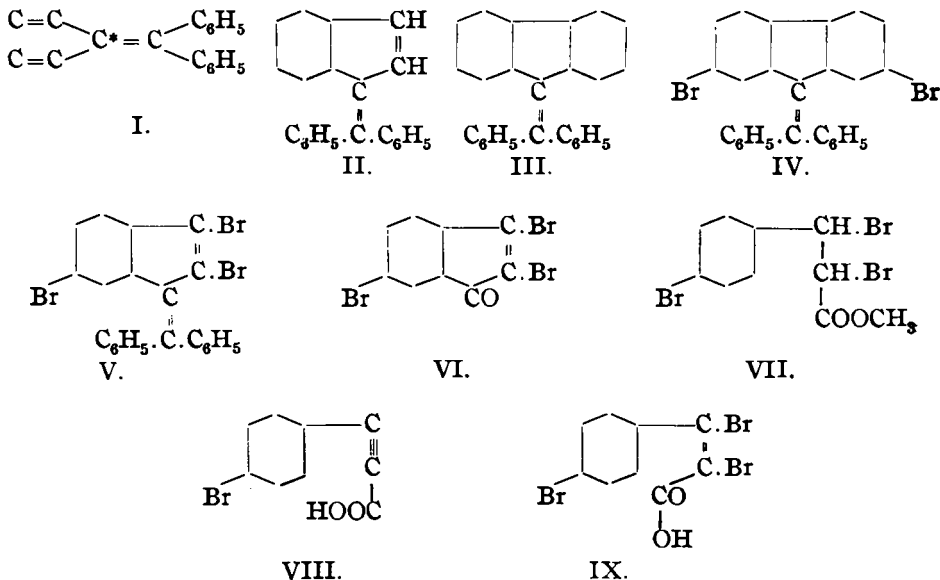


227. Ernst Bergmann: Über die Einwirkung von Halogenen auf Fulvene (Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von E. Bergmann und A. Frhrn. von Christiani)<sup>1)</sup>.

(Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.)

(Eingegangen am 8. April 1931.)

Vor kurzem konnte an Hand eines größeren Versuchsmaterials gezeigt werden, daß in den Fulvenen das charakteristische Kohlenstoffatom (\*) und infolgedessen in den Fulvenen des Typus I die charakteristische Fulven-Doppelbindung nicht befähigt ist, mit Halogenen stabile Additionsprodukte zu geben. In Benzofulvenen, z. B. II, oder Dibenzofulvenen, etwa III, wird eher Kern-Wasserstoff substituiert — wenn man sie mit Brom behandelt — als Brom an der charakteristischen Doppelbindung additiv aufgenommen. In III wird von Brom — wie durch Oxydation nachgewiesen wurde — die 2- und die 7-Stellung substituiert, also die zur Fulven-Doppelbindung *m*-ständigen Wasserstoffatome (Bildung von IV). Aus Analogie-Gründen war angenommen worden, daß auch in dem Tribromsubstitutionsprodukt von II die Substitution außer in 2 und 3 — das wurde exakt bewiesen — in der *m*-Stellung zur Fulven-Bindung, also in 6 angegriffen hatte (Bildung von V). Oxydation führte das fragliche Produkt in ein Tribrom-indon über, dem die Formel einer 2.3.6-Tribromverbindung (VI) zugeschrieben wurde. Ich habe diese Formel durch eine eindeutige Synthese nunmehr erwiesen und somit auch die Konstitution V sichergestellt.

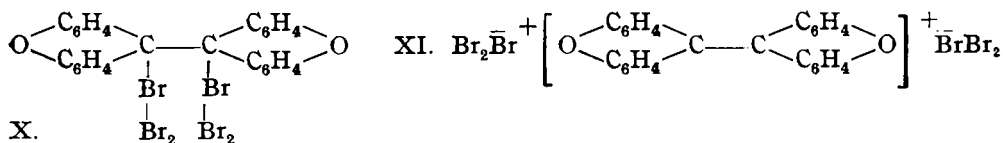


An den *p*-Brom-zimtsäure-methylester wurde Brom addiert. Der erhaltene *p*,  $\alpha$ ,  $\beta$ -Tribrom-hydrozimtsäure-methylester (VII) lieferte

<sup>1)</sup> B. 63, 2559 [1930].

beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge [*p*-Brom-phenyl]-propioisäure (VIII). Die Brom-Addition an diese Säure führte zu einem Gemisch der beiden *cis-trans*-isomeren *p*,  $\alpha$ ,  $\beta$ -Tribrom-zimtsäuren (IX), das jedoch nicht in die reinen Komponenten zerlegt, sondern im Vakuum mit Phosphorpenoxyd cyclisiert wurde<sup>2)</sup>. Das dabei entstehende 2.3.6-Tribrom-indon (VI) war nach Farbe, Löslichkeit, Schwefelsäure-Reaktion, Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem Abbauprodukt von V identisch.

Arndt und Lorenz<sup>3)</sup> haben kürzlich zu unseren Ergebnissen Stellung genommen. Sie erkennen die Stichhaltigkeit unserer Überlegungen an und bemängeln nur, daß wir für das von uns in die Diskussion gezogene Hexabrom-Additionsprodukt des Dixanthylens einfach die Formel X statt der von Arndt, Scholz und Nachtwey früher<sup>4)</sup> angegebenen Strukturformel XI angenommen haben. Ich möchte an dieser Stelle betonen, daß



ich mit Aufstellung der Formel X mich keineswegs über die „Feinstruktur“ der merkwürdigen Verbindung auslassen, insbesondere also keinen Gegensatz zu der Auffassung von Arndt und seinen Mitarbeitern konstruieren wollte. Wir haben in unserer Publikation nur die einfachste und für unsere Zwecke durchaus genügende Formulierung, eben X, gewählt und es bewußt vermieden, Feinstruktur-Formeln zu diskutieren, die — um einen Ausdruck von Arndt und Lorenz zu gebrauchen — doch „nicht vollständig dem tatsächlichen Zustand des Stoffes entsprechen“. Wenn Arndt und Lorenz insbesondere von ihrer Formel aussagen, daß sie nicht *ortho*-chinoid aufgefaßt werden dürfe, sondern daß sie dem Anthracen entspreche, das als „farbloses und ziemlich gesättigtes Gebilde“ auch nicht *ortho*-chinoid sei, in dem man vielmehr zentrische Valenzen oder eine *para*-Bindung annehmen müsse —, so ist dazu folgendes zu bemerken: Im Fall des Anthracens — und damit auch in dem des „Xanthylum-Kations“ — hat man diese Wahl keineswegs. Anthracen enthält ein *ortho*-chinoides System, wie aus verschiedenen Tatsachen folgt, besonders deutlich aus röntgenographischen Daten<sup>5)</sup>: Der Wunsch, solchen — meines Erachtens vorläufig kaum lösbaren — Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, hat uns veranlaßt, Formel X zu benutzen.

<sup>2)</sup> Unter diesen Umständen findet auch die Cyclisierung der *trans*-Form statt, in der Phenyl und Carboxyl zueinander ungünstig gelagert sind.

<sup>3)</sup> B. 63, 3121 [1930].

<sup>4)</sup> B. 57, 1903 [1924]. Wir haben diese Arbeit auch in unserer früheren Publikation zitiert.

<sup>5)</sup> vergl. z. B. K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. 41, 935, u. zw. 938 [1928]; ferner Goudet, Helv. chem. Acta 14, 379 [1931], sowie Diels und Alder, A 486, 191 [1931].



dem durch kurzes Stehen an der Luft das überschüssige Brom verdunstet war, wurde das Produkt gepulvert und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der  $p$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -Tribrom-hydrozimtsäure-methylester (VII) bildet schöne Prismen vom Schmp. 111°.

3.339 mg Sbst.: 2.004 mg Br. —  $C_{10}H_9O_2Br_3$ . Ber. Br 60.0. Gef. Br 60.0.

1.5 g Ester wurden in 4 ccm siedendem Alkohol gelöst und mit einer Auflösung von 0.7 g Ätzkali in 2.5 ccm 60-proz. Alkohol 2 Stdn. gekocht. Dann wurde mit 15 ccm Wasser verdünnt, wobei das gebildete Kaliumbromid und etwas ausgeschiedenes (glitzernde Schuppen)  $p$ -bromphenylpropionsäures Kalium in Lösung gingen, und mit verd. Salzsäure angesäuert, nach einigem Stehen abgesaugt und die Säure zur Analyse aus 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert. Schöne lange Nadeln, die bei 201° (unt. Zers. und Gelbfärbung) schmelzen.

3.473 mg Sbst.: 1.233 mg Br. —  $C_9H_7O_2Br$ . Ber. Br 35.5. Gef. Br 35.5.

### 2.3.6-Tribrom-indon (VI).

0.7 g rohe  $p$ -Bromphenyl-propionsäure wurde in chloroformischer Lösung mit 0.5 ccm Brom über Nacht stehen gelassen; sodann wurde — ohne Berücksichtigung der ausgeschiedenen Oktaeder — das Chloroform direkt abdestilliert und der Rückstand mit der gleichen Menge Phosphor-pentoxyd aus einem Säbelkölbchen im Vakuum destilliert. Es gingen 0.4 g Destillat über, das sofort zu einem orangegelben Krystallpulver erstarrte. Aus Methylalkohol Spieße, die für sich und mit dem analytischen Produkt gemischt, bei 145—146° schmolzen. Weiter wurde auch aus diesem Material das schon früher beschriebene Oxim (l. c.) dargestellt, indem es mit Hydroxylamin-Chlorhydrat in Alkohol kurz aufgeköcht wurde. Diese Methode der Oxim-Gewinnung ist charakteristisch für die bromierten Indone. Das zeigt auch der folgende Versuch:

Oxim des 2.6-Dibrom-3-phenyl-indons: Konz. alkohol. Lösungen von 150 mg des Indons<sup>12)</sup> und 30 mg Hydroxylamin-Chlorhydrat werden gemischt und kurz aufgeköcht. Bei kurzem Stehen scheiden sich prächtige, gelblichgelbe Nadeln des Oxims ab, die bei 160° schmelzen.

4.649 mg Sbst.: 8.060 mg  $CO_2$ , 1.01 mg  $H_2O$ . — 3.420 mg Sbst.: 1.460 mg Br.

$C_{18}H_9ONBr_2$ . Ber. C 47.5, H 2.4, Br 42.2.

Gef. „ 47.3, „ 2.4, „ 42.7.

Ungeklärt bleibt die Natur des roten Stoffes  $C_{22}H_{14}O_2$ , den wir aus dem Monobrom-Substitutionsprodukt des Diphenyl-benzofulvens (II) durch Oxydation erhalten haben. Ich habe inzwischen feststellen können, daß ein  $o$ -Diketon vorliegt: Es gibt mit 1 Mol. Hydroxylamin-Chlorhydrat ein Monoxim, mit  $o$ -Phenylendiamin ein gut definiertes Chinoxalin.

0.3 g der Verbindung  $C_{22}H_{14}O_2$  wurden in 10 ccm Alkohol mit 0.2 g Hydroxylamin-Chlorhydrat 2 Stdn. gekocht und die sich ausscheidenden gelben Krusten feiner Nadelchen aus Amylalkohol umkrystallisiert. Prismatische Stäbe, die bei 245° unt. Zers. schmelzen, aber schon bei 220° sich schwarz zu färben beginnen.

4.699 mg Sbst.: 13.910 mg  $CO_2$ , 1.96 mg  $H_2O$ . — 2.931 mg Sbst.: 0.118 ccm N (23°/764 mm).

$C_{22}H_{16}O_2N$ . Ber. C 81.2, H 4.6, N 4.3. Gef. C 80.7, H 4.7, N 4.7.

<sup>12)</sup> Darstellung nach Bergmann u. Christiani, B. 63, 2570 [1930]. — Daß das zweite Bromatom sich wirklich in der angenommenen 6-Stellung befindet, erscheint nach den bisher gemachten Ausführungen zweifelsfrei.

0.15 g der Verbindung  $C_{22}H_{14}O_2$  wurden mit 0.05 g *o*-Phenylendiamin in wenig Eisessig kurz aufgekocht. Beim Stehen schieden sich gut ausgebildete, goldgelbe Prismen ab, die aus Propylalkohol umkrystallisiert wurden. Schmp.  $215^{\circ}$ .

4.752 mg Stbst.: 15.290 mg  $CO_2$ , 2.01 mg  $H_2O$ . — 3.018 mg Stbst.: 0.194 ccm N ( $26^{\circ}$ , 764 mm).

$C_{22}H_{14}N_2$ . Ber. C 88.0, H 4.7, N 7.3. Gef. C 87.8, H 4.7, N 7.4.

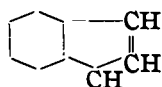
## 228. Ernst Bergmann und Harry Weiß:

### Über einen Fall von Allyl-Isomerie bei Kohlenwasserstoffen.

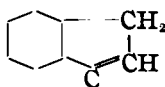
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. April 1931.)

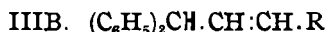
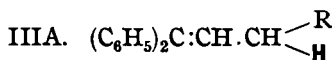
„Allyl-isomere“ Kohlenwasserstoffe sind schon in einer ganzen Reihe von Fällen beobachtet worden, so in dem Paar Propenylbenzol-Allylbenzol,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_3$  und  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ , oder etwa in der Inden-Reihe in dem Paar 1- und 3-Benzyl-inden (I bzw. II). Schlenk und Bergmann<sup>1)</sup>



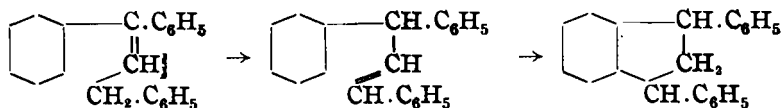
I.  $CH_2 \cdot C_6H_5$



II.  $CH_2 \cdot C_6H_5$



haben nun kürzlich die Auffassung vertreten, daß auch bei Verbindungen des allgemeinen Typus (III A) eine Verschiebbarkeit des (im Druck hervorgehobenen) Wasserstoff-Atoms vorhanden ist in dem Sinne, daß von der angegebenen Substanz eine tautomere Form III B existiert. Diese Annahme stützte sich auf das Verhalten einiger solcher Substanzen gegen Alkalimetall, das substituierend wirkte — was mit Formel III B, nicht aber mit Formel III A in Einklang zu bringen ist — und auf einige andere Beobachtungen, von denen nur eine als für das Verständnis unserer weiteren Ausführungen bedeutsam angeführt sei: 1.1-Diphenyl-2-benzyl-äthylen wandelt sich unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure in 1.3-Diphenyl-hydrinden um, eine Reaktion, die über das Stadium einer tautomeren Form des Diphenylbenzyl-äthylens verläuft:



Immerhin hat die Annahme solcher Tautomerisierungen etwas Mißliches, solange es nicht wenigstens in einem Falle gelungen ist, die beiden tautomeren Formen nebeneinander darzustellen.

Wir haben nun bei der Wasser-Abspaltung aus 1.1.2.3-Tetra-phenyl-propanol-(2) (IV), das aus Triphenyl-äthanon und Benzyl-magnesiumchlorid leicht zugänglich ist, nebeneinander drei isomere Kohlenwasserstoffe erhalten, und zwar handelt es sich bei den zwei in der Haupt-

<sup>1)</sup> A. 470, 58, 78 [1930].