

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

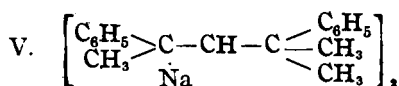
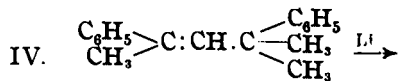
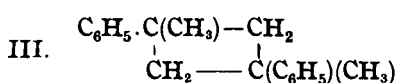
<sup>1)</sup> I. Mitteil.: vergl. A. 480, 49 [1930].

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

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

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

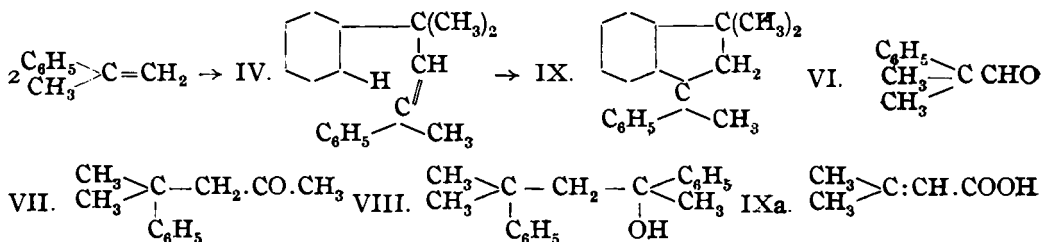
der Verlauf der Natrium-Addition nur Formel IV. Es tritt „dimerisierende Addition“ ein; das metallorganische Produkt V liefert bei der Hydrolyse



eine ölige Substanz, deren Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung auf die Formel eines 2.5-Diphenyl-3.4-bis-[phenyl-isopropyl]-hexans stimmen, die aber offenbar ein Isomeren-Gemisch ist (2 Paar gleichartige asymmetrische Kohlenstoffatome!). Bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf V konnte eine der entsprechenden Dicarbonsäuren (V; statt Na COOH) in reiner Form gefaßt werden. Im Gegensatz dazu ist nach den Erfahrungen von Schlenk und Bergmann<sup>5)</sup> weder I noch gar II überhaupt zur Addition von Alkalimetall befähigt.

Die Ozonisation und anschließende reduzierende Spaltung des Ozonids lieferte ein Gemisch von Carbonylverbindungen, aus denen die Semicarbazone hergestellt wurden. Aus deren Mischung konnte das Semicarbazon des Acetophenons und des Phenyl-isobutyraldehyds (VI) herausgearbeitet werden — allerdings nur in geringen Mengen, da die Trennung beider Substanzen infolge ihrer ähnlichen Löslichkeits-Eigenschaften mühsam und verlustreich ist. Auch diese Versuchsreihe bestätigt für das ungesättigte Dimere die Formel IV.

Wir haben, um völlige Sicherheit zu schaffen, eine Synthese dieser Substanz durchgeführt, indem wir das aus Mesityloxyd durch Benzol-Anlagerung (mit Aluminiumchlorid) leicht erhältliche 2-Phenyl-2-methylpentanon-(4) (VII) mit Phenyl-magnesiumbromid umsetzten; das entstandene Carbinol (VIII) spaltete bereits beim Versuch der Vakuum-Destillation Wasser ab und lieferte ein flüssiges Produkt, das bei derselben Temperatur siedete wie das ungesättigte Dimere des  $\alpha$ -Methylstyrols und — im Zeißschen Interferometer mit diesem Körper verglichen — keinen Unterschied im Brechungsexponenten zeigte. Das ungesättigte Dimere des  $\alpha$ -Methylstyrols hat demnach Formel IV.



<sup>5)</sup> B. 47, 473 [1914]; A. 463, 1 [1928], 479, 42, 58 [1930].

Nachdem sich so gezeigt hatte, daß die erste Stufe der Dimerisation beim  $\alpha$ -Methyl-styrol und beim *asymm.* Diphenyl-äthylen gleich war, lag es nahe, dasselbe für die Bildung der gesättigten Dimeren zu vermuten. Dem gesättigten Dimeren des  $\alpha$ -Methyl-styrols käme dann Formel IX eines 1.1.3-Trimethyl-3-phenyl-hydrindens zu; seine Bildung wäre nach folgendem Schema vonstatten gegangen (über IV; vergl. weiter unten).

Der Beweis dafür ergibt sich aus der Tatsache, daß wie im Fall des *asymm.* Diphenyl-äthylens das ungesättigte Dimere (IV) des  $\alpha$ -Methyl-styrols die Zwischenstufe zwischen dem Monomeren und dem gesättigten Dimeren darstellt. IV geht nämlich beim Behandeln mit Zinntetrachlorid genau wie das Monomere in das gesättigte Dimere (IX) über. Man könnte gegen diese Argumentation den Einwand erheben, daß Zinntetrachlorid zunächst IV depolymerisiert, so daß die Bildung des gesättigten Dimeren doch wieder vom Monomeren ausgeht. Die Formulierung des ungesättigten Dimeren, das durch eine einfache und keineswegs analogielose<sup>6)</sup> Wasserstoff-Verschiebung in das gesättigte übergehen kann, wäre somit ganz ohne Einfluß auf die Struktur des letzteren.

Gegen eine solche Überlegung, die übrigens erst kürzlich auch Schoepfle und Ryan<sup>7)</sup> angestellt haben, spricht die Beobachtung, daß Aluminiumchlorid gleichfalls das ungesättigte Dimere in das gesättigte verwandelt, während es das Monomere einfach verharzt. Es kann also das ungesättigte Dimere nicht von Aluminiumchlorid primär depolymerisiert werden.

Einen endgültigen Beweis für die Formel IX, für den zugleich der skizzierte Einwand entfällt, sehen wir in der Tatsache, daß 2-Oxy-2-methyl-4.4-diphenyl-pentan (XIII) beim Behandeln mit Zinntetrachlorid und Chlorwasserstoff-Gas nicht nur Wasser abspaltet zu XIV, sondern sich gleichzeitig unter Wasserstoff-Wanderung in dem angedeuteten Sinn cyclisiert. Das entstehende Produkt war nach Eigenschaften, Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem gesättigten Dimeren des  $\alpha$ -Methyl-styrols identisch, für das somit Formel IX gesichert erscheint; denn die skizzierte Formulierung führt zu einem Körper dieser Struktur.

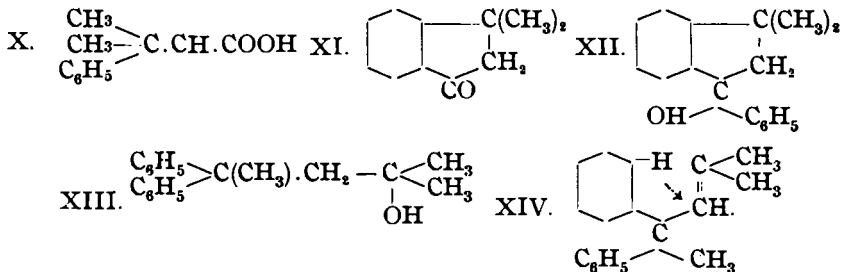
Die Darstellung des Carbinols der Formel XIII ging aus von der  $\beta$ -Methyl-zimtsäure (XV), die bei der Behandlung mit Benzol und Aluminiumchlorid in  $\beta, \beta$ -Diphenyl-buttersäure (XVI) verwandelt wurde. Ihr Ester lieferte, mit Methyl-magnesiumjodid umgesetzt, XIII.

Wir haben natürlich auch versucht, IX auf demselben Wege zu synthetisieren, wie seinerzeit das gesättigte Dimere des *asymm.* Diphenyl-äthylens,  $\beta, \beta$ -Dimethyl-acrylsäure (IXa) wurde durch Behandeln mit Benzol und Aluminiumchlorid in  $\beta$ -Phenyl-isovaleriansäure (X) übergeführt, deren Chlorid sich glatt in 1.1-Dimethyl-hydrindon-(3) (XI) verwandeln ließ. Dessen Umsetzung mit Phenyl-magnesiumbromid führte zum 1.1-Dimethyl-3-phenyl-3-oxy-hydrinden (XII), von dem aus Methylierung, Natrium-Spaltung und Einwirkung von Jodmethyl uns IX geliefert hätte. Leider ließen sich diese letzten Phasen der Synthese nicht

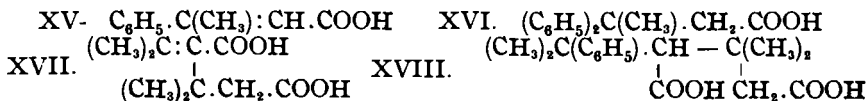
<sup>6)</sup> vergl. Schlenk u. Bergmann, A. 479, 65, 76 [1930]. Hierher gehört auch die bekannte Umwandlung von arylierten Allenen in Inden-Derivate. Vorländer u. Siebert, B. 39, 1030 [1906]; Kohler, Amer. chem. Journ. 40, 217 [1908]; K. Ziegler, B. 55, 2257 [1922]; A. 434, 34 [1923]; B. 63, 1851 [1930].

<sup>7)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4021 [1930].

realisieren, weil trotz zahlreicher Versuche die Verätherung von XII nicht gelang; wenn überhaupt Reaktion eintrat, so bestand sie in der Wasser-Abspaltung zu 1.1-Dimethyl-3-phenyl-inden.



Wir möchten schließlich noch auf zwei Punkte eingehen, die unter den experimentellen Erfahrungen unserer Arbeit uns von allgemeinerem Interesse erscheinen. Bei der Darstellung der  $\beta$ -Phenyl-isovaleriansäure (X) durch Benzol-Addition an  $\beta, \beta$ -Dimethyl-acrylsäure (IXa) wurde ein wohlkristallisiertes Nebenprodukt erhalten, das die Summenformel  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$  besaß und sauren Charakter zeigte. Eine Erklärung dieser Nebenreaktion sehen wir in der — wie wir betonen möchten, vorläufigen — Annahme, daß Dimethyl-acrylsäure durch Aluminiumchlorid — dessen Wirksamkeit in dieser Richtung nicht unbekannt ist — zu  $\alpha$ -Isopropyliden- $\beta, \beta$ -dimethyl-glutarsäure (XVII) dimerisiert wird, worauf letztere in normaler Weise, wieder unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid, Benzol addiert und so die 2-Phenyl-2.4.4-trimethyl-pentan-3.5-dicarbon-säure (XVIII) liefert. Die erste Stufe, Bildung von XVII, entspräche ganz den Mechanismen der bisher untersuchten katalytischen<sup>8)</sup> Dimerisationsreaktionen, die zweite, Entstehung von XVIII, der üblichen Art<sup>9)</sup> der Benzol-Addition an  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonyl- und Carboxylverbindungen: das Phenyl sucht die  $\beta$ -Stellung auf.



<sup>8)</sup> Unter „katalytischen Dimerisationen“ verstehen wir solche, deren Mechanismus einfach in der Auflockerung und Verschiebung eines Wasserstoffatoms besteht. Nicht in diese Gruppe gehört also die Dimerisation von Acrylsäure zu  $\alpha$ -Methylen-glutarsäure (B. 34, 427 [1901]) und die ganz analog verlaufende von Crotonsäure (Pechmann, B. 33, 3323 [1900]), die sich unter dem Einfluß von Natriumäthylat vollziehen und wohl zweifellos über äthoxylierte Zwischenstufen führen. In der Tat ist der Verlauf der Dimerisation in diesen beiden Fällen ein prinzipiell anderer als in den bisher untersuchten Fällen katalytischer Dimerisation, bei denen die Neigung zur Ausbildung von Methyl- oder wenigstens Methylengruppen besteht (vergl. z. B. oben die Bildung von IV).

<sup>9)</sup> Die einzige bekannte Ausnahme stellt die Bildung von  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-propionsäure aus  $\alpha$ -Phenyl-acrylsäure, Benzol und Aluminiumchlorid dar:  $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOH}$  (Eijkman, C. 1908, II 1100). Man könnte im Sinne der vorangehenden Anmerkung vermuten, daß hier die Neigung zur Ausbildung einer Methylgruppe für die Reaktion richtunggebend ist. — Hingegen ist die Auffassung von Eijkman, daß aus Dimethyl-acrylsäure (IXa) und Benzol nicht X entsteht, sondern die isomere Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$ , irrig, wie Hoffman, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2542 [1929], nachgewiesen hat. Auch die Angaben von Ziegler, Crößmann, Kleiner u. Schäfer, A. 347, 1, u. zw. 24 [1930], sind dementsprechend zu korrigieren.

Endlich wäre noch hinzuweisen auf die Beobachtung, daß die Einwirkung von Alkalimetall auf  $\alpha$ -Methyl-styrol nicht etwa an dieser Verbindung direkt angreift, sondern an ihrem Dimerisationsprodukt IV. Sie führte nämlich zur alkaliorganischen Verbindung V. Daß Alkalimetall katalytische Polymerisationen bewirkt, wie es hier offenbar der Fall ist, ist nicht neu<sup>10)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

2.4-Diphenyl-4-methyl-penten-(2), das ungesättigte Dimere des  $\alpha$ -Methyl-styrols (IV).

Darstellung: 135 g Dimethyl-phenyl-carbinol (aus 40 g Magnesium, 172 ccm Brom-benzol und 97 ccm Aceton; Sdp.<sub>21</sub> 99–101°) werden mit 850 g sirupöser Phosphorsäure (Kahlbaum;  $d = 1.70$ ) auf 120° erwärmt, kräftig durchgeschüttelt und wieder erkalten gelassen; dann wird das Öl entsäuert und mit Wasser gewaschen. Sdp.<sub>15</sub> 166–167° (Badtemperatur 210°). Ausbeute 80 g.

Brom-Verbrauch: 0.2993 g verbrauchten, in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 0.3607 g Brom 12 Stdn. stehen gelassen, 0.2007 g, während sich 0.2030 g berechnen. — Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen wurden nur 90.0% der Theorie addiert.

Einwirkung von Natrium auf  $\alpha$ -Methyl-styrol oder sein ungesättigtes Dimeres:  $\alpha$ -Methyl-styrol wurde in der Schlenk-Röhre 6 Tage mit Natrium-Pulver geschüttelt; dann wurde die rotviolette ätherische Lösung der metallorganischen Verbindung V durch Zusatz von Alkohol hydrolysiert und das im Gang der üblichen Aufarbeitung erhaltene zähe Glas der Vakuum-Destillation unterworfen. Der unscharfe Siedepunkt (Sdp.<sub>22</sub> 290–310°) dürfte durch das Vorliegen eines Isomeren-Gemisches (V; H statt Na) bedingt sein.

0.4234 g Sbst.: 1.4080 g CO<sub>2</sub>, 0.3449 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>. Ber. C 91.1, H 8.9. Gef. C 90.7, H 9.1.

In einem zweiten Versuch wurde die alkaliorganische Lösung mit Kohlendioxyd entfärbt, das ausgeschiedene Natriumsalz in Wasser übergeführt und durch Übersättigen mit verd. Schwefelsäure die freie Säure gefällt. Der flockige Niederschlag wurde abfiltriert und in wenig Aceton gelöst und das Lösungsmittel sodann verdunsten gelassen. Die sich absetzenden Krystallkrusten wurden aus Methylalkohol umgelöst. Nadelchen vom Schmp. 268 bis 269° (unt. Zers.), deren Analyse auf die Formel V (COOH statt Na) stimmte.

4.627 mg Sbst.: 13.790 mg CO<sub>2</sub>, 3.21 mg H<sub>2</sub>O. — 0.125, 0.148 mg Sbst. in 2.070, 1.460 mg Campher:  $\Delta = 4.0, 7.2^\circ$ .

C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 81.1, H 7.4, Molgew. 562.

Gef. „ 81.3, „ 7.7, „ 604, 564.

Dieselbe Säure wurde in analoger Weise erhalten, als statt vom  $\alpha$ -Methyl-styrol direkt von seinem ungesättigten Dimeren (IV) ausgegangen wurde.

Ozonisation: 4 g Kohlenwasserstoff (IV) wurden in 40 ccm Eisessig  $2\frac{1}{2}$  Stdn. mit Ozon behandelt; nach dieser Zeit wurde Brom-Lösung nicht mehr entfärbt. Dann wurde die Lösung in 200 ccm Äther eingegossen und unter lebhaftem Rühren Zinkstaub eingetragen, bis Kaliumjodid-Stärke-Papier von einem Tropfen der Lösung nicht mehr gebläut wurde, filtriert, entsäuert und eingedampft. Das hinterbleibende Öl roch deutlich nach

<sup>10)</sup> Houben-Weyl, Bd. III, S. 1021 [1923]; vergl. O. Blum-Bergmann, A. 484, 26, u. zw. 42 [1930].

Acetophenon. Es wurde in Alkohol gelöst und mit 3 g geschmolzenem Natriumacetat und einer wäßrigen Lösung von 2.6 g Semicarbazid-Chlorhydrat 20 Stdn. geschüttelt. Die ausgeschiedenen Krystalle schmolzen unscharf von 160° bis 170°. Nach vorsichtiger Krystallisation aus Propylalkohol zeigte sich bei mikroskopischer Betrachtung, daß zwei Substanzen vorlagen, die zu einem kleinen Teil mechanisch getrennt werden konnten. Die eine schmolz bei 201° und erwies sich als identisch mit Acetophenon-Semicarbazon, die andere bei 180° und wurde durch Mischprobe als Semicarbazon des Phenyl-isobutyraldehyds (VI) erwiesen.

Das Vergleichsmaterial wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Tiffeneau<sup>11)</sup> folgendermaßen dargestellt: 35 g 1-Phenyl-2.2-dimethyl-äthylenglykol (Sdp.<sub>23</sub> 154—155°; Darstellung aus Mandelsäure-äthylester und Methyl-magnesiumjodid) wurden mit 500 ccm verd. Schwefelsäure übergossen. Durch das Gemisch wurde Wasserdampf geleitet, wobei allmählich Phenyl-isobutyraldehyd abdestillierte. Er wurde mit Äther aufgenommen, die Lösung entsäuert und abgedampft. Sdp.<sub>23</sub> 106° (Bad 120°). — 3 g Aldehyd wurden mit 2.5 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 1.8 g Natriumacetat in wäßrigem Alkohol homogen gelöst und 24 Stdn. stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus Propylalkohol umkrystallisiert. Feine, farblose Blättchen vom Schmp. 180°.

0.1011 g Subst.: 0.2380 g CO<sub>2</sub>, 0.0669 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 64.4, H 7.3. Gef. C 64.2, H 7.4.

Synthese des ungesättigten Dimeren (IV) des  $\alpha$ -Methyl-styrols: 2-Phenyl-2-methyl-pentan-4(1)-on (VII) wurde nach A. Hoffman<sup>12)</sup> dargestellt, indem zu einer Suspension von 90 g Aluminiumchlorid in 200 ccm Benzol unter Kühlung mit Wasser 50 g Mesityloxyd zugetropft wurden; nach 3-stdg. Einwirkung (unter ständigem Rühren) wurde mit Eis und rauchender Salzsäure zersetzt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Sdp.<sub>12</sub> 121°. Ausbeute 70 g.

19.4 g 2-Phenyl-2-methyl-pentan-4(1)-on (VII) wurden mit 5.9 g Magnesium und 25.3 ccm Brom-benzol grignardiert. Nach Beendigung der lebhaften Umsetzung wurde noch 2 Stdn. gekocht und am nächsten Tage mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt. Das erhaltene Öl siedete, nachdem bei 20 mm bis 175° etwa 5 g Vorlauf übergegangen waren, sehr konstant, aber langsam unter Wasser-Abspaltung bei 175—177°. Bei mehrmaliger Fraktionierung des getrockneten Destillats wurden 8 g Öl vom Sdp.<sub>17</sub> 170 bis 171° erhalten. Nach Analyse, Siedepunkt und Brechungsindex erwies es sich als identisch mit dem ungesättigten Dimeren des  $\alpha$ -Methyl-styrols.

0.1030 g Subst.: 0.3446 g CO<sub>2</sub>, 0.0811 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 91.5, H 8.5. Gef. C 91.2, H 8.8.

### 1.1.3-Trimethyl-3-phenyl-hydrinden (IX), das gesättigte Dimere des $\alpha$ -Methyl-styrols.

Darstellung: Am einfachsten verläuft die Umsetzung von Zinntetrachlorid mit dem monomeren  $\alpha$ -Methyl-styrol nach Staudinger und Breusch<sup>4)</sup>. Wir haben im Verlauf unserer Untersuchungen noch folgende Bildungsweisen des gesättigten Dimeren des  $\alpha$ -Methyl-styrols aus dem ungesättigten beobachtet:

<sup>11)</sup> Ann. Chim. Phys. [8] 10, 366 [1907].

<sup>12)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2542 [1929].

1. Molekulare Mengen von 2.4-Diphenyl-4-methyl-penten-(2) (IV) und gepulvertem Aluminiumchlorid wurden in Benzol 2 Tage stehen gelassen. Dann wurde in Eis und rauchende Salzsäure gegossen und der Rückstand der benzolischen Lösung nach der üblichen Aufarbeitung im Vakuum destilliert. Es entstand neben Verharzungsprodukten zu etwa 20% das gesättigte Dimere des  $\alpha$ -Methyl-styrols. Sdp.<sub>25</sub> 166–167°; Schmp. und Mischprobe 51–52°.

2. 30 g 2.4-Diphenyl-4-methyl-penten-(2) (IV), durch Dimerisation von  $\alpha$ -Methyl-styrol gewonnen, wurden 20 Stdn. mit 3 g Zinntetrachlorid stehen gelassen. Dann wurde in Benzol gelöst, mit verd. Salzsäure und Natronlauge nacheinander wiederholt gewaschen und im Vakuum destilliert. Sdp.<sub>24</sub> 165–166°. Das erhaltene Öl krystallisierte beim Impfen seiner konz. ätherischen Lösung sofort; aus Petroläther riesige Platten vom Schmp. und Misch-Schmp. 51–52°. Ausbeute 12 g.

In derselben Weise verlief ein Versuch, in dem von 5 g ungesättigtem Dimeren, das aus 2-Phenyl-2-methyl-pentanon-(4) (VII) gewonnen war, und von 0.5 g Zinntetrachlorid ausgegangen wurde. Ausbeute 2 g. Schmp. und Mischprobe 51–52°.

1. Synthesen-Weg (über IXa, X, XI, XII):

$\beta$ , $\beta$ -Dimethyl-acrylsäure (IXa)<sup>13</sup>: Zu einer Natriumhypochlorit-Lösung (260 g NaOH in 1 l Wasser; Chlor aus 680 ccm konz. Salzsäure und 150 g Kaliumpermanganat) tropft man bei –10° unter dauerndem Rühren 75 g Mesityloxyd. Nach Beendigung der Reaktion wird noch 2 Stdn. gerührt, das gebildete Chloroform abgetrennt und die alkalische Lösung angesäuert. Dann wird wiederholt ausgeäthert, der Äther getrocknet und abgedampft. Die  $\beta$ , $\beta$ -Dimethyl-acrylsäure hinterbleibt als schnell krystallisierendes Öl. Ausbeute 40 g.

$\beta$ -Phenyl-isovaleriansäure (X)<sup>14</sup>: 25 g Dimethyl-acrylsäure werden mit 34 g Aluminiumchlorid und 300 ccm Benzol 3 Wochen stehen gelassen. Dann wird in Eis und rauchende Salzsäure gegossen, nochmals mit Benzol ausgezogen, getrocknet, abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. 25 g vom Sdp.<sub>20</sub> 165–166° (Badtemperatur 190 bis 200°).

2-Phenyl-2.4.4-trimethyl-pentan-3.5-dicarbonensäure (XVIII): Der Destillations-Rückstand, der sehr bald krystallisierte, wurde in Natronlauge gelöst, die Lösung angesäuert und ausgeäthert. Der Äther-Rückstand wurde aus 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert. 10 g vom Schmp. 200°.

0.1426 g Sbst.: 0.3602 g CO<sub>2</sub>, 0.1042 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 69.1, H 8.0. Gef. C 68.9, H 8.2.

$\beta$ -Phenyl-isovaleriansäurechlorid: 75 g  $\beta$ -Phenyl-isovaleriansäure werden mit 750 ccm Thionylchlorid bis zur Beendigung der Salzsäure-Entwicklung gekocht. Das überschüssige Thionylchlorid wird am Wasserbade abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute 75 g. Sdp.<sub>16</sub> 125–126° (Badtemperatur 150–155°).

1.1-Dimethyl-hydrindon-(3) (XI): 75 g  $\beta$ -Phenyl-isovaleriansäurechlorid werden mit 400 ccm Schwefelkohlenstoff und 48 g Aluminiumchlorid (in 5 Portionen zugegeben) 4 Stdn. gekocht. Dann wird in

<sup>13</sup>) Fourneau u. Florence, Bull. Soc. chim. France [4] 41, 1518 [1927].

<sup>14</sup>) Eijkman, C. 1908, II 1100.

eine Mischung aus Eis und rauchender Salzsäure gegossen und nach der üblichen Aufarbeitung im Vakuum destilliert. 45 g vom Sdp.<sub>13</sub> 119°.

0.1361 g Stbst.: 0.4092 g CO<sub>2</sub>, 0.0924 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 82.5, H 7.5. Gef. C 82.0, H 7.6.

1.1-Dimethyl-3-phenyl-hydrindenol-(3) (XII): 10 g 1.1-Dimethyl-hydrindon werden mit 3.4 g Magnesium und 14.4 ccm Brombenzol bei gewöhnlicher Temperatur grignardiert. Nach 12-stdg. Stehen wird in der üblichen Weise aufgearbeitet und das erhaltene Öl durch Anreiben mit Petroläther zur Krystallisation gebracht. Aus wenig Benzin Schmp. 88–89°. Ausbeute 9.5 g.

4.932 mg Stbst.: 15.485 mg CO<sub>2</sub>, 3.30 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 86.0, H 7.6. Gef. C 85.6, H 7.5.

Aufeinanderfolgende Behandlung des Carbinols mit Butyl-lithium und Jodmethyl und Umsetzung seines Brommagnesium-Derivats mit Dimethylsulfat in Xylol führte zu keiner Verätherung. Bei der Hydrolyse wurde stets das Carbinol zurückgewonnen. Einwirkung von Kalium und Jodmethyl auf das Carbinol endete in einer einfachen Dehydratisierung:

3 g 1.1-Dimethyl-3-phenyl-hydrindenol-(3) (XII) wurden mit 0.4 g Kalium-Schnitzeln und 6 ccm Jodmethyl in 20 ccm Xylol 6 Stdn. gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen, mit Wasserdampf destilliert, der Rückstand ausgeäthert, getrocknet, eingedampft und mit etwas Petroläther bei 0° stehen gelassen. Es schied sich 2 g krystallisierter Substanz aus, die aus Petroläther oder Methylalkohol in wasserklaren, großen Platten vom Schmp. 50–51° herauskamen. Der Analyse nach lag das 1.1-Dimethyl-3-phenyl-inden vor.

4.716 mg Stbst.: 16.030 mg CO<sub>2</sub>, 3.11 mg H<sub>2</sub>O. — 0.202, 0.284 mg Stbst. in 2.080, 3.250 mg Campher: Δ = 17.0, 15.0°.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 92.7, H 7.3. Molgew. 220.

Gef. „ 92.7, „ 7.4. „ 229, 233.

## 2. Synthesen-Weg (über XV, XVI, XIII).

β-Methyl-zimtsäure (XV): Nach Rupe<sup>15)</sup> werden 30 g Acetophenon und 50 g Brom-essigsäure-methylester in 150 ccm Benzol mit 20 g Zink-Flittern (fein, Kahlbaum) umgesetzt. Der entstehende Oxy-säure-ester (Sdp.<sub>13</sub> 185–188°) wurde mit dem 3-fachen Volumen 95-proz. käuflicher Ameisensäure gekocht. Abweichend von den Angaben Rupes beobachteten wir, daß eine homogene Flüssigkeit entstand, die beim Verdünnen mit der 10-fachen Menge Wasser reichlich krystallisierte β-Methyl-zimtsäure und ihren Ester in Form eines dunkelbraunen Öles abschied; letzterer wurde abgetrennt und durch 5-stdg. Kochen mit der 6-fachen Menge 10-proz. wäßriger Natronlauge verseift. Völlig klare Lösung trat jedoch nicht ein, da zum Teil Acetophenon (und Essigsäure) in der beschriebenen Reaktionsfolge (durch Disproportionierung des Oxy-säure-esters)<sup>16)</sup> gebildet wurde. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert, etwas eingeengt, mit Tierkohle aufgeköcht, filtriert und unter Kühlung angesäuert. Die ausgeschiedenen Flocken wurden auf Ton getrocknet und aus Schwefelkohlenstoff umkrystal-

<sup>15)</sup> A. 369, 321 [1909].

<sup>16)</sup> Solche Disproportionierungen wurden in unserem Laboratorium in der letzten Zeit wiederholt beobachtet; wir kommen auf sie an anderer Stelle zurück.



lisiert. Weiße glitzernde Nadeln vom Schmp. 96—97°. Ausbeute 20 g = 50% der Theorie.

$\beta, \beta$ -Diphenyl-buttersäure (XVI): 20 g  $\beta$ -Methyl-zimtsäure in 250 ccm trockenem Benzol werden mit 17 g Aluminiumchlorid 8 Tage stehen gelassen; schon im Verlauf von 24 Stunden schlägt die Farbe von braun nach schwarz um. Dann wird in ein Gemisch von Eis und rauchender Salzsäure gegossen und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Der beim Abdampfen des Benzols erhaltene Rückstand wird durch Vakuum-Destillation gereinigt. Das bei 20 mm und 224—225° übergehende, zähe, gelbe Öl kristallisiert beim Verreiben mit Petroläther. Aus Benzin zu Büscheln vereinigte Nadeln, Schmp. 102—103°. Ausbeute 12 g = 40% d. Th.

0.1128 g Sbst.: 0.3309 g CO<sub>2</sub>, 0.0685 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.0, H 6.7. Gef. C 80.0, H 6.8.

$\beta, \beta$ -Diphenyl-buttersäure-methylester: 12 g  $\beta, \beta$ -Diphenyl-buttersäure wurden mit 3 g ätherischem Diazo-methan in der üblichen Weise verestert. Der Ester bildet ein farbloses, leicht bewegliches Öl vom Sdp.<sub>13</sub> 182—183°. Ausbeute 12 g.

0.1582 g Sbst.: 0.4652 g CO<sub>2</sub>, 0.1016 g H<sub>2</sub>O. — 0.0326 g Sbst.: 8.1 ccm n<sub>10</sub>-Thio-sulfat<sup>17)</sup>.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.3, H 7.1, OCH<sub>3</sub> 12.2. Gef. C 80.2, H 7.2, OCH<sub>3</sub> 12.8.

2-Methyl-4.4-diphenyl-pentanol-(2) (XIII): 12 g  $\beta, \beta$ -Diphenyl-buttersäure-methylester werden mit 21 g Jodmethyl und 3.5 g Magnesium grignardiert. Im Gang der üblichen Aufarbeitung erhält man das Carbinol als farbloses, äußerst viscoses Öl vom Sdp.<sub>13</sub> 185—187°. Ausbeute 8 g = 65% d. Th.

0.1402 g Sbst.: 0.4410 g CO<sub>2</sub>, 0.1078 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 85.0, H 8.7. Gef. C 85.8, H 8.6.

1.1.3-Trimethyl-3-phenyl-hydrinden (IX)<sup>18)</sup>: 2 g des vorstehend beschriebenen Carbinols werden in 30 ccm trockenem Benzol gelöst und unter Kühlung mit Chlorwasserstoff-Gas gesättigt. Nach Zusatz von 1 ccm wasser-freiem Zinntetrachlorid wird 8 Tage in verschlossenem Kolben stehen gelassen — dabei vertieft sich die Farbe der Lösung zu einem immer intensiveren Rot —, mit der 5-fachen Menge Wasser verdünnt und die Benzol-Schicht mit verd. Natronlauge gewaschen, dann getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wird im Vakuum destilliert (Sdp.<sub>12</sub> 155°) und darauf mit dem gesättigten Dimeren des  $\alpha$ -Methyl-styrols geimpft. Es trat momentan vollständige Krystallisation ein; das erhaltene Produkt schmolz für sich und mit dem erwähnten Kohlenwasserstoff gemischt bei 53°.

<sup>17)</sup> Modifizierte Zeisel-Bestimmung nach Vieböck, B. 68, 2818, 3207 [1930].

<sup>18)</sup> vergl. Schöpfle u. Ryan, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4027 [1930].