

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.

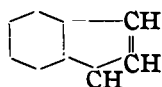
## 228. Ernst Bergmann und Harry Weiß:

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

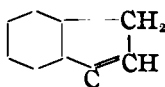
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. April 1931.)

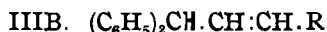
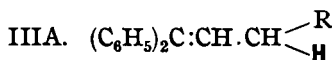
„Allyl-isomere“ Kohlenwasserstoffe sind schon in einer ganzen Reihe von Fällen beobachtet worden, so in dem Paar Propenylbenzol-Allylbenzol,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_3$  und  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ , oder etwa in der Inden-Reihe in dem Paar 1- und 3-Benzyl-inden (I bzw. II). Schlenk und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



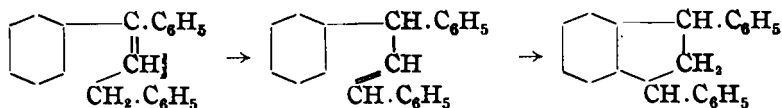
I.  $CH_2 \cdot C_6H_5$



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 IIIB existiert. Diese Annahme stützte sich auf das Verhalten einiger solcher Substanzen gegen Alkalimetall, das substituierend wirkte — was mit Formel IIIB, 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:

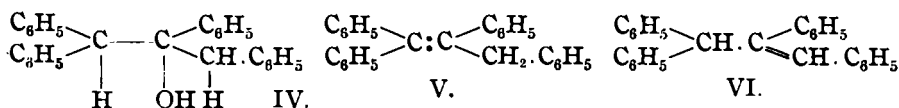


Immerhin hat die Annahme solcher Tautomerisierungen etwas Mißliches, solange es nicht wenigstens in einem Falle gelungen ist, die beiden tautomeren Formen nebeneinander darzustellen.

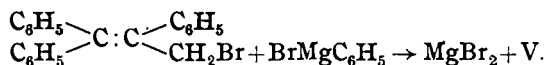
Wir haben nun bei der Wasser-Abspaltung aus 1.1.2.3-Tetra-phenyl-propanol-(2) (IV), das aus Triphenyl-äthanon und Benzyl-magnesiumchlorid leicht zugänglich ist, nebeneinander drei isomere Kohlenwasserstoffe erhalten, und zwar handelt es sich bei den zwei in der Haupt-

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

sache entstehenden Substanzen um das 1.1.2-Triphenyl-2-benzyl-äthylen (V) und das 1.2-Diphenyl-1-benzhydryl-äthylen (VI). Das dritte, nur in sehr spärlicher Menge auftretende Isomere konnten wir nicht näher untersuchen; da es wie die genannten beiden Stoffe ungesättigt ist, vermuten wir in ihm die *cis-trans*-isomere Form von VI.



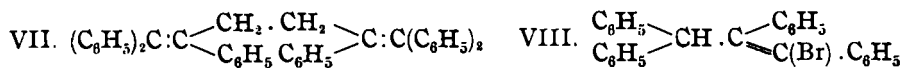
Die Struktur V ergibt sich für die fragliche Substanz (Schmp. 142<sup>0</sup>) aus ihrer Identität mit einem Produkt, das Meisenheimer<sup>2)</sup> aus 1.1.2-Triphenyl-2-brommethyl-äthylen und Phenyl-magnesiumbromid erhielt:



Bei dieser Reaktion entsteht, wie wir feststellten, regelmäßig noch ein zweites Produkt, dem nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung die Formel eines 1.1.2.5.6.6-Hexaphenyl-hexadiens-(1.5) (VII) zukommt. Offenbar treten hier die beiden primär gebildeten Radikale nicht unsymmetrisch (zu V), sondern paarweise symmetrisch (zu VII und Biphenyl) zusammen<sup>3)</sup>.

Für die zweite Substanz (Schmp. 129<sup>0</sup>) bleibt dann a priori nur Formel VI. Diese Strukturformeln lassen sich weiter durch folgende Tatsachen erhärten:

1. Bromierung: Die Substanz V vom Schmp. 142<sup>0</sup> ist als völlig substituiertes Äthylen (gleich dem Tetraphenyl-äthylen) sehr resistent gegen Brom; sie kann nach 2-tägigem Stehen ihrer Chloroform-Lösung mit 2 At. Brom unverändert wiedergewonnen werden. Das Isomere vom Schmp. 129<sup>0</sup> addiert hingegen, wie die Formel VI eines substituierten  $\alpha$ -Methyl-stilbens<sup>4)</sup> erwarten läßt, recht leicht Brom. Doch spaltet das Dibromid leicht Bromwasserstoff ab und geht in einen Körper C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>Br über, dem auf Grund der schweren Hydrolysierbarkeit des Broms mit großer Wahrscheinlichkeit Formel VIII zukommt.



2. Oxydation: Das Isomere vom Schmp. 129<sup>0</sup> wird von Chromsäure in Eisessig recht glatt angegriffen, und zwar entsteht neben Benzoesäure als charakteristisches Produkt *o*-Dibenzoyl-benzol (X). Man muß annehmen, daß Verbindung VI zunächst — ähnlich wie es oben für die tautomere Form des Diphenyl-benzyl-äthylens beschrieben wurde — zu 1.2.3-

<sup>2)</sup> A. 456, 126, u. zw. 151 [1927].

<sup>3)</sup> Über das Auftreten von freien Radikalen bei solchen Reaktionen vergl. Gilman u. Zoellner, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3984 [1930].

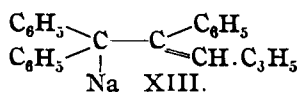
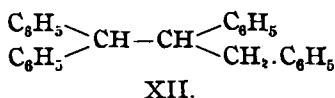
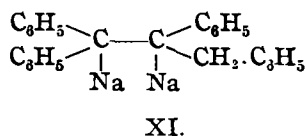
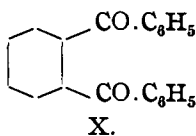
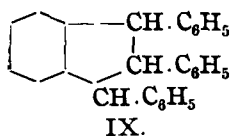
<sup>4)</sup> vergl. Schlenk u. Bergmann, A. 479, 48, 53 [1930].

Triphenyl-hydrinden (IX) cyclisiert wird, das weiterhin der Oxydation anheimfällt. *o*-Dibenzoyl-benzol ist als Oxydationsprodukt solcher Inden-Derivate schon wiederholt beobachtet worden<sup>5)</sup>.

Der Kohlenwasserstoff vom Schmp. 142° wird von Chromsäure erheblich schwerer angegriffen. Erst nach langem Kochen entsteht auch hier *o*-Dibenzoyl-benzol. Offenbar lagert sich der Körper durch Allyl-Verschiebung zuerst in das niedrigerschmelzende Isomere um, denn eine direkte Umwandlung in ein 1.3-diphenyliertes Inden-Derivat ist nicht möglich. Die Geschwindigkeit der Allyl-Verschiebung regelt hier die der Oxydation.

3. Einwirkung von Natrium: In Übereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen<sup>6)</sup> reagiert das gegen Brom resistente hochschmelzende Isomere besonders glatt mit Natriummetall. Es addiert 2 Atome Natrium zu einer leuchtend roten, äther-löslichen Verbindung (XI), deren Hydrolyse zum 1.1.2.3-Tetraphenyl-propan (XII) führt, während die Umsetzung mit Quecksilber<sup>7)</sup> das Ausgangsmaterial (V) zurückliefert.

Komplizierter verläuft die Metall-Einwirkung auf das Isomere vom Schmp. 129°, dem wir Formel VI zuschreiben. Es entsteht in relativ langsamer Reaktion ein braunes, in Äther schwer lösliches Produkt. Bei der Natrium-Entziehung mittels Quecksilbers erhielten wir ein Harz, aus dem sich der Körper V vom Schmp. 142° und ein Kohlenwasserstoff der Formel C<sub>54</sub>H<sub>42</sub> herausarbeiten ließ. Das Auftreten der letzteren Verbindung aus einem Kohlenwasserstoff C<sub>27</sub>H<sub>22</sub> läßt sich nur deuten durch die Annahme, daß ein Natrium-Substitutionsprodukt C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>Na entstanden ist, das bei der Herausnahme von Natrium sich durch Zusammentritt zweier Reste C<sub>27</sub>H<sub>21</sub> stabilisiert. Substitution eines H-Atoms durch Alkalimetall tritt nur dann ein, wenn an demselben Kohlenstoffatom mit dem Wasserstoff zwei Aryle und ein Vinylrest sitzen<sup>8)</sup>. Das trifft für den Kohlenwasserstoff VI und nur für diesen zu; das Substitutionsprodukt hat danach Formel XIII. Der Kohlenwasserstoff vom Schmp. 142° hingegen verdankt bei dieser Reaktion seine Entstehung einem Dinatrium-Additionsprodukt. Ein solches kann entweder direkt aus VI entstehen, es hätte dann Formel XIV, und man müßte annehmen, daß die Natrium-Entziehung von einer Allyl-Verschiebung begleitet ist — oder es kann der Kohlenwasserstoff VI primär katalytisch zu V umgelagert werden, das erst dann Natrium unter Bildung von XI addiert.



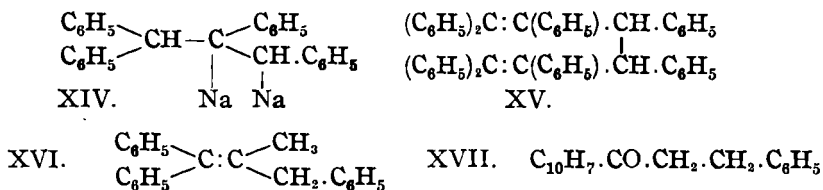
<sup>5)</sup> E. P. Kohler, Amer. chem. Journ. 40, 217 [1908].

<sup>6)</sup> Schlenk u. Bergmann, A. 479, 42 [1930]. — Bergmann u. v. Christiani, B. 63, 2559 [1930].

<sup>7)</sup> Schlenk u. Bergmann, A. 463, 6 [1928].

<sup>8)</sup> Schlenk u. Bergmann, A. 479, 63 [1930].

Die Hydrolyse der alkaliorganischen Verbindung aus dem Kohlenwasserstoff vom Schmp. 129° liefert als definiertes Produkt nur die Substanz XII, jedoch in geringer Ausbeute.



Ein Wort wäre noch hinsichtlich der Struktur des Körpers  $\text{C}_{64}\text{H}_{42}$  zu sagen. Es ist nicht möglich, daß er sich von Formel XIII in der Weise ableitet, daß an dem Kohlenstoffatom, an dem das Natrium sitzt, zwei Reste zusammentreten — ein so entstandener Kohlenwasserstoff müßte nach den Untersuchungen von Ziegler<sup>9)</sup> außerordentlich labil sein. Beim Natriumentzug aus XIII muß vielmehr Allyl-Verschiebung der freiwerdenden Valenz eintreten — Analoga dazu sind aus den schon zitierten Untersuchungen von W. Schlenk und E. Bergmann bekannt —; der entstehende Körper hat danach Formel XV.

Die mitgeteilten Beobachtungen zeigen, daß Formel V und VI den fraglichen beiden Kohlenwasserstoffen wirklich zukommen, und erweisen weiterhin die Gültigkeit der eingangs wiedergegebenen Überlegungen.

Im experimentellen Teil sind einige Versuche beschrieben, ähnliche Substanzen wie die voranstehend behandelten zu synthetisieren und analoge Isomerie-Fälle aufzufinden. Das gelang jedoch nicht. Wir erhielten aus Methyl-benzyl-essig-ester und Phenyl-magnesiumbromid das 1.1-Diphenyl-2-benzyl-2-methyl-äthylen (XVI) als einziges Reaktionsprodukt. Überraschenderweise blieb die Reaktion zwischen Hydrozimtsäure-ester und  $\alpha$ -Naphthyl-magnesiumbromid bei der Stufe des  $\alpha$ -Hydrocinnamoyl-naphthalins (XVII) stehen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung von Triphenyl-äthanon.

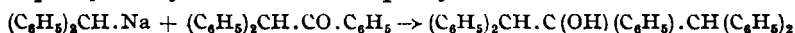
a) Aus Phenyl-hydrobenzoin<sup>10)</sup>. Zur Grignard-Lösung aus 48 g Magnesium und 210 ccm Brom-benzol wird die Äther-Lösung von 90 g Mandelsäure-ester zugetropft. Nach 2-stdg. Kochen — wobei ein Krystallpulver ausfällt — und 12-stdg. Stehen wird mit Eis und Schwefelsäure zersetzt. Die ätherische Schicht wird sehr schnell abgehebert, da die Ausscheidung des Phenyl-hydrobenzoin bald beginnt, und der Äther ohne besondere Vorreinigung abgedampft. Das rohe Glykol (160 g) wird mit einer Mischung aus 320 ccm konz. Schwefelsäure und 480 ccm Wasser 4 Stdn. am Babo-Blech gekocht. Dann wird in Wasser gegossen und das halb feste Rohprodukt abgesaugt. Beim Anreiben mit Eisessig lösen sich die öligen Nebenprodukte, die durch Waschen mit Petroläther völlig entfernt werden können. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Produktes liegt bei 135—136°. Ausbeute an reinem Triphenyl-äthanon 58 g.

b) Aus Diphenylmethyl-natrium und Benzoylchlorid: 14 g Benzhydrol-methyläther werden 2 Tage mit Natrium geschüttelt.

<sup>9)</sup> A. 484, 34 [1923].

<sup>10)</sup> Danilow, C. 1923, III 760.

Nach dem Abdekantieren vom überschüssigen Metall werden vorsichtig 10 ccm Benzoylchlorid zugesetzt. Im Gang der üblichen Aufarbeitung erhält man ein sehr unscharf schmelzendes Produkt, das durch Auskochen mit Alkohol in das alkohol-lösliche Triphenyl-äthanon (II g) und eine unlösliche Substanz<sup>11)</sup> (1 g) zerlegt wird. Letztere wurde aus Benzin umkrystallisiert und schmolz bei 229—231°. Der Analyse nach liegt Phenyl-dibenzhydryl-carbinol vor, das durch sekundäre Einwirkung von noch unumgesetztem Diphenylmethyl-natrium auf Triphenyl-äthanon entstanden zu denken ist<sup>12)</sup>:



4.170 mg Sbst.: 13.685 mg CO<sub>2</sub>, 2.35 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>33</sub>H<sub>38</sub>O. Ber. C 90.0, H 6.3. Gef. C 89.5, H 6.3.

Darstellung des 1.1.2.3-Tetraphenyl-propanols-(2) (IV)<sup>13)</sup>.

54.5 g Triphenyl-äthanon werden mit einer Grignard-Lösung aus 20 g Magnesium und 90 ccm Benzylchlorid umgesetzt. Im Laufe der üblichen Aufarbeitung erhält man ein Carbinol, das nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmp. 136—137° zeigt. Die Mischprobe mit Triphenyl-äthanon ergab Depression auf 115—120°. Ausbeute: 60 g.

0.1226 mg Sbst.: 0.3995 mg CO<sub>2</sub>, 0.0785 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O. Ber. C 89.0, H 6.7. Gef. C 88.9, H 7.1.

Wasser-Abspaltung aus dem 1.1.2.3-Tetraphenyl-propanol-(2).

20 g Carbinol werden mit 100 ccm Eisessig und 5 ccm konz. Schwefelsäure 1 Stde., nach Zusatz von 1 ccm Schwefelsäure noch 2 Stdn. am Wasserbade erhitzt. Im Laufe von 3 Tagen scheiden sich bei Zimmer-Temperatur Krystalle ab, die mit 50 ccm Methylalkohol gewaschen (Ausbeute: 15.5 g) und aus Methyl-äthylketon umkrystallisiert werden. Triphenyl-benzyl-äthylene (V) vom Schmp. 142°. Zu Drusen vereinigte weiße Nadeln.

0.1136 g Sbst.: 0.3890 g CO<sub>2</sub>, 0.0662 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 93.6, H 6.4. Gef. C 93.4, H 6.5.

Im Verlauf von weiteren 3 Tagen scheiden sich 0.7 g blitzende Nadeln aus, die wieder mit 50 ccm Methylalkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Das vorliegende 1.2-Diphenyl-1-benzhydryl-äthylene (VI) schmilzt bei 131°.

0.1632 g Sbst.: 0.5586 g CO<sub>2</sub>, 0.0949 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 93.6, H 6.4. Gef. C 93.4, H 6.5.

Aus der Mutterlauge scheidet sich bei weiterem Stehen noch ein Krystallat aus, das aus Benzin umgelöst wird. Läßt man fraktioniert krystallisieren, so erscheinen zuerst noch die gut ausgebildeten Stäbe (0.9 g) der Verbindung vom Schmp. 131°, dann kommt ein Gemisch beider Kohlenwasserstoffe (V und VI), das, wenn nötig, durch Auslesen getrennt werden kann.

Aus den vereinigten alkohol. Mutterlauge des 1.2-Diphenyl-1-benzhydryl-äthylens (VI) von mehreren Darstellungen schieden sich beim Stehen würfelförmige Krystalle ab, die nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei 109—110° schmolzen und gleichfalls die Zusammensetzung C<sub>27</sub>H<sub>22</sub> besaßen. Die geringe Menge dieser Verbindung,

<sup>11)</sup> Bei einigen Versuchen war Triphenyl-äthanon das einzige Reaktionsprodukt.

<sup>12)</sup> vergl. das analoge Verhalten von Fluoren-lithium gegen Benzoylchlorid: Schlenk u. Bergmann, B. 62, 745, u. zw. 748 [1929].

<sup>13)</sup> vergl. Orechhoff, Bull. Soc. chim. France [4] 25, 186 [1919].

die wie die beiden schon beschriebenen Isomeren Brom in Tetrachlorkohlenstoff entfärbte, ließ eine nähere Untersuchung nicht zu.

4.987 mg Sbst.: 17.025 mg CO<sub>2</sub>, 2.82 mg H<sub>2</sub>O. — 0.156 mg Sbst. in 1.575 mg Campher: Δ = 13.0°.

C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 93.6, H 6.4. Molgew. 346.

Gef. „ 93.2, „ 6.3. „ 305.

Es ist empfehlenswert, sich für die Darstellung der Kohlenwasserstoffe genau an die angegebene Vorschrift zu halten. Unter anderen Bedingungen wurde nach derselben Methode mitunter eine Verbindung erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzin weiße Nadeln vom Schmp. 151–153° bildete und der Analyse nach das Acetyl-Derivat<sup>14)</sup> des 1.1.2.3-Tetra-phenyl-propanols-(2) (IV) war. Sie befand sich in der zweiten Krystallisation, deren Menge diesfalls bedeutend größer war, und mußte von den zu halbkugeligen Drusen vereinigten Krystallen des Diphenyl-benzhydriyl-äthylens (VI) durch mechanisches Auslesen getrennt werden.

4.471 mg Sbst.: 14.100 mg CO<sub>2</sub>, 2.44 mg H<sub>2</sub>O. — 0.321 mg Sbst. in 4.060 mg Campher: Δ = 8.2°.

C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 85.7, H 6.4. Molgew. 406.

Gef. „ 86.0, „ 6.1. „ 386.

### 1. 1.2 - Triphenyl-2-brommethyl-äthylen und Phenylmagnesiumbromid.

4.6 g Bromkörper, der nach Meisenheimer<sup>2)</sup> dargestellt worden war (aus Benzin Schmp. 130° unt. Zers.), wurden mit einer Grignard-Lösung aus 0.7 g Magnesium und 3.1 ccm Brom-benzol umgesetzt. Das in der üblichen Weise isolierte Reaktionsprodukt wurde aus Eisessig umgelöst. Die Krystalle wurden noch 2-mal aus Benzin umgelöst. Sie bildeten dann zu Drusen vereinigte, feine Nadeln vom Schmp. 142°. Die Mischprobe erwies ihre Identität mit dem gleichschmelzenden Produkt des vorstehenden Versuchs.

In Eisessig unlöslich erwies sich ein hochschmelzender Anteil, der zur Reinigung aus Benzin umkrystallisiert wurde. Die so erhaltenen blitzenden Prismen des 1.1.2.5.6.6-Hexaphenyl-hexadiens-(1.5) (VII) schmolzen scharf bei 222°.

4.782 mg Sbst.: 16.430 mg CO<sub>2</sub>, 2.70 mg H<sub>2</sub>O. — 0.246, 0.266 mg Sbst. in 2.690, 3.065 mg Campher: Δ = 6.5, 5.9°.

C<sub>42</sub>H<sub>34</sub>. Ber. C 93.7, H 6.3, Molgew. 538.

Gef. „ 93.7, „ 6.3, „ 563, 588.

### Bromierungsversuche an den Isomeren.

1. 1.7g Triphenyl-benzyl-äthylen (V) wurden mit 0.3 ccm Brom in Chloroform 12 Stdn. stehen gelassen; dann wurde im Exsiccator-Vakuum abgedunstet und der feste Rückstand aus Benzin umkrystallisiert. Er schmolz für sich und mit dem Ausgangsmaterial gemischt bei 142°.

Bei mehrtägigem Stehen mit überschüssigem Brom findet Kern-Bromierung statt. Man erhält ein aus Benzin in schräg abgeschnittenen Prismen krystallisierendes

<sup>14)</sup> Solche hochphenylierten sekundären Alkohole gaben noch Acetyl-Derivate, so auch der Benzpinakolinalkohol und der Pentaphenyl-isopropylalkohol; vergl. eine gleichzeitig erscheinende Mitteilung von Schlenk, Hillemann und Rodloff, in den Annalen.

Produkt vom Schmp. 114<sup>0</sup>, das auch aus siedendem Amylalkohol unverändert umgelöst werden kann und der Analyse nach etwa die Formel  $C_{27}H_{20}Br_2$  besitzt.

4.894 mg Sbst.: 12.040 mg  $CO_2$ , 1.75 mg  $H_2O$ . — 3.308 mg Sbst.: 0.986 mg Br.  
 $C_{27}H_{20}Br_2$ . Ber. C 68.1, H 3.5, Br 28.4. Gef. C 67.1, H 4.0, Br 29.0.

2. 0.85 g 1.2-Diphenyl-1-benzhydryl-äthylen (VI) wurden mit 0.15 ccm Brom in der oben angegebenen Weise behandelt. Es resultierte ein Öl, das beim Anreiben mit einem Gemisch von Aceton und Alkohol bald krystallisierte und aus Benzin in Form glasklarer Prismen vom Schmp. 151<sup>0</sup> herauskam: 1.2-Diphenyl-1-benzhydryl-2-brom-äthylen.

4.741 mg Sbst.: 13.310 mg  $CO_2$ , 1.93 mg  $H_2O$ . — 3.181 mg Sbst.: 0.590 mg Br.  
 $C_{27}H_{21}Br$ . C 76.3, H 4.9, Br 18.8. Gef. C 76.6, H 4.6, Br 18.6.

#### Oxydationsversuche an den Isomeren.

1. 1 g Triphenyl-benzyl-äthylen wurde in 15 ccm Eisessig in der Wärme gelöst. Dann wurden 12 g Chromsäure zugesetzt und 3 Stdn. gekocht, in Wasser gegossen, ausgeäthert, entsäuert, getrocknet und abgedampft. Der ölige Rückstand lieferte beim Stehen mit etwas Alkohol in der Eiskälte Krystalldrusen (0.3 g), die nach dem Verreiben mit Methylalkohol bei 145<sup>0</sup> schmolzen und durch Mischprobe als *o*-Dibenzoyl-benzol (X) erwiesen wurden.

Als zur Oxydation nur die 2.2 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Chromsäure verwendet wurde, konnte nahezu das gesamte Ausgangsmaterial unverändert wiedergewonnen werden.

2. 3 g 1.2-Diphenyl-1-benzhydryl-äthylen (VI) wurden mit der 3.3 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Chromsäure in 50 ccm Eisessig 2 Stdn. gekocht. Die in der angegebenen Weise durchgeführte Aufarbeitung ergab als neutrales Produkt 1.5 g *o*-Dibenzoyl-benzol, aus Propylalkohol derbe prismatische Platten vom Schmp. 145<sup>0</sup>, die durch Analyse, die rosenrote Farbreaktion mit warmer konz. Schwefelsäure und Mischprobe<sup>15)</sup> identifiziert wurden.

4.641 mg Sbst.: 14.300 mg  $CO_2$ , 2.08 mg  $H_2O$ . — 0.241, 0.206 mg Sbst. in 2.290, 2.060 mg Campher:  $\Delta = 15, 13^0$ .

$C_{20}H_{14}O_2$ . Ber. C 84.0, H 4.8, Molgew. 286.  
 Gef. „ 84.0, „ 5.0, „ 281, 308.

Die zum Entsäuern der ätherischen Lösung verwendete Natronlauge wurde abgedampft, der Rückstand mit verd. Schwefelsäure sauer gemacht und neuerdings am Wasserbad erwärmt. Es sublimierte Benzoesäure ab, die durch Schmp. und Mischprobe identifiziert wurde.

#### Natrium-Addition an die Isomeren.

1. 3 g Triphenyl-benzyl-äthylen (V) wurden mit Natrium-Pulver in Äther geschüttelt. Es entstand in momentan einsetzender Reaktion eine blutrote alkaliorganische Verbindung (XI). Nach 3 Tagen wurde vom überschüssigen Metall abdekantiert, Alkohol bis zur Entfärbung zugesetzt, mit Wasser durchgeschüttelt, getrocknet und abgedampft. Das hinterbleibende Öl erstarrte beim Anreiben mit Petroläther. Aus Alkohol Nadeln des 1.1.2.3-Tetraphenyl-propans (XII) vom Schmp. 87—89<sup>0</sup>. Ausbeute: 2.5 g.

<sup>15)</sup> Vergleichsmaterial nach Guyot u. Cate1, Bull. Soc. chim. France [3] 85, 1135 [1906].

4.690 mg Sbst.: 15.975 mg CO<sub>2</sub>, 2.90 mg H<sub>2</sub>O. — 0.153, 0.167 mg Sbst.: 1.790, 2.360 mg Campher: Δ = 10.2, 8.7°.

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>. Ber. C 93.1, H 6.9, Molgew. 348.

Gef. „ 92.9, „ 6.9, „ 335, 326.

Einwirkung von Quecksilber (15 ccm) auf das Natrium-Additionsprodukt aus 1.5 g Triphenyl-benzyl-äthylen bewirkte rasche Entfärbung. Die übliche Aufarbeitung ergab ein festes Produkt, das bereits in rohem Zustand für sich und mit dem Ausgangsmaterial gemischt bei 139° schmolz.

2. 2 g 1.2-Diphenyl-1-benzhydryl-äthylen (VI) reagierten erst nach einigen Stunden mit Natrium unter Bildung eines braunroten, in Äther ziemlich schwer löslichen alkaliorganischen Produktes. Die Alkoholyse ergab nur 300 mg 1.1.2.3-Tetraphenyl-propan (XII), das durch Mischprobe identifiziert wurde; der Rest des Materials war in Schmierem übergegangen, die nicht näher untersucht wurden.

Das alkaliorganische Produkt aus 3 g 1.2-Diphenyl-1-benzhydryl-äthylen (VI) wurde mit 30 ccm Quecksilber entfärbt. Die übliche Aufarbeitung lieferte ein Öl, das, kurze Zeit mit einem Gemisch von Aceton und Methylalkohol (1 : 1) stehen gelassen, Krystalle abschied, die aus Eisessig in Form von Oktaedern herauskamen. Das vorliegende 1.1.2.3.4.5.6.6-Oktaphenyl-hexadien-(1.5) (XV) schmolz bei 255° zu einer gelbgrün fluoreszierenden Flüssigkeit.

4.939, 5.119 mg Sbst.: 16.870, 17.570 mg CO<sub>2</sub>, 2.73, 2.82 mg H<sub>2</sub>O. — 0.200, 0.309 mg Sbst. in 2.055, 4.720 mg Campher: Δ = 6.0, 3.8°.

C<sub>84</sub>H<sub>42</sub>. Ber. C 93.9, H 6.1, Molgew. 690.

Gef. „ 93.2, 93.6, „ 6.2, 6.2, „ 650, 689.

Die Roh-Mutterlauge des vorstehend beschriebenen Körpers schied beim Stehen Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Propylalkohol bei 142° schmolzen und durch Mischprobe als Triphenyl-benzyl-äthylen (V) erwiesen wurden.

Hydrozimsäure-äthylester und α-Naphthyl-magnesiumbromid.

Zu der aus 13.4 g Magnesium und 113 g α-Brom-naphthalin bereiteten Grignard-Lösung wurden 45 g Hydrozimsäure-äthylester in ätherischer Lösung zugetropft. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Rohprodukt mit Wasserdampf destilliert, der reichliche Mengen Naphthalin mitnahm; dann wurde neuerdings mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen und Abdampfen im Vakuum destilliert. Nur die bei 25 mm und 240–260° übergehende Fraktion — ein beträchtlicher Anteil siedete unscharf zwischen 260° und 300° — krystallisierte, und zwar beim Anreiben mit Benzin. Es wurden so 20 g α-Hydrocinnamoyl-naphthalin (XVII) erhalten, die aus Petroläther umkrystallisiert wurden. Schmp. 53–54°.

4.850 mg Sbst.: 15.640 mg CO<sub>2</sub>, 2.648 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 87.7, H 6.1. Gef. C 87.9, H 6.1.

Methyl-benzyl-essigester und Phenyl-magnesiumbromid.

Methyl-benzyl-essigester<sup>10)</sup>: 72 g α-Methyl-acetessigester werden zu einer aus 16.5 g Natrium und 230 ccm Alkohol bereiteten Alko-

<sup>10)</sup> Zur Methode vergl. Schlenk u. Bergmann, A. 463, 48 [1928].



holat-Lösung gegeben und dann 58 ccm Benzylchlorid zugetropft. Nach 6-stdg. Kochen wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser gegossen, ausgeäthert und nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers mit einer Lösung von 0.6 g Natrium in 150 ccm Alkohol 3 Stdn. gekocht. Neuerliches Abdampfen des Alkohols und Eingießen in Wasser lieferte in guter Ausbeute den gesuchten Ester. Sdp.<sub>13</sub> 117–118°.

0.0822 g Sbst.: 0.2260 g CO<sub>2</sub>, 0.0611 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.0, H 8.3. Gef. C 75.0, H 8.3.

17.4 g Methyl-benzyl-essigester wurden mit einer Grignard-Lösung aus 7.7 g Magnesium und 33 ccm Brom-benzol umgesetzt. Die Aufarbeitung ergab ein gelbliches, bei 12 mm und 223–225° siedendes Öl, das beim Stehen mit Petroläther krystallisierte. Aus Methylalkohol umgelöst, zeigten die gewonnenen 12 g 1.1-Diphenyl-2-methyl-2-benzyl-äthylen (XVI) den Schmp. 70–71°.

4.810 mg Sbst.: 16.340 mg CO<sub>2</sub>, 3.04 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 93.0, H 7.0. Gef. C 92.7, H 7.1.

## 229. Ernst Bergmann, Hans Taubadel und Harry Weiß: Beiträge zur Kenntnis der Polymerisations-Vorgänge, II. Mitteil.: Über die beiden Dimeren des $\alpha$ -Methyl-styrols<sup>1)</sup>.

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

(Eingegangen am 8. April 1931.)

Vor einiger Zeit wurde bewiesen, daß die beiden bekannten Dimeren des *asymm.* Diphenyl-äthylens die Struktur eines 2.2.4.4-Tetraphenyl-butens-(3) bzw. eines 1.1.3-Triphenyl-3-methyl-hydrindens besitzen: (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>).CH:C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> bzw. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)—CH<sub>2</sub>—C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Wir haben unsere Untersuchung über die „Elementarprozesse“ der Polymerisations-Vorgänge nunmehr auf den Fall des  $\alpha$ -Methyl-styrols ausgedehnt und berichten im folgenden über unsere Erfahrungen mit diesem Kohlenwasserstoff, von dem schon vor längerer Zeit Klages<sup>2)</sup> ein (flüssiges) ungesättigtes, Tiffeneau<sup>3)</sup> ein (krystallisiertes) gesättigtes Dimerisationsprodukt beschrieben hat. Staudinger und Breusch<sup>4)</sup> haben für den ungesättigten Kohlenwasserstoff die beiden Formeln I und II diskutiert — sie bevorzugen II —, für den gesättigten die Formel III eines Cylobutan-Derivats.

Beide Formeln würden den Dimerisations-Verlauf des  $\alpha$ -Methyl-styrols als grundverschieden erscheinen lassen von dem des *asymm.* Diphenyl-äthylens. Was zunächst das ungesättigte Dimere anlangt, so ähnelt es in seinen Eigenschaften dem entsprechenden Derivat des *asymm.* Diphenyl-äthylens so sehr, daß man schon daraufhin geneigt sein wird, ihm Formel IV eines 2.4-Diphenyl-4-methyl-pentens-(2) zuzuschreiben. Zum Beispiel ist es gegen Oxydationsmittel, wie Chromsäure, in genau derselben unerklärlichen Weise wie das ungesättigte Dimere des *asymm.* Diphenyl-äthylens — dessen Struktur eindeutig feststeht — resistent. Weiterhin entspricht

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: vergl. A. 480, 49 [1930].

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. [8] 10, 158 [1906].

<sup>3)</sup> B. 85, 2639 [1902].

<sup>4)</sup> B. 62, 442 [1929].