

auf 50° mit 6 g Natriumnitrit diazotiert. Aus der klaren Lösung fällt auf Zusatz von 100 ccm Borfluorwasserstoffsäure das Diazoniumborfluorid in feinen, gelbbraunen Nadeln vom Zers.-Pkt. 145—150° aus. Ausbeute: 22 g. Die Zersetzung wurde durchgeführt, indem man langsam auf 150° erhitze und nach dem Abklingen der lebhaften Reaktion noch 20 Min. bei dieser Temperatur hielt. Die Reinigung des Produktes erfolgte, wie oben für das 2-Fluor-fluorenon angegeben. Nach der Vakuum-Destillation wurde noch aus Alkohol umkrystallisiert. Schimmernde Blättchen vom Schmp. 100° und typischem Fluoren-Geruch.

C₁₃H₉F. Ber. C 84.8, H 5.0. Gef. C 84.4, H 5.0.

10. Ernst Bergmann und T. Ukai: Phenyl-styryl-methyl-natrium.

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

(Eingegangen am 4. November 1932.)

Während von den Äthern tertiärer aryl-haltiger Carbinole fast alle möglichen Typen auf ihre Spaltbarkeit durch Alkalimetall in ätherischem Medium geprüft worden sind¹⁾, weiß man von den Äthern disubstituierter Carbinole bisher nur, daß die Diaryl-carbinol-äther spaltbar sind²⁾. Um diese Lücke auszufüllen und den Kreis unserer Kenntnisse zu erweitern, haben wir den Phenyl-styryl-carbinol-methyläther (I) untersucht, dessen Carbinol-Kohlenstoffatom einen Phenyl- und einen substituierten Vinyl-Rest trägt³⁾. Wie nach der valenz-chemischen Ähnlichkeit zwischen Phenyl und Vinyl⁴⁾ zu erwarten, läßt sich der genannte Äther, der aus dem entsprechenden Carbinol mit schwacher methylalkoholischer Schwefelsäure leicht zugänglich ist, mittels Natriummetalls glatt spalten und liefert das kirschrote, in Äther mäßig lösliche Phenyl-styryl-methyl-natrium (II).

Wir haben eine Reihe von Umsetzungen mit dieser neuen alkali-organischen Verbindung ausgeführt und berichten darüber im folgenden.

- I. C₆H₅.CH:CH.CH(OCH₃).C₆H₅
- II. C₆H₅.CH:CH.CH(Na).C₆H₅
- III. C₆H₅.CH:CH.C.H(C₆H₅).C(OH)(C₆H₅)₂
- IV. C₆H₅.CH:CH.C(C₆H₅):C(C₆H₅)₂
- V. (C₆H₅)₂C:C(C₆H₅).CHO

¹⁾ Triaryl-carbinol-äther: Ziegler u. Thielmann, B. **56**, 1740 [1923]; Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 277 [1928]. Diaryl-vinyl-carbinol-äther: Ziegler u. Thielmann, l. c.; Ziegler, A. **434**, 53 [1923]; Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 238, 258 [1928], **479**, 85 ff. [1930]. Diaryl-alkyl-carbinol-äther: Ziegler u. Schnell, A. **437**, 240 [1924]; Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 259 ff. [1928], **479**, 84 ff. [1930]; Ziegler, Colonius u. Schäfer, A. **473**, 51 [1928]. Aryl-dialkyl-carbinol-äther: Ziegler u. Schnell, A. **437**, 238 [1924]; Ziegler u. Mitarbeiter, A. **473**, 18 [1929].

²⁾ Ziegler u. Thielmann, l. c.; Schlenk u. Bergmann, A. **464**, 18 [1928].

³⁾ Der Methyläther des Phenyl-[[β, β-diphenyl-vinyl]-carbinols, (C₆H₅)₂C:CH.CH(OCH₃).C₆H₅, muß aus der Betrachtung ausscheiden, weil durch Spaltung mit Alkalimetall die konstitutionell andersartige Verbindung (C₆H₅)₂C(Na).CH:CH.C₆H₅ entsteht (Schlenk u. Bergmann, A. **479**, 78, 58 [1930]; vergl. dagegen Ziegler u. Mitarbeiter, l. c.

⁴⁾ vergl. z. B. die Analogie zwischen Triaryl-methyl und Tetraaryl-allyl-Radikalen oder zwischen Aryl- und Vinylhalogeniden.

- VI. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(OH)(C_6H_4)_2$
 VII. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_4)_2$
 VIII. $(C_6H_4)_2C : C(C_6H_5) \cdot CHO$
 IX. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$
 X. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot C_6H_5$
 XI. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$
 XII. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH$
 XIII. $[C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(C_6H_5)]_2CO$
 XIV. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$

Einwirkung von Benzophenon führt zum 1-Oxy-1.1.2.4-tetra-phenyl-buten-(3) (III), das durch Wasser-Abspaltung in das 1.1.2.4-Tetra-phenyl-butadien-(1.3) (IV) übergeführt werden konnte. Die so erhaltene Verbindung erwies sich als identisch mit dem von Staudinger⁵⁾ aus Benzalacetophenon und Diphenyl-keten hergestellten Kohlenwasserstoff, für den unsere Synthese zugleich einen eindeutigen Konstitutions-Beweis liefert. Charakteristisch für den Kohlenwasserstoff ist der von Staudinger beschriebene Oxydations-Verlauf, der in ziemlich analogieloser Weise beim Triphenyl-acrolein (V; Schmp. 176⁰) stehen bleibt. Als Argument für diese sonst nur durch die Analyse gestützte Formulierung mag angeführt werden, daß der Aldehyd beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure die typische grüne Farbreaktion der Triphenyl-acrylsäure⁵⁾ zeigt.

Die Beschäftigung mit dem Triphenyl-acrolein (V) brachte auch die Aufklärung eines merkwürdigen Befundes, den vor einiger Zeit Schlenk und Bergmann⁶⁾ erhoben hatten. Sie erhielten bei der Oxydation des Methyl-triphenyl-äthylens u. a. eine Verbindung, die, aus Benzol umkrystallisiert, bei 175—176⁰ schmolz und der Analyse nach die Formel $C_{26}H_{20}O$ zu haben schien. Die Substanz war eine Krystallbenzol-Verbindung des Triphenyl-acroleins, sie hatte die Formel $C_{27}H_{22}O$, die analytisch von $C_{26}H_{20}O$ nicht zu unterscheiden ist⁸⁾. Sie wird stets erhalten, wenn man Triphenyl-acrolein langsam aus Benzol krystallisieren läßt⁹⁾, und zeichnet sich wie die krystallbenzol-freie Verbindung durch die Eigenschaft aus, daß sie, in der Kälte farblos, in heißen Lösungen tiefgelbe Farbe besitzt. Die Bildung des Triphenyl-acroleins aus Methyl-triphenyl-äthylen, ein zweifellos überraschender Vorgang, entspricht der Étardschen Reaktion, der Umwandlung von Methyl-Seitenketten des Benzols in Aldehydgruppen mittels Chromylchlorids.

Dem Benzophenon analog verhält sich das Fluorenon, das mit Phenyl-styryl-methyl-natrium (II) das 1-Oxy-1-biphenylen-2.4-diphenyl-buten-(3) (VI) liefert. Letzteres konnte zu 1-Biphenylen-2.4-diphenyl-butadien-(1.3) (VII) dehydratisiert werden, das von Chromsäure wieder nur bis zur Stufe des Biphenylen-phenyl-acroleins (VIII) oxydiert wurde. Mit Benzaldehyd lieferte die alkali-organische Verbindung ebenso 1-Oxy-1.2.4-triphenyl-buten-(3) (IX), das wir mit Acetylchlorid noch in das 1.2.4-Triphenyl-butadien-(1.3) (X) übergeführt haben.

⁵⁾ B. **42**, 4259 [1909]; vergl. Staudinger u. Kon, A. **384**, 122 [1911]; Staudinger u. Endle, A. **401**, 263 [1913].

⁶⁾ bzw. des aus ihr entstehenden Diphenyl-indons: de Fazi, C. **1915**, II 26.

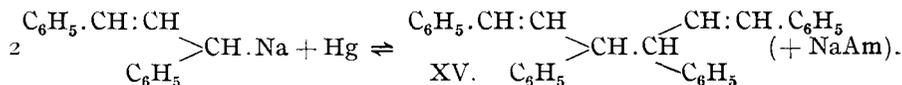
⁷⁾ A. **479**, 42, u. zw. 51 [1930].

⁸⁾ $C_{26}H_{20}O$. Ber. C 89.7, H 5.8. — $C_{27}H_{22}O$. Ber. C 89.5, H 6.0.

⁹⁾ Bei schnellem Abkühlen erhält man ein benzol-freies Krystallpulver.

Die Umsetzung mit Benzylchlorid lieferte 1.2.4-Triphenyl-buten-(3) (XI), ein zähflüssiges Öl¹⁰⁾, die mit Diphenyl-brom-methan hingegen endete in einer Disproportionierung; denn es resultierte *symm.* Tetraphenyl-äthan¹¹⁾. Kohlendioxyd reagierte wieder normal und führte zur Phenyl-styryl-essigsäure (XII).

Wir haben schließlich versucht, durch Verknüpfung zweier Phenyl-styryl-methyl-Reste höhermolekulare Gebilde aufzubauen. Das ist uns auf 3 Wegen gelungen: Mit Kohlensäure-diäthylester¹²⁾ erhielten wir das 1.3.5.7-Tetraphenyl-heptadien-(1.6)-on-(4) (XIII)¹³⁾, mit Benzophenonchlorid das 1.3.4.4.5.7-Hexaphenyl-heptadien-(1.6) (XIV) und mit Quecksilber 1.3.4.6-Tetraphenyl-hexadien-(1.5) (XV). Letzterenfalls führt die Reaktion bis zu einem Gleichgewichts-Zustand nach dem Schema¹⁴⁾:



Beschreibung der Versuche.

Phenyl-styryl-carbinol-methyläther (I).

Nach der Vorschrift von Nomura¹⁵⁾ wurde Phenyl-styryl-carbinol dargestellt. Es läßt sich am besten aus Benzin (80—90°) umkrystallisieren und zeigt mit konz. Schwefelsäure kirschrote Halochromie. Aus 25 g Zimtaldehyd erhält man 38 g (rohes) Carbinol. 100 g Carbinol werden in 500 ccm Methylalkohol gelöst und 20 g konz. Schwefelsäure zutropft. Nach 12-stdg. Stehen gießt man in Wasser, extrahiert mit Äther, entsäuert, trocknet und

¹⁰⁾ Möglicherweise liegt ein Gemisch der *cis-trans*-isomeren Formen vor, wie es bei den anderen Versuchen allerdings nicht erhalten wurde. Die Möglichkeit einer Umlagerung ist aus folgendem Grunde gegeben: Der verwendete Methyläther dürfte einheitlich sein, da das (wohlkrystallisierte) Carbinol einheitlich ist, oder wenigstens unter der Einwirkung des Metalls einheitlich werden (über die isomerisierende Wirkung von Alkalimetall s. Meerwein u. Weber, B. 58, 1266 [1925]; Schlenk u. Bergmann, A. 463, 110 [1928]). Aber bei der Umsetzung der Natriumverbindung mit Benzylchlorid kann Allyl-Verschiebung eintreten: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{Na}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{Na}) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, was in der Konstitution des Endproduktes (wegen der Gleichheit der allyl-isomeren Formen) nicht, wohl aber in seiner Konfiguration zum Ausdruck kommen kann.

¹¹⁾ Ähnliche Reaktionsverläufe sind schon wiederholt beobachtet worden: Kliegl, B. 62, 1327 [1929]; Bergmann, B. 63, 1621, 1622 [1930]; Bergmann u. Wagenberg, B. 63, 2585 Anm. 3 [1930]; Schlenk u. Bergmann, A. 479, 89 [1930].

¹²⁾ vergl. O. Blum-Bergmann, A. 484, 26, u. zw. 32 [1930].

¹³⁾ Nebenher entstand etwas 1.3-Diphenyl-propylen-(1), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Ob es einer anomalen Umsetzung des Kohlensäure-esters seine Entstehung verdankt oder einer Verunreinigung des letzteren (Alkohol?), bleibe dahingestellt.

¹⁴⁾ Wir haben die Lage des Gleichgewichts bestimmt, indem wir die noch vorhandene alkali-organische Verbindung mit Kohlendioxyd umsetzten und die Ausbeute an gebildeter Carbonsäure (XII) und an dem Kohlenwasserstoff XIV feststellten. Aus unseren Versuchsdaten läßt sich prinzipiell die Elektronen-Affinität des Phenyl-styryl-methyls berechnen, wie es Bent (Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1498 [1930], 53, 1786 [1931], 54, 1393 [1932]) für die Triaryl-methyle getan hat. Da aber unter unseren Arbeits-Bedingungen die Zahlen nur mäßig genau sind, möchten wir uns mit dem bloßen Hinweis begnügen.

¹⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 37, 1245 [1925].

dampft ein. Reinigung durch Vakuum-Destillation: Sdp.₁₁ 180—181°. Ausbeute: 85 g.

C₁₆H₁₆O. Ber. C 85.7, H 7.1. Gef. C 85.3, H 7.7.

Die Reaktion mit Natrium setzt momentan ein; zu jeder Umsetzung wurden 5 g Methyläther verwendet. Man schüttelte seine Lösung 12 Stdn. mit Natrium und dekantierte vor der Zugabe der zweiten Komponente vom überschüssigen Metall ab. Zusatz von 4 g Benzophenon bewirkte sofortige Entfärbung. Die Reaktionsmasse — die durch Spuren gebildeten Benzophenonketyls schwach blau gefärbt war — wurde 12 Stdn. sich selbst überlassen, dann in Wasser gegossen und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Der Äther-Rückstand erstarrte beim Anreiben mit Benzin und wurde aus demselben Lösungsmittel 2-mal umgelöst. Die Substanz (III) kristallisiert dimorph, nämlich in weißen Drusen und glasklaren, kurzen Stäben, die aber beide — für sich und im Gemisch — bei 130—131° schmelzen. Ausbeute 5 g.

C₂₈H₂₄O. Ber. C 89.4, H 6.4. Gef. C 89.3, H 6.6.

I.1.2.4-Tetraphenyl-butadien-(1.3) (IV): 2.5 g Carbinol (III) wurden mit 10 g Acetylchlorid 3 Stdn. gekocht, wobei alles in Lösung ging. Beim Eindampfen hinterblieb ein fester Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren aus Propylalkohol bei 148—149° schmolz. Ausbeute 1.5 g.

C₂₈H₂₂. Ber. C 93.9, H 6.1. Gef. C 93.8, H 6.2.

Triphenyl-acrolein (V): Die Oxydation wurde genau nach den Angaben von Staudinger⁴) durchgeführt. Aus 1 g Kohlenwasserstoff (IV) wurden 0.5 g Triphenyl-acrolein erhalten; sie wurden aus Propylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 177—178°.

C₂₁H₁₆O. Ber. C 88.7, H 5.6. Gef. C 88.3, H 5.8.

Umsetzung mit Fluorenon: Der Versuch mit (4 g) Fluorenon wurde in der beschriebenen Weise durchgeführt. Das rohe Carbinol (VI) kristallisierte bei kurzem Stehen mit Benzin und etwas Aceton. Ausbeute: 6.5 g. Aus Alkohol Schmp. 145—146°.

C₂₈H₂₂O. Ber. C 90.8, H 5.9. Gef. C 90.5, H 6.0.

1-Biphenylen-2.4-diphenyl-butadien-(1.3) (VII): 4 g Carbinol, mit 20 g Acetylchlorid 3 Stdn. gekocht, ergaben nach dem Abdampfen des Acetylchlorids und Anreiben mit Aceton 3 g des gelben Kohlenwasserstoffs. Aus Propylalkohol: Schmp. 183—184°.

C₂₈H₂₀. Ber. C 94.5, H 5.5. Gef. C 94.1, H 5.7.

Biphenylen-phenyl-acrolein (VIII): 0.5 g Kohlenwasserstoff (VII) wurden mit 0.7 g Natriumbichromat in 10 ccm Eisessig $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Die übliche Aufarbeitung (Eingießen in Wasser, Ausäthern, Entsäuern) lieferte gelbe Krystalle, die durch Waschen mit Methylalkohol von etwas anhaftendem Benzaldehyd befreit und aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Schmp. 164—165°.

C₂₁H₁₄O. Ber. C 89.4, H 4.9. Gef. C 89.2, H 4.9.

Umsetzung mit Benzaldehyd: Auch der Versuch mit (2.5 g) Benzaldehyd verlief in der gleichen Weise. Das Carbinol (IX), das in fast theoretischer Menge erhalten wurde, wurde wiederholt aus Benzin umkrystallisiert und schmolz bei 109—111°.

C₂₂H₂₀O. Ber. C 88.0, H 6.7. Gef. C 88.0, H 6.8.

1.2.4-Triphenyl-butadien-(1.3) (X): 5 g des vorstehend beschriebenen Carbonols wurden mit 25 g Acetylchlorid 2 Stdn. gekocht. Nach dem Abdampfen des Acetylchlorids wurde im Vakuum destilliert: Sdp.₁₀ 230—239°. Das Destillat krystallisierte beim Anreiben mit Methylalkohol und wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute: ca. 3 g prachtvolle, grün-schimmernde Nadeln. Schmp. 103—104°.

C₂₂H₁₈. Ber. C 93.6, H 6.4. Gef. C 93.3, H 6.4.

Umsetzung mit Benzylchlorid: Unter Verwendung von 2.5 g Benzylchlorid wurde im üblichen Aufarbeitungsgang ein zähes, farbloses Öl erhalten, das bei 40 mm Druck konstant zwischen 240 und 242° siedete und 1.2.4-Triphenyl-buten-(3) (XI) war.

C₂₂H₂₀. Ber. C 92.9, H 7.1. Gef. C 92.5, H 7.4.

Mit 5 g Diphenyl-brom-methan konnte als definiertes Produkt nur Tetraphenyl-äthan (aus Propylalkohol: Schmp. 208—209°; Mischprobe) erhalten werden, und zwar in einer Ausbeute von 1 g.

Umsetzung mit Benzophenonchlorid: Mit 2.3 g Benzophenonchlorid entstand eine gelbe Lösung, aus der bei der üblichen Aufarbeitung ein fester Rückstand hinterblieb. Aus Propylalkohol, dann aus Eisessig prächtige Stäbe vom Schmp. 145°: 1.3.4.4.5.7-Hexaphenyl-heptadien-(1.6) (XIV).

0.1031 g Sbst.: 0.3527 g CO₂, 0.0599 g H₂O.

C₄₈H₃₆. Ber. C 93.5, H 6.5. Gef. C 93.3, H 6.5.

Umsetzung mit Kohlensäure-diäthylester: 3 ccm des Esters setzten sich sofort um. Das ölige Rohprodukt schied beim Stehen mit etwas Aceton in mäßiger Ausbeute Krystalle ab, die abgesaugt und aus Benzin umgelöst wurden. Nadeln des Ketons XIII; Schmp 183°.

4.930 mg Sbst.: 16.300 mg CO₂, 2.730 mg H₂O.

C₃₁H₂₆O. Ber. C 90.0, H 6.3. Gef. C 90.2, H 6.2.

Die ursprüngliche Mutterlauge wurde der Vakuum-Destillation unterworfen. Außer einem sirupösen, nicht identifizierten Rückstand wurden 1.3 g eines unter 10 mm Druck bei 170° siedenden Öls erhalten, das nach Siedepunkt und Analysenwerten 1.3-Diphenyl-propylen-(1) war.

C₁₆H₁₄. Ber. C 92.8, H 7.2. Gef. C 92.2, H 7.2.

Umsetzung mit Quecksilber und mit Kohlendioxyd: Die alkalische organische Lösung wurde 24 Stdn. mit 130 g Quecksilber geschüttelt, dann mit Kohlendioxyd entfärbt. Die Masse wurde mit Wasser ausgeschüttelt und letzteres angesäuert. Es schied sich ein bald krystallisierendes Öl aus, das 12 Stdn. bei 0° stehengelassen wurde. Absaugen und Trocknen auf Ton lieferte 1.8 g Phenyl-styryl-essigsäure (XII). Aus Benzin prismatische Nadeln vom Schmp. 121°.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.7, H 5.9. Gef. C 80.7, H 6.0.

Die ätherische Schicht hinterließ nach dem Trocknen beim Abdampfen ein schnell krystallisierendes Öl. Ausbeute nach dem Absaugen 1.4 g. Aus Propylalkohol lange Nadeln des Kohlenwasserstoffs (XV), Schmp. 137 bis 138°. Anzeichen für das Auftreten des möglichen Diastereomeren wurden nicht gefunden. Offenbar verläuft hier wie im Fall der Bildung von XIII die Reaktion sterisch einheitlich.

C₃₀H₂₆. Ber. C 93.3, H 6.7. Gef. C 93.0, H 6.7.