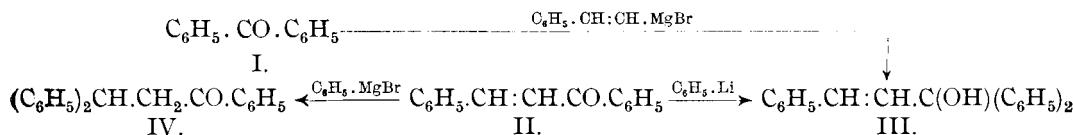


314. A. Lüttringhaus jun.: Eine glatt verlaufende Synthese des Diphenyl-styryl-carbinols (Vorläuf. Mitteil.).

(Eingegangen am 25. August 1934.)

Vor einer Reihe von Jahren hat das Diphenyl-styryl-carbinol (III) von bestimmten radikal-chemischen Gesichtspunkten aus eine gewisse Beachtung gefunden. Der erste, der die Substanz herzustellen versuchte, war Kohler¹⁾. Er ließ Magnesium-brombenzol auf Benzal-acetophenon (II) einwirken, fand aber, daß sich die Grignard-Verbindung bei dieser Reaktion nicht an die C:O-Doppelbindung, sondern an die Enden des konjugierten Systems C:C:C:O addiert; es entsteht nach II → IV über das Brom-magnesium-Enolat das gesättigte Keton β, β -Diphenyl-propiophenon (IV). Diese damals neuartige Reaktion α, β -ungesättigter Carbonylverbindungen hat Kohler²⁾ dann an einem großen Versuchs-Material eingehend studiert. Es zeigte sich, daß gelegentlich auch die normale 1.2-Addition eintritt, zumeist aber beide Reaktionen nebeneinander stattfinden. In der oben angeführten Umsetzung des Benzal-acetophenons handelt es sich jedoch sicherlich um eine reine 1.4-Addition; dies konnten Ziegler und Ochs³⁾ mit einem ähnlichen, für diesen Zweck besonders geeigneten Beispiel, der Reaktion von Magnesium-*p*-bromanisol mit Benzal-*p*-methoxy-acetophenon belegen; sie fanden, daß das bei 1.2-Addition zu erwartende Di-*p*-anisyl-styryl-carbinol, das durch Bildung eines farbigen Perchlorates besonders leicht nachweisbar ist, auch nicht in Spuren entsteht.



Zwecks Gewinnung von Diphenyl-styryl-carbinol haben dann später Ziegler⁴⁾, K. H. Meyer und Schuster⁵⁾, sowie Straus und Ehrenstein⁶⁾ die Umsetzung von Magnesium-bromstyrol mit Benzophenon (I) studiert. Die Darstellung der reinen Substanz erwies sich als nicht ganz einfach, doch konnten Ziegler, Richter und Schnell⁷⁾ mit Hilfe eines besonderen Kunstgriffes die Ausbeute auf etwa 20 % bringen.

Gelegentlich anders gerichteter Arbeiten fand ich eine überraschend glatt verlaufende Synthese des Carbinols: Ich ließ Lithium-phenyl, das durch die Arbeit von Ziegler und Colonius⁸⁾ bequem zugänglich geworden ist, auf Benzal-acetophenon einwirken und erhielt dabei praktisch ausschließlich Diphenyl-styryl-carbinol. Im Gegensatz zum Magnesium-brombenzol addiert sich also Lithium-phenyl glatt an die C:O-Doppelbindung des ungesättigten Ketons.

Die Reaktion wurde in üblicher Weise durch Zufließenlassen der ätherischen Lösung von 20.8 g (0.1 Mol) Benzal-acetophenon zu 110 ccm 1-*n*. ätherischer Lithium-phenyl-Lösung ausgeführt. Die klare Lösung wurde mit verd. Essigsäure zersetzt und mit Bicarbonat und Wasser ge-

¹⁾ C. 1904, II 444.

²⁾ Amer. chem. Journ. 38, 511 [1907].

³⁾ B. 55, 2257 [1922].

⁴⁾ B. 54, 3003 [1921].

⁵⁾ B. 55, 815 [1922].

⁶⁾ A. 442, 93 [1925].

⁷⁾ A. 443, 161 [1925].

⁸⁾ A. 479, 135 [1930].

waschen. Nach Abdampfen des Äthers und Zugabe von Petroläther krystallisierten 25.4 g (89 % d. Th.) des Carbinols in schönen Nadeln aus, die, aus Ligroin umgelöst, bei 108—111° schmolzen und in allen Eigenschaften mit dem Diphenyl-styryl-carbinol identisch waren: mit 1-proz. methylalkohol. Schwefelsäure bildete sich der charakteristische Methyläther vom Schmp. 98°, beim Kochen mit Eisessig-Schwefelsäure das schwerlösliche dimere Allen vom Schmp. 211° (l. c., 4—7).

Unterschiede von lithium- und magnesium-organischen Verbindungen in bezug auf den Wirkungs-Grad sind wiederholt beobachtet worden. Das hier angeführte Beispiel für Verschiedenheit in der Wirkungs-Weise dürfte bei der Ausschließlichkeit, mit der sich die Magnesiumverbindung in 1.4-, die Lithiumverbindung in 1.2-Stellung addiert, besonders übersichtlich sein. Auch Wittig⁹) hat schon bei anderen Reaktionen (mit Naphthalsäure-anhydrid bzw. -dimethylester) eine unterschiedliche Wirkungsweise von Phenyl-magnesiumbromid und Phenyl-lithium beobachtet und theoretisch zu deuten gesucht.

Es ist beabsichtigt, das Verhalten von Lithium- und ähnlichen Metall-alkylen gegenüber α , β -ungesättigten Ketonen, Nitrilen usw. in weiterem Umfange zu untersuchen.

315. Harry Raudnitz: Erwiderung auf die vorläufige Mitteilung von H. Leonhardt und W. Buscke über Ptero-santalín.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Deutsch. Universität Prag.]

(Eingegangen am 27. August 1934.)

Im August-Heft¹⁾ dieser Zeitschrift sehen sich die H. Leonhardt und W. Buscke durch eine Arbeit²⁾ von mir und meinen Mitarbeitern über das rote Sandelholz-Pigment, das sog. Santalin, veranlaßt, über einen neuen krystallisierten Farbstoff des Sandelholzes, der als Ptero-santalín bezeichnet wird, zu berichten. H. Leonhardt und Mitarbeiter behaupten von ihrem Ptero-santalín, daß es sich von allen bisher bekannten Sandelholz-Farbstoffen, einschließlich des von uns beschriebenen Santalins, dadurch unterscheide, daß es nicht nur ein krystallisiertes Hydrochlorid liefert, sondern auch selbst in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten ist, was wir in unserer Mitteilung nicht hervorgehoben hätten, weswegen sie glauben, das Recht für sich in Anspruch nehmen zu dürfen, im Ptero-santalín den ersten gut krystallisierten Farbstoff aus dem roten Sandelholz dargestellt zu haben.

Was die Berufung H. Leonhardts und W. Busckes auf die bisher bekannten Sandelholz-Farbstoffe anlangt, so haben wir in unserer Arbeit darauf hingewiesen, daß wir die von den einzelnen Autoren angewendeten Methoden nachgearbeitet hätten, ohne daß es uns gelungen wäre, zu einheitlichen Präparaten zu gelangen. Wir glaubten, uns auf diesen Hinweis beschränken zu können, ohne auf die Irrtümer, die in den Arbeiten³⁾ von Dieterle und Stegemann, sowie früherer Autoren niedergelegt sind, besonders aufmerksam machen zu müssen. Auch diesmal wollen wir uns mit der sachlichen Feststellung begnügen, daß die von früheren Bearbeitern des Sandelholzes isolierten Farbstoffe als uneinheitliche, amorphe, in ihrer Elementar-zusammen-

⁹) B. 64, 2405 [1931].

¹⁾ B. 67, 1403 [1934].

²⁾ B. 67, 1036 [1934].

³⁾ vergl. Literatur: B. 67, 1036 [1934].