.: 5.02 ccm n/10-AgNO₃.

C₂₂H₁₇O₂Br. Ber. Br 20.35. Gef. Br 20.55.

Ganz ähnlich verläuft auch die Bromierung des öligen Triphenyl-vinylelessigsäure-methylesters, der aus der Säure leicht mit Diazomethan in ätherischer Lösung erhalten werden kann, nur daß hier neben dem Brom-lacton bereits auch das brom-freie Lacton vom Schmp. 156° auftritt, das man im übrigen in folgender Weise aus dem gebromten Lacton erhalten kann:

Das feingepulverte Brom-lacton wird im 20-fachen Gewicht absol. Alkohols aufgeschlämmt, mit 1 Mol. Natriumäthylat versetzt und gekocht. Das Lacton geht bald in Lösung. Läßt man nach kurzem Kochen erkalten, so scheiden sich neben Bromnatrium die seidigen Nadeln des Lactons vom Schmp. 156° ab, die abgesaugt und mit Wasser und Alkohol gewaschen werden.

Synthese des 1-Methyl-1.3.3-triphenyl-allens (XVIII).

1. 1.1.3-Triphenyl-butanol-(1) (XV) wird hergestellt aus dem Ester der β -Methyl-hydrozimtsäure mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Magnesium-Brombenzol. 25 g des Esters lieferten 30–35 g des Carbinols. Farblose Krystalle vom Schmp. 90–91°, die aus Benzin oder Methanol umkrystallisiert werden können.

0.0969 g Sbst.: 0.3108 g CO₂, 0.0624 g H₂O.

C₂₂H₂₂O. Ber. C 87.4, H 7.34. Gef. C 87.5, H 7.2.

2. 1.1.3-Triphenyl-buten-(1) (XVI) bildet ein dickes, farbloses Öl vom Sdp. 244° bei 33 mm. Es wird aus der vorhergehenden Substanz leicht durch $\frac{1}{2}$ -stdgs. Erwärmen mit dem 5–10-fachen Volumen Eisessig von 2–3% Gehalt an Schwefelsäure erhalten.

0.1870 g Sbst.: 0.6347 g CO₂, 0.1203 g H₂O.

C₂₂H₂₀. Ber. C 92.9, H 7.1. Gef. C 92.6, H 7.2.

3. 1.1.3-Triphenyl-2-brom-buten-(1) (XVII): Man bromiert das eben beschriebene Produkt in Chloroform mit der berechneten Menge Brom, läßt zur Vollendung der Reaktion bis zum fast völligen Verblässen der Bromfarbe stehen, dampft das Lösungsmittel ab und erwärmt den Rückstand noch bis zum Aufhören der Bromwasserstoff-Abspaltung auf dem Wasserbade. Das erhaltene Öl wird beim Abkühlen und Anreiben mit Methanol fest. Aus Methylalkohol farblose Blättchen vom Schmp. 107.5–108.5°.

0.2030 g Sbst.: 5.6 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₂₂H₁₈Br. Ber. Br 22.0. Gef. Br 22.2.

4. 1-Methyl-1.3.3-triphenyl-allen (XVIII): Man kocht das wie eben erhaltene Monobromid 4 Stdn. mit 2–3 Mol. Natriumhydroxyd in Amylalkohol, wobei sich sehr viel Bromnatrium abscheidet. Dann bläst man den Amylalkohol mit Wasserdampf ab und isoliert das zurückbleibende Öl mit Äther. Der Körper erstarrt leicht und wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Form farbloser Krystalle vom Schmp. 102° erhalten. Sämtliche soeben beschriebenen Umsetzungen verlaufen recht glatt, so daß sich auch größere Mengen dieses Allens leicht und schnell herstellen lassen.

0.0978 g Sbst.: 0.3355 g CO₂, 0.0569 g H₂O. — 0.1086, 0.1818 g Sbst. in 11.772 g Benzol: $\Delta = 0.172, 0.287^\circ$.

C₂₂H₁₈. Ber. C 93.6, H 6.4, M 282. Gef. C 93.6, H 6.5, M 274, 275.

Mit kalter konz. Schwefelsäure gibt das Allen zunächst eine rein rote Färbung, die sehr schnell nach orange umschlägt.

Zur Sicherstellung der Konstitution wurde der Kohlenwasserstoff zunächst hydriert:

0.090 g Stbst.: 14.54 ccm H_2 (0°, 760 mm). Ber. für 4H 14.30 ccm H_2 .

Um zu zeigen, daß das Reduktionsprodukt wirklich 1.1.3-Triphenylbutan ist, wurde 1 g des Allens mit Natrium und Alkohol reduziert, ebenso 5 g des oben beschriebenen Triphenyl-butens. Die beiden Proben der Reduktionsprodukte waren ölig, ließen sich also schlecht miteinander vergleichen. Sie werden daher in der kürzlich²⁰⁾ beschriebenen Weise mit Phenylisopropylkalium in die Kaliumverbindung $(C_6H_5)_2C(K).CH_2.CH(CH_3)$, C_6H_5 und dann mit Kohlendioxyd in die α, α, γ -Triphenyl-valeriansäure, $(C_6H_5)_2C(CO_2H).CH_2.CH(CH_3).C_6H_5$, übergeführt. Diese scheidet sich aus Eisessig, dem eine Spur Wasser zugefügt ist, in Form farbloser Krystalle vom Schmp. 138° ab. Die beiden aus den zwei Reduktionsprodukten gewonnenen Proben dieser Säure erwiesen sich als vollkommen identisch.

Silbersalz: 0.1224 g Stbst.: 0.0300 g Ag.

$C_{23}H_{21}O_2Ag$. Ber. Ag 24.7. Gef. Ag 24.5.

Weiter wurden 2 g des Allens, in 50 ccm trockenem Chloroform gelöst, 5 Stdn. ozonisiert. Nach dem Wegsaugen des Chloroforms im Vakuum bei Zimmer-Temperatur hinterblieb ein harziges Ozonid, das mit Eisessig verkocht wurde. Aus dem Kühler entwich Kohlendioxyd, mit Barytwasser nachweisbar. Nach der Zersetzung wurde mit Natronlauge neutralisiert und die braunen Spaltprodukte mit Äther isoliert. Es folgte dann eine zunächst nur einige Minuten dauernde Behandlung mit Wasserdampf, der Acetophenon abblies, das mit Äther gesammelt und in das Semicarbazon umgewandelt wurde. Dieses zeigt den richtigen Schmp. 195° und war mit einem auf anderem Wege gewonnenen Präparat identisch.

Der vom Acetophenon befreite Rückstand wurde in einem im Ölbad auf 180° erhitzten Kolben weiter mit Wasserdampf behandelt. Es gingen Öltropfen über, die beim Animpfen mit Benzophenon sofort erstarrten und die sich als dieses Keton erwiesen.

Umlagerung des Methyl-triphenyl-allens mit Mineralsäuren.

1 g des Allen-Derivates löste man in 10 ccm Eisessig in der Hitze auf und versetzte mit 5% konz. Schwefelsäure. Die Farbe der Lösung geht innerhalb weniger Minuten von rot über gelbbraun in hellgrün über. Nach insgesamt 15 Min. unterbrach man die Einwirkung der Säure durch Eingießen in Wasser. Die Aufarbeitung ergab ein fast farbloses Öl, das im Hochvakuum bei 60° vollständig von jeder flüchtigen Beimengung befreit wurde. Die so behandelte Substanz ergab bei der Hydrierung folgende Zahlen:

0.073 g Stbst.: 5.87 ccm H_2 (0°, 760 mm). Ber. für 2 At. H pro Molgew. 282 5.80.

Das Umlagerungsprodukt selbst zeigte zunächst wenig Neigung zur Krystallisation. Erst nach längerem Stehen schieden sich Krystalle vom Schmp. 56° ab, die vermutlich eins der beiden im allgemeinen Teil angeführten Diphenyl-methyl-indene vorstellen. Das Hydrierungsprodukt erstarrte schnell und vollständig, schmolz jedoch innerhalb des großen Inter-

²⁰⁾ A. 479, 175 [1930].

valls von 82—100°, was ebenfalls auf das Vorliegen einer Mischung hindeutet. Der geringen zur Verfügung stehenden Menge wegen sahen wir von einer Trennung der zwei Komponenten ab.

Umlagerung des Methyl-triphenyl-allens mit Eisessig.

Das Allen verträgt kurzes Kochen mit Eisessig oder Essigsäure-anhydrid sehr gut. Es läßt sich bequem aus beiden Mitteln umkrystallisieren. Kocht man jedoch 10-proz. Lösungen des Allens in den genannten Lösungsmitteln 4 Stdn., so krystallisiert das Allen beim Abkühlen nicht mehr aus. Nach längerem Stehen scheiden sich jedoch reichliche Mengen einer neuen, farblosen Substanz vom Schmp. 163° ab, die mit dem Allen isomer sind.

Wie im allgemeinen Teil schon auseinandergesetzt, steht dieser neue Kohlenwasserstoff in enger genetischer Beziehung zum

1.3.3-Triphenyl-1-methyl-allylalkohol-(1) (XIX).

Herstellbar aus 1.2 g Magnesium, 12 g Diphenyl-vinylbromid in 50 ccm absol. Äther und 5 g Acetophenon. Die ausfallende, krystalline Magnesiumdoppelverbindung wird auf gut getrocknetem Filter abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und mit Chlorammonium zersetzt. Man erhält schließlich ein Öl, das nach einigen Tagen krystallisiert. Aus Petroläther kommen beim teilweisen Verdunsten weiße Kryställchen vom Schmp. 61° heraus.

4.430 mg Sbst.: 14.300 mg CO₂, 2.61 mg H₂O. — 0.085 g Sbst.: 6.6 ccm 0.042-n. Phenylisopropylkaliumlösung²¹⁾.

C₂₂H₁₉(OH). Ber. C 88.00, H 6.66, OH 5.7. Gef. C 88.04, H 6.6, OH 5.5.

Das Carbinol ist außerordentlich empfindlich gegen Säuren. Schon nach wenigen Minuten Kochens in Eisessig ist es völlig zersetzt, und beim Abkühlen krystallisiert der neue Kohlenwasserstoff vom Schmp. 163° aus. Mischprobe. Daß ein Isomeres des Methyl-triphenyl-allens vorliegt, beweisen folgende Daten:

0.0234 g Sbst.: 0.0800 g CO₂, 0.0132 g H₂O. — 0.0052 g Sbst. in 0.0792 g Campher: Δ = 10°.

C₂₂H₁₈. Ber. C 93.62, H 6.38, M = 282. Gef. C 93.25, H 6.27, M = 263.

Einwirkung von α-Phenyl-isopropyl-kalium auf Methyl-triphenyl-allen.

Man ließ die beiden Substanzen in äquivalenten Mengen in der früher beschriebenen Weise aufeinander einwirken. Es tritt, ähnlich wie bei typischen Substitutions-Reaktionen, ein allmählicher Umschlag der Farbnuance ein, der jedoch nicht sehr charakteristisch ist. Nach mehrstündigem Stehen zersetzte man mit Wasser und arbeitete auf. Nach längerem Erhitzen im Hochvakuum auf 60—70° zur Entfernung entstandenen Cumols hinterblieb ein Sirup, der auch nach dem Animpfen mit dem vorzüglich krystallisierenden Allen-Derivat in keiner Weise zum Erstarren zu bringen war. Ähnlich unerfreulich verlief auch der Versuch einer Umwandlung des Einwirkungsprodukts von Phenyl-isopropyl-kalium auf das Allen in eine Carbonsäure. Von einer genaueren Beschreibung dieser Experimente sehen wir ab.

²¹⁾ Titration des aktiven Wasserstoffs nach Ziegler u. Dersch, B. 62, 1833 [1929].

1.1.3-Triphenyl-buten-(2) (XXII).

Der Kohlenwasserstoff kann aus Diphenyl-propiofenon²²⁾, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, mit Magnesium-brommethyl in der üblichen Weise leicht gewonnen werden. Das primär entstehende, von uns nicht in fester Form isolierte Carbinol spaltet beim Erhitzen im Vakuum Wasser ab, und es destilliert dann bei 234^0 unter 12 mm direkt der gesuchte Kohlenwasserstoff als ein dickes, farbloses Öl über.

0.0422 g Sbst.: 0.1434 g CO_2 , 0.0280 g H_2O .

$C_{22}H_{20}$. Ber. C 92.90, H 7.10. Gef. C 92.67, H 7.38.

Da für die Substanz auch noch die der Formel XXII isomere Formel $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) : CH_2$ in Betracht kam, und die genaue Kenntnis des Aufbaus für die Beurteilung des oben näher diskutierten Verlaufs der Bromierung entscheidend war, wurde der Kohlenwasserstoff ozonisiert. Das in chloroformischer Lösung hergestellte Ozonid wurde nach dem Absaugen des Lösungsmittels durch Kochen mit Eisessig zersetzt, der Eisessig neutralisiert und dann einige Minuten mit Wasserdampf behandelt. Unter diesen Bedingungen geht nur das nach Formel XXII zu erwartende Acetophenon über. Das trübe Destillat roch stark nach diesem Keton. Es wurde mit Äther gesammelt und in das Semicarbazon übergeführt. Dieses zeigte den richtigen Schmp. 195^0 des Acetophenon-Semicarbazons und erwies sich nach der Mischprobe mit einem Vergleichspräparat identisch.

Bromierung des 1.1.3-Triphenyl-butens-(2): Man bromierte in Chloroform in der Kälte mit der berechneten Menge Brom, das schnell aufgenommen wird. Nach dem Wegsaugen des Chloroforms im Vakuum bleibt ein dickes Harz zurück, das nicht krystallisiert und sich auf Grund einer Halogen-Bestimmung als ein teilweise zersetztes Dibromid erweist. Um die Abspaltung des ersten Moleküls Bromwasserstoff zu vervollständigen, kochte man 5 g des Körpers 1 Stde. in 25 ccm Pyridin. Die dunkelbraune Lösung wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Bei dieser Operation schieden sich aus der wäßrigen und aus der ätherischen Schicht massenhaft fast farblose Krystalle ab, die nach dem Umlösen aus heißem Wasser bei 222^0 schmolzen. Im Äther blieben keine nennenswerten Mengen organischer Materie zurück. Die Substanz hat typischen Salzcharakter, das Brom kann in der wäßrigen Lösung mit Silbernitrat nachgewiesen werden. Versetzt man die heiße wäßrige Lösung mit Natronlauge, so tritt die für Pyridiniumsalze typische Trübung auf. Beim Kochen ist außerdem Pyridin zu riechen. Diese Beobachtungen rechtfertigen wohl die Formulierung der Substanz nach XXVI. Die Brom-Bestimmung ergibt ein wenig zu viel Brom, vermutlich infolge teilweise eingetretener Kernbromierung.

0.1138 g Sbst.: 2.75 ccm $n/10$ - $AgNO_3$ (nach Baubigny).

$C_{27}H_{24}NBr$. Ber. Br 18.18. Gef. Br 19.34.

²²⁾ Kohler, Amer. chem. Journ. **31**, 642 [1904]; C. **1904**, II 444.