

395. Ernst Bergmann und David Wagenberg:
Über die Einwirkung von Diphenylmethyl-natrium auf aromatische
Ketone und Thio-ketone.

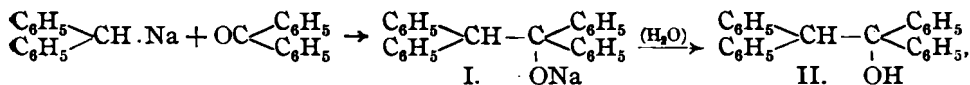
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. September 1930.)

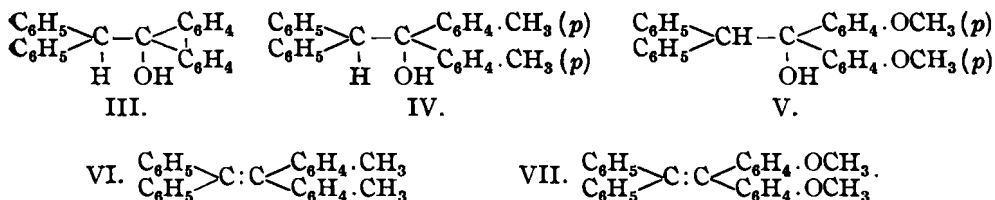
I.

Wie Schönberg¹⁾ festgestellt hat, lassen sich aus Thio-ketonen durch Umsetzung mit Grignardschen Verbindungen keine tertiären Thioalkohole darstellen; es findet vielmehr einfache Reduktion statt unter Bildung von Äthylensulfiden und — im Fall der Anwendung von Phenyl-magnesiumbromid — Biphenyl.

Von W. Schlenk und E. Bergmann²⁾ ist nun vor einiger Zeit gezeigt worden, daß Diphenylmethyl-natrium mit aromatischen Ketonen sehr glatt unter Bildung von Tetraaryl-äthylalkoholen reagiert, z. B. mit Benzophenon unter Bildung von 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthanol (II):



mit Fluorenon unter Bildung von 1-Biphenylen-2.2-diphenyl-äthanol-(1)(III). Ebenso bildet sich, wie wir fanden, mit Ditolylketon 1.1-Ditolyl-2.2-diphenyl-äthanol (IV), mit *p, p'*-Dimethoxy-benzophenon 1.1-Di-*p*-anisyl-2.2-diphenyl-äthanol (V). Die beiden tertiären Alkohole lassen sich durch Behandeln mit Acetylchlorid glatt in die korrespondierenden Äthylene, das 1.1-Ditolyl-(VI) und das 1.1-Di-anisyl-2.2-diphenyl-äthylene (VII) überführen³⁾.



Wir haben festgestellt, daß auch die aromatischen Thio-ketone sich gegenüber Diphenylmethyl-natrium — anders als gegen Grignardsche Verbindungen — normal verhalten und tertiäre Thioalkohole liefern, die allerdings relativ labil sind und z. Tl. schon beim Erwärmen für sich, besser mit Acetylchlorid, unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff die entsprechenden Äthylene liefern — eine Reaktion, die zugleich als Konstitutions-Beweis angesehen werden kann. Aus

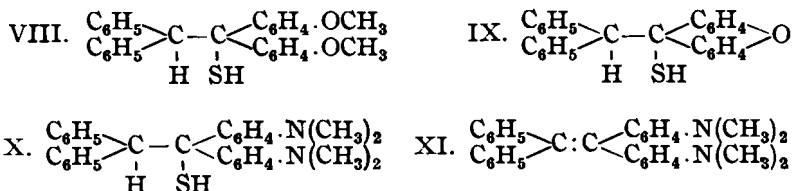
¹⁾ Schönberg, A. 454, 37 [1927]; Schönberg u. Schütz, B. 60, 2351 [1927].

²⁾ A. 464, 18 [1928].

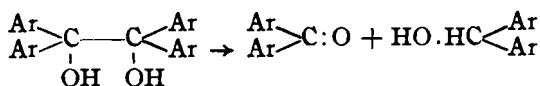
³⁾ Bei der Einwirkung von Diphenylmethyl-natrium auf 2.3-Diphenylindon entstand das erwartete 1-Benzhydryl-1-oxy-2.3-diphenyl-inden (Schmp. 177—178°) nur in sehr untergeordneter Menge; als Hauptprodukt wurde *symm.* Tetraphenyl-äthan gefunden, das einer analogen Reaktion seine Bildung verdanken dürfte, wie sie Schönberg bei der Umsetzung von Thio-ketonen mit Grignardschen Verbindungen beobachtet hat.

Diphenylmethyl-natrium entstand so mit Thio-benzophenon das S-Analogon von II, das bei der Behandlung mit Acetylchlorid Tetraphenyl-äthylen lieferte, mit *p, p'*-Dimethoxy-thiobenzophenon 1.1-Di-*p*-anisyl-2.2-diphenyl-äthanthiol-(I) (VIII), das schon beim Erwärmen 1.1-Di-*p*-anisyl-2.2-diphenyl-äthylen (VII) ergab, mit Xanthion 1-Xanthylen-2.2-diphenyl-äthanthiol-(I) (IX).

Im Fall des Michlerschen Thio-ketons (Tetramethyldiamino-thio-benzophenons) konnte der erwartete Thio-alkohol (X) nicht rein isoliert werden; er spaltete schon bei geringerer Temperatur-Steigerung Schwefelwasserstoff ab und ging in *p, p'*-Bis-dimethylamino-tetraphenyläthylen (XI) über.



Die dargestellten Thio-alkohole zeigen alle die bemerkenswerte Eigenschaft, beim Schmelzpunkt sich zu disproportionieren in Diphenyl-methan und das ihnen zugrundeliegende Thio-keton, wie an der tiefen Färbung der Schmelze kenntlich ist. Wenn auch aromatische Schwefelverbindungen besonders thermolabil zu sein scheinen⁴⁾, so ist doch gerade das erwähnte Verhalten mitunter auch bei isologen Sauerstoffverbindungen anzutreffen. So zerfällt Tetraphenyl-äthanol (II) beim Kochen seiner Xylol-Lösung mit Kalium und Jodmethyl — im Methylierungsversuch — in Diphenyl-methan und Benzophenon⁵⁾, und die Disproportionierung von Tetraaryl-pinakonen in Ketone und Hydrole:



ist ja eine längst bekannte Reaktion.

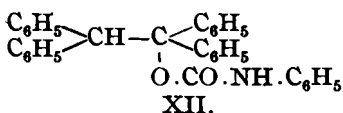
II.

Wir haben versucht, von den dargestellten Thio-alkoholen Derivate, insbesondere die Methyläther, zu gewinnen. Wir haben unser Ziel in dieser Beziehung aber nicht erreicht, weil die Methylierung — bisher wenigstens — nicht gelang. Auch mit Diazo-methan, mit dem Benzylmercaptopan, wie wir feststellten, sich glatt umsetzt, trat keine Reaktion ein; offenbar sind diese hocharylierten Thio-alkohole nicht mehr sauer genug, um von Diazo-methan methyliert zu werden.

⁴⁾ vergl. die Arbeiten von Schönberg und seinen Mitarbeitern, B. 60, 2344 [1927]; A. 454, 47 [1927]; B. 62, 2322 [1929], und besonders B. 62, 2550 [1928] (Thermischer Zerfall von Dixanthylsulfid und ähnlichen Verbindungen).

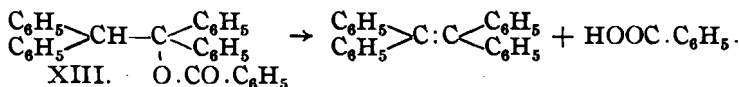
⁵⁾ Ähnliche Beobachtungen hat am Phenyl- und am Dimethyl-benzofulvanol Courtot gemacht: Ann. Chim. Phys. [9] 4, 58 [1915]; vergl. auch Arbusow u. Temnikowa, C. 1923, III 1015, sowie P. Ramart-Lucas, Compt. rend. Acad. sciences 154, 1088 [1912].

Auch die Tetraaryl-äthanole ließen sich nicht einmal mittels Kaliums und Jodmethyls, das sich in ähnlichen Fällen⁶⁾ ausgezeichnet bewährt hatte, in ihre Methyläther überführen. Man kann jedoch zu gut charakterisierten Derivaten dieser Alkohole gelangen, wenn man von ihren Natrium-Derivaten⁷⁾ ausgeht, wie sie direkt aus Diphenylmethyl-natrium und den Ketonen entstehen. An der Natriumverbindung I des Tetraphenyl-äthylalkohols haben wir folgendes festgestellt: 1. Die Einwirkung von Phenylsenföhl führt unter Abspaltung von Natriumhydroxyd zu Tetraphenyl-äthylen. 2. Phenylisocyanat dagegen liefert die Natriumverbindung



des außerordentlich gut charakterisierten Phenyl-urethans (XII) vom Tetraphenyl-äthanol. 3. Benzoylchlorid nimmt eine Mittelstellung ein. Bei Verwendung von überschüssigem Benzoylchlorid bildet sich nur

Tetraphenyl-äthylen — offenbar infolge einer Sekundärreaktion. Denn eine weniger als molekulare Menge Benzoylchlorid liefert den gesuchten Benzoylkörper (XIII). Er schmilzt scharf bei 155°, wird aber wieder (gegen 180°) fest, um gegen 210° erneut zu schmelzen. Offenbar findet oberhalb des Schmelzpunktes Zerfall in Tetraphenyl-äthylen (Schmp. 222°) und Benzoesäure statt, welche letztere beim Erhitzen der Schmelze auf 250° abdestilliert:



III.

Wir möchten in diesem Zusammenhang noch über eine merkwürdige Umsetzung berichten, die sich zwischen Diphenylmethyl-natrium einerseits, Dibenzal-aceton (XIV) und Dicinnamyliden-aceton (XV) andererseits abspielt. Beide reagieren nicht unter Bildung von tertiären Alkoholen; denn in den erhaltenen, gut definierten Produkten läßt sich keine Hydroxylgruppe nachweisen. Nun ist ja bekannt, daß α , β -ungesättigte Ketone mit metallorganischen Verbindungen in 1.4-Stellung reagieren⁸⁾, und

⁶⁾ K. Ziegler, Richter u. Schnell, A. 443, 168, 176 [1925]. (Diphenyl-styryl-carbinol). — W. Schlenk u. E. Bergmann, A. 463, 174 [1928] (9.10-Diphenyl-9-oxy-9.10-dihydro-anthracen). — E. Bergmann u. H. Weiß, A. 480, 52, 58 [1930] (1.3.3-Triphenyl-1-oxy-hydrinden).

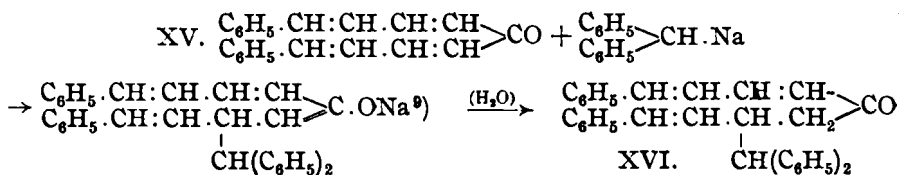
⁷⁾ Von Bettschart u. Bistrzycki, Helv. chim. Acta 2, 118 [1919], ist die Umsetzung zwischen Benzhydrol und Phenylsenföhl durch Verwendung des Natriumbenzhydrolats ermöglicht worden. — Mit Phenylisocyanat setzt sich Benzhydrol, wie wir fanden, bereits glatt um, wenn man äquimolekulare Mengen beider Verbindungen 2 Tage mit wenig Benzol stehen läßt. Das in langen Nadeln aus Benzol krystallisierende, zur Identifizierung von Benzhydrol vorzüglich geeignete Phenyl-urethan schmilzt bei 139—140°.

0.1712 g Sbst.: 0.4972 g CO₂, 0.0903 g H₂O.

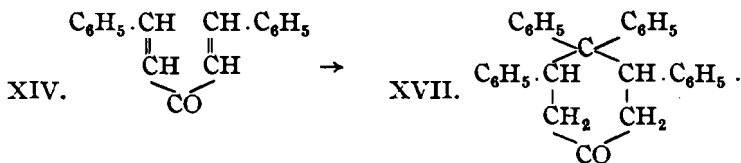
C₂₀H₁₇O₂N. Ber. C 79.2, H 5.6. Gef. C 79.2, H 5.9.

⁸⁾ Houben-Weyl, 4, 818 (Leipzig 1924).

in der Tat dürfte die Umsetzung zwischen Diphenylmethyl-natrium und Dicinnamyliden-aceton (XV) nach dem Schema:



verlaufen und zu einem 1.9-Diphenyl-3-benzhydryl-nonatrien-(1.6.8)-on-(5) (XVI)¹⁰⁾ führen, denn das erhaltene Produkt enthält noch drei Doppelbindungen. Bei der analogen Reaktion des Dibenzal-acetons (XIV) hingegen entsteht ein völlig gesättigtes, hydroxyl-freies Produkt, das der Analyse nach jedoch gleichfalls aus 1 Mol. ungesättigtem Keton und 1 Mol. Diphenylmethan aufgebaut ist. Wir vermuten, daß dieses Produkt die Struktur (XVII) eines 3.4.4.5-Tetraphenyl-cyclohexanons besitzt:



Ähnliche Reaktionen des Dibenzal-acetons, die zu Cyclohexan-Derivaten führen, sind von Kohler und Helmkamp¹¹⁾ bei der Einwirkung von Cyanessigester, von Kohler und Dewey¹²⁾ bei der Einwirkung von Malonester beobachtet worden¹³⁾.

Beschreibung der Versuche.

Diphenylmethyl-natrium und Di-*p*-tolyl-keton.

1.1-Di-*p*-tolyl-2.2-diphenyl-äthanol (IV): Aus 5 g Benzhydrolmethyläther dargestelltes Diphenylmethyl-natrium¹⁴⁾ wurde nach dem Abdekantieren vom überschüssigen Natrium mit 5 g Di-*p*-tolylketon versetzt und die Reaktionsmasse nach 12-stdg. Stehen im zugeschmolzenen Schlenk-Rohr mit Wasser durchgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der feste Rückstand krystallisierte aus Propylalkohol in zu Büscheln vereinigten, glasklaren Stäben vom Schmp. 155–156°.

0.1580 g Sbst. (Trocknung bei 56° in siedendem Aceton): 0.5145 g CO₂, 0.0994 g H₂O.
C₂₈H₂₆O. Ber. C 88.9, H 6.9. Gef. C 88.8, H 7.0.

⁹⁾ Das Auftreten dieses Enolats macht auch verständlich, warum sich nur ein Mol. Diphenylmethyl-natrium mit dem ungesättigten Keton umsetzt.

¹⁰⁾ Nicht ausgeschlossen erscheint auch 1.6-Addition von Diphenylmethyl-natrium an Dicinnamyliden-aceton, die zu einem 1.9.10.10-Tetraphenyl-decatrien-(1.3.7)-on-(5) führen würde.

¹¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1018 [1924].

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1267 [1924].

¹³⁾ vergl. auch die analoge Bildung von 2.6-Diphenyl-thiopyranon aus Dibenzal-aceton und Schwefelwasserstoff: Arndt, Nachtwey u. Pusch, B. **58**, 1633 [1925].

¹⁴⁾ Schlenk u. Bergmann, A. **464**, 18 [1928].

1.1-Di-*p*-tolyl-2.2-diphenyl-äthylen (VI): 1 g Carbinol wurde mit 20 ccm Acetylchlorid 4 Stdn. gekocht, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Propylalkohol umkrystallisiert. Drusen seideglänzender Nadelchen vom Schmp. 161°.

0.1175 g Sbst.: 0.4030 g CO₂, 0.0736 g H₂O.

C₂₈H₂₄. Ber. C 93.3, H 6.7. Gef. C 93.5, H 7.0.

Die Darstellung von Di-*p*-tolylketon erfolgt am besten nach der Methode von Limpricht¹⁵⁾, indem man das Aluminiumchlorid in Portionen von 10 g und Abständen von 20 Min. in die toluolische Phosgen-Lösung einträgt, noch 3 Stdn. am Wasserbad erhitzt, mit Eis und rauchender Salzsäure zersetzt und mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wird nach dem Erstarren scharf abgesaugt und mit etwas Methylalkohol nachgewaschen, wobei reichliche Mengen öligere Produkte weggehen, und durch Vakuum-Destillation gereinigt: Sdp.₁₇ 200°, Schmp. 91—93°.

Diphenylmethyl-natrium und *p*, *p'*-Dimethoxy-benzophenon.

5.8 g Keton¹⁶⁾ wurden in eine aus 10 g Benzhydrol-methyläther hergestellte Lösung von Diphenylmethyl-natrium eingetragen. Nach 1-tägigem Stehen des Reaktionsproduktes in der zugeschmolzenen Schlenk-Röhre wurde das überschüssige Diphenylmethyl-natrium mit Kohlendioxyd zerstört. Dann wurde in Wasser gegossen und der zwischen den Schichten sich auscheidende Niederschlag abfiltriert. Es erwies sich identisch mit dem kristallinen Rückstand der getrockneten ätherischen Schicht. Ausbeute 9 g. Durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Amylalkohol gereinigt, schmolz das gewonnene 1.1-Di-*p*-anisyl-2.2-diphenyl-äthanol-(1) (V) bei 183°.

0.1202 g Sbst.: 0.3612 g CO₂, 0.0689 g H₂O. — 0.1482 g Sbst.: 0.1690 g AgJ.

C₂₈H₂₈O₃. Ber. C 82.0, H 6.3, OCH₃ 15.1. Gef. C 82.0, H 6.4, OCH₃ 15.1.

2 g Carbinol wurden mit 10 ccm Acetylchlorid 3 Stdn. gekocht. Dann wurde das überschüssige Acetylchlorid abgedampft, der Rückstand mit Methylalkohol verrieben, abgesaugt (Ausbeute 1.7 g) und aus Propylalkohol umkrystallisiert. Er schmolz bei 155°. Die Analysen des jedenfalls vorliegenden 1.1-Di-*p*-anisyl-2.2-diphenyl-äthylens (VII) ergaben stets ein unverständliches Plus von etwa 1% Kohlenstoff.

0.1517, 0.1294, 0.1145, 0.1833, 0.1353 g Sbst.: 0.4802, 0.4124, 0.3640, 0.5833, 0.4294 g CO₂, 0.0816, 0.0724, 0.0585, 0.1022, 0.0720 g H₂O. — 6.8 mg Sbst. in 73.9 mg Campher: Δ = 10.5°.

C₂₈H₂₄O₂. Ber. C 85.7,

H 6.1,

M 392.

Gef. „ 86.3, 86.8, 86.7, 86.8, 86.6, „ 6.0, 6.2, 5.7, 6.2, 5.3, „ 351.

Diphenylmethyl-natrium und Thio-benzophenon.

Aus 4 g Benzhydrol-methyläther wurde mit Natriumpulver eine ätherische Lösung von Diphenylmethyl-natrium dargestellt. Nach dem Abdekantieren von überschüssigem Metall wurden 2 g Thio-benzophenon¹⁷⁾ zugesetzt. Es erfolgte sofortige Umsetzung. Nach kurzer Zeit wurde das überschüssige Diphenylmethyl-natrium mit Kohlendioxyd zerstört und das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Es schieden

¹⁵⁾ A. 312, 92 [1900].

¹⁶⁾ Darstellung nach Bergmann u. Hervey, B. 62, 916 [1929].

¹⁷⁾ Darstellung nach Staudinger u. Freudenberger, B. 61, 1836 [1928].

sich weiße Nadeln in einer Ausbeute von 3.4 g aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Propylalkohol schmolzen sie bei 167—168° zu einer tiefblauen Flüssigkeit. Die Analyse bewies, daß das Produkt das 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthanthiol-(1) war.

0.1020 g Sbst.: 0.3186 g CO₂, 0.0550 g H₂O.

C₂₆H₂₂S. Ber. C 85.2, H 6.0. Gef. C 85.2, H 6.0.

Konstitutions-Beweis: 1 g Thio-alkohol wurde mit 30 ccm Acetylchlorid 2 Stdn. gekocht, das überschüssige Acetylchlorid abgedampft und der schwarze Rückstand mit Aceton angerieben und abgesaugt. Ausbeute 0.85 g. Aus Eisessig Nadeln vom Schmp. 220°, welche durch Mischprobe als Tetraphenyl-äthylen identifiziert wurden.

Diphenylmethyl-natrium und *p, p'*-Dimethoxy-thiobenzophenon.

Das Thio-keton wurde nach Schönberg, Schütz und Nickel¹⁸⁾ dargestellt und durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol auf den Schmp. 119° gebracht. 2.5 g der Verbindung wurden dann unter Stickstoff in eine aus 4 g Benzhydrol-methyläther hergestellte, vom Metall abdekantierte Lösung von Diphenylmethyl-natrium eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Tage sich selbst überlassen. Dann wurde mit Kohlensäure das überschüssige Diphenylmethyl-natrium zerstört, in Wasser gegossen, die ätherische Schicht abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet.

Je nachdem nun der Äther bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum (a) oder durch Erhitzen (b) abgetrieben wurde, wurden verschiedene Reaktionsprodukte isoliert:

a) 2.2-Diphenyl-1.1-di-*p*-anisyl-äthanthiol-(1) (VIII): Beim Abdunsten im Vakuum hinterblieben 4.1 g eines krystallisierten Produktes, das durch Umlösen aus Methylalkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 155° erhalten wurde. Die bei dieser Temperatur noch farblose Schmelze färbte sich kurz darauf blauviolett.

5.039 mg Sbst.: 14.680 mg CO₂, 2.80 mg H₂O. — 0.1054 g Sbst.: 0.0588 g BaSO₄.
C₂₈H₂₆O₂S. Ber. C 79.0, H 6.1, S 7.5. Gef. C 79.5, H 6.2, S 7.7.

b) 2.2-Diphenyl-1.1-di-*p*-anisyl-äthylen (VII): Beim Abdampfen der ätherischen Lösung hinterblieb ein krystallisierter Rückstand, der noch etwas von dem Thio-alkohol enthielt. Dieser wurde durch Auskochen mit Methylalkohol entfernt. In Methylalkohol unlöslich hinterblieb ein Produkt, das aus Methylalkohol nach 3-maligem Umlösen in zu Rosetten vereinigten Blättchen krystallisierte, schwefelfrei war und bei 155° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmolz. Mischprobe.

Diphenylmethyl-natrium und Xanthion.

Eine Lösung von Diphenylmethyl-natrium, welche aus 4 g Benzhydrol-methyläther dargestellt worden war, wurde mit 3 g Xanthion¹⁹⁾ versetzt, unter Stickstoff nochmals eingeschmolzen und 1 Tag geschüttelt. Dann wurde mit Kohlensäure das überschüssige Diphenylmethyl-natrium zerstört und die Masse in Wasser gegossen. Der weiße Ausfall zwischen den Schichten

¹⁸⁾ B. 61, 1375 [1928]; vergl. Schönberg u. Schütz, B. 62, 2322, u. zw. 2329 [1929].

¹⁹⁾ Eine größere Menge dieses Präparats wurde uns durch Vermittlung von Hrn. Prof. Mark-Ludwigshafen von der I.-G. Farbenindustrie freundlichst zur Verfügung gestellt.

wurde mit Essigester wieder in Lösung gebracht. Die Äther-Essigester-Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Aus Amylalkohol farblose Stäbe, welche bei 159° zu einer rot-grün-dichroitischen Flüssigkeit (Xanthion) schmolzen. Es lag das 2,2-Diphenyl-1-xanthylen-äthanthiol-(X) (IX) vor.

0.2352 g Sbst.: 0.7098 g CO₂, 0.1080 g H₂O.

C₂₈H₂₀OS. Ber. C 82.1, H 5.3. Gef. C 82.3, H 5.1.

Diphenylmethyl-natrium und Michlersches Thio-keton.

Eine vom Natriummetall abdekantierte Lösung von Diphenylmethyl-natrium, welche aus 5 g Benzhydrol-methyläther bereitet war, wurde mit 6 g fein gepulvertem Michlerschem Thio-keton²⁰⁾ versetzt und nach dem Zuschmelzen der Röhre unter öfterem Umschütteln 2 Tage stehen gelassen. Beim Versetzen mit Alkohol wurde die gelbbraune Lösung farblos. Sie wurde dann in Wasser gegossen, mit etwas Essigester verdünnt, um das ausgefallene Krystallpulver in Lösung zu bringen, und die Äther-Essigester-Lösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abgedampft. Der Rückstand erstarrte zu gelben Krystallen. Er wurde mit Methylalkohol angerieben und abgesaugt. Ausbeute 7 g. Die Substanz war in Benzol recht leicht, in Propylalkohol schwer löslich und erschien aus wenig Benzol in schönen, 6-seitigen Prismen oder Oktaedern. Sie wurde aus einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Petroläther umkrystallisiert und schmolz bei 214.5°. Es lag nach dem Schmelzpunkt und den Eigenschaften nicht der erwartete Thioalkohol (X) vor, sondern das bereits von Staudinger und Kon²⁰⁾ beschriebene 1,1-Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-2,2-diphenyl-äthylen (XI).

Auch der Versuch, den Thioalkohol dadurch zu isolieren, daß das Eindampfen der ursprünglichen Lösung bei Zimmer-Temperatur vorgenommen wurde, führte nicht zum Ziel. Es resultierte ein Glas, das beim Stehen mit Aceton krystallisierte, aber dabei fortwährend Schwefelwasserstoff abspaltete.

Reaktionen der Natriumverbindung I des *symm.* Tetraphenyl-äthanol.

Mit Phenylsenföl: Diphenylmethyl-natrium (aus 4.2 g Benzhydrol-methyläther) wurde mit 3.8 g Benzophenon umgesetzt und die Reaktionsmasse 2 Tage mit 3 ccm Phenylsenföl geschüttelt. Dabei machten die Krystalle der Natriumverbindung in der hellgelben Flüssigkeit einem farblosen Pulver Platz. Behandeln mit Wasser, Trocknen und Eindampfen führten zu einem noch etwas Senföl enthaltenden, schnell krystallisierenden Öl. Aus Essigester schöne Krystalle, die durch Schmp. und Mischprobe (221°) als Tetraphenyl-äthylen identifiziert wurden.

Mit Benzoylchlorid: Die sukzessive Einwirkung von 9 g Benzophenon und 5 ccm Benzoylchlorid auf Diphenylmethyl-natrium (aus 10 g Benzhydrol-methyläther) führte im Gang der üblichen Aufarbeitung zu einem zähen Glas, das, mit Aceton-Alkohol (1:1) angerieben, 11.5 g gut ausgebildete Krystalle abschied (während in der Mutterlauge das unveränderte Tetraphenyl-äthanol verblieb; aus Methyl-äthyl-keton Nadeln vom Schmp. 234°). Aus ganz wenig Methyl-äthyl-keton oder Essigester prächtige,

²⁰⁾ A. 384, 108 [1911].

schiefwinklige Prismen und Tafeln, die bei 155° schmolzen, bei 180° wieder fest wurden, um sich endgültig bei ca. 210° zu verflüssigen.

0.1965 g Sbst. (bei 56° in siedend. Aceton getrockn.): 0.6268 g CO₂, 0.1000 g H₂O.
C₃₃H₂₄O₂. Ber. C 87.2, H 5.7. Gef. C 87.0, H 5.7.

Bei Wiederholung des Versuches in der angegebenen Weise, aber unter Verwendung von 7 ccm Benzoylchlorid wurde ausschließlich Tetraphenyläthylen erhalten.

Mit Phenylisocyanat: Das Kondensationsprodukt aus 5 g Diphenylmethyl-natrium und 4.5 g Benzophenon wurde mit 3 ccm Phenylisocyanat bis zum Verschwinden der Krystalle (der Natriumverbindung) umgesetzt. Aus der trüben, hellgelben Flüssigkeit, die noch über Nacht geschüttelt wurde, schieden sich gut ausgebildete Krystalle ab, die bei Zusatz von Wasser verschwanden (Na-Derivat des Phenyl-urethans). Beim Abdampfen des Äthers hinterblieb ein fester Rückstand, der aus Benzin-Benzol (1:1) in schönen Oktaedern und 4-seitigen Pyramiden-Stümpfen herauskam. Die stickstoff-haltige Substanz schmolz bei 163–165° (unt. Zers.).

0.1445 g Sbst. (Trocknung bei 56° in siedend. Aceton): 0.4465 g CO₂, 0.0730 g H₂O.
C₃₃H₂₇O₂N. Ber. C 84.4, H 5.8. Gef. C 84.2, H 5.7.

Diphenylmethyl-natrium und Dibenzal-aceton (XIV)²¹⁾.

Diphenylmethyl-natrium, aus 7 g Benzhydrol-methyläther dargestellt, wurde mit 8 g Dibenzal-aceton versetzt, wobei ein Farbumschlag über grün zu rötlich und Ausfall eines gelblichen Niederschlages eintrat. Beim Durchschütteln mit Wasser schied sich bereits ein Teil des Tetraphenylcyclohexanons (XVII) aus, der Rest wurde durch Abdestillieren des ätherischen Filtrats gewonnen. Aus Methyl-äthyl-keton oder Propylalkohol lange Nadeln vom Schmp. 170–172°.

0.1953 g Sbst. (Trocknung bei 56° in siedend. Aceton): 0.6409 g CO₂, 0.1145 g H₂O.
C₃₀H₂₆O. Ber. C 89.6, H 6.5. Gef. C 89.5, H 6.6.

Diphenylmethyl-natrium und Dicinnamyliden-aceton (XV)²¹⁾.

Die Umsetzung wurde in der im vorigen Versuch angegebenen Weise mit 10 g Dicinnamyliden-aceton ausgeführt. Das Reaktionsprodukt war ein rotes Öl, des beim Stehen mit Eisessig gelbliche Krystalle abschied, allerdings nur in der recht geringen Menge von 2.1 g. Aus Benzin-Benzol (2:1) farblose Drusen vom Schmp. 145–146°.

4.579 mg Sbst.: 15.120 mg CO₂, 2.80 mg H₂O.
C₃₄H₃₀O. Ber. C 90.0, H 6.6. Gef. C 90.1, H 6.8.

0.3658 g Sbst. verbrauchten 0.3751 g, d. h. 5.81 Gramm-Atome Brom.

²¹⁾ Bearbeitet von Alfred Freiherrn von Christiani.