

in Wasser und heißem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, ließ mit Quecksilbernitrat-Lösung den bekannten Niederschlag entstehen, und ergab mit Furol und Salzsäure die von H. Schiff beschriebene Farbenreaktion (Violettfärbung).

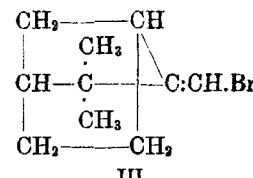
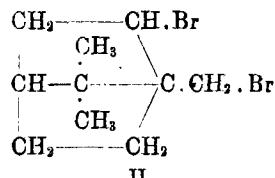
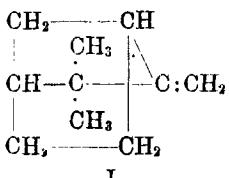
Schon 1888 berichtete ich in dem Fachblatte »Deutsche Zuckerindustrie« auf S. 521 über einen unter ganz ähnlichen Verhältnissen entstandenen kry stallisierten Absatz aus den Dampfrohren einer Rübenzuckerfabrik, der anscheinend ein Gemisch von Ammoniumcarbonaten vorstelle, und als dessen Muttersubstanz ich primär gebildetes carbaminsaures Ammoniak ansah: $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_4$ (die Kohlensäure konnte aus den Rübensaften, vielleicht auch aus dem benützten Speisewasser stammen). Aus carbaminsaurem Ammoniak geht aber bekanntlich durch Umlagerung auch Harnstoff hervor, in großer Menge z. B. schon beim Erhitzen unter Druck auf 130—140°, und die Einwirkung äußerer Umstände, sowie die Gegenwart verschiedener Beimengungen, beeinflussen diese Reaktion in sehr weitgehendem Maße; es ist daher durchaus möglich, daß auch in vorliegendem Falle carbaminsaures Ammoniak das Anfangsprodukt war, und daß es erst nachträglich und allmählich zum großen Teile in Harnstoff überging, der sich an geeigneter Stelle so wie beschrieben anhäufte.

78. P. Lipp: Notiz über die Bromierungsprodukte des *asymm.* *Diphenyl-äthylens*.

[Aus d. Org.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen¹⁾.]

(Eingegangen am 5. Januar 1923.)

Bei der Bromierung des Camphens (I) läßt sich bekanntlich das zunächst zu erwartende normale Dibromid nicht fassen, sondern nur zwei sekundäre Reaktionsprodukte, das ω , 2-Dibrom-camphen (II) und das ω -Brom-camphen (III). Über den Reaktionsmechanismus, der zu ihrer Bildung führt, über die Konstitution dieser beiden Bromierungsprodukte und einige neue Umwandlungen derselben habe ich unlängst im Bredt-Jubiläumsheft²⁾ berichtet.



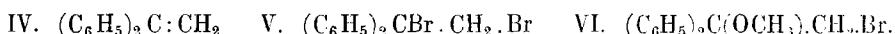
Die dort mitgeteilten Beobachtungen gaben Veranlassung dazu, weitere einseitig substituierte Äthylen zu zum Vergleich heranzuziehen. Zunächst sollte am *asymm.* Diphenyl-äthylen (IV) untersucht werden, ob vielleicht hier das primäre Additionsprodukt von Brom an die Äthylenbindung etwas beständiger ist, als beim Camphen und sich infolgedessen aus der

1) ausgeführt mit Mitteln der A.-Classen-Jubiläumsstiftung, deren Kuratorium ich für das Entgegenkommen verbindlichst danke.

2) J. pr. [2] 105, 50 [1922].

Reaktionsmasse herausarbeiten läßt. Hepp war es zwar seinerzeit trotz vieler Bemühungen nicht gegückt, seiner habhaft zu werden¹⁾; man hat es offenbar bis heute noch nicht isoliert, trotzdem gerade in letzter Zeit das *asymm.* Diphenyl-äthylen und das Diphenyl-vinylbromid mehrfach Gegenstand der Untersuchung waren. Aber gerade die Bemerkung Hepps, daß beim Bromieren des Diphenyl-äthylens die Bromwasserstoff-Entwicklung nicht momentan einsetzt, ermutigte mich, neuerdings nach diesem Dibromid zu suchen.

Geht man von reinem, vor allem diphenyl-freiem²⁾ *asymm.* Diphenyl-äthylen aus, das man am besten aus dem wiederholt umkristallisierten Diphenyl-methyl-carbinol nach der etwas modifizierten Vorschrift von Kla ges³⁾ gewinnt, titriert es in Schwefelkohlenstoff-Lösung mit einer Lösung trocknen Broms in CS₂ vorsichtig bei höchstens 0°, so gibt die Reaktionslösung fast keinen Bromwasserstoff ab und hinterläßt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum bei Zimmertemperatur mit größter Leichtigkeit das gesuchte Dibromid (V). Es besitzt ein hervorragendes Krystallisationsvermögen und ist bei Zimmertemperatur in reinem Zustand wochenlang unverändert haltbar. Über seinen Zers.-Pkt. (63-64°) erhitzt, entwickelt es stürmisch Bromwasserstoff und geht in das längst bekannte *asymm.* Diphenyl-vinylbromid (VII) über. Ein Versuch, das tertiäre Brom des *asymm.* Diphenyl-äthylenbromids durch alkoholische Kalilauge zu titrieren, hatte zwar nicht den gewünschten Erfolg, zeigte aber, wie außerordentlich leicht es sich durch Alkoxyl ersetzen läßt. Das 1,1-Diphenyl-1-methoxy-2-brom-äthan (VI) und besonders die Äthoxyl-Verbindung krystallisieren prachtvoll. Die hier angenommene Stellung der Alkoxylgruppe wird bestätigt durch die Tatsache, daß sich diese gebromten Äther gegen Bromwasserstoff-abspaltende Mittel indifferent verhalten, was nicht möglich wäre, wenn das primäre Bromatom durch Alkoxyl ersetzt wäre.



Wird das Brom durch schmelzendes Ätzkali zwangsläufig herausge nommen, so tritt eine tiefergreifende Veränderung des Moleküls ein, es bildet sich Tolan (s.u.).

In zweiter Linie suchte ich nach Analogien im Verhalten des *asymm.* Diphenyl-vinylbromids und des ω -Brom-camphens. Das letztere läßt sich beim Verschmelzen mit Ätzkali in den Dicamphenyläther, einen symmetrischen Divinyläther (VIII), umwandeln⁴⁾. Unterwirft man das *asymm.* Diphenyl-vinylbromid der gleichen Behandlung, so geht es sehr leicht und mit fast quantitativer Ausbeute in Tolan (X) über, ein Resultat, das insofern nicht ganz überraschend ist, als Buttenberg aus der entsprechenden Chlorverbindung und Natriumäthylat als Nebenprodukt ebenfalls Tolan erhalten hatte⁵⁾. Der glatte und rasche Verlauf der Tolan-Bildung nach dieser neuen Methode läßt sie als präparativ vorteilhaft gegenüber manchen anderen Darstellungsmethoden erscheinen.

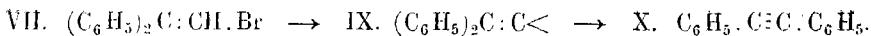
¹⁾ B. 7, 1410 [1874].

²⁾ vergl. H. Hildebrand, Über die Polymerisation des *asymm.* Diphenyl-äthylens. Inaug.-Dissertat., Straßburg 1909.

³⁾ B. 35, 2647 u. 2650 [1902].

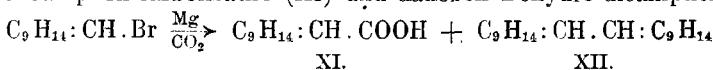
⁴⁾ Lipp, J. pr. [2] 105, 53 [1922].

⁵⁾ A. 279, 327 [1894]; vergl. auch die analoge Bildung von Phenyl-allylen aus Methyl- ω -brom-styrol und Ätzkali. Tiffeneau, A. ch. [8] 10, 169 [1907].

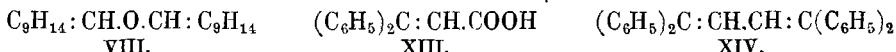


Daß diese Reaktion ihren Weg über die Vinylidenverbindung IX nimmt, ist wohl die nächstliegende Annahme¹⁾. Divinyläther wird man also vor- aussichtlich nur aus solchen Vinylhalogeniden gewinnen können, deren einer Äthylen-Kohlenstoff einem Ring angehört, d. h. aus semicyclischen Verbindungen. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Bei weniger energischen Eingriffen in das Molekül tritt jedoch die Umlagerungsfähigkeit des Diphenyl-vinyl-Restes nicht zutage. So kommt es, daß sich *asymm.* Diphenyl-vinylbromid bei der Grignardschen Reaktion genau ebenso verhält wie ω -Brom-camphen. Vor einigen Jahren hat Langlois gezeigt²⁾, daß man Brom-camphen mit Magnesium in 'Reaktion bringen kann, wenn man diese durch Bromäthyl einleitet. Die Umsetzung der so gewonnenen Grignardschen Verbindung mit Kohlendioxyd lieferte ihm eine Camphen-carbonsäure (XI) und daneben Dehydro-dicamphen (XII):



Ganz analog konnte ich aus Diphenyl-vinylbromid mit Magnesium und Kohlendioxyd β,β -Diphenyl-acrylsäure (XIII) als Hauptreaktionsprodukt neben etwas 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien-(1,3) (XIV) erhalten.



Diese letzteren Beobachtungen waren unabhängig von K. Ziegler³⁾ und Mitarbeitern gemacht, die, von ganz anderen Gesichtspunkten ausgehend, ebenfalls die Reaktionsfähigkeit des *asymm.* Diphenyl-vinylbromids gegenüber Magnesium auffanden. Mit Rücksicht auf ihr Arbeitsgebiet werde ich diese Reaktion nicht weiter verfolgen.

Beschreibung der Versuche.

(Zum Teil gemeinsam mit W. Lüdicke⁴.)

1,1-Diphenyl-1,2-dibrom-äthan (V).

Als Ausgangsmaterial diente ein *asymm.* Diphenyl-äthylen (Sdp.₁₁ 139°, korrig.), das nach der Vorschrift von Klages mit der Abänderung bereitet war, daß man zur Salzsäure-Abspaltung *N*-Dimethyl-anilin anstatt des teuren Pyridins verwendete. Eine Lösung von 8 g dieses Diphenyläthylen in Schwefelkohlenstoff wird unter Kühlung mit einer Kältemischung mit einer CS₂-Lösung von trocknem Brom bis zum Stehenbleiben der Farbe allmählich versetzt; unmittelbar anschließend saugt man bei gewöhnlicher Temperatur das Lösungsmittel im Vakuum ab, wobei höchstens Spuren von Bromwasserstoff entweichen. Der krystalline, fast weiße Rückstand wird auf Ton gepreßt⁵⁾ und rasch aus Petroläther (Sdp. 35—50°) umkrystallisiert: wohl ausgebildete, derbe Platten bzw. Prismen. Zers.-Pkt. 63—64° (korrig., langsam erhitzt). Ausbeute 7.1 g = rd. 47% d. Th.

0.1465 g Sbst.: 0.1632 g Ag Br. — 0.1479 g Sbst.: 0.1640 g Ag Br.

$C_{14}H_{12}Br_2$ (339.9). Ber. Br 47.02. Gef. Br 47.41, 47.19.

¹⁾ vergl. auch Staudinger und Rathsmann, Helv. 5, 648 [1922].

²⁾ A. ch. [9] 12, 193 u. f. [1919]. ³⁾ B. 55, 2262 u. 3412 [1922].

⁴⁾ Diplom-Arbeit, Techn. Hochschule Aachen.

⁵⁾ unter Vermeidung von Metall und Staub!

Das Dibromid ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich und hält sich in reinem Zustand wochenlang unverändert.

Erhitzt man eine Probe im Reagensglas bis zum Aufhören der stürmischen Bromwasserstoff-Entwicklung, so erstarrt der Rückstand nach kurzer Zeit zum Diphenyl-vinylbromid, das nach dem Umkristallisieren aus wenig Alkohol bei 41—42° schmilzt.

1.1-Diphenyl-1-methoxy-2-brom-äthan (VI).

8 g Diphenyl-äthylenbromid wurden, in wenig warmem Methylalkohol gelöst, mit 20 ccm konz. methylalkoholischer Kalilauge versetzt. Unter Selbsterwärmung und momentaner Abscheidung von Bromkalium trat Umsetzung ein, die durch 5 Min. langes Kochen vervollständigt wurde. Beim Einröhren in viel kaltes Wasser schied sich das Reaktionsprodukt als schweres, farbloses, bald erstarrendes Öl ab. Das Rohprodukt (7.2 g) läßt sich aus verd. Alkohol in derben, kurzen Prismen und Platten vom konstanten Schmp. 73—74.5° (korrig.) gewinnen (6.2 g); halogenhaltig.

0.1310 g Sbst.: 0.2981 g CO₂, 0.0588 g H₂O.

C₁₅H₁₅OBr (291). Ber. C 61.86, H 5.19.

Gef. » 62.08, » 5.02.

Längeres Kochen des Diphenyl-methoxy-brom-äthans mit *N*-Dimethyl-anilin läßt den gebromten Äther vollkommen unverändert. Das Gleiche gilt für die Behandlung mit konz. wäßriger Kalilauge. Schmelzendes Ätzkali dagegen wirkt unter Auflösden des Reaktionsgemisches ein. Behandelt man die Schmelze, wie weiter unten für Diphenyl-vinylbromid beschrieben, so scheidet sich genau wie dort eine krümelige Krystallmasse ab, die isoliert und aus verd. Alkohol umkristallisiert, farblose Platten vom Schmp. 60° bildet, halogenfrei ist und den Schmp. eines Tolan-Präparates anderer Herkunft nicht deprimiert.

1.1-Diphenyl-1-äthoxy-2-brom-äthan.

Löste man das 1.1-Diphenyl-äthylenbromid nicht in Methyl-, sondern in Äthylalkohol und behandelte wie oben mit methylalkoholischem Kali, so entstand überraschenderweise die entsprechende Äthoxyverbindung, die sich aus verd. Alkohol in prachtvollen, langen Prismen vom Schmp. 98—99° (korrig.) gewinnen ließ.

0.1173 g Sbst.: 0.2715 g CO₂, 0.0568 g H₂O.

C₁₆H₁₇OBr (305). Ber. C 62.95, H 5.62.

Gef. » 63.14, » 5.42.

Tolan (X) aus β,β'-Diphenyl-vinylbromid (VII).

Das Diphenyl-vinylbromid wurde so gewonnen, daß man das Lösungsmittel nach dem Bromieren des Diphenyl-äthylen in der Wärme abtrieb, zur Vervollständigung der Bromwasserstoff-Abspaltung 2 Stdn. im Vakuum auf 100° erhielt und dann den Rückstand einer Vakuum-Destillation unterwarf: Sdp._{11.5} 175—176° (korrig.). Das bald zu einer strahlig-krystallinen Masse erstarrende Destillat kann ohne weiteres Verwendung finden.

20 g Ätzkali werden in einem Rundkölbchen geschmolzen, falls nötig, überschüssiges Wasser herausgekocht, und in die Schmelze 10 g Diphenyl-vinylbromid auf einmal eingetragen, wobei momentan Reaktion eintritt. Man emulgiert durch kräftiges Schütteln, kocht kurz auf und läßt erkalten. Beim Aufnehmen in viel Wasser scheidet sich das gebildete Tolan als schwach bräunliche, krümelige Krystallmasse ab, die man zweckmäßig mit Äther isoliert und einer Vakuumdestillation unterwirft. Sdp._{10.5} 158—160° fast ohne Rückstand; farblose, grob-krystalline Masse. Ausbeute 6.3 g. (ber. 6.9 g). Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, schmolz es bei 60° (korrig.).

0.1326 g Sbst.: 0.4589 g CO₂, 0.0698 g H₂O. — 0.1683 g Sbst.: 0.5833 g CO₂, 0.0887 g H₂O.

C₁₄H₁₀ (178.1). Ber. C 94.33, II 5.67.
Gef. » 94.41, 94.55, » 5.89, 5.90.

In ätherischer Lösung lieferte das Tolan mit Brom ohne weiteres das charakteristische, schwer lösliche Tolan-dibromid. Aus heißem Alkohol, oder besser Benzol, weiße, stark glänzende Schuppen vom Schmp. 211° korr. Limprecht und Schwancert¹⁾ geben ihn zu 200—205°, Buttenberg zu 205—206° an²⁾.

β,β-Diphenyl-acrylsäure (XIII) und 1.1.4.4-Tetraphenylbutadien-(1.3) (XIV) aus β,β-Diphenyl-vinylbromid.

2.5 g Magnesiumband werden unter Äther mit etwa 1 g Jodmethyl in Reaktion gebracht und dann 24.5 g Diphenyl-vinylbromid in ätherischer Lösung zugegeben. Die Grignardierung ist in 2 Stdn. beendet. Nach 1-stündigem Einleiten von Kohlendioxyd unter Eiskühlung verwandelt sich die Reaktionslösung in eine breiige Masse, die man, wie üblich, mit Eis und verd. Mineralsäure zersetzt. Der Ätherlösung lässt sich mit verd. Soda die β,β-Diphenyl-acrylsäure entziehen, die nach dem Ansäuern, Isolieren und Umkristallisieren aus verd. Alkohol bei 162° schmilzt. Ausbeute 7 g³⁾ (ber. 21 g). Rupe und Busolt geben ebenfalls 162° an⁴⁾.

0.1320 g Sbst.: 0.3886 g CO₂, 0.0619 g H₂O. — 0.1289 g Sbst.: 0.3808 g CO₂, 0.0611 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₂ (224.1). Ber. C 80.32, H 5.4.
Gef. » 80.31, 80.59, » 5.25, 5.30.

0.1572 g Sbst. neutralisierten 0.02808 g NaOH; ber. f. C₁₄H₁₁.COOH: 0.02807 g NaOH.

β,β-Diphenyl-acrylsäure bildet ein in kaltem Wasser verhältnismäßig schwer lösliches Natriumsalz.

Die Ätherlösung mit den neutralen Nebenprodukten der Grignardschen Reaktion wird nach dem Trocknen bis auf etwa 5 ccm eingeengt und lässt dann geringe Mengen des Tetraphenyl-butadiens auskristallisieren. Dieser Kohlenwasserstoff löst sich leicht in heißem Benzol und kommt daraus in Form wohl ausgebildeter gedrungener Prismen und anscheinend rhomboedrischer Tafeln, die schon beim Abfiltrieren, besonders aber beim Waschen mit Petroläther, verwittern. In heißem Alkohol löst er sich ziemlich schwer, leichter in warmem Aceton und besonders Essigester; aus diesem farblose, lange, dünne Prismen mit typischer, grünblauer Fluorescenz. Schmp. 205—206°, korr., nach Valeurs Angaben⁵⁾ bei 202°.

0.1021 g Sbst.: 0.3520 g CO₂, 0.0566 g H₂O. — 11.6 mg Sbst. gelöst in 102.2 mg Campher: $\Delta = 13^{\circ}$ (nach Rast).

C₂₈H₂₂. Ber. C 93.80, II 6.19, M 338.2.
Gef. » 93.78, » 6.18, » 340.

An weiteren Neutralprodukten konnten lediglich Spuren von *asymm.* Diphenyläthylen aufgefunden und an ihrem ungesättigten Verhalten erkannt werden.

¹⁾ A. 145 348 [1868]. ²⁾ A. 279, 327 [1891].

³⁾ Diese wird sich erheblich verbessern lassen.

⁴⁾ B. 40, 4540 [1907]. ⁵⁾ Bl. [3] 29, 683 [1903].