

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

70. Jahrg. Nr. 2. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 175—412 — 10. Februar.

---

## 35. O. Schmitz-Dumont, K. Thömke und H. Diebold: Über die katalytische Polymerisation von Äthylen-Derivaten.

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

(Eingegangen am 14. Dezember 1936.)

Gewisse aliphatische und aromatische Äthylen-Derivate polymerisieren sich bekanntlich in Gegenwart von Säuren und anderen katalytisch wirkenden Stoffen, wie z. B. manchen Metall- und Metalloid-Halogeniden. Von strukturchemischen Fragen abgesehen, sind hier folgende zwei Hauptprobleme zu bearbeiten:

- 1) Der Zusammenhang zwischen Polymerisationsfähigkeit und Konstitution des Monomeren.
- 2) Der Polymerisationsmechanismus und die hiermit untrennbar verbundene Frage nach der Wirkungsweise des Katalysators.

Die vorliegende Arbeit soll hauptsächlich einen Beitrag zur Lösung der ersten Problemstellung liefern.

Michael<sup>1)</sup> hat in einer 1899 erschienenen Arbeit die Vermutung ausgesprochen, daß die Polymerisationsfähigkeit eines Äthylen-Derivates von einem polaren Gegensatz der beiden Äthylen-C-Atome bedingt sei. Hierfür spricht vor allem, daß in der Hauptsache die unsymmetrisch substituierten Äthylene eine ausgesprochene Polymerisationsneigung besitzen. Es liegt nahe, anzunehmen, daß eine Steigerung der Polarität auch eine Erhöhung der Polymerisationsfähigkeit zur Folge hat. Ob dies stets zutrifft, konnte auf Grund des bisher vorliegenden experimentellen Materials nicht gesagt werden. Zur Prüfung dieser Frage haben wir die Polymerisationsfähigkeit einer Reihe von Derivaten des *asymm.* Diphenyl-äthylens untersucht.

Durch Einführung von Substituenten in die Phenylkerne des *asymm.* Diphenyl-äthylens kann die Polarität in der Äthylenlücke weitgehend variiert werden. Ihre Erhöhung läßt sich erzielen durch Einführung von Substituenten, welche eine positivierende Wirkung auf das  $\alpha$ -C-Atom haben. Somit kann der Problemstellung auch folgende Fassung gegeben werden:

Ist für das Eintreten einer Polymerisation unter dem Einfluß von Säuren und anderen katalytisch wirkenden Stoffen eine gewisse Positivierung des einen Äthylen-C-Atomes notwendig, und zieht eine vermehrte Positivierung immer eine Steigerung der Polymerisationsfähigkeit nach sich?

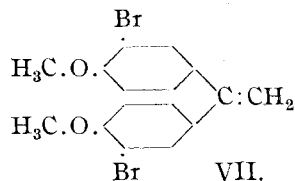
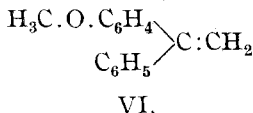
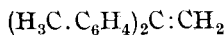
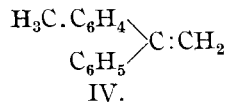
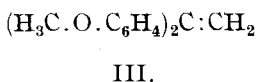
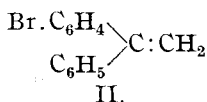
<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **60**, 437 [1899].

*asymm.*-Diphenyl-äthylen dimerisiert sich in Eisessig-Lösung in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder eines anderen Protonen-Lieferanten. Als Primärprodukt entsteht ein ungesättigtes Dimeres, dem die Konstitution  $(C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot CH : C(C_6H_5)_2$  (I) zukommt<sup>2)</sup>. Unter Umständen kann diese Verbindung eine Isomerisation zu einem Hydrinden-Derivat erleiden<sup>2)</sup>.

Auch die von uns untersuchten Derivate des *asymm.* Diphenyl-äthylens werden, sofern sie überhaupt polymerisationsfähig sind, unter dem Einfluß von Eisessig-Schwefelsäure in dimere Produkte umgewandelt, denen wahrscheinlich die der Formel I analoge Konstitution zukommt.

Für die Polymerisationsneigung von Derivaten des *asymm.* Diphenyl-äthylens ist eine gewisse Positivierung des  $\alpha$ -C-Atomes und damit eine gewisse Polarität in der Äthylenlücke Voraussetzung; denn wird ein negativierender Substituent eingeführt, welcher die Positivierung und mithin die Polarität abschwächt, kann die Polymerisationsfähigkeit zum Erlöschen kommen. In diesem Sinne wirkt der Eintritt eines Bromatoms. *p*-Brom-diphenyl-äthylen (II) vermag sich unter den gegebenen Bedingungen nicht mehr zu polymerisieren.

Wird andererseits das  $\alpha$ -C-Atom über ein gewisses Maß hinaus positiviert, also die Polarität in der Äthylenlücke über eine gewisse Grenze gesteigert, so kann die Polymerisationsneigung ebenfalls zum Verschwinden gebracht werden. Dies wird erreicht durch Einführung zweier Methoxygruppen. *p, p'*-Dimethoxy-diphenyl-äthylen (III), das ein relativ stark positiviertes  $\alpha$ -C-Atom besitzt, vermag sich unter der Wirkung von Eisessig-Schwefelsäure nicht zu polymerisieren. Im Gegensatz hierzu lassen sich die weniger stark positivierten Äthylene IV, V und VI mit Hilfe von Eisessig-Schwefelsäure leicht in dimere Produkte verwandeln.



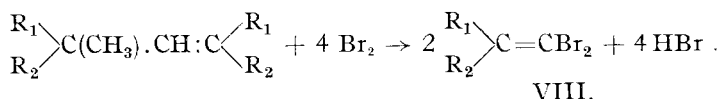
Falls für die Polymerisationsunfähigkeit des *p, p'*-Dimethoxy-diphenyl-äthylens tatsächlich eine zu ausgeprägte Positivierung, also eine zu große Polarität in der Äthylenlücke, verantwortlich zu machen ist, muß die Polymerisationsfähigkeit wieder auftreten, wenn die Polarität abgeschwächt wird. Dies läßt sich durch Einführung von negativierenden Substituenten, welche die Positivierung des  $\alpha$ -C-Atoms herabsetzen, erzielen. Führt man in *p, p'*-Dimethoxy-diphenyl-äthylen zwei Bromatome in *o*-Stellung zu den Methoxygruppen ein, so erhält man das Äthylen VII, das in der Tat wieder eine ausgesprochene Polymerisationsneigung besitzt. Damit ist der Beweis geliefert, daß die Polymerisationsunfähigkeit eines Äthylens auch in einer zu großen Polarität zwischen den Äthylen-C-Atomen begründet sein kann.

<sup>2)</sup> E. Bergmann u. Weiss, A. 480, 49 [1930].

Es erhebt sich nun die Frage, wie die aufgezeigte Bedeutung der Polarität bei der katalytischen Polymerisation zu erklären ist. Diese Frage steht in engstem Zusammenhang mit dem eingangs angeführten zweiten Hauptproblem und soll mit diesem zusammen in einer anderen Arbeit demnächst behandelt werden.

Im folgenden seien die wesentlichen chemischen Eigenschaften der neu dargestellten dimeren Äthylene kurz besprochen.

Unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure erleiden die Dimeren eine vollständige Depolymerisation, wie am Beispiel des Bis-[ditolyl-äthylens] und Bis-[anisyl-phenyl-äthylens] gezeigt werden konnte. Man muß daraus schließen, daß die Dimerisation unter der katalytischen Wirkung von Schwefelsäure zu einem Gleichgewicht führt, dessen Lage durch die Säure-Konzentration bestimmt wird. Auch bei anderen Reaktionen, die augenscheinlich an der Äthylenlücke des Dimeren angreifen, kann vollständige Depolymerisation eintreten. Dies ist z. B. der Fall bei der Einwirkung von Brom<sup>3)</sup>. Versetzt man die Chloroform-Lösung des dimeren Äthylens mit 4 Mol. Brom, so erfolgt Bromwasserstoff-Entwicklung, und es entsteht das  $\beta$ -Dibromid (VIII) des monomeren Äthylens:



Ziemlich quantitativ verläuft diese Reaktion bei den Dimeren des Ditolyl- und Di-[bromanisyl-]äthylens, in geringerem Ausmaße beim Anisyl-phenyl-äthylen. Dimeres Toly-phenyl-äthylen liefert ein Gemisch verschiedener Bromierungsprodukte, auf deren Trennung wir verzichtet haben.

Läßt man statt 4 Mol. nur 1 Mol. Brom sukzessive einwirken, so können auch Reaktionsprodukte entstehen, die sich nicht von dem monomeren Äthylen ableiten und auch kein aliphatisch gebundenes Brom enthalten; isoliert haben wir sie aus den erhaltenen Reaktionsgemischen der Dimeren des Ditolyl-, Anisyl-phenyl- und Di-[bromanisyl-]äthylens, in vollständig analysenreinem Zustand jedoch nur im erstgenannten Fall. Das bromfreie Bromierungsprodukt des dimeren Ditolyl-äthylens besitzt die Formel  $\text{C}_{32}\text{H}_{30}$  (IX), ist also um 2 H-Atome ärmer als der Ausgangsstoff. Danach hat die Reaktion mit Brom im Endeffekt eine Dehydrierung bewirkt, ohne daß eine Depolymerisation erfolgte. Über die Konstitution der Verbindung IX kann noch nichts gesagt werden; so viel ist sicher, daß sie bei der Bromierung, welche zu dem Dibromid des Monomeren (VIII) führt, nicht als Zwischenprodukt auftritt. Dies wird durch die weitere Einwirkung von Brom bewiesen. Hierbei entsteht nicht das Dibromid VIII vom Schmp. 119.5°, sondern eine bromhaltige Verbindung von der Formel  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Br}_2$  (Schmp. 248°).

Für die Auffassung des ungesättigten dimeren *asymm.* Diphenyl-äthylens als Buten-Derivat (I) war, von der Synthese abgesehen, die Ozonspaltung

<sup>3)</sup> Nach den Angaben verschiedener Forscher reagiert das ungesättigte dimere *asymm.* Diphenyl-äthylen in Schwefelkohlenstoff-Lösung bei Raumtemperatur nicht mit Brom (vergl. E. Bergmann u. Weiss, l. c.). Wir stellten fest, daß in Chloroform bereits bei Raumtemperatur unter Bromwasserstoff-Entwicklung Reaktion eintritt.

maßgebend, welche Benzophenon und Diphenyl-methyl-essigsäure liefert. Wir haben die analoge Ozonspaltung beim Bis-[anisyl-phenyl-äthylens] durchgeführt, erhielten jedoch lediglich Anisyl-phenyl-keton neben Spuren von Benzoesäure; mithin war auch hier eine vollständige Depolymerisation eingetreten. Ein entsprechendes Ergebnis zeitigte die Oxydation des dimeren Äthylens mit überschüssiger Chromsäure. Auch hierbei wurde als einziges Abbauprodukt Anisyl-phenyl-keton erhalten.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1) Polymerisation des $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -tolyl-äthylens (Thömke).

10 g des Äthylens wurden in 200 ccm Eisessig gelöst und mit 20 ccm Eisessig-Schwefelsäure (4:1 R.-The) versetzt. Aus der sich allmählich grün und schließlich bräunlich färbenden Lösung hatten sich im Verlaufe von 14 Tagen 7 g des Polymerisationsproduktes abgeschieden; Schmp. sehr unscharf bei etwa  $80^\circ$ , wahrscheinlich ein Gemisch von zwei verschiedenen Stoffen; nach 6-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig Schmp.  $113\text{--}114^\circ$ ; abgeschrägte, farblose Prismen mit schiefer Auslöschung und starker Doppelbrechung; leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig und Ligroin, schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol und in Acetonitril.

4.563 mg Sbst. : 15.505 mg  $\text{CO}_2$ , 2.980 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 62 mg Sbst. in 716 mg Campher:  $\Delta = 9.6^\circ$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}$ . Ber. C 92.73, H 7.27, Mol.-Gew. 388.  
Gef. „ 92.67, „ 7.31, „ 361.

#### 2) Polymerisation des *asymm.* Ditolyl-äthylens (Thömke).

5 g des Äthylens, in 60 ccm Eisessig gelöst, wurden mit 10 ccm Eisessig-Schwefelsäure (vergl. Vers. 1) versetzt. Nach 9 Tagen hatten sich 4 g des Dimeren krystallin abgeschieden. Das grünliche Filtrat wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Die mit Sodalösung gewaschene ätherische Lösung hinterließ beim Abdampfen ein Öl, das in der Kälte teilweise erstarrte. Der beim Behandeln mit wenig heißem Alkohol verbleibende krystalline Rückstand (0.5 g) wurde zusammen mit dem direkt gewonnenen Dimeren mehrmals aus Eisessig umgelöst; Schmp.  $107.5\text{--}108^\circ$ ; derbe, unregelmäßige, farblose Prismen mit schiefer Auslöschung und starker Doppelbrechung, leicht löslich in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, leichter löslich in Ligroin, schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol sowie in Eisessig und Acetonitril.

5.335 mg Sbst. : 17.980 mg  $\text{CO}_2$ , 3.670 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 11.5 mg Sbst. in 0.1896 g Campher:  $\Delta = 5.6^\circ$ .

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}$ . Ber. C 92.25, H 7.75, Mol.-Gew. 416.  
Gef. „ 91.92, „ 7.70, „ 433.

Depolymerisation. Wird das Dimere des Ditolyl-äthylens in konz. Schwefelsäure gelöst und nach 1 Stde. in Wasser gegossen, so läßt sich durch Ausäthern in fast quantitativer Ausbeute das monomere Äthylen isolieren.

#### Einwirkung von Brom auf das dimere Ditolyl-äthylen.

a) Einwirkung von 4 Mol. Brom:  $\beta, \beta$ -Dibrom- $\alpha, \alpha$ -ditolyl-äthylen. 1 g (1 Mol.) Sbst. in 20 ccm Chloroform gelöst wurde mit 1.568 g Brom (4 Mol.) in Chloroform versetzt. Unter Bromwasserstoff-Entwicklung

trat allmählich Entfärbung ein. Nach 12-stdg. Aufbewahren wurde auf dem Wasserbade abgedampft. Der ölige Rückstand erstarrte in der Kälte und wurde auf Ton abgepreßt (1.2 g). Aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 119.5° bis 120°, farblose Nadeln mit schiefer Auslöschung und starker Doppelbrechung, leicht löslich in heißem Alkohol, Amylalkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, schwerer löslich in Eisessig und Acetonitril.

4.749 mg Sbst.: 9.145 mg CO<sub>2</sub>, 1.590 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1984 g Sbst.: 0.2047 g AgBr. — 21.1 mg Sbst. in 0.2150 g Campher:  $\Delta = 11.0^\circ$ .

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 52.47, H 3.86, Br 43.68, Mol.-Gew. 366.  
Gef. „ 52.52, „ 3.75, „ 43.91, „ 357.

b) Einwirkung von 1 Mol. Brom: bromfreies Reaktionsprodukt C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>. Eine konzentrierte Lösung von 1 g des dimeren Äthylen in Chloroform wurde mit einer ebensolchen Lösung von 0.39 g Brom tropfenweise versetzt. Die Bromfarbe verschwand momentan unter Bromwasserstoff-Entwicklung. Das beim Abdampfen des Chloroforms verbliebene Öl (1 g) verwandelte sich unter siedendem Alkohol in ein krystallines Produkt, das nach dem Trocknen aus Ligroin und Xylol und schließlich 2-mal aus Amylalkohol umkrystallisiert wurde; fast farblose Nadelchen mit schiefer Auslöschung, starker Doppelbrechung und starker Dispersion, Schmp. 247—248°; leicht löslich in siedendem Amylalkohol, Benzol, Xylol, sehr schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol, in konz. Schwefelsäure lösl. mit gelber Farbe.

4.745 mg Sbst.: 16.090 mg CO<sub>2</sub>, 3.110 mg H<sub>2</sub>O. — 3.67 mg Sbst. in 24.5 mg Campher:  $\Delta = 15.7^\circ$ .

C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>. Ber. C 92.70, H 7.30, Mol.-Gew. 414.  
Gef. „ 92.48, „ 7.33, „ 382.

Auch für die Darstellung größerer Mengen ist es nicht zweckmäßig, größere Ansätze als den oben angeführten zu machen; die Ausbeuten fallen eher niedriger als höher aus.

Bromierung des Reaktionsproduktes C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>: 0.1 g Substanz (1 Mol.), in 5 ccm Chloroform, wurde mit einer Chloroform-Lösung von 0.156 g Brom (4 Mol.) auf einmal versetzt. Es trat Bromwasserstoff-Entwicklung auf, und nach 6-stdg. Stehenlassen hatte sich die Lösung fast vollständig entfärbt. Beim Abdunsten des Chloroforms verblieb ein Öl, das in heißem Amylalkohol aufgenommen wurde. Nach dem Erkalten schied sich das Reaktionsprodukt ab; mehrmals aus Amylalkohol umkrystallisiert, gelbliche, wohlausgebildete zugespitzte Säulen mit schiefer Auslöschung und starker Doppelbrechung, Schmp. 172—173°.

Für die Analyse wurde die gepulverte Substanz 8 Stdn. im Vak. auf 140° erhitzt.

4.811 mg Sbst.: 11.810 mg CO<sub>2</sub>, 2.110 mg H<sub>2</sub>O. — 6.929 mg Sbst.: 4.560 mg AgBr.

C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 67.13, H 4.93, Br 27.94.  
Gef. „ 66.95, „ 4.91, „ 28.01.

### 3) Polymerisation des $\alpha$ -Anisyl- $\alpha$ -phenyl-äthylen (Diebold).

Bis- $[\alpha$ -anisyl- $\alpha$ -phenyl-äthylen]: 15 g Anisyl-phenyl-äthylen, in 50 ccm Eisessig gelöst, wurden mit 15 ccm Eisessig-Schwefelsäure (7 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 100 ccm Lösung) versetzt. Das Reaktionsgemisch nahm bald eine grüne Farbe an. Nach 1 Stde. begann das Dimere auszukrystallisieren. Innerhalb von 24 Stdn. hatten sich 6.8 g abgeschieden. Aus der Mutterlauge fielen in weiteren 3 Tagen noch 3.9 g des Polymerisationsproduktes aus. Farblose Nadelchen aus Alkohol mit schiefer Auslöschung und starker Doppelbrechung,

Schmp. 112—114°, leicht löslich in Chloroform, löslich in Aceton, Acetonitril, Ligroin, Benzol, Nitrobenzol, Pyridin, schwer löslich in Eisessig und Alkohol; in konz. Schwefelsäure löslich mit hellgelber Farbe.

5.147 mg Sbst.: 16.115 mg CO<sub>2</sub>, 3.060 mg H<sub>2</sub>O. — 20.3 mg Sbst. in 0.4232 g Campher: Δ = 4.7°.

C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 85.67, H 6.72, Mol.-Gew. 420.

Gef. „ 85.39, „ 6.65, „ 408.

Depolymerisation durch konz. Schwefelsäure: 0.2 g des Dimeren wurden in 2 ccm konz. Schwefelsäure in der Kälte gelöst. Nach 3-tägigem Aufbewahren bei 25° wurde in viel Wasser gegossen. Das abgeschiedene Reaktionsprodukt war mit Anisyl-phenyl-äthylen identisch.

Einwirkung von Brom auf dimeres Anisyl-phenyl-äthylen.

a) Reaktion mit 4 Mol. Brom: α-Anisyl-α-phenyl-β,β-dibrom-äthylen (Thömke). 1 g des Äthylens, in 10 ccm Chloroform gelöst, wurde in eine Lösung von 1.57 g Brom in 10 ccm Chloroform eingetropft. Unter Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff trat allmählich Entfärbung ein. Nach 12 Stdn. wurde abgedampft und der ölige Rückstand in möglichst wenig heißem Eisessig gelöst. Beim Erkalten schied sich durch Verunreinigungen schwach gefärbte Nadelchen ab (1.1 g). Die Mutterlauge dampfte man zur Trockne und nahm den Rückstand in heißem Alkohol auf. Beim Erkalten schied sich zunächst ein braunes Öl ab; aus der davon abgegossenen Lösung krystallisierten noch 0.12 g des Dibromides aus; Gesamtausbeute 1.22 g, noch sehr unrein. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol: 0.55 g vom Schmp. 111—113°, aus Eisessig umgelöst Schmp. 113.5°. Nach Analyse und Misch-Schmp. war das Reaktionsprodukt mit α-Anisyl-α-phenyl-β,β-dibrom-äthylen identisch.

3.262 mg Sbst.: 5.895 mg CO<sub>2</sub>, 0.975 mg H<sub>2</sub>O. — 15.300 mg Sbst.: 15.630 mg AgBr.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>OBr<sub>2</sub>. Ber. C 48.92, H 3.29, Br 43.44.

Gef. „ 49.29, „ 3.35, „ 43.47.

b) Reaktion mit 1.25 Mol. Brom: Bildung eines Dehydrierungsproduktes (Diebold). 2.1 g des dimeren Äthylens (1 Mol.) in 20 ccm Eisessig wurden unter guter Kühlung tropfenweise mit einer Lösung von 1 g Brom (1.25 Mol.) in 10 ccm Eisessig versetzt. Die Bromlösung wurde rasch entfärbt unter Bromwasserstoff-Entwicklung. Beim Eindunsten der Lösung krystallisierte ein gelbes Produkt aus (0.3 g, Schmp. unscharf zwischen 182° und 188°). Bei weiterem Eindunsten der Mutterlauge schied sich ein schwach grünliches Öl ab. Nach dem Verdünnen mit dem 3-fachen Vol. Wasser wurde in Äther aufgenommen. Aus der mit Kaliumcarbonat getrockneten ätherischen Lösung schied sich beim langsamen Verdunsten noch eine geringe Menge des zuerst erhaltenen Reaktionsproduktes ab<sup>4)</sup>. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol und Eisessig stieg der Schmp. schließlich auf 222.5—223.5°; schwachgelbe Nadelchen mit schiefer Auslöschung und starker Doppelbrechung, sehr schwer löslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, löslich in Benzol und Chloroform. Konz. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe, die allmählich in Grün übergeht, verblaßt

<sup>4)</sup> Bei einem größeren Ansätze konnte aus der hier erhaltenen Mutterlauge außer dem Dibromid des Äthylens auch das Monobromid (H<sub>3</sub>CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)C:CHBr gewonnen werden.

und schließlich ganz verschwindet. Das Gleiche spielt sich auch in Eisessig-Schwefelsäure ab. Bromdämpfe färben die feste Substanz tiefviolett.

3.520 mg Sbst.: 11.133 mg CO<sub>2</sub>, 1.858 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 86.08, H 6.27. Gef. C 86.26, H 5.91.

Noch besser stimmt die Analyse auf die Formel

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (Ber. C 86.50, H 5.81).

Bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Amylalkohol wird das Ausgangsmaterial nicht zurückerhalten. Es wurde ein Stoff vom Schmp. 119.5—120° isoliert; farblose, rhombische Nadelchen,  $\eta$  Längsrichtung. Näher untersucht wurde das Reduktionsprodukt nicht.

Oxydation des dimeren Anisyl-phenyl-äthylens mit Chromsäure.

2 g des Dimeren, in 20 ccm Eisessig gelöst, wurden mit einer Lösung von 2 g CrO<sub>3</sub> in 10 ccm Eisessig und mit 0.6 g Kaliumbisulfat versetzt. Die Mischung erhitzte sich bis zum Sieden. Nach 1-stdg. Kochen am Rückflußkühler wurde das doppelte Volumen Wasser zugesetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde nacheinander mit Wasser und verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit verd. Schwefelsäure entstand lediglich eine Trübung. Die nochmals mit Wasser gewaschene ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten ein schwach gelbes Öl, das nach einigen Stdn. krystallin erstarrte; Schmp. 58°, aus Alkohol umgelöst, Schmp. 62°. Das Reaktionsprodukt war mit *p*-Methoxy-benzophenon identisch; Nachweis durch Mischschmp. und Darstellung des Oxims.

#### 4) Polymerisation des $\alpha,\alpha$ -Di-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-äthylens (Thömke).

Darstellung des Äthylens: Wir gingen von *asymm.* Dianisyl-äthylen aus, das wir nach der Vorschrift von P. Pfeiffer und R. Wizinger<sup>5)</sup> über das  $\alpha,\alpha$ -Di-[brom-anisyl]- $\beta,\beta$ -dibrom-äthylen in Di-[bromanisyl]-keton verwandelten. 12 g dieses Ketons wurden in Benzol aufgeschlämmt zu einer Methyl-magnesiumbromid-Lösung gegeben, die folgendermaßen hergestellt worden war: Aus 2.8 g Magnesium, 100 ccm Äther und 10.9 g Methylbromid wurde eine Grignard-Lösung bereitet, der Äther abgedampft und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Diese Benzol-Lösung wurde zur Reaktion gebracht. Nach Zugabe des Ketons wurde noch 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. Beim Abdampfen der erhaltenen Benzol-Lösung verblieb ein Öl, das allmählich erstarrte; aus Alkohol umkrystallisiert, schwach gelbliche Blättchen mit schiefer Auslöschung, Schmp. 111.5°, leicht löslich in Chloroform, Benzol, Ligroin, schwerer löslich in Eisessig, schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol; konz. Schwefelsäure löst mit eosinroter Farbe. In Eisessig-Lösung wird Brom momentan entfärbt. Beim Überblasen von Bromdampf färbt sich die Substanz vorübergehend blau.

4.678 mg Sbst.: 8.265 mg CO<sub>2</sub>, 1.590 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 48.25, H 3.55. Gef. C 48.18, H 3.80.

Dimeres Di-[bromanisyl]-äthylen: 3 g des Äthylens in 60 ccm Eisessig wurden mit 6 ccm Eisessig-Schwefelsäure (vergl. Vers. 1, S. 178) versetzt. Nach 4-wöchigem Aufbewahren in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre hatten sich 2.5 g

<sup>5)</sup> A. 461, 150 [1928].

des Dimeren abgeschieden. Aus Xylol und Eisessig umkrystallisiert: Prismen mit schiefer Auslöschung und starker Doppelbrechung, Schmp. 179 bis 179.5°, leicht löslich in Benzol, Toluol und heißem Xylol, löslich in Chloroform, warmem Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig, kaum löslich in Äther sowie in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol; konz. Schwefelsäure löst mit eosinroter Farbe, wie sie auch beim Lösen des monomeren Äthylens erhalten wird.

4.914 mg Sbst.: 8.690 mg CO<sub>2</sub>, 1.610 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1468 g Sbst.: 0.1346 g AgBr. — 0.2190 g Sbst. in 19.20 g Benzol: Δ = 0.070°.

C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. C 48.25, H 3.55, Br 40.17, Mol.-Gew. 796.  
Gef. „ 48.23, „ 3.67, „ 39.02, „ 837.

Einwirkung von Brom auf dimeres Di-[brom-anisyl]-äthylen.

a) Einwirkung von 4 Mol. Brom: α,α-Di-[3-brom-4-methoxyphenyl]-β,β-dibrom-äthylen. 0.2 g des dimeren Äthylens wurden in Chloroform-Lösung mit 0.17 g Brom versetzt. Unter Bromwasserstoff-Entwicklung trat allmählich Entfärbung ein. Nach 24 Stdn. wurde abgedampft und der Rückstand (0.24 g) aus Eisessig umkrystallisiert; Schmp. 150°, identisch mit dem durch Bromieren des Dianisyl-äthylens dargestellten β,β-Dibrom-α,α-di-[bromanisyl]-äthylen.

b) Einwirkung von 1 Mol. Brom: 0.37 g Substanz in 5 ccm Chloroform wurden tropfenweise mit einer Chloroform-Lösung von 0.074 g Brom versetzt. Diese wurde sofort entfärbt, wobei die Lösung eine schwach rosa Farbe annahm. Beim Abdampfen des Chloroforms verblieb ein Öl, das unter siedendem Alkohol krystallin erstarrte und teilweise in Lösung ging. Nach dem Erkalten schied sich aus der alkohol. Lösung ein krystallines Produkt ab, das zusammen mit dem Rückstand mehrmals aus Amylalkohol umgelöst wurde; schwachgelbliches, mikrokrystallines Pulver, Schmp. 178—179°. Die in geringer Ausbeute erhaltene Substanz war trotz des mehrfachen Umkrystallisierens noch nicht analysenrein. Die Brombestimmung zeigte jedoch eindeutig, daß die Verbindung kein Brom-Substitutionsprodukt des Äthylens darstellt. Wir glauben, daß sie in Parallele mit dem unter analogen Bedingungen aus dem dimeren Ditoly-äthylen dargestellten Produkt C<sub>32</sub>H<sub>30</sub> (vergl. S. 179) zu setzen und somit als Dehydrierungsprodukt zu betrachten ist.

7.140 mg Sbst.: 6.611 mg AgBr.

C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. 40.25. Gef. Br 39.3.

### 36. O. Schmitz-Dumont und J. ter Horst: Über Dinitroso-acetyl-tri-indol (Berichtigung).

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

(Eingegangen am 14. Dezember 1936.)

In einer 1935 erschienenen Arbeit „Zur Kenntnis polymerer Indole“<sup>1)</sup> haben wir u. a. die Darstellung von Dinitroso-acetyl-tri-indol beschrieben. Irrtümlicherweise sind dort (s. S. 242) nicht die richtigen Analysendaten aufgeführt worden, die wir hiermit berichtigen.

5.163 mg Sbst.: 13.090 mg CO<sub>2</sub>, 2.120 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 69.25, H 4.66. Gef. C 69.15, H 4.49.

<sup>1)</sup> B. 68, 240 [1935].