

diacetylen, *p*-Nitrophenyl-acetylen, Phenyl-äthyl-acetylen). — Die Darstellung des Phenyl-äthyl-acetylens erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von Truchet<sup>21)</sup>: Zu der aus 2 g Natrium-Draht in 50 ccm Benzol und 8.5 g Phenyl-acetylen in 10 ccm Benzol erhaltenen Masse setzt man portionsweise 22 g *p*-Toluol-sulfonsäure-äthylester, kocht 5 Stdn. und gießt in Wasser. Die erhaltenen 6 g Phenyl-äthyl-acetylen vom Sdp.<sub>18</sub> 87—90° enthalten noch geringe Mengen des Isomeren  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \equiv CH$  mit endständiger Acetylen-Bindung. Man entfernt sie am besten durch Stehenlassen mit der 3-fachen Menge Phosphorpentachlorid in Benzol, Eingießen der Masse in Eiswasser, Abtrennen, Entsäuern, Trocknen und Eindampfen der Benzol-Schicht und Vakuum-Destillation des Rückstandes: das  $\beta$ -Phenäthyl-acetylen reagiert sehr viel schneller mit dem Phosphorpentachlorid als das Phenyl-äthyl-acetylen.

#### 54. Ernst Bergmann und Alfred Bondi: Über die Reaktionsweisen des Phosphorpentachlorids, IV. Mitteil.<sup>1)</sup>: Weitere Versuche über die Einwirkung auf Äthylene.

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

(Eingegangen am 4. November 1932.)

1) Zugunsten des von uns angegebenen Reaktionsschemas:  $R \cdot CH : CH_2 \rightarrow R \cdot CH(Cl) \cdot CH_2 \cdot PCl_4 \rightarrow R \cdot CH : CH \cdot PO_3H_2$  sind in der voranstehenden Arbeit einige Argumente mitgeteilt worden. Es gelang, chlor-haltige Phosphinsäuren zu isolieren. Die diesbezüglichen Versuche waren allerdings in der Acetylen-Reihe gemacht worden, und so erschien es uns als wünschenswerte Bestätigung unserer Auffassung, daß wir auch in der Äthylen-Reihe einen analogen Befund erheben konnten: Isobutylen reagiert mit Phosphorpentachlorid unter Bildung der Säure I. Erwartungsgemäß tendiert auch sie zur Abspaltung von Chlorwasserstoff, aber die Neigung dazu ist, infolge der Belastung mit rein aliphatischen Resten, nicht so groß wie bei den Derivaten der bisher untersuchten aromatischen Äthylene. Die Fähigkeit des Isobutylens,  $PCl_5$  zu addieren, ist schon deswegen bemerkenswert, weil sie zeigt, daß nicht etwa aromatische Substitution Voraussetzung ist für die Additionsfähigkeit gegenüber dem genannten Chlorid, sondern — wie schon früher betont — eine Asymmetrie des Molekülbaus.

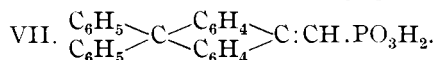
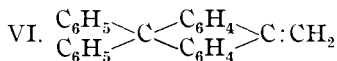
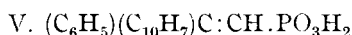
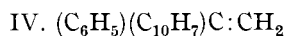
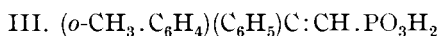
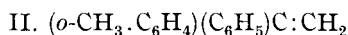
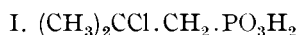
2) Im Zusammenhang mit letzterem Problem sind die folgenden Beobachtungen bemerkenswert: Im Gegensatz zum  $\alpha$ -Chlor-styrol addieren 1-Methyl-1-chlor-äthylen und 1-Benzyl-1-brom-äthylen nicht  $PCl_5$ . Offensichtlich sind zwei Alkyle (Isobutylen), nicht aber ein Alkylrest und ein Halogenatom ausreichend, um die in Rede stehende Addition zu ermöglichen. Daß  $\omega$ -Brom-styrol sich passiv erweist, war nach unseren bisherigen Erfahrungen zu erwarten.

3) Bei unseren Versuchen über die konstitutionelle Bedingtheit der Phosphorpentachlorid-Reaktion haben wir an Kern-Substitutionsprodukten des *asymm.* Diphenyl-äthylens die Regelmäßigkeit festgestellt, daß Methoxygruppen die Reaktion hemmen oder verhindern, Halogenatome hingegen sie unbeeinflusst lassen oder sogar beschleunigen — wenn sie nicht in *ortho*-Stellung zur additionsfähigen Doppelbindung stehen. Daß es sich letzterenfalls um einen sterischen Effekt handelt, schlossen wir aus

<sup>21)</sup> Ann. Chim. Phys. [10] 16, 397 [1931].

<sup>1)</sup> III. Mitteil. voranstehend.

der Tatsache, daß *ortho*-ständiges Fluor die Reaktion zwar — wie wir qualitativ angeben konnten — hemmt, aber nicht verhindert<sup>2)</sup>. Es schien uns noch von Interesse, die Wirkung einer *ortho*-ständigen Methylgruppe zu prüfen. Am Beispiel des 1-Phenyl-1-*o*-tolyl-äthylens (II) zeigte sich, daß auch Methyl ausgesprochen hemmend wirkt<sup>3)</sup>, daß aber bei langdauernder Einwirkung der Reaktions-Komponenten doch Addition stattfindet und (nach der Hydrolyse) die normalerweise zu erwartende *o*-Methyl-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (III) entsteht<sup>4)</sup>. Auch das Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-äthylen (IV) reagiert, wie die qualitative Beobachtung zeigte, zwar langsamer mit Phosphorpentachlorid als Phenyl- $\beta$ -naphthyl-äthylen, aber allmählich findet auch bei ersterem Reaktion statt. Bei der Hydrolyse wurden Phenyl- $\alpha$ - bzw. - $\beta$ -naphthyl-vinyl-phosphinsäure (V) erhalten. Sogar das 10-Methylen-9,9-diphenyl-9,10-dihydro-anthracen (VI) addiert



Phosphorpentachlorid in normaler Weise und liefert die Säure VII. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang die Feststellung, daß nicht nur 1,1-Di-*o*-anisyl-äthylen, wie wir früher fanden, Phosphorpentachlorid nicht addiert, sondern auch das 1-Phenyl-1-*o*-anisyl-äthylen, eine Beobachtung, die mit großer Deutlichkeit die besonders starke elektrostatische Wirkung des Methoxyls dartut — da die Methoxylgruppe ja räumlich keineswegs sehr groß ist<sup>5)</sup>.

Die im vorstehenden gelegentlich gezogenen qualitativen Vergleiche sind naturgemäß nur vorläufiger Natur. Wir haben beispielsweise bei der kinetischen Verfolgung der Brom-Addition an *ortho*-substituierten Diphenyl-äthylenen keinen wesentlichen Unterschied der Reaktions-Geschwindigkeit für *ortho*-Fluor-, -Chlor-, -Brom-, -Methyl- und -Methoxy-diphenyl-äthylen feststellen können. Wir werden hierüber demnächst berichten.

4) Wir hatten in der II. Mittel, unsere Ergebnisse und einige Überlegungen und Tatsachen mehr physikalischer Natur als Basis für eine Diskussion der Konfiguration des Phosphorpentachlorids benutzt.

<sup>2)</sup> Sterische Hinderung durch Fluor: V. Meyer u. van Loon, B. **29**, 839 [1896]; J. v. Braun u. Rudolph, B. **64**, 2465 [1931]; Kleiderer u. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1575 [1931].

<sup>3)</sup> Die Herstellung des *o*-Benzyl-diphenyl-äthylens, das in diesem Zusammenhang von Interesse gewesen wäre, gelang bisher nicht.

<sup>4)</sup> Sterische Hinderung durch Methyl: J. v. Braun u. Silbermann, B. **63**, 498 [1930]; Meisenheimer u. Höring, B. **60**, 1425 [1927]; Stoughton u. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 5263 [1930]; Moyer u. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 630 [1929].

<sup>5)</sup> Infolge der Winkelung der Sauerstoff-Valenzen spielt nur das Sauerstoffatom selbst eine hindernde Rolle, und dieses ist nicht wesentlich größer als Fluor. Sterische Hinderung durch Methoxyl: J. v. Braun u. Rudolph, l. c.; Adams u. Mitarbeiter, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2966, 2973 [1932].

Unseren Ausführungen haben wir in dieser Beziehung kaum etwas hinzuzufügen<sup>6)</sup>, möchten jedoch mit einigen Worten auf das Phosphor-pentabromid eingehen. Von dieser Verbindung hatten wir früher berichtet, daß sie mit Inden nur das Inden-dibromid liefert, und ebenso haben wir jetzt feststellen können, daß es Phenyl-acetylen schon bei gewöhnlicher Temperatur in  $\alpha, \beta$ -Dibrom-styrol verwandelt. Diese Reaktionen können nicht einfach durch die schon bei Raum-Temperatur beträchtliche Dissoziation des Phosphor-pentabromids in Brom und Phosphortribromid bedingt sein, da auch in Phosphortribromid-Lösung Inden nur das Inden-dibromid liefert. Es gewinnt den Anschein, als ob Phosphor-pentabromid anders gebaut ist als Phosphor-pentachlorid, etwa nach F. Ephraim<sup>7)</sup> eine Anlagerungs-Verbindung darstellt. In diesem Sinne wird vielleicht auch die dem Phosphor-pentachlorid ganz unähnliche Krystallstruktur verständlich. Uns erscheint gerade dieses Verhalten des  $\text{PBr}_5$  besonders schön, die Ausnahmestellung eines Chlors im Phosphor-pentachlorid zu illustrieren, die wir als die treibende Ursache für die von uns beobachteten eigenartigen Additions-Reaktionen ansehen<sup>8) 9)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

#### Isobutylen und Phosphor-pentachlorid.

20 g Isobutylen wurden in eine Suspension von 150 g Phosphor-pentachlorid in 200 ccm Benzol unter Kühlung mit Kältemischung eingeleitet. Das sehr bald zu einer farblosen Krystallmasse erstarrende Gemisch wurde nach 3 Tagen mit Wasser zersetzt und nach Zusatz von reichlich Äther die organische Schicht abgetrennt. Sie hinterließ nach dem Trocknen beim Eindampfen ein Öl, das mit Äther sehr bald feine Nadeln vom Schmp. 95—97<sup>0</sup> lieferte. Die geringe Ausbeute (4 g) ist einerseits durch die starke Löslichkeit der Verbindung auch in Wasser bedingt — es konnte für sie kein Krystalli-

<sup>6)</sup> W. M. Fischer u. A. Taurinsch haben kürzlich (Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **205**, 309 [1932]) über Versuche berichtet, einen Zusammenhang zwischen dem räumlichen Bau anorganischer homöopolarer Halogenide und der Zahl der mit solchen zu Doppelverbindungen zusammentretenden Moleküle *p*-Oxy-azobenzol aufzufinden. Sie fanden u. a., daß  $\text{PCl}_5$  5 Mol. *p*-Oxy-azobenzol aufnimmt, und schlossen daraus auf die Gleichwertigkeit der 5 Chloratome. Muß es schon überraschen, daß sich Phosphor-pentabromid ganz gleich verhält, so ist vor allem ein Befund wie der, daß Antimon-trichlorid im Gegensatz zu Phosphor- und Arsen-trichlorid eine Verbindung  $3\text{SbCl}_3$ , 2 *p*-Oxy-azobenzol liefert, ein Zeichen, daß die interessante Beobachtung von W. M. Fischer u. A. Taurinsch nicht eindeutig zu konfigurativen Schlüssen verwendbar ist.

<sup>7)</sup> Anorgan. Chemie, S. 591 (Dresden und Leipzig, 1922).

<sup>8)</sup> vergl. dazu noch Lowry u. Hofton, Journ. chem. Soc. London **1932**, 207, Blount, ebenda, 337 und Simons, Journ. physical Chem. **35**, 2118 [1931]. — Anm. bei der Korrektur: Für Antimon-pentachlorid schließen Redlich, Kurz u. Rosenfeld, Ztschr. physikal. Chem. **B.19**, 231 [1932], dasselbe aus dem Raman-Spektrum.

<sup>9)</sup> Auf die Sonderstellung des fünften CO im Eisen-pentacarbonyl, auf die wir schon in unserer I. Mittel. (S. 1163) hingewiesen haben, haben aus dem endlichen Dipolmoment (wie Bergmann u. Engel, Ztschr. physikal. Chem. (B) **13**, 232 [1931]; vergl. unsere II. Mittel., S. 1465) Graffunder u. Heymann (Ztschr. physikal. Chem. (B) **15**, 377 [1932]), aus dem chemischen Verhalten Hieber u. Kaufmann (Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **204**, 174 [1932]) geschlossen. — Daß Nickel-tetracarbonyl im Gegensatz dazu tatsächlich das Dipolmoment o besitzt, haben erst ganz kürzlich Sutton u. Bentley, Nature **130**, 314 [1932], gezeigt.

sationsmittel gefunden werden —, andererseits durch ihre hohe Zersetzlichkeit, die auch die nicht sehr befriedigenden Analysen-Resultate verschuldet hat.

Zur Analyse wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet. 0.0770, 0.1064 g Sbst.: 0.0842, 0.1147 g CO<sub>2</sub>, 0.0419, 0.0558 g H<sub>2</sub>O. — 0.1470 g Sbst.: 0.1104 g AgCl. — 0.1870 g Sbst.: 0.1244 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>ClP. Ber. C 27.8, H 5.8, Cl 20.6, P 18.0.  
Gef. „ 29.8, 29.4, „ 6.1, 5.9, „ 18.6, „ 18.5.

Offensichtlich spaltet die Säure sehr leicht Chlorwasserstoff ab. So konnte auch eine Titration mit *n*/<sub>10</sub>-KOH nicht durchgeführt werden, und der Versuch zur Darstellung eines Bleisalzes lieferte ein solches im Gemisch mit Bleichlorid. Auch die anderen Salze verhalten sich recht eigenartig: Das Silbersalz bildet weiße, in verd. Ammoniak sehr lösliche Krystallkörner, die sich beim Absaugen unter Abscheidung von Silber und Chlorsilber zersetzen; beim Zusatz von Mercuronitrat zur Lösung der Säure fällt sofort metallisches Quecksilber aus. Alle anderen untersuchten Salze der Säure sind in Wasser sehr leicht löslich.

Immerhin zeigen die angeführten Tatsachen wohl mit Sicherheit, daß Verbindung I vorliegt.

#### 1-Phenyl-1-*o*-tolyl-äthylen (II) und Phosphorpentachlorid.

1-Phenyl-1-*o*-tolyl-äthylen: a) Zur Grignard-Lösung aus 30 g Jodmethyl und 5 g Magnesium wurden 15 g *o*-Methyl-benzophenon<sup>10)</sup> gefügt. Die übliche Aufarbeitung lieferte ein Gemisch von Carbinol und Äthylen, das in 100 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure 1 Stde. am Wasserbade erwärmt, dann in Wasser gegossen, ausgeäthert und entsäuert wurde. Farbloses Öl vom Sdp.<sub>14</sub> 148°. Ausbeute 9 g. — b) 18 g Acetophenon wurden mit 4.5 g Magnesium und 30 g *o*-Brom-toluol umgesetzt. Aufarbeitung wie oben. Ausbeute 14 g. Sdp.<sub>13</sub> 145—146°.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 92.8, H 7.2. Gef. C 92.7, H 7.3.

Mit Phosphorpentachlorid in der üblichen Weise 4 Tage zusammengebracht, addierte der Kohlenwasserstoff nicht merklich. Als jedoch 11 g des Äthylens in 10 ccm Benzol mit einer Suspension von 27 g Phosphorpentachlorid in 50 ccm Benzol 1 Woche stehen geblieben waren, wurde nach der Zersetzung und üblichen Aufarbeitung ein Öl erhalten, das nach dem Anreiben mit Petroläther und etwas Aceton 5.5 g *o*-Methyl-diphenyl-vinyl-phosphinsäure (III) als weiße Krystallmasse abschied. Aus Essigester zu Büscheln vereinigte Nadeln, die erst nach mehrfachem Umkrystallisieren scharf und konstant bei 154° schmolzen. Möglicherweise war in geringer Menge ein Stereoisomeres entstanden.

0.1078 g Sbst.: 0.2605 g CO<sub>2</sub>, 0.0535 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>P. Ber. C 65.7, H 5.5. Gef. C 65.9, H 5.6.

Hydrierung: 0.8 g Phosphinsäure wurden mit 0.5 g Katalysator in 15 ccm siedendem Propylalkohol 1½ Stdn. hydriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft und der Rest durch Aufnehmen in wenig Ligroin zum Krystallisieren gebracht. Aus Benzin-Benzol (1:1) zu Drusen vereinigte Nadelchen vom Schmp. 160—161°.

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>P. Ber. C 65.2, H 6.2. Gef. C 65.1, H 6.3.

<sup>10)</sup> Darstellung nach Goldschmidt u. Stöcker, B. 24, 2805 [1891].

Phenyl- $\beta$ -naphthyl-äthylen (IV) und Phosphorpentachlorid.

Phenyl- $\beta$ -naphthyl-äthylen: 22.5 g  $\beta$ -Acetyl-naphthalin wurden mit 3.7 g Magnesium und 15.7 ccm Brom-benzol in der üblichen Weise zur Umsetzung gebracht. Das rohe Reaktionsprodukt wurde am Wasserbade mit Eisessig und Schwefelsäure behandelt, in Wasser gegossen, ausgeäthert, entsäuert und getrocknet. Vakuum-Destillation lieferte ein bei 24 mm und 220° siedendes zähes Öl, das sofort in hübschen Drusen krystallisierte. Schmp. 52°. Ausbeute 19 g.

$C_{18}H_{14}$ . Ber. C 93.9, H 6.1. Gef. C 93.8, H 6.3.

11 g Äthylen in 50 ccm Benzol wurden mit 21 g Phosphorpentachlorid in 50 ccm Benzol 2 Tage stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt, eine gelbe, feste Krystallmasse, wurde in Eiswasser gegossen und die nach einigem Stehen sich unmittelbar abscheidende Phosphinsäure V abgesaugt, auf Ton getrocknet und mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 220°.

$C_{18}H_{15}O_3P$ . Ber. C 69.7, H 4.9. Gef. C 69.8, H 5.0.

Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-äthylen (IV) und Phosphorpentachlorid.

Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-äthylen<sup>11)</sup>: 12 g Acetophenon wurden mit 2.4 g Magnesium und 13.3 ccm  $\alpha$ -Brom-naphthalin grignardiert. Aufarbeitung wie oben. Sdp.<sub>18</sub> 210—216°; Schmp. 58°. Aus Petroläther Nadelbüschel vom Schmp. 60°, deren Gemisch mit Phenyl- $\beta$ -naphthyl-äthylen schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist.

Das käufliche  $\alpha$ -Acetyl-naphthalin, das im Gegensatz zur  $\beta$ -Verbindung eine Flüssigkeit ist, läßt sich auch durch sorgfältiges Fraktionieren nicht frei von der  $\beta$ -Verbindung erhalten. Seine Umsetzung mit Phenyl-magnesiumbromid lieferte deshalb ein nicht krystallisierendes Produkt (Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung IV). Es ist interessant, daß bei seiner Umsetzung mit Phosphorpentachlorid in der oben angegebenen Weise so gut wie ausschließlich die  $\beta$ -Phosphinsäure V erhalten wurde, während das Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-äthylen (IV) im Ausgangsmaterial noch im wesentlichen unumgesetzt geblieben war.

8 g Äthylen wurden mit 15 g Phosphorpentachlorid in 10 ccm Benzol 8 Tage reagieren gelassen; die Umsetzung trat sichtlich langsam ein. Die Phosphinsäure V, die sich nach dem Eingießen in Wasser wieder sofort abschied, wurde 2-mal aus einem Gemisch gleicher Teile von Xylol und Propylalkohol umkrystallisiert und schmolz bei 188°.

$C_{18}H_{15}O_3P$ . Ber. C 69.7, H 4.9. Gef. C 69.5, H 5.1.

*o*-Methoxy-diphenyl-äthylen (entspr. II) und Phosphorpentachlorid.

*o*-Methoxy-diphenyl-äthylen<sup>12)</sup>: 21 g *o*-Methoxy-benzophenon<sup>13)</sup> wurden mit 7.4 g Magnesium und 45 g Jodmethyl grignardiert. Das durch saure Zersetzung erhaltene Äthylen wurde über Kupferbronze destilliert: Sdp.<sub>15</sub> 154—156°. Schmp. 37°. Ausbeute 12 g.

$C_{15}H_{14}O$ . Ber. C 85.7, H 6.7,  $OCH_3$  14.8. Gef. C 85.8, H 6.7,  $OCH_3$  14.4.

<sup>11)</sup> Stoermer u. Simon, **B.** **37**, 4167 [1904]; vergl. noch Acree, **B.** **37**, 2757 [1904].

<sup>12)</sup> vergl. Stoermer u. Kippe, **B.** **36**, 4002 [1903]; Lévy u. Pernot, *Bull. Soc. chim. France* [4] **49**, 1730 [1931].

<sup>13)</sup> Ullmann u. Goldberg, **B.** **35**, 2811 [1902] (Nachmethylieren mit Diazo-methan); Stoermer, **B.** **41**, 332 [1908].

3 g Äthylen wurden mit 6 g Phosphorpentachlorid in 25 ccm Benzol 3 Tage stehen gelassen<sup>14)</sup>. Es wurden 2.5 g Äthylen im Gang der üblichen Aufarbeitung zurückerhalten. Sdp.<sub>17</sub> 160—161°.

10-Methylen-9,9-diphenyl-9,10-dihydro-anthracen (VI)  
und Phosphorpentachlorid.

10-Methylen-9,9-diphenyl-9,10-dihydro-anthracen: 34.5 g 9,9-Diphenyl-anthron<sup>15)</sup> wurden mit 7.3 g Magnesium und 42.6 g Jodmethyl grignardiert und das Rohprodukt in der üblichen Weise mit Eisessig und Schwefelsäure dehydratisiert. Beim Eingießen in Wasser fiel das gesuchte Äthylen aus. Aus Propylalkohol weiße Blättchen vom Schmp. 187°. Ausbeute 28 g.

C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 94.2, H 5.8. Gef. C 93.9, H 6.0.

10 g Kohlenwasserstoff wurden mit 14 g Phosphorpentachlorid in 250 ccm Benzol 2 Tage stehen gelassen. Dann wurde der Krystallbrei mit Wasser zersetzt und nach dem Zufügen von reichlich Äther die organische Schicht getrocknet und eingedampft. Der zähflüssige Rückstand schied bei 2-tägigem Stehen mit Benzol und Aceton Krystalle ab, die wiederholt aus Benzol mit dem doppelten Volumen Äther umgefällt wurden. Weiße Stäbe vom Schmp. 205°. Zur Analyse konnte die neue Phosphinsäure (VII) nur bei Zimmer-Temperatur getrocknet werden, da sie sich bei erhöhter Temperatur zersetzt.

C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>P. Ber. C 76.4, H 5.0. Gef. C 76.1, H 5.3.

Versuche mit Phosphorpentabromid.

1) Zu einer Suspension von 50 g Phosphorpentabromid in 35 g Phosphortribromid wurden 13 g Inden gegeben. Als Reaktionsprodukt konnte ausschließlich (17 g) 1,2-Dibrom-hydrinden isoliert werden. Sdp.<sub>12</sub> 140°.

2) 10.2 g Phenyl-acetylen in 20 ccm Benzol reagierten mit einer Suspension von 87 g Phosphorpentabromid in 100 ccm Benzol unter merklicher Erwärmung. Die übliche Aufarbeitung lieferte ein gelbliches Öl (Ausbeute 9 g), das nach dem Siedepunkt (Sdp.<sub>12</sub> 126—128°) und dem Ergebnis der Brom-Bestimmung das schon von Nef<sup>16)</sup> beschriebene  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dibrom-styrol war.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 61.1. Gef. Br 60.8.

<sup>14)</sup> Dabei schieden sich goldgelbe Blätter ab, die wohl eine Molekülverbindung darstellten, wie sie früher von uns beim *m*-Methoxy-diphenyl-äthylen beobachtet worden ist.

<sup>15)</sup> Darstellung nach Barnett, Cook u. Nixon, Journ. chem. Soc. London **1927**, 508.

<sup>16)</sup> A. **308**, 273 [1899].