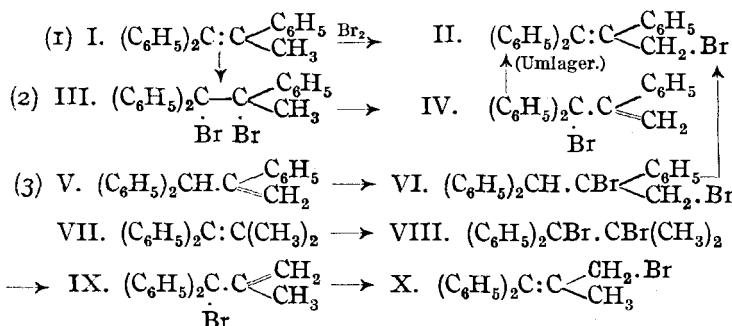


265. K. Ziegler und K. Bähr:
Über die Bromierung des *asymm.* Diphenyl-dimethyl-äthylen.

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

(Eingegangen am 14. Mai 1929.)

Vor kurzem hat Meisenheimer¹⁾ festgestellt, daß bei der Einwirkung von Brom auf 1.1.2-Triphenyl-2-methyl-äthylen (I) ohne faßbares Zwischenprodukt, anscheinend durch direkte Substitution die Substanz (II) gebildet wird. In diesem Sinne wird die Reaktion auch von Meisenheimer aufgefaßt (1). Später haben Schlenk und Bergmann²⁾ die Umsetzung nach (3) gedeutet und sie als Stütze für eine an sich unwahrscheinliche neue Auffassung der Konstitution des genannten Kohlenwasserstoffes nach (V) angesehen. Da neuerdings auch von anderer Seite³⁾ zu dem Problem Stellung genommen worden ist, möchten wir heute über Beobachtungen berichten, die wir schon vor einiger Zeit beim Studium der Einwirkung von Brom auf das *asymm.* Diphenyl-dimethyl-äthylen (VII) gemacht haben. Sie sind geeignet, auch die eben besprochene Reaktion besser verständlich zu machen.



An dem von Meisenheimer festgestellten Reaktionsverlauf ist zweierlei auffallend: das scheinbare Ausbleiben der Addition unter Bildung eines Dibromids (III) und die Fixierung des Halogenatoms an einem nicht zur Doppelbindung gehörenden Kohlenstoffatom. Meisenheimer betont den ersten Punkt, um auf Substitution zu schließen, Schlenk und Bergmann sehen in erster Linie den zweiten, um ihre Auffassung des Kohlenwasserstoffs zu stützen.

Beim *asymm.* Dimethyl-diphenyl-äthylen kann man nun ein Dibromid fassen, dem lediglich Formel (VIII) zukommen kann, da der Kohlenwasserstoff nach (VII) gebaut ist, wie es vor kurzem v. Auwers⁴⁾ aus den spektrochemischen Daten überzeugend dargetan hat, und wie es weiter der eine von uns in kurzem an anderer Stelle auch aus rein chemischen Gründen heraus sicher beweisen wird. Dieses Dibromid ist aber sehr unbeständig. Es spaltet leicht Bromwasserstoff ab und geht in das γ -Phenyl- β -methyl-cinnamylbromid (X) über. Als Zwischenprodukt dieser Umwandlung, die der Meisenheimerschen ganz analog ist, hat das tertiäre 1.1-Diphenyl-2-methyl-allylbromid (IX) zu gelten, das aus dem Dibromid (VIII)

¹⁾ A. 456, 142 [1927].

²⁾ A. 463, 37 [1928].

³⁾ v. Auwers, B. 62, 695 [1929].

⁴⁾ I. c., S. 696.

direkt durch Bromwasserstoff-Abspaltung entsteht. Es ist nach allen bisherigen Erfahrungen⁵⁾ eine vollkommene Selbstverständlichkeit, daß sich diese Substanz, noch dazu bei Gegenwart von Bromwasserstoff, nicht halten kann, sondern sich in das primäre Allyl-Derivat (X) umlagern muß. Die ganze Erscheinung rückt damit in das Gebiet der Straus-Claisenschen Allyl-Umlagerung, die in viel mehr Reaktionen hineinspielt, als man im allgemeinen annimmt.

Dementsprechend hat für die Bromierung des 1.1.2-Triphenyl-2-methyl-äthylens Schema (2) zu gelten⁶⁾. Daß das Dibromid (III) hier nicht faßbar ist, ist lediglich als gradueller Unterschied zum Diphenyl-dimethyl-äthylen anzusehen, denn auch hier ist, wie gesagt, das zwar isolierbare Dibromid sehr unbeständig. So wird die sonderbare Reaktion in jeder Phase völlig im Anschluß an die Erfahrung zwanglos verständlich.

Wir können hiernach Meisenheimer nicht beipflichten, wenn er das Nicht-Entstehen eines tertiären Monobromids (IV) als sicheren Beweis für den reinen Substitutions-Charakter seiner Reaktion anführt. Wir möchten umgekehrt sagen, daß man es in Anbetracht der oben zitierten Erfahrungen an anderen, ähnlich gebauten Allyl-Derivaten für höchst merkwürdig hätte halten müssen, wenn hier etwa die Isolierung des tertiären Bromids gegückt wäre.

Beschreibung der Versuche.

1.1-Diphenyl-2.2-dimethyl-äthylen (VII).

Dieser Kohlenwasserstoff wurde schon vor längerer Zeit zu Versuchen anderer Art auf dem jetzt von Schlenk und Bergmann⁷⁾ beschriebenen Wege dargestellt. Reinigung des Carbinols durch Wasserdampf-Destillation. Der Rückstand erstarrt. Er wird mit Petroläther im Kältegemisch verrieben, später aus dem gleichen Mittel unter starker Kühlung umkristallisiert. Schmp. 49°. Die Wasser-Abspaltung gelingt leicht durch Erwärmen in Eisessig-Schwefelsäure von 1-2% ($\frac{1}{2}$ Stde.). Der Kohlenwasserstoff erstarrt rasch beim Abkühlen in Eis. Er schmilzt scharf bei 11-11.5°. Die früher an demselben gemessenen physikalischen Konstanten stimmen im wesentlichen bis auf geringfügige Abweichungen in den Brechungsindices mit den neuerdings von v. Auwers⁸⁾ gemessenen Werten überein. Unsere Exaltationen sind etwas höher. Von einer Wiedergabe sei hier abgesehen.

Bromierung des 1.1-Diphenyl-2.2-dimethyl-äthylens.

Man tropft zu einer Lösung von 2 g des Kohlenwasserstoffs (nicht mehr) in Schwefelkohlenstoff, die gut mit Kältemischung gekühlt ist, allmählich die berechnete Menge Brom im gleichen Mittel. Das Halogen wird schnell aufgenommen. Anschließend saugt man das Lösungsmittel mittels eines kräftigen, gut getrockneten Luftstromes weg, während das Reaktionsgefäß in Wasser von Zimmer-Temperatur taucht. Reibt man den ölichen Rückstand mit Methylalkohol an, so erstarrt er sofort. Man saugt das mikro-krystalline

⁵⁾ vergl. besonders: Claisen, Journ. prakt. Chem. [2] 105, 65 [1923]; Ziegler, Richter und Schnell, A. 443, 166, 169 [1925].

⁶⁾ Die hier entwickelte Auffassung der Reaktion hat der eine von uns (Ziegler) schon vor 2 Jahren, sofort nach Erscheinen der fraglichen Arbeit, Hrn. Meisenheimer brieflich mitgeteilt.

⁷⁾ 1. c., S. 47.

⁸⁾ 1. c., S. 693.

Pulver ab und breitet es kurze Zeit auf Ton aus. Man erhält bei flottem Arbeiten bis zu 2 g aus 2 g Kohlenwasserstoff. Das Dibromid (VIII), das nicht weiter zu reinigen ist, schmilzt bei 57° unter stürmischer Zersetzung.

Vor der Analyse ließ man die Substanz 5 Min. lang im Hochvakuum stehen.

0.0758 g Sbst.: 4.13 ccm $n/10$ -AgNO₃-Lsg. (Baubigny).

C₁₆H₁₆Br₂. Ber. Br 43.4. Gef. Br 43.5.

Beim Aufbewahren zerfließt der Körper bald. Läßt man die Bromierungs-Lösung auch nur kurze Zeit vor der Aufarbeitung stehen, so sind die Ausbeuten wesentlich geringer. Der Körper ist also sehr zersetzunglich.

Bei der Zersetzung entsteht das

3,3-Diphenyl-2-methyl-allyl-(1)-bromid (X),

das man am besten herstellt, indem man gleich nach der Bromierung, die hierzu natürlich mit größeren Quantitäten durchgeführt werden kann, das Lösungsmittel abdampft und den Rückstand einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Anschließend destilliert man im Hochvakuum. Sdp. der Hauptfraktion 135–140° bei 0.1–0.2 mm. Das Destillat erstarrt. Es schmilzt etwas unscharf und zeigt einen etwas zu niedrigen Halogen-Gehalt⁹⁾. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig liefert ein reines Produkt vom Schmp. 57–58°.

0.1989 g Sbst.: 6.89 ccm $n/10$ -AgNO₃-Lsg. (Baubigny).

C₁₆H₁₅Br. Ber. Br 27.9. Gef. Br 27.7.

Zur Identifizierung dieser Substanz löste man einige Zentigramme des noch von der Arbeit von Ziegler und Tiemann¹⁰⁾ her vorhandenen γ -Phenyl- β -methyl-zimtalkohols in etwas Eisessig und versetzte mit einigen Tropfen einer konz. Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig. Nach einem Kratzen schieden sich Krystalle ab, die sich auf Grund der Mischprobe mit dem auf anderem Wege gewonnenen Bromid identisch erwiesen.

266. A. Blumann, W. Hellriegel und L. Schulz: Über die Autoxydation des Cedrens.

[Aus d. Laborat. d. Vanillin-Fabrik G. m. b. H., Hamburg-Billbrook.]

(Eingegangen am 15. Mai 1929.)

Während die bei der Autoxydation der wichtigsten Terpene entstehenden Produkte durch die Arbeiten von O. Wallach¹⁾, A. Blumann und O. Zeitschel²⁾, H. Wienhaus³⁾ und seinen Mitarbeitern eingehend erforscht worden sind, finden sich in der Literatur über entsprechende Verbindungen aus Sesquiterpenen bisher keine Angaben. Dieses mag z. T. darauf beruhen, daß Terpene im allgemeinen der Autoxydation leichter zugänglich sind und schon äußerlich sich unter dem Einfluß von Luft und Licht bald verändern, welche Erscheinung bei den meisten Sesquiterpenen

⁹⁾ Inden-Ringschluß in der Hitze, vergl. B. 55, 3414 [1922]. ¹⁰⁾ I. c., S. 3407.

¹⁾ A. 343, 20 [1905], 362, 291 [1908].

²⁾ B. 46, 1178 [1913], 47, 2623 [1914], 54, 887 [1921].

³⁾ A. 439, 21 [1924]; Dissertat. Harry Schmidt, Leipzig 1925; Vortrag Ztschr. angew. Chem. 41, 627 [1928].