

2 FeO als Zwischenstufe für die Bildung von $(2 \text{ FeO})_2\text{O}$ auftritt, wie die Bindung von O_2 an 2 H als Zwischenstufe der Oxydation von 2 H zu H_2O .

Läßt man diese Analogie nicht gelten, so entsteht die Überlegung, daß die trimolekulare Reaktion $2 \text{ FeO} + \text{O}_2 = 2 \text{ FeO}_2$ nicht die erste sein wird. Es sollte ein bimolekularer Vorgang $\text{FeO} + \text{O}_2 = \text{FeO}_2$ vorausgehen und das Oxyd 2 FeO_2 dann als Produkt seines Abbaus auftreten. Nun hat sich aber primäres Entstehen des Oxydes FeO_2 zufolge dem Vorstehenden bisher nicht nachweisen lassen. Auch fällt sein Analogon bei der indirekten, über den Wasserstoff-Acceptor geleiteten Oxydation fort. Vielleicht tritt es also überhaupt nicht auf und ist somit FeO_2 entsprechend 2 FeO , überhaupt das erste Reaktionsprodukt, etwa indem FeO in Zweier-Aggregaten reagiert. Dies ist vielleicht denkbar, insofern FeO ja andere Oxyde addiert. Oder aber es folgt auf die Anlagerung von O_2 an ein FeO die Anlagerung eines zweiten FeO in unmeßbar kleiner Zeit, so daß beide Möglichkeiten auf das Gleiche, also einen Dreierstoß, hinauslaufen, ähnlich wie wir einstweilen kaum darauf rechnen können, die bimolekulare Reaktion $\text{H} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$ als Vorläufer von $2 \text{ H} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$ zu fassen.

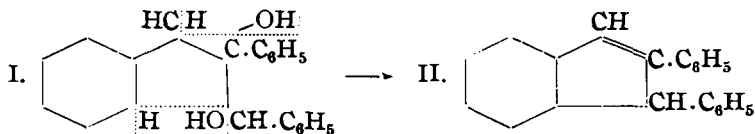
Wie dem auch sei, die Beobachtung zeigt, daß auch, wenn zuerst FeO_2 entstehen sollte, doch dessen Abbau nicht im Sinne einer Aktivierung 1:3, sondern in der Richtung auf das Aktivierungs-Verhältnis 1:1, also über ein Oxyd 2 FeO , O_2 oder FeO_2 , erfolgt.

24. Ottilie Blum-Bergmann: Übergänge von aromatisch substituierten Pinakonen in Inden-Kohlenwasserstoffe.

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

(Eingegangen am 25. November 1931.)

I. Vor einer Reihe von Jahren haben Oréchoff und Tiffeneau¹⁾ die Beobachtung gemacht, daß sich α -Benzyl-hydrobenzoin (I) mittels Phosphorpentoxyds (und auch anderer Agenzien) in 1,2-Diphenylinden (II) überführen läßt. Sie deuteten den Vorgang im folgenden Schema:

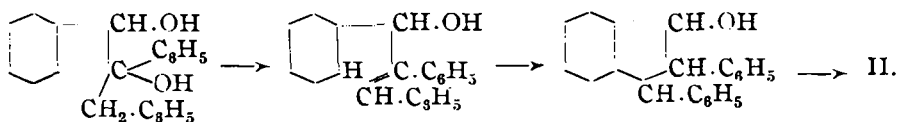


An sich möglich ist noch eine zweite Formulierung, bei der angenommen wird, daß das tertiäre Hydroxyl mit einem am benachbarten Kohlenstoff der Benzylgruppe sitzenden Wasserstoffatom als Wasser austritt²⁾, worauf in

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **31**, 253 [1922].

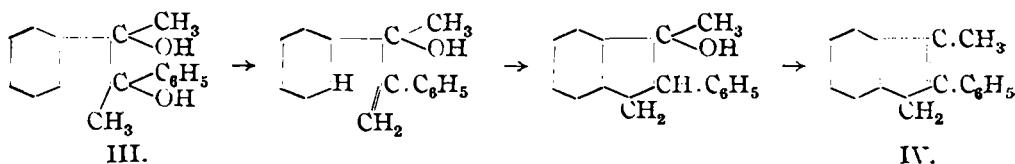
²⁾ Möglicherweise erleidet Benzyl-hydrobenzoin unter dem Einfluß wasser-entziehender Mittel zunächst „Wagnersche Umlagerung“ und geht unter Platztausch zwischen dem tertiären Hydroxyl und einem Wasserstoffatom der Benzylgruppe in 1,2,3-Triphenyl-propandiol-(1,3), $\text{HO}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{OH}$, über, das 2 Mol. Wasser abspaltet. — Über Wagnersche Umlagerung vergl. Wagner u. Birkner, B. **32**, 2302 [1899], **33**, 2121 [1900]; Ruzicka, Helv. chim. Acta **1**, 110 [1918], **6**, 267 [1923]. Vergl. ferner die Oxydation von Trimethyl-carbinol zu Isobuttersäure (Butlerow, Ztschr. Chem. **1871**, 485) und aus neuerer Zeit Bateman u. Marvel, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2914 [1927] und Conant u. Bigelow, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2041 [1928].

einer übersichtlichen und nicht analogie-losen Reaktion³⁾ unter Wasserstoff-Wanderung Ringschluß eintritt und darauf das zweite Mol Wasser abgespalten wird:



Zwischen den formulierten beiden Schemen läßt sich im Fall des Benzylhydrobenzoin's vorerst nicht entscheiden⁴⁾, jedoch erweist sich das Schema der französischen Autoren für die Deutung der zwei im folgenden zunächst behandelten analogen Reaktionen unbrauchbar, während das von mir vorgeschlagene Schema auch die weiter zu beschreibenden Vorgänge einfach formulieren läßt. Es wird daher im folgenden nur der letztere Mechanismus angewendet.

II. Die erwähnte Beobachtung von Oréchoff und Tiffeneau, sowie die bei manchen alkaliorganischen Verbindungen besonders deutlich hervortretende Neigung, das Ringsystem des Indens zu bilden⁵⁾, veranlaßte mich zu prüfen, ob fett-aromatische Pinakone etwa ganz allgemein unter dem Einfluß von Phosphorpentoxyd einer Selbstkondensation unter Bildung von Indenen unterliegen. Das einfachste fett-aromatische Pinakon, nämlich das Acetophenon-pinakon (III), ist bereits von Ramart-Lucas und Salmon-Legagneur⁶⁾ einer Wasser-Abspaltung unterzogen worden. Die Genannten erhielten beim Destillieren des Pinakons über Infusorien-Erde im Vakuum bei 500–550° einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ vom Schmp. 75°, in welchem sie 9.10-Dimethyl-anthracen vermuteten. Doch schaltet diese Möglichkeit aus, weil Barnett und Matthews⁷⁾ gezeigt haben, daß 9.10-Dimethyl-anthracen bei 181° schmilzt. Wendet man das obige Reaktionsschema auf die Abspaltung von 2 Mol. Wasser aus 1 Mol. Acetophenon-pinakon an:



³⁾ vergl. Schlenk u. Bergmann, A. **479**, 65, 71, 89 [1930]; Bergmann u. Weiss, B. **63**, 1173 [1930]; A. **480**, 49 [1930]; B. **64**, 1493 [1931]. Vergl. auch die bekannte Umlagerung von Tetraryl-allenen in 1.1.3-trisubstituierte Indene: Vorländer u. Siebert, B. **39**, 1030 [1906]; Kohler, Amer. chem. Journ. **40**, 217 [1908]; K. Ziegler, A. **434**, 37 [1923]; Ziegler u. Ochs, B. **55**, 2257 [1922]; Ziegler u. Sauermilch, B. **63**, 1851 [1930].

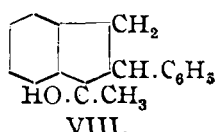
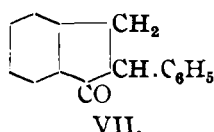
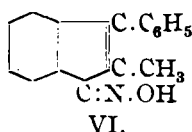
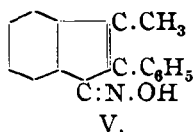
⁴⁾ Versuche zu einer an sich durchaus möglichen Entscheidung sind im Gange.

⁵⁾ vergl. z. B. Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 52 [1928].

⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **45**, 718 [1929].

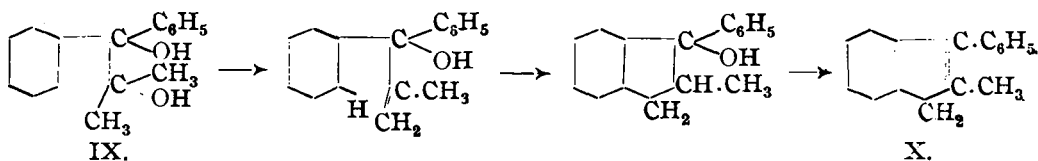
⁷⁾ B. **59**, 1432 [1926]. Die von den französischen Autoren gelegten Zweifel an der Konstitution der Verbindung von Barnett u. Matthews (sie ist von ihrem Entdecker Anschütz, A. **235**, 305 [1886], fälschlich als 9.10-Dimethyl-9.10-dihydro-anthracen angesprochen worden) sind unbegründet; vergl. noch Gibson u. Johnson, Journ. chem. Soc. London **1930**, 2785, **1931**, 753.

so ergibt sich für den Kohlenstoff $C_{16}H_{14}$ Formel IV eines 2-Phenyl-3-methyl-indens. Große Wahrscheinlichkeit gewann die Formulierung schon dadurch, daß es mir gelang, mit Hilfe von Amylnitrit und Natriumäthylat eine Isonitrosoverbindung V zu erhalten, die überdies verschieden war von der Isonitrosoverbindung des 3-Phenyl-2-methyl-indens (VI); letztere baute ich aus 2-Methyl-3-phenyl-indon und Hydroxylamin-



Chlorhydrat auf. Völlig sichergestellt wurde die Struktur des von den französischen Forschern beschriebenen Kohlenwasserstoffs noch durch eine eindeutige Synthese⁸⁾: Das aus dem Chlorid der α -Phenyl-hydrozimtsäure leicht zugängliche 2-Phenyl-hydrindon-(I) (VII) wurde mit Methyl-magnesiumjodid umgesetzt; das dabei entstehende Carbinol VIII spaltete zum größten Teil bereits spontan Wasser ab und ging dabei in einen Kohlenwasserstoff über, der sich als identisch erwies mit einem aus Acetophenon-pinakon gewonnenen Präparat. Auch eine Probe des Originalpräparates, das mir Frau Prof. Ramart-Lucas (Paris) liebenswürdigerweise zur Verfügung stellte, erwies sich als identisch mit dem synthetischen Produkt⁹⁾.

In diesem Zusammenhang ist noch der von Ramart-Lucas und Salmon-Legagneur erhobene Befund von Bedeutung, daß der von mir als 2-Phenyl-3-methyl-inden erwiesene Kohlenwasserstoff nicht nur bei der thermischen Dehydratisierung des Acetophenon-pinakons entsteht, sondern, daß er auch bei der entsprechenden Behandlung des *asymm.* Diphenyl-dimethyl-äthylenglykols (IX) gebildet wird. Bei letzterer Reaktion sollte man nämlich in entsprechendem Umsetzungsverlauf die Bildung von 3-Phenyl-2-methyl-inden (X) erwarten:



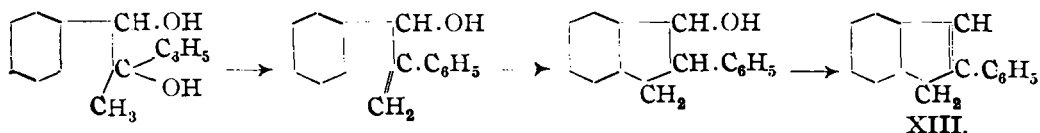
⁸⁾ Ich habe noch einige Versuche zur Synthese angestellt, die zwar nicht zum Ziele führten, aber eine Reihe interessanter Beobachtungen zu machen gestatteten. Darüber ist im experimentellen Teil berichtet.

⁹⁾ Die von Thörner u. Zincke, B. 13, 644 [1880], sowie von Johlin, Journ. Amer. chem. Soc. 39, 292 [1917], aus Acetophenon-pinakon und Essigsäure-anhydrid erhaltene Substanz vom Schmp. 49° habe ich bei meiner Dehydratations-Methode niemals beobachtet. Da die Substanz kein Brom addiert, kann sie jedenfalls nicht, wie Johlin annimmt, 2,3-Diphenyl-butadien sein. Auf Grund der Tatsache, daß die einzige vorliegende Analyse gegenüber der Formel $C_{16}H_{14}$ einen Fehlbetrag von 2% aufweist, möchte ich vermuten, daß die genannten Autoren die im Text behandelte Verbindung in unreiner Form in Händen gehabt haben.

Daß aber statt dieser Verbindung das isomere 2-Phenyl-3-methyl-inden (IV) erhalten wird, erklärt sich zweifellos durch eine sekundäre thermische Umlagerung von X in IV, die ganz der Umlagerung von 3-Phenyl-inden in 2-Phenyl-inden¹⁰⁾ entspricht.

Es mag noch hervorgehoben werden, daß die Einwirkung von Phosphorperoxyd auf *asymm.* Diphenyl-dimethyl äthylenglykol (IX), wie auf Acetophenon pinakon einfach Pinakolin-Umlagerung bewirkt, ersterenfalls zu 3,3-Diphenyl-butanon-(2), $(C_6H_5)_2C(CH_3).CO.CH_3$ (XI), letzterenfalls zu ω -Phenyl- ω -dimethyl-acetophenon, $(CH_3)_2C(C_6H_5).CO.C_6H_5$ (XII) führend. Schwer verständlich ist die Tatsache, daß auch diese beiden Ketone, die schon die mehrfach zitierten französischen Forscher aus den Äthylenglykolen auf thermischem Wege erhalten haben, durch energischere Überhitzung gleichfalls in den Kohlenwasserstoff (IV) übergeführt werden. Es handelt sich, wie bei der wechselseitigen Umlagerung der genannten Ketone, um Fälle der merkwürdigen Molekül-Umbildungsprozesse, auf die erst kürzlich wieder E. Bergmann und W. Schuchardt¹¹⁾ hingewiesen haben.

III. Das Verhalten von α -Methyl-hydrobenzoin gegen Phosphorperoxyd haben Tiffeneau und Dorlencourt¹²⁾ bereits geprüft. Sie teilen mit, daß man unter geeigneten Versuchs-Bedingungen einen Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{24}$ erhalten kann. Über die Natur dieser Verbindung sprechen sie keine Vermutung aus. Wenn auch das hier zu erwartende Inden:



nämlich 2-Phenyl-inden (XIII), nur eine halb so große Atomzahl besitzen durfte, schien es mir doch angezeigt, die Tiffeneausche Verbindung einer Aufklärung zuzuführen, um so mehr, als die von den genannten Autoren angenommene Bruttoformel nicht durch eine Molekulargewichts-Bestimmung erwiesen ist. In der Tat ergab sich als richtige Formel $C_{15}H_{12}$, wie sie dem von mir erwarteten Inden-Derivat zukommt. Der Vergleich des nach J. v. Braun¹⁰⁾ aus 3-Phenyl-inden hergestellten 2-Phenyl-indens mit dem nach Tiffeneau und Dorlencourt gewonnenen Produkt erwies völlige Identität der beiden Substanzen.

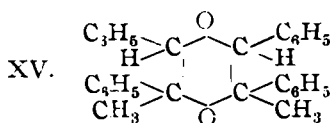
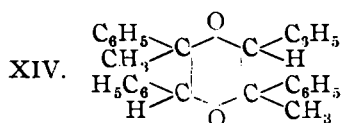
Im Gegensatz zu den Angaben von Tiffeneau und Dorlencourt ist 2-Phenyl-inden unter keinen Bedingungen das einzige Produkt der Reaktion; es ist nicht einmal das Hauptprodukt, sondern kann nur infolge seiner großen Krystallisations-Freudigkeit sehr leicht isoliert werden. Es entsteht als Hauptprodukt der α, α -Diphenyl-propionaldehyd¹³⁾, ferner eine Verbindung $C_{30}H_{28}O_2$. Der Summenformel und der Farb-reaktion mit konz. Schwefelsäure nach, welche letztere identisch ist mit der des Methyl-hydrobenzoins, liegt ein zweifaches Anhydrid zwischen zwei Molekülen des genannten Glykols vor, dem zweifellos die Formel eines Dioxan-Derivates (XIV oder XV) zukommt.

¹⁰⁾ J. v. Braun u. Manz, B. **62**, 1059 [1929]; vergl. Mayer, Sieglitz u. Ludwig, B. **54**, 1397 [1921]. ¹¹⁾ A. **487**, 225, u. zw. 232 [1931].

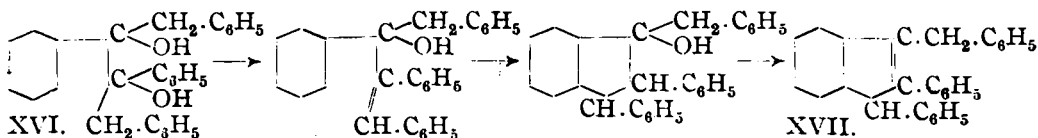
¹²⁾ Ann. Chim. Phys. [8] **16**, 253 [1909].

¹³⁾ Tiffeneau u. Dorlencourt, Compt. rend. Acad. Sciences **143**, 126, 649, 1242 [1906] und l. c.; Tiffeneau u. Oréchoff, Compt. rend. Acad. Sciences **171**, 400 [1920]; Bull. Soc. chim. France [4] **29**, 422 [1921]; J. Levy, Bull. Soc. chim. France [4] **29**, 865 [1921]; Mc Kenzie u. Richardson, Journ. chem. Soc. London **123**, 79 [1923]; Mc Kenzie u. Roger, Journ. chem. Soc. London **125**, 844 [1924].

Die Verbindung ist schon bekannt¹⁴⁾. Auf eine ähnliche Beobachtung komme ich weiter unten zurück.

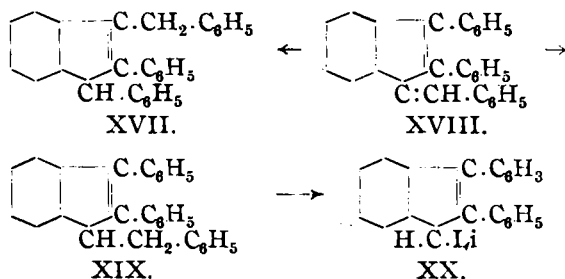


IV. Noch in einem weiteren Fall zeigte sich die Neigung eines fett-aromatischen Pinakons, in ein substituiertes Inden überzugehen. Vor mehreren Jahren wurde im hiesigen Laboratorium von Ludwig Anschütz¹⁵⁾ die gelegentliche Beobachtung gemacht, daß beim Behandeln von *symm.* Diphenyl-dibenzyl-äthylenglykol (Desoxy-benzoinpinakon) (XVI) mit Acetylbromid ein Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{22}$ entsteht. Die Natur dieser Verbindung wurde damals nicht aufgeklärt. Nach den im vorausgehenden geschilderten Erfahrungen konnte ich auch hier die Bildung eines Inden-Derivates, nämlich des 1.2-Diphenyl-3-benzyl-indens (XVII), vermuten:



Auch in diesem Falle erhärtete eine eindeutige Synthese der genannten Verbindung die Richtigkeit meiner Erwartung.

Bei der Einwirkung von Aluminium-amalgam auf 1-Benzal-2.3-diphenyl-inden (XVIII)¹⁶⁾ werden 2 Atome Wasserstoff aufgenommen und 2 isomere Dihydroderivate gebildet. Nach allen Erfahrungen¹⁷⁾ wird unter den geschilderten Bedingungen Wasserstoff nur an der Fulven-Doppelbindung oder an den Enden des konjugierten Systems in XVIII aufgenommen. Die gebildeten Dihydroprodukte besitzen also die Struktur eines 1-Benzyl-2.3-diphenyl-indens (XIX) oder eines 1.2-Diphenyl-3-benzyl-indens (XVII).



¹⁴⁾ J. Levy, l. c.

¹⁵⁾ Unveröffentlichte Versuche.

¹⁶⁾ Diese Reduktion ist bereits von Oréchoff in einer russischen Zeitschrift (vergl. Beilstein, Ergänzungsband V, S. 380) beschrieben worden. Seine experimentellen Ergebnisse kann ich bestätigen; sichere Angaben über die Struktur der erhaltenen Isomeren hat er nicht gemacht. ¹⁷⁾ vergl. O. Blum-Bergmann, A. 484, 29 [1930].

Eines der beiden Isomeren ist mit dem Produkt von Anschütz identisch. Daß es — obiger Formulierung entsprechend — Formel XVII und nicht etwa die isomere Formel XIX besitzt, habe ich dadurch sichergestellt, daß XIX, auf eindeutigen Wege synthetisiert, von dem fraglichen Kohlenwasserstoff verschieden ist. Die Synthese erfolgte durch Einwirkung von Benzylchlorid auf 2.3-Diphenyl-inden-lithium-(I) (XX); letzteres wurde durch doppelte Umsetzung von 2.3-Diphenyl-inden mit Lithium-äthyl gewonnen.

V. Wenn im vorhergehenden gezeigt worden ist, daß aus fett-aromatischen Pinakonen in vier verschiedenen Fällen substituierte Indene erhalten werden können, so ist, wie ich glaube, diese Reaktion doch keine ganz allgemeine. Im Falle des Äthyl-hydrobenzoin, $(C_6H_5)(C_2H_5)C(OH).CH(OH).C_6H_5$ (XXI), und des Benzyl-hydroanisoin, $CH_3O.C_6H_4.C(CH_2.C_6H_5)(OH).(HO)CH.C_6H_4.OCH_3$ (XXII), konnte ich nämlich unter den Reaktionsprodukten die von mir erwarteten Kohlenwasserstoffe nicht auffinden. Bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Äthyl-hydrobenzoin (XXI) entstand in überwiegender Ausbeute α, α -Diphenyl-butyr-aldehyd, $(C_6H_5)_2C(C_2H_5).CHO$ (XXIII), als normales Umlagerungsprodukt¹⁸⁾. In geringer Menge konnte noch eine zweite, krystallisierte Substanz isoliert werden, die der Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung nach durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser aus 2 Mol. Äthyl-hydrobenzoin entstanden war und demzufolge als Dioxan-Derivat (XIV oder XV; statt $CH_3:C_2H_5$) zu formulieren ist.

Solche Substanzen sind bei der Wasser-Abspaltung aus Äthylenglykolen schon öfter beobachtet worden¹⁹⁾, wie ja auch aus Glykol selbst mit Schwefelsäure geeigneter Konzentration Dioxan erhalten werden kann. Von M. Bergmann und Weil²⁰⁾ ist auf Grund ihrer Versuche über die Cycloacetale des Benzoin die Vermutung ausgesprochen worden, daß solche dimeren Oxyde Zwischenprodukte der Pinakolin-Umlagerung sind. Ob diese Annahme zutrifft, oder ob es sich lediglich um Nebenprodukte handelt, möchte ich dahingestellt sein lassen; das ließe sich wohl nur durch eingehende kinetische Untersuchungen entscheiden.

Auch aus Benzyl-hydroanisoin (XXII) ließ sich trotz dessen Ähnlichkeit mit dem Benzyl-hydrobenzoin (I) mittels Phosphorpentoxyds kein Inden-Derivat erhalten. Es entstanden vielmehr Dianisyl-benzyl-acetaldehyd, $(CH_3O.C_6H_4)_2C(CH_2.C_6H_5).CHO$ (XXIV), und 1.1-Dianisyl-3-phenyl-propanon-(2), $(CH_3O.C_6H_4)_2CH.CO.CH_2.C_6H_5$ (XXV), die durch normale Dehydratationsreaktionen gebildet sind. Die Konstitution der beiden Verbindungen ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen alkohol. Alkali: Verbindung XXIV gibt Dianisyl-benzyl-methan, $(CH_3O.C_6H_4)_2CH.CH_2.C_6H_5$ (XXVI), Verbindung XXV Dianisyl-methan und phenyl-

¹⁸⁾ Tiffeneau u. Dorleucourt, *Compt. rend. Acad. Sciences* **143**, 649, 1242 [1906]; *Ann. Chim. Phys.* [8] **16**, 253 [1909]; Tiffeneau u. Oréchoff, *Bull. Soc. chim. France* [4] **29**, 422 [1921]; J. Lévy, *Bull. Soc. chim. France* [4] **29**, 876 [1921]; Mc Kenzie u. Roger, *Journ. chem. Soc. London* **125**, 2148 [1924].

¹⁹⁾ vergl. z. B. J. Lévy, l. c.; Mc Kenzie u. Roger, l. c.; Danilow u. Venus-Danilowa, *B. 60*, 1050, u. zw. 1054 [1927]. Von den letztgenannten Autoren sind die Gründe diskutiert worden, aus denen solche dimeren Dehydratationsprodukte, ebensowenig wie monomere, Zwischenprodukte der intramolekularen Umlagerung sein können, was wohl zuerst Tiffeneau u. Dorleucourt (l. c.) vermutet haben. Es handelt sich vielmehr um Nebenprodukte der Reaktion.

²⁰⁾ *B. 63*, 1911 [1930].

essigsäures Kalium. Dieselben Produkte entstehen auch beim Behandeln des in Rede stehenden Glykols mit heißer, verd. Schwefelsäure. Die Angaben, von Oréchoff²¹⁾, der letztere Reaktion bereits untersucht hat, sind irrig; denn die von ihm beschriebene Substanz vom Schmp. 71–72° ist ein Gemisch der genannten beiden Carbonylverbindungen, das durch fraktionierte Krystallisation in seine Bestandteile zerlegt werden kann.

Beschreibung der Versuche.

Synthese des 2-Phenyl-3-methyl-indens (IV).

Phenyl-malonester²²⁾: Man kondensiert 1 Mol. Oxalester und 1.25 Mol. Phenyl-essigester mit 1 Mol. alkohol-freiem Natriumäthylat in ätherischer Suspension. Die — besonders anfangs — lebhaft verlaufende Reaktion wird bei 3-stdg. Stehen vollständig; man zersetzt das feste Reaktionsprodukt mit Eis und verd. Schwefelsäure und destilliert nach der üblichen Aufarbeitung im Vakuum²³⁾. Sdp.₂₁ 171°. Ausbeute ca. 70% der Theorie.

α -Phenyl-hydrozimtsäure: Phenyl-benzyl-malonester (aus äquivalenten Mengen Phenyl-malonester und Benzylchlorid dargestellt; Sdp.₁₈ 219–221°) kann direkt in α -Phenyl-hydrozimtsäure verwandelt werden, indem man mit der 6-fachen Menge 15-proz. alkohol. Kalilauge 5 Stdn. kocht (zuerst sehr lebhafte Umsetzung), den Alkohol soweit wie möglich am Wasserbade entfernt, den Rückstand in Wasser aufnimmt und ansäuert. Die nur im ersten Augenblick ölig anfallende Säure wird durch langsame Krystallisation aus verd. Essigsäure gereinigt. Nadeln vom Schmp. 88–89.5°. Ausbeute 60% des angewandten Phenyl-benzyl-malonesters.

α -Phenyl-hydrozimtsäure-chlorid: 15 g Säure wurden mit 30 ccm reinem Thionylchlorid übergossen. Es trat Lösung, aber keine sichtbare Umsetzung ein; diese wurde durch Anwärmen eingeleitet und von selbst weiter gehen gelassen; dann wurde wieder angewärmt und so fort, bis keine Salzsäure-Nebel mehr entwichen. Sodann wurde das Produkt der Vakuum-Destillation unterworfen. Sdp.₁₇ 182–183° (Sdp.₁₉ 186–188°). Ausbeute 15.6 g.

Bei Verwendung der Vorschrift von Auwers²⁴⁾ für die Darstellung des Säurechlorids erhielt ich gelegentlich ausschließlich eine feste Substanz C₃₀H₂₄O₂, die aus Eisessig oder Methyl-äthyl-keton umkrystallisiert werden konnte und dann in farblosen, feinen Nadeln vom Schmp. 238° erhalten wurde. Möglicherweise liegt das 2.3.5.6-Tetraphenyl-cyclohexandion-(1.4), $\text{OC} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{CO}$, vor, das durch Abspaltung von 2 Mol. HCl aus 2 Mol. Säure-chlorid entstehen könnte.

o. 1201 g Sbst.: 0.3818 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 20.3, 20.0 mg Sbst. in 200.3 g, 200.0 mg Campher: $\Delta = 10.8^\circ, 9.5^\circ$.

C₃₀H₂₄O₂. Ber. C 86.5, H 5.8, M 416. Gef. C 86.7, H 6.1, M 375, 421.

Dieselbe Verbindung wurde auch erhalten bei dem Versuch, nach Angabe von Auwers α -Phenyl-hydrindon (VII) aus dem Säure-chlorid herzustellen; außerdem blieb ein Teil des Säure-chlorids unverändert.

²¹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 25, 174 [1919].

²²⁾ vergl. die kurze Vorschrift von Wislicenus, B. 27, 1091 [1894].

²³⁾ Hierbei ist genau nach den Angaben von Wislicenus zu verfahren (CO-Abspaltung aus Phenyl-oxal-essigester).

²⁴⁾ B. 52, 108 [1919].

Zur Darstellung des 2-Phenyl-hydrindons-(I) (VII) wurde daher folgendermaßen verfahren: 15,7 g α -Phenyl-zimtsäure-chlorid und 5 g AlCl_3 wurden in 30 ccm Schwefelkohlenstoff 4 Stdn. (nicht 10 Min., wie von Auwers vorgeschrieben) gekocht. Das mit Eis und rauchender Salzsäure zersetzte Produkt ergab 7 g rohes 2-Phenyl-hydrindon-(I). Reinigung durch Vakuum-Destillation (Sdp._{19} 209–211°) und Krystallisation aus Alkohol. 5 g schräg abgeschnittene Prismen vom Schmp. 75–77°.

Bei der Umsetzung von 2-Phenyl-hydrindon-(I) mit 2 Mol. Methyl-magnesiumjodid trat lebhafte Reaktion ein, die durch 3-stdg. Kochen zu Ende geführt wurde. Aufarbeitung mit Eis und Säure und anschließende Behandlung mit Sodälösung lieferte ein honiggelbes Öl, das beim Stehen mit etwas Aceton und Petroläther Krystalle (25 % des angesetzten Ketons) abschied. Diese wurden nach dem Waschen mit Petroläther und etwas Benzin aus Petroläther umkrystallisiert. Derbe Prismen, die bei 78–80,5° schmolzen; dabei trat Gasbläschen-Entwicklung ein (Wasser-Abspaltung, die auch das unscharfe Schmelzen bedingt): 1-Oxy-1-methyl-2-phenyl-hydrinden (VIII). Trocknung bei gewöhnlicher Temperatur, da schon bei 55° Wasser-Abspaltung eintritt.

0,1111 g Sbst.: 0,3498 g CO_2 , 0,0732 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 85,7, H 7,2. Gef. C 85,9, H 7,4.

Beim Versuch, die in der ursprünglichen Mutterlauge vorhandenen Produkte durch Vakuum-Destillation zu isolieren, trat bei 180° lebhaftes Schäumen (Wasser-Abspaltung aus noch vorhandenem Carbinol) ein. Beim Erkalten krystallisierte das Produkt; es wurde mit Alkohol angerieben (50 % des angesetzten Ketons) und aus Alkohol umkrystallisiert. Breite Prismen, die, für sich und mit der nach Ramart-Lucas und Salmon-Legagneur dargestellten Substanz gemischt, bei 76–78° schmolzen: 2-Phenyl-3-methyl-inden.

0,1197 g Sbst.: 0,4030 g CO_2 , 0,0731 g H_2O . — 0,0200 g Sbst. in 0,2003 g Campher: $\Delta = 19,3^\circ$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}$. Ber. C 93,2, H 6,8, M 206. Gef. C 93,0, H 6,8, M 207.

Zur Darstellung des Vergleichsmaterials wurde statt Infusorien-Erde Silica-Gel als Katalysator verwendet²⁵⁾. Gelegentlich — besonders bei Verschlechterung des Vakuums — wurde weitgehende Disproportionierung beobachtet: bei zwei Versuchen mit *asymm.* Diphenyl-dimethyl-äthylenglykol (IX) einmal zu Benzophenon, das andere Mal zu Benzhydrol²⁶⁾, bei einem Versuch mit Acetophenon-pinakon zu Acetophenon. Letzterenfalls wurden auch kleine Quantitäten einer Verbindung ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}$)_x isoliert, die Blättchen bildete und auch nach mehrfachem Umkrystallisieren trübe (206°) schmolz, wobei zuerst tiefe Rotfärbung, dann Entfärbung beobachtet wurde.

4,906 mg Sbst. (bei 78° getr.): 16,925 mg CO_2 , 2,61 mg H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$. Ber. C 93,7, H 6,3. Gef. C 94,1, H 6,0.

asymm. Diphenyl-dimethyl-äthylenglykol (IX) und P_2O_5 : In eine Suspension von 10 g P_2O_5 in 40 ccm Benzol wurden 15 g des Glykols²⁷⁾ (aus Benzin, Schmp. 91–92°) in Portionen eingetragen. Bei gelindem Anwärmen setzte Reaktion ein, die unter Selbsterwärmung fortschritt; nach

²⁵⁾ Wie es bei einer ähnlichen Reaktion schon Bergmann u. Weiss, B. **63**, 1173 [1930], erprobt hatten.

²⁶⁾ Meines Wissens liegt hier der erste Fall vor, in dem ein Pinakon sich in beiden möglichen Richtungen disproportioniert; vergl. Dissertat. Erdmann, Rostock 1910.

²⁷⁾ Darstellung nach Meerwein, A. **396**, 259 [1913].

12 Stdn. wurde auf Eis gegossen, die Benzol-Schicht entsäuert, getrocknet und im Vakuum eingedampft und das hinterbleibende honiggelbe Öl mit einigen Tropfen Benzol bei 0° sich selbst überlassen. Es entstand ein Krystallmagma, das mit eiskaltem Alkohol angerieben und abgesaugt wurde. Nach Reinigung durch Vakuum-Destillation: Sdp.₁₁ 168–169°; Schmp. 39–42°. Ausbeute 9.1 g: 3,3-Diphenyl-butanon-(2) (XI).

Acetophenon-pinakon und P₂O₅: Die Darstellung des Ausgangsmaterials geschah in Anlehnung an eine Vorschrift von F. Schürmann²⁸⁾, durch die die Bildung der Doppelverbindung aus Benzil und Acetophenon-pinakon²⁹⁾ vermieden wird: Aus einer Grignard-Lösung aus 14.6 g Magnesium und 37.2 ccm Jodmethyl (3 Mol.) wurde der Äther weitgehend abdestilliert und durch Benzol ersetzt; dann wurde eine Lösung von 42 g Benzil in Benzol zugetropft. Nach 2-stdg. Kochen wurde mit Eis und Salmiak zersetzt. Der beim Abdestillieren des Benzols im Vakuum hinterbleibende Rückstand schied nach neuerlichem Verdünnen mit Benzol oder Petroläther 16–17 g Acetophenon-pinakon ab: aus Benzin Prismen, Schmp. 117–118.5°. In der ursprünglichen Mutterlauge ist ein Gemisch der beiden diastereomeren Acetophenon-pinakone enthalten, das auch direkt zur thermischen Umlagerung verwendet werden kann.

Die Umsetzung mit Phosphorpentoxyd erfolgte wie oben. Bei gelindem Anwärmen trat Lösung und Reaktion ein, die unter Selbsterwärmung bis fast zum Siedepunkt der Flüssigkeit verlief. Die Aufarbeitung lieferte ein bald erstarrendes Öl, das mit eiskaltem Petroläther angerieben, abgesaugt und auf Ton abgepreßt wurde. Ausbeute 12.5 g. Zweimalige Krystallisation aus Petroläther ergab ein scharf bei 41–43° schmelzendes Produkt, das ω-Phenyl-ω, ω-dimethyl-acetophenon (XII).

Isonitrosoverbindung des 2-Phenyl-3-methyl-indens (V): Aus 1.4 g des Kohlenwasserstoffs in möglichst wenig Alkohol, 3.8 ccm Amylnitrit und einer Auflösung von 1.8 g Natrium in 30 ccm Alkohol, wobei Umschlag der Farbe von gelb nach orangerot eintrat. Nach 24 Stdn. wurde mit viel Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert, der Äther mit viel Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Der Rückstand krystallisierte sehr schnell; er wurde mit Petroläther angerieben, abgesaugt und mit Methylalkohol nachgewaschen. 1.3 g ockergelbe Nadeln, die aus Methylalkohol in bergkrystall-artigen, besser aus Benzin-Benzol in prismatischen Krystallen herauskamen. Schmp. 184–185°.

0.1146 g Sbst.: 0.3431 g CO₂, 0.0595 g H₂O.

C₁₆H₁₃ON. Ber. C 81.7, H 5.6. Gef. C 81.7, H 5.8.

Isonitrosoverbindung des 2-Methyl-3-phenyl-indens (VI): 1 g 3-Phenyl-2-methyl-indon³⁰⁾ und 0.4 g fein gepulvertes Hydroxylamin-Chlorhydrat wurden in 15 ccm Alkohol 5 Stdn. gekocht. Beim Erkalten schieden sich 1 g gelbe Würfel aus, die mit konz. Schwefelsäure die typische rotviolette Farbreaktion der Indon-oxime gaben. Aus Methylalkohol prächtige, glasklare, gelbe Würfel vom Schmp. 198–199°.

0.1193 g Sbst.: 0.3565 g CO₂, 0.0618 g H₂O.

C₁₆H₁₃ON. Ber. C 81.7, H 5.6. Gef. C 81.5, H 5.8.

Weitere Versuche zur Synthese des Kohlenwasserstoffs IV: Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, habe ich zur Synthese des

²⁸⁾ Dissertation Ferdinand Schürmann, Münster i. W. 1929.

²⁹⁾ vergl. Tiffeneau u. J. Lévy, Bull. Soc. chim. France [4] 41, 1351, u. zw. 1362 [1927]; Ramat-Lucas u. Salmon-Legagneur, l. c.

³⁰⁾ Bergmann, Taubadel u. Weiss, B. 64, 1493, u. zw. 1501 [1931].

2-Phenyl-3-methyl-indens (IV) zunächst noch einige andere Wege eingeschlagen, die aber nicht zum Ziele führten und deshalb nur kurz skizziert seien. 3-Phenyl-3-methyl-hydrindon-(1), das aus β, β -Diphenyl-buttersäure-chlorid³¹⁾ durch Cyclisierung leicht zugänglich ist, ließ sich glatt in 2-Stellung bromieren. Ähnlich wie beim 3,3-Diphenyl-2-brom-hydrindon-(1)³²⁾ sollte dann Bromwasserstoff abgespalten werden, worauf die durch Phenylwanderung erfolgende Stabilisierung zum 2-Phenyl-3-methyl-inden geführt hätte³³⁾. Jedoch konnte ich durch HBr-Abspaltung kein krystallisiertes Produkt gewinnen. Auch der Versuch, α -Phenyl-zimtsäure-chlorid in 2-Phenyl-indon zu verwandeln und dann in dieses mit Hilfe von Methyl-magnesiumjodid die erforderliche Methylgruppe einzuführen, scheiterte, weil schon bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf α -Phenyl-zimtsäure nicht das Säure-chlorid, sondern eine in dunkelroten Krystallen (Schmp. 230–231°) erhältliche Verbindung vom doppelten Molekulargewicht des gewünschten Indons erhalten wurde. Da ein wirkliches Dimeres des 2-Phenyl-indons farblos sein dürfte³⁴⁾, möchte ich mit allem Vorbehalt dem roten Körper die Formel eines 2-Phenyl-3-[α -phenyl-cinnamoyl]-indons, $\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\begin{array}{l} \text{C}[\text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5] : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{array}$, zuerteilen, die Farbe und Bildungsweise gut erklären würde.

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Ber. C 87.4, H 4.9, M 412. Gef. C 87.2, H 4.7, M 367, 401.

Wie nach J. v. Braunn¹⁰⁾ aus 3-Phenyl-inden durch Überhitzung 2-Phenyl-inden hergestellt werden kann, so sollte man aus 3-Phenyl-2-methyl-inden (X) die Bildung von 2-Phenyl-3-methyl-inden erwarten können. Eine Synthese des 2-Methyl-3-phenyl-indens (X), das bereits von Mayer, Sieglitz und Ludwig³⁵⁾ kurz beschrieben worden ist, im präparativen Maßstabe gelang jedoch nicht, denn das Hydrazon des 3-Phenyl-2-methyl-indons spaltete beim Behandeln mit Natrium-äthylat nach L. Wolff³⁶⁾ nicht allein Stickstoff ab, sondern wurde zugleich quantitativ zum 2-Methyl-3-phenyl-hydrinden hydriert.

3-Phenyl-3-methyl-hydrindon-(1).

β, β -Diphenyl-buttersäure-chlorid wird durch 2-stdg. Kochen von β, β -Diphenyl-buttersäure³⁰⁾ mit der 3-fachen Gewichtsmenge Thionylchlorid dargestellt und durch Vakuum-Destillation gereinigt. Sdp.₁₈ 193–194°. Ausbeute: 90% der Säure.

0.1138 g Subst.: 0.3101 g CO_2 , 0.0610 g H_2O . — 0.1596 g Subst. verbrauchten nach dem Behandeln mit Na-Äthylat 6.15 ccm $n/10$ - AgNO_3 -Lösung.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{OCl}$. Ber. C 74.6, H 5.8, Cl 13.4. Gef. C 74.3, H 6.0, Cl 13.7.

In eine Auflösung des Chlorids in dem 10-fachen Volumen Schwefelkohlenstoff wird die halbe Gewichtsmenge Aluminiumchlorid eingetragen,

³¹⁾ Darstellung nach Bergmann u. Weiss, A. **480**, 73 [1930].

³²⁾ Moureu, Bull. Soc. chim. France [4] **48**, 1371 [1928].

³³⁾ Daß bei dieser Reaktion das Phenyl und nicht das Methyl wandern würde, entsprach allen Erfahrungen bezüglich der Retropinakolin-Umlagerung, wie eine solche auch in den obigen Fällen eintritt bzw. eintreten sollte; vergl. Porter, Molecular rearrangements, S. 85ff. (New York, 1928).

³⁴⁾ vergl. z. B. Stoermer u. Förster, B. **52**, 1255, u. zw. 1261 [1919]; R. de Fazi, Gazz. chim. Ital. **49**, II 253 [1920], **54**, 85, 996, 1000 [1924], **57**, 551 [1927].

³⁵⁾ B. **54**, 1401 [1921].

³⁶⁾ A. **394**, 86 [1912].

wobei Reaktion und Ausscheidung einer unlöslichen AlCl_3 -Verbindung eintritt. Nach 4-stdg. Kochen wird wie üblich aufgearbeitet. Sdp.₁₆ 197–199°. Ausbeute: 80% des Säure-chlorids.

0.1392 g Sbst.: 0.4410 g CO_2 , 0.0775 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 86.4, H 6.3. Gef. C 86.4, H 6.2.

3-Phenyl-3-methyl-2-brom-hydrindon-(I): Aus dem Hydrindon und der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstoff. Nach mehreren Stunden wird mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Äther angerieben (7.5 g) und aus Benzin (kurz kochen!) umkrystallisiert. Derbe Rhomboeder vom Schmp. 108–110°.

0.1234 g Sbst.: 0.2882 g CO_2 , 0.0499 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{OBr}$. Ber. C 63.8, H 4.3. Gef. C 63.7, H 4.5.

Versuche der Bromwasserstoff-Abspaltung durch Erhitzen auf 200–250° mit Schwefel oder Phosphorpentoxyd oder ohne Zusatz, sowie mit Hilfe von Chinolin, Pyridin oder Dimethyl-anilin führten zu keinem krystallisierten Produkt.

Darstellung des 2-Methyl-3-phenyl-hydrindens.

Hydrazon des 2-Methyl-3-phenyl-indons: 5.4 g Indon wurden in 15 ccm Propylalkohol gelöst und mit 3 g Hydrazin-Hydrat 48 Stdn. gekocht; beim Erkalten schieden sich 5.1 g Hydrazon aus, die nochmals aus Propylalkohol umkrystallisiert wurden. Schimmernde, gelbe Blättchen, Schmp. 124–125°.

0.0906 g Sbst.: 0.2724 g CO_2 , 0.0486 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Ber. C 82.0, H 6.0. Gef. C 82.0, H 6.0.

Wurde der Versuch im Bombenrohr bei 115–120° (6 Stdn.) ausgeführt, so wurde dasselbe Produkt in schlechterer Ausbeute erhalten. Aus den gleichzeitig entstehenden tiefroten Schmieren ließ sich durch Anreiben mit Aceton das Ketazin des 2-Methyl-3-phenyl-indons isolieren. Dunkelrote Prismen aus Propylalkohol oder Methyl-äthyl-keton. Schmp. 203–204°.

4.959 mg Sbst.: 15.950 mg CO_2 , 2.44 mg H_2O . — 3.418 mg Sbst.: 0.187 ccm N (22°, 763 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2$. Ber. C 88.1, H 5.5, N 6.4. Gef. C 87.7, H 5.5, N 6.4.

2-Methyl-3-phenyl-hydrinden: 3.36 g Hydrazon wurden mit einer Auflösung von 1 g Natrium in 20 ccm Alkohol 14 Stdn. auf 145° erhitzt. Der Röhren-Inhalt wurde angesäuert und ausgeäthert. Aus dem Äther hinterblieb ein gelbes Öl: 17.7 g vom Sdp.₁₀ 181° aus 6 solchen Ansätzen.

0.1349, 0.1717 g Sbst.: 0.4565, 0.5803 g CO_2 , 0.0946, 0.1159 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}$. Ber. C 92.3, H 7.7. Gef. C 92.3, 92.2, H 7.8, 7.6.

Methyl-hydrobenzoin³⁷⁾ und P_2O_5 .

Die Einwirkung erfolgte nach den Angaben von Tiffeneau und Dorlen-court¹²⁾. Der Rückstand der mit Soda gewaschenen und eingedampften Benzol-Lösung schied beim Verdünnen mit Methylalkohol 0.6 g 2-Phenyl-inden (XIII) aus, das, aus Propylalkohol umkrystallisiert, bei 165–167° schmolz und durch Analyse und Mischprobe¹⁶⁾ identifiziert wurde.

4.735 mg Sbst.: 16.265 mg CO_2 , 2.70 mg H_2O . — 0.307, 0.314 mg Sbst. in 3.570, 3.790 mg Campher: $\Delta = 17.5$, 17.0°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}$. Ber. C 93.7, H 6.3, M 192. Gef. C 93.7, H 6.4, M 197, 195.

³⁷⁾ Darstellung nach J. Lévy, Bull. Soc. chim. France [4] 29, 871 [1921]; Meisenheimer, A. 456, 147 [1927]; Schlenk u. Bergmann, A. 463, 118 [1928].

Beim Stehen der vom 2-Phenyl-inden abgetrennten Flüssigkeit schieden sich 0.2 g einer höher schmelzenden Substanz aus, die vereinigt wurden mit dem Rückstand von der Destillation der flüssigen Anteile (s. unt.)³⁹⁾. Aus Propylalkohol oder Benzin zu Rosetten vereinigte Tafeln vom Schmp. 169 bis 171°: XIV oder XV³⁹⁾.

5.020 mg Sbst.: 15.770 mg CO₂, 2.94 mg H₂O. — 0.234, 0.332, 0.159 mg Sbst. in 2.455, 3.650, 1.400 mg Campher: $\Delta = 10.2, 8.8, 12.2^{\circ}$.

C₃₀H₂₈O₂. Ber. C 85.7, H 6.7, M 420. Gef. C 85.7, H 6.6, M 374, 414, 372.

Das ölige Hauptprodukt der Reaktion (7.7 g) siedete unter 11 mm bei 167.5–168° und wurde durch Darstellung des Semicarbazons (2 g Verbindung, 1.2 g Semicarbazid-Chlorhydrat, 1 g K-Acetat in wäßrigem Methanol) als α, α -Diphenyl-propionaldehyd identifiziert. Aus Methylalkohol dünne Parallelepipeda vom Schmp. 193–193.5°.

Im Gegensatz zu den Angaben von Tiffeneau und Dorlencourt verläuft die Reaktion gleich, wenn man das Phosphorpentoxyd zum Methylhydrobenzoin gibt oder wenn man umgekehrt verfährt.

Einwirkung von Acetylbromid auf Desoxybenzoin-pinakon (XVI): Desoxybenzoin-pinakon vom Schmp. 213°⁴⁰⁾ (oder ein Gemisch der Diastereomeren) wurde mit der 4-fachen Menge Acetylbromid 1 Stde. gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen und das ausgeschiedene Produkt aus Eisessig, sodann aus Alkohol umkrystallisiert. In den fast farblosen Krystallen vom Schmp. 118.5–119.5° liegt das 1.2-Diphenyl-3-benzyl-inden (XVII) vor. (Ausbeute 70% des Ausgangsmaterials.)

0.1315 g Sbst.: 0.4530 g CO₂, 0.0739 g H₂O.

C₂₈H₂₂. Ber. C 93.9, H 6.1. Gef. C 94.0, H 6.3.

Reduktion des 1-Benzal-2.3-diphenyl-indens (XVIII) mit Aluminium-amalgam.

12 g des Kohlenwasserstoffs (XVIII)⁴¹⁾ wurden in 100 ccm Dioxan gelöst und in der Wärme 40 g frisch amalgamiertes Aluminium zugesetzt. Es trat heftige Reaktion ein, die durch Zugabe von 2-mal 15 ccm Wasser in Gang gehalten wurde und zur Entfärbung der tiefgelben Lösung führte. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde noch $\frac{3}{4}$ Stdn. gekocht, heiß abgesaugt und der Rückstand mit heißem Dioxan ausgewaschen. Dann wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand, ein zähes, gelbes Öl, mit etwas Äther im Eisschrank stehen gelassen. Dabei erstarrte er und wurde nach dem Anreiben mit Petroläther abgesaugt. Ausbeute 9.8 g. Die Zerlegung des Isomeren-Gemisches erfolgte nach Oréchoff¹⁶⁾ durch fraktionierte Krystallisation aus Petroläther. Dabei schieden sich zunächst die

³⁹⁾ In den Mutterlaugen hiervon schied sich beim Stehen noch eine minimale Menge einer Substanz aus, die nach der Krystallisation aus Benzin Nadeln vom Schmp. 177–180° bildete, aber nicht näher untersucht werden konnte.

³⁹⁾ Nach J. Lévy, Bull. Soc. chim. France [4] 29, 865 [1921], soll der Kohlenwasserstoff von Tiffeneau u. Dorlencourt identisch sein mit obigem Dioxan-Derivat. Die beiden Verbindungen besitzen zwar außerordentlich ähnliche Schmelzpunkte, sind aber, wie allein die Analyse zeigt, von einander verschieden. Die Angaben der französischen Forscherin sind im Sinne der obigen Ausführungen zu berichtigen.

⁴⁰⁾ Darstellung nach Plank, A. 248, 16 [1888].

⁴¹⁾ Darstellung nach Oréchoff, B. 47, 93 [1914].

gelblichen Prismen des 1-Benzyl-2,3-diphenyl-indens (XIX) ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 118,5–120° schmolzen. Aus dem Filtrat krystallisierte das 1,2-Diphenyl-3-benzyl-inden (XVII) in langen, völlig farblosen, dünnen Nadeln, die gleichfalls aus Alkohol umkrystallisiert wurden und dann bei 117–119,5° schmolzen. Diese zweite Substanz erwies sich durch Mischprobe als identisch mit der im vorigen Versuch erhaltenen, erniedrigte jedoch den Schmelzpunkt des beschriebenen Isomeren auf 92°.

Synthese des 1-Benzyl-2,3-diphenyl-indens (XIX).

2,3-Diphenyl-inden: 18 g 1,2-Diphenyl-inden⁴²⁾ wurden in 180 ccm Alkohol suspendiert; dazu wurden 10 ccm 10-proz. Kalilauge gefügt, die sofortige klare Lösung bewirkten. Dann wurde noch 2 Min. gekocht und erkalten gelassen. Die sich ausscheidenden Krystalle wurden aus Benzin umgelöst und zeigten dann den richtigen Schmp. von 111°⁴³⁾.

Aus 2,5 g Quecksilberdiäthyl hergestelltes Lithiumäthyl⁴⁴⁾ wurde mit 2,5 g 2,3-Diphenyl-inden versetzt und 2 Tage unter Quecksilber-Verschuß bei 65° gehalten. Aus der klaren Lösung begann sich sehr bald 2,3-Diphenyl-inden-lithium-(1) (XX) abzuscheiden. Nach dem Erkalten setzte man 3 ccm (Überschuß) frisch destilliertes Benzylchlorid zu, hielt 2 Tage bei 65° und 1 Tag auf der Schüttelmaschine bei gewöhnlicher Temperatur⁴⁵⁾. Dann wurde mit Wasser zersetzt und die benzolische Lösung nach dem Waschen und Trocknen im Vakuum eingedampft, wobei auch das überschüssige Benzylchlorid mitübergetrieben wurde. Den Rückstand bildete ein zähes Öl, das durch Anreiben mit Petroläther und Aceton zur teilweisen Krystallisation gebracht werden konnte. Ausbeute 1,47 g. Aus Petroläther derbe, gelbliche Prismen, die sich mit dem gleichgeformten und gleichschmelzenden Produkt des vorigen Versuchs als identisch erwiesen.

Äthyl-hydrobenzoin⁴⁶⁾ (XXI) und P₂O₅.

Die Reaktion wurde in der oben für Methyl-hydrobenzoin angegebenen Weise durchgeführt, das ölige Produkt der Vakuum-Destillation unterworfen. Dabei gingen 65% des eingesetzten Äthyl-hydrobenzoin unter 11 mm bei 174–176° über: α, α -Diphenyl-butyraldehyd (XXIII), der durch sein Semicarbazon⁴⁷⁾ identifiziert wurde (Darstellung wie beim Diphenyl-propionaldehyd, s. S. 120). Aus Tetrachlor-äthylen oder besser Benzol dünne Prismen vom Schmp. 175–176°, die die letzten Reste Lösungsmittel erst bei 140° (sied. Xylol) im Vakuum abgeben.

0.0971 g Subst.: 0.2588 g CO₂, 0.0590 g H₂O.

C₁₇H₁₉ON₃. Ber. C 72.6, H 6.8. Gef. C 72.7, H 6.8.

Der Destillationsrückstand schied beim Anreiben mit Methylalkohol-Aceton in einer Menge von 30% des Ausgangsmaterials Krystalle ab. Aus

⁴²⁾ Darstellung nach Oréchoff, B. 47, 89 [1914]; Bergmann u. Weiss, A. 480, 74 [1930].

⁴³⁾ vergl. dazu Oréchoff, C. 1923, I 1619; Ruggli, A. 414, 125, u. zw. 129 [1917].

⁴⁴⁾ Schlenk u. Holtz, B. 50, 262 [1917]; vergl. Schlenk u. Bergmann, A. 463, 192 [1928].

⁴⁵⁾ Bei kürzerer Reaktionsdauer und gewöhnlicher Temperatur verläuft die Umsetzung nach meinen Erfahrungen nicht vollständig.

⁴⁶⁾ Darstellung nach Tiffeneau u. Dorlencourt, Ann. Chim. Phys. [8] 16, 256 [1909]. ⁴⁷⁾ Tiffeneau u. Oréchoff, Bull. Soc. chim. France [4] 29, 422 [1921].

Methylalkohol dünne Blätter vom Schmp. 139—140°: XIV oder XV (statt $\text{CH}_3\text{:C}_2\text{H}_5$).

5.159 mg Sbst.: 16.200 mg CO_2 , 3.22 mg H_2O . — 0.269, 0.271 mg Sbst. in 3.015, 3.160 mg Campher: $\Delta = 8.9$, 8.9°.

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2$. Ber. C 85.7, H 7.1, M 448. Gef. C 85.6, H 7.0, M 401, 385.

Benzyl-hydroanisoin (XXII) und P_2O_5 .

Darstellung nach Oréchoff⁴⁸⁾ aus Anisoin und Benzyl-magnesiumchlorid. Aus Alkohol verfilzte Nadeln. Schmp. 155—155.5°.

In eine heiße Lösung von 15 g Benzyl-hydroanisoin in 105 ccm Benzol wurden 10 g Phosphorpentoxid in Portionen eingetragen; es trat Tiefviolett-färbung auf. Nach 16 Stdn. wurde auf Eis gegossen und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Der Rückstand der benzolischen Flüssigkeit bestand aus 2.3 g derben Krystallen (A) und einem Öl, das nach dem Abgießen und Anreiben mit Methylalkohol und Äther krystallisierte: 5.9 g (B). Verbindung B wurde aus Petroläther umgelöst, dem man zweckmäßig etwas Benzol zusetzte, und dann nochmal aus reichlich Alkohol umkrystallisiert. Glasklare, lange Prismen vom Schmp. 65—65.5°. Es liegt 1,1-Dianisyl-3-phenylpropanon-(2) (XXV) vor, wie die Analyse und der alkalische Abbau ergab.

0.1308 g Sbst.: 0.3824 CO_2 , 0.0741 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Ber. C 79.8, H 6.4. Gef. C 79.7, H 6.3.

Abbau: 1.5 g wurden mit 20 ccm 25-proz. alkohol. Kalilauge $3\frac{1}{2}$ Stdn. im Rohr auf 125—130° erhitzt; nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die ätherische Schicht hinterließ nach dem Abdampfen einen schnell erstarrenden Rückstand, der mit Methylalkohol angerieben, abgesaugt und aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert wurde: Blätter, die für sich und mit Di-*p*-anisyl-methan gemischt bei 50—52.5° schmolzen. Ausbeute 0.6 g. Die alkalisch-wäßrige Schicht wurde stark eingengt, angesäuert, ausgeäthert und der Äther-Rückstand der Vakuum-Destillation (11 mm) unterworfen. Bei 144—147° ging ein in Blättern erstarrendes Destillat über (0.35 g), das bei 72—75° schmolz und den Schmelzpunkt reiner Phenyl-essigsäure (77—78°) nicht erniedrigte.

Verbindung A wurde nach dem Waschen mit reichlich Äther aus Propylalkohol umkrystallisiert und schmolz dann bei 139—140°. Es liegt in ihr Dianisyl-benzyl-acetaldehyd (XXIV) vor.

0.1291 g Sbst.: 0.3772 g CO_2 , 0.0738 g H_2O . — 0.0205 g Sbst. in 0.2004 g Campher: $\Delta = 12.0^\circ$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Ber. C 79.8, H 6.4, M 346. Gef. C 79.7, H 6.4, M 341.

Dieselbe Substanz wurde einmal erhalten, als Benzyl-hydroanisoin bei 100° zur Konstanz getrocknet werden sollte.

0.1741 g Sbst. verloren 0.0083 g an Gewicht.

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_4$. Ber. H_2O 4.9. Gef. H_2O 4.8.

Abbau: 1.8 g wurden mit 20 ccm 25-proz. alkohol. Kalilauge im Rohr 3 Stdn. auf 125° erhitzt. Dann wurde mit Wasser und Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Abdampfen der ätherischen Schicht hinterblieb ein gelbes Öl, das sehr bald krystallisierte. Ausbeute 1.42 g. Aus Alkohol schwach gelbliche, lange Prismen vom Schmp. 98—99°. Es liegt Dianisyl-benzyl-methan (XXVI) vor, wie durch Analyse und Mischprobe mit einem nach Oréchoff⁴⁸⁾ dargestellten Präparat erwiesen wurde. (Die Schmelzpunkts-Angabe des genannten Forschers ist unrichtig.)

0.1137 g Sbst.: 0.3446 g CO_2 , 0.0735 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Ber. C 83.0, H 6.9. Gef. C 82.7, H 7.2.

⁴⁸⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 25, 174 [1919].