

Benzyläther des Faktors III (V): In eine Mischung von 50 mg *Faktor III* und 80 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in 300 ccm Wasser werden bei 37° unter lebhaftem Rühren während 8 Stdn. in kleinen Portionen 24 ccm *Benzylbromid* eingetragen. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie bei der Herstellung von I. In der Cellulosepulver-Säule läuft V unter Verwendung des gleichen Entwicklers mit dem *R*-Wert 0.48. Das Produkt kristallisiert in roten Nadeln. Ausbeute an reiner krist. Substanz 35 mg.

2-Hydroxy-äthyläther des Faktors III (VI): 50 mg *Faktor III* werden ebenso, wie vorhergehend beschrieben, mit 24 ccm *Äthylbromhydrin* umgesetzt. Man arbeitet dann wie bei der Darstellung von I auf. Die gereinigte wäßrige Lösung wird i. Vak. auf ein kleines Volumen eingengt, auf Schleicher & Schüll-Papier Nr. 2071 aufgetragen und bei p_{H} 11 (0.1 *m* Na_2CO_3) der Elektrophorese unterworfen. Abgesehen von geringen Spuren an Nebenprodukten bilden sich zwei Zonen, eine starke, rote, schwach anodisch laufende Zone des unveränderten Faktors III und eine elektrophoretisch neutrale rote Zone von VI. Nach Elution dieser Zone und üblicher Reinigung erhält man das rasch in dunkelroten Nadeln kristallisierende *Produkt VI* in einer Ausbeute von 12 mg.

Allyläther des Faktors III (VII): In eine Mischung von 50 mg *Faktor III* und 80 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in 300 ccm Wasser werden bei 37° unter lebhaftem Rühren während 2 Stdn. in kleinen Portionen 20 ccm *Allylbromid* eingetragen. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie bei der Herstellung von I. In der Cellulosepulver-Säule läuft VII unter Verwendung des gleichen Entwicklers mit dem *R*-Wert 0.6. Ausbeute an reiner krist. Substanz (rote Nadeln) 32 mg.

ALFRED DIERICHS und ERICH PREU

BEITRAG ZUR SELBSTKONDENSATION VON DIALKYLPHENYLCARBINOLEN

Aus dem Institut für Organische Chemie und Chemie der Kohle und Öle
an der Bergakademie Freiberg (Sachsen)

(Eingegangen am 31. Januar 1957)

Bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Dimethylphenylcarbinol und ähnliche Carbinole entstehen in hoher Ausbeute substituierte Indanderivate. Bei dieser Cyclodehydratisierung können Zwischenprodukte erhalten werden, die darauf hinweisen, daß diese Reaktion nicht über α -substituierte Styrole verläuft.

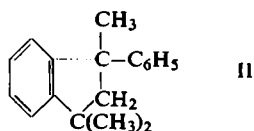
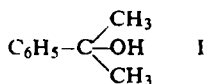
Dimethylphenylcarbinol (I) ist durch eine in Gegenwart von organischen Kobaltsalzen fast quantitativ durchzuführende Disproportionierung von Cumylhydroperoxyd und Cumol leicht zugänglich geworden¹⁾. Wir beschäftigten uns in einem anderen Zusammenhange sehr eingehend mit dieser Substanz, worüber bereits berichtet wurde²⁾.

¹⁾ HERCULES POWDER CO. (Erf. E. J. LORAND und J. E. REESE), Dtsch. Bundes-Pat. 917306; C. 1955, 5181.

²⁾ A. DIERICHS und E. PREU, Freiburger Forschungshefte A 51, 109 [1956].

Interessante Umsetzungen ergaben sich bei der Behandlung von Dimethylphenylcarbinol mit Mineralsäuren. Nach mehrstündigem Kochen mit konz. Schwefelsäure konnte aus der schwarzen Lösung in 70-proz. Ausbeute eine ätherlösliche, leicht kristallisierbare, fast farblose Substanz vom Schmp. 52° gewonnen werden; aus den beim Umkristallisieren erhaltenen Mutterlaugen wurde durch Vakuumdestillation eine weitere kristallisierbare Substanz in einer Ausbeute von etwa 1.5 % erhalten, die unscharf bei 120° schmolz. Ersetzt man bei dieser Reaktion die Schwefelsäure durch Polyphosphorsäure, so ist es möglich, bei einer nahezu quantitativen Ausbeute die Reaktionszeit auf wenige Minuten zu verkürzen. Beide Produkte sind reine Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{18}H_{20}$.

Durch oxydativen Abbau, thermische Spaltung, mit Hilfe der Dispersions-Refraktions-Methode und der Infrarotspektroskopie konnte nachgewiesen werden, daß der Kohlenwasserstoff vom Schmp. 52° mit dem zuerst von M. TIFFENEAU³⁾ schon vor 50 Jahren beschriebenen „dimeren α -Methylstyrol“ identisch ist. Über diese durch eine Behandlung von α -Methylstyrol mit Mineralsäure leicht zugängliche Verbindung ist später wiederholt berichtet worden⁴⁾. Während hierfür früher von STAUDINGER die Konstitution des 1.3-Diphenyl-1.3-dimethyl-cyclobutans angenommen wurde, konnten BERGMANN und Mitarbb. erstmals nachweisen, daß es sich hierbei um das 1.1.3-Trimethyl-3-phenyl-indan (II) handelt.



Wir haben für unseren bei 52° schmelzenden Kohlenwasserstoff die Bergmannsche Konstitutionsbeweissführung nachgearbeitet und bestätigt. Darüber hinaus wurden von den Herren Prof. Dr. LUTHER, T. H. Braunschweig, und Dr. DIETRICH in Fa. ERNST LEITZ, Wetzlar, freundlicherweise Infrarotspektrogramme dieses Kohlenwasserstoffs im kristallisierten Zustand aufgenommen, die beide vollkommen identisch sind⁵⁾. Das Spektrum von II ist demjenigen des 1-Methyl-3-phenyl-indans (III), des dimeren Styrols, das von B. B. CORSON, J. DORSKY, J. E. NICKELS, W. M. KUTZ und H. I. THAYER⁵⁾ veröffentlicht wurde, sehr ähnlich. Eine Bande bei 696 cm^{-1} spricht für das Vorliegen eines monosubstituierten Benzolrings, während eine starke Bande bei 760 cm^{-1} für den o-substituierten Benzolkern des Indans charakteristisch ist. Die CH_2 -Valenzschwingung liegt bei 2920 cm^{-1} , die CH_2 -Deformationsschwingung bei 1480 cm^{-1} . Die für das bei 120° schmelzende Isomere evtl. in Frage kommende Konstitution als 9.9.10.10-Tetramethyl-9.10-dihydro-anthracen (IV) kommt für das untersuchte bei 52° schmelzende Produkt nicht in Betracht, da dann die aroma-

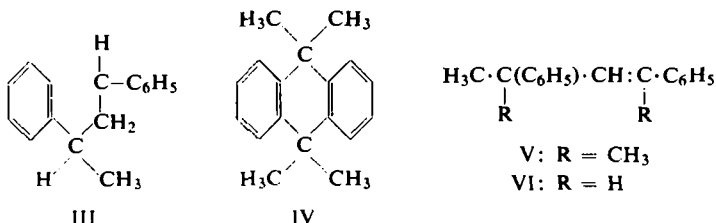
³⁾ Ann. Chimie Physique [8], 10, 158 [1906].

⁴⁾ Z. B. H. STAUDINGER und F. BREUSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 443 [1929]; E. BERGMANN, H. TAUBADEL und H. WEISS, ebenda 64, 1493 [1931]; E. BERGMANN und H. WEISS, Liebigs Ann. Chem. 480, 49 [1930].

⁵⁾ Das Spektrum soll in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., sowie Butterworths Scientific Publ., London, niedergelegt werden.

⁵⁾ J. org. Chemistry 19, 19 [1954].

tischen Sechsringe eine Bande bei etwa 740 cm^{-1} haben müßten. Ferner dürften die Banden bei 696 cm^{-1} und 2920 cm^{-1} nicht auftreten, da die entsprechenden Gruppen fehlen.

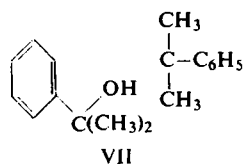


BERGMANN und Mitarbb.⁴⁾ erhielten bei der Behandlung von α -Methylstyrol mit konz. Schwefelsäure außer dem Indanderivat II auch eine ungesättigte Verbindung, der sie die Formel V zuschrieben.

Auch andere Forscher, z. B. J. RISI und D. GAUVIN⁶⁾ erhielten bei der Dimerisation von Styrol mit Zinntetrachlorid oder verd. Schwefelsäure neben 1-Methyl-3-phenylindan (III) ein ungesättigtes Dimeres VI.

Dagegen gelang es uns weder bei der Behandlung von Dimethylphenylcarbinol mit konz. oder verd. Schwefelsäure noch mit Zinntetrachlorid, Antimonpentachlorid oder Polyphosphorsäure ein ungesättigtes Zwischenprodukt zu erhalten. Allerdings entsteht bei der Behandlung von Dimethylphenylcarbinol mit 60-proz. Schwefelsäure ein sauerstoffhaltiges gesättigtes Produkt (VII). Wie die C,H- und Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, ist diese Verbindung mit dem von BERGMANN beschriebenen 2-Hydroxy-2-methyl-4,4-diphenyl-pentan, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$, isomer.

Bei nachträglicher Behandlung mit konz. Schwefelsäure geht VII ebenfalls in II über. Durch Oxydation mit Chromsäure wird sowohl aus VII wie aus II *o*-Benzoylbenzoesäure erhalten. Dies beweist wohl, daß die Kondensation von Dimethylphenylcarbinol mit Schwefelsäure nicht über α -Methylstyrol als Zwischenprodukt verläuft.



Denn sowohl BERGMANN als auch andere Forscher, die sich mit der Dimerisation von α -Methylstyrol beschäftigten, haben das zunächst erhaltene ungesättigte Zwischenprodukt als 2,4-Diphenyl-4-methyl-penten-(2) (V) beschrieben, während bei der Kondensation von Dimethylphenylcarbinol mit Schwefelsäure zunächst aus 2 Moll. Carbinol nur 1 Mol.

Wasser abgespalten wird, wobei gleichzeitig der Benzolring des noch erhaltenen Carbinols in *o*-Stellung angegriffen wird (VII).

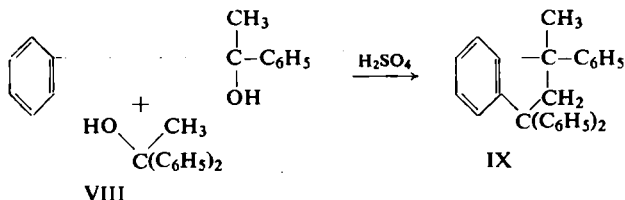
Hierin liegt, abgesehen von der erheblich höheren Ausbeute und der bedeutend leichteren Darstellungsart, der Vorzug der Gewinnung von 1.1.3-Trimethyl-3-phenylindan unmittelbar aus Dimethylphenylcarbinol im Vergleich zu dem zuerst von TIFFENEAU und allen späteren Forschern übernommenen Verfahren, die zwar auch vom Dimethylphenylcarbinol ausgingen, aber den Umweg über α -Methylstyrol wählten. Außerdem bereitet die Wasserabspaltung aus diesem Alkohol nach H. STAUDIN-

⁶⁾ Canad. J. Res., Sect. B 14, 255 [1936].

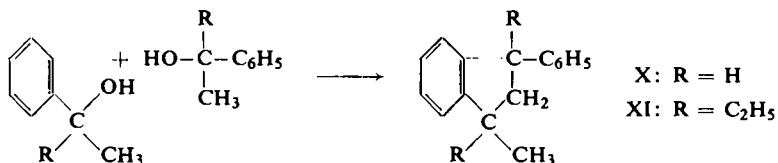
GER und F. BREUSCH⁷⁾ insofern Schwierigkeiten, als oft ein beträchtlicher Teil des gebildeten α -Methylstyrols polymerisiert wird.

ANWENDUNG DER KONDENSATION AUF ÄHNLICH GEBAUTE CARBINOLE

Vom *asymm.* Diphenyläthylen, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}_2$, ist durch die Arbeiten von BERGMANN und WEISS⁴⁾ sowie von C. S. SCHOEPFLE und J. O. RYAN⁸⁾ ein gesättigtes Dimeres bekanntgeworden, für das diese Forscher gleichfalls Indanstruktur (IX) annehmen. Während SCHOEPFLE und RYAN dieses Indan durch Umwandlung des Carbinols VIII in Methyl-diphenyl-chlormethan und Einwirkung von wasserfreiem Zinn-(IV)-chlorid in Benzol bei 10° auf jenes erhielten, konnten wir das 1.1.3-Triphenyl-3-methyl-indan (IX) aus dem Carbinol VIII direkt durch Einwirkung von siedender konz. Schwefelsäure gewinnen.



Die gleiche Reaktion lieferte mit Diäthylphenylcarbinol neben unverändertem Ausgangsmaterial nur undefinierte polymere Produkte. Dagegen konnten bei der Umsetzung von Methylphenyl- und Methyläthylphenyl-carbinol die erwarteten Phenylindane X und XI gewonnen werden. X erwies sich identisch mit dem bereits beschriebenen 1-Methyl-3-phenyl-indan (hochschmelzende Form)⁵⁾, das von den zitierten Forschern durch Behandlung von Styrol mit 71-proz. Schwefelsäure und anderen dimerisierenden Mitteln erhalten worden ist.



Zusammenfassend konnte gezeigt werden, daß Selbstkondensationen von Carbinolen der Formel $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{OH})(\text{R}')\text{R}''$ zu den entsprechenden Indanderivaten nur dann möglich sind, wenn R' eine CH_3 -Gruppe darstellt. R'' kann H, CH_3 , C_2H_5 (vermutlich auch ein höherer Alkylrest) oder C_6H_5 sein. Aus den erzielten Ausbeuten ergibt sich, daß die Reaktion am leichtesten durchzuführen ist, wenn auch R'' eine CH_3 -Gruppe ist.

Den Herren Prof. Dr. LUTHER und Dr. DIETRICH danken wir herzlich für die Aufnahme der Infrarotspektrogramme. — Den CHEMISCHEN WERKEN BUNA in Schkopau (Krs. Merseburg) sind wir für die Überlassung von Cumol und Cumylhydroperoxyd für unsere Versuche zu Dank verpflichtet.

⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 449 [1929].

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. **52**, 4021 [1930].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Dimethylphenylcarbinol (I): Abgesehen von der eingangs skizzierten Herstellungsmethode¹⁾ erfolgte die Darstellung der Einfachheit halber meist durch Reduktion von *Cumylhydroperoxyd* mit *Natriumsulfit*⁹⁾. Als Ausgangsmaterial diente ein techn. Produkt mit ca. 80% Hydroperoxyd-Gehalt, das uns von den CHEMISCHEN WERKEN BUNA freundlicherweise für unsere Versuche zur Verfügung gestellt wurde. Das nach der Reduktion erhaltene Rohcarbinol wurde i. Vak. destilliert, wobei die Hauptmenge bei 72–73°/2 Torr übergang. Dieses Produkt, n_D^{20} 1.5248, erwies sich für die meisten Versuche als genügend rein. Falls ein höherer Reinheitsgrad erforderlich war, wurde das Präparat durch Abkühlung zur teilweisen Erstarrung gebracht, langsam auf Zimmertemperatur erwärmt und scharf abgesaugt. Durch mehrmaliges Schmelzen, Ausfrieren und Absaugen war es möglich, ein ganz reines, bei 36° scharf schmelzendes Produkt zu erhalten (n_D^{20} 1.5320).

Behandlung von Dimethylphenylcarbinol (I) mit konz. Schwefelsäure: 136 g I wurden mit 100 g konz. Schwefelsäure in einem 500-ccm-Rundkolben mit Rückflußkühler 2½ Stdn. auf etwa 250° erhitzt. Nach Abkühlen wurde der Kolbeninhalt in ca. 1 l Wasser gegossen und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen und mit Natriumhydrogencarbonat von letzten Säurespuren befreit. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers verblieben 90.5 g (76.8% d. Th.) eines hellgelben Öles, das nach kurzem Anreiben fast restlos zu langen, nahezu farblosen Nadeln erstarrte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 60-proz. Alkohol schmolz die Substanz scharf bei 52° und erwies sich als 1.1.3-Trimethyl-3-phenyl-indan (II) („dimeres α -Methylstyrol“).

n_D^{20} 1.5433; d_4^{20} 0.9680; Verbr.-W. (konst. Vol.) 2484.5 kcal/Mol.

$C_{18}H_{20}$ (236.4) Ber. C 91.48 H 8.52

Gef. C 91.41 H 8.67 Mol.-Gew. 230 (kryoskop. in Benzol)

Aus den vereinigten Mutterlaugen mehrerer Versuchsansätze konnte durch wiederholtes Eindampfen und Umkristallisieren aus 60-proz. Alkohol sowie aus Propanol und zuletzt aus Petroläther neben weiteren Mengen von II eine sehr kleine Menge einer isomeren Verbindung isoliert werden. Diese ist leichter löslich, konnte aber ebenfalls zur Kristallisation gebracht werden. Trotz 20maligem Umkristallisieren blieb der Schmp. unscharf bei 120°.

Oxydation von 1.1.3-Trimethyl-3-phenyl-indan (II): Die von CORSON und Mitarbb.⁵⁾ beim 1-Methyl-3-phenyl-indan (III) mit Erfolg angewandte Oxydationsmethode mit einem wäßr. Essigsäure-Chromsäure-Gemisch führte bei II trotz langem Kochen nicht zum Ziel. Daher wurde die Oxydation mit einem wasserfreien Chromsäure-Eisessig-Gemisch vorgenommen unter Anlehnung an eine Methode, die ebenfalls von CORSON⁵⁾ beschrieben wurde. Dabei wurden 9 g II in 105 ccm Eisessig gelöst. Nach und nach wurden 45 g Chromsäure zugegeben, wobei peinlich darauf geachtet wurde, daß die Temp. 30° nicht überstieg. Nach Beendigung der Zugabe wurde diese Temp. durch Einsetzen in einen Thermostaten noch für 20 Stdn. gehalten. Während des ganzen Versuchs wurde stark gerührt. Danach wurde in 1500 ccm Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Ätherextrakt wurde wiederholt mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und durch Destillation von Äther befreit. Dabei verblieben 1.8 g (21.0% d. Th.) eines gelblichen Öles, das allmählich zu einem Kristallbrei erstarrte. Nach Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 99°. Der Misch-Schmelzpunkt mit *o*-Acetyl-benzophenon war nicht erniedrigt.

$C_{15}H_{12}O_2$ (224.3) Ber. C 80.34 H 5.39

Gef. C 80.11 H 5.47 Mol.-Gew. 220 (kryoskop. in Benzol)

⁹⁾ H. HOCK und S. LANG, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 171 [1943]; 77, 257 [1944].

Der Natriumcarbonatauszug wurde nach Ansäuern gleichfalls ausgeäthert; nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers verblieben 2.8 g (32.6% d. Th.) eines viscosen gelben Öles, das nach einigen Tagen im Vakuumexsiccator erstarrte. Nach Umkristallisieren aus einem Benzol-Cyclohexan-Gemisch schmolz die Substanz scharf bei 130° und gab mit *o*-Benzoylbenzoesäure keine Schmp.-Erniedrigung.

$C_{14}H_{10}O_3$ (226.2) Ber. C 74.34 H 4.45

Gef. C 74.25 H 4.37 Mol.-Gew. 229 (kryoskop. in Benzol)

Einwirkung von 60-proz. Schwefelsäure auf Dimethylphenylcarbinol (I): 27.2 g I wurden mit 33 g 60-proz. Schwefelsäure 10 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann wurde in 200 ccm Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Ätherextrakt wurde mit Natriumcarbonatlösung und Wasser säurefrei gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieben 22 g eines hellgelben Öles, das i. Vak. destilliert wurde.

Fraktion 1: 2.9 g, Sdp.₉ 48–75°; n_D^{20} : 1.5370

Fraktion 2: 10.4 g, Sdp.₉ 75–152°; n_D^{20} : 1.5433

Fraktion 3: 8.3 g, Sdp.₉ 152–168°; n_D^{20} : 1.5636

Bei Frakt. 3 ergab die Mol.-Gew.-Bestimmung die Werte 214 und 204 (Mittelwert 209). Die Behandlung von 2 g Frakt. 3 mit 1.5 g konz. Schwefelsäure in einem kleinen Kölbchen gab, nach 1½ stdg. Sieden und bekannter Aufarbeitung, nach Animpfen mit einem kleinen Kristall 0.9 g 1.1.3-Trimethyl-3-phenyl-indan vom Schmp. 52°. Frakt. 3 wurde dann nochmals i. Vak. destilliert und dabei eine Hauptfrakt., Sdp.₉ 164–165°, aufgefangen; n_D^{20} 1.5583.

$C_{18}H_{22}O$ (254.4) Ber. C 84.99 H 8.72

Gef. C 85.41 H 8.81 Mol.-Gew. 233 (kryoskop. in Benzol)

2 g Frakt. 3 wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und mit 10 g Chromsäure, wie oben beschrieben, oxydiert. Nach Aufarbeiten konnten 0.4 g *o*-Acetyl-benzophenon und 0.6 g *o*-Benzoylbenzoesäure erhalten werden, die durch Schmp.- und Misch-Schmp.-Bestimmungen identifiziert wurden.

Auf Grund dieser Untersuchungen kommt dieser bisher unbekannten Substanz die Konstitution eines 2-Phenyl-2-[2-(α -hydroxy-isopropyl)-phenyl]-propans (VII) zu.

Methyldiphenylcarbinol (VIII) wurde in bekannter Weise durch Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Äthylacetat¹⁰⁾ dargestellt. Nach üblichem Aufarbeiten und zweimaligem Umkristallisieren aus Benzin (70–95°) wurde ein Präparat mit einem Schmp. von 81–82° erhalten, der mit den Angaben der Literatur übereinstimmt¹¹⁾.

Behandlung von Methyldiphenylcarbinol mit konz. Schwefelsäure: 22.8 g Carbinol VIII wurden mit 17.5 g konz. Schwefelsäure ca. 2½ Stdn. am Rückflußkühler auf etwa 250° erhitzt. Dann wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert und der Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert. Dabei verblieb ein gelblichbraunes Öl, das zur weiteren Reinigung i. Vak. destilliert wurde. Die Hauptfrakt., ein hellgelbes Öl (10.2 g, 51% d. Th.), das bei 135–137°/4 Torr übergang, erstarrte beim Anreiben mit wenig Alkohol zu einem Kristallbrei. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurde 1.1.3-Triphenyl-3-methyl-indan (IX) mit dem Schmp. 143° erhalten.

$C_{28}H_{24}$ (360.5) Ber. C 93.29 H 6.71

Gef. C 93.12 H 6.69 Mol.-Gew. 349 (kryoskop. in Benzol)

¹⁰⁾ Org. Syntheses, Deutsche Übersetzung von R. ASMUS, Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1937, S. 221.

¹¹⁾ G. STADNIKOW, Chem. J., Ser. B 47, 2118 [1915].

Diäthylphenylcarbinol wurde nach A. KLAGES¹²⁾ durch Umsetzung von Äthylmagnesiumbromid mit Benzoesäure dargestellt. Das nach Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde i. Vak. destilliert. Die Frakt. 79–82°/3 Torr mit dem Brechungsindex n_D^{20} 1.5178 wurde als *Diäthylphenylcarbinol* angesehen.

$C_{11}H_{16}O$ (164.4) Ber. C 80.45 H 9.85

Gef. C 80.51 H 9.72 Mol.-Gew. 159 (kryoskop. in Benzol)

Behandlung von Diäthylphenylcarbinol mit konz. Schwefelsäure: 10 g *Carbinol* wurden mit 7 g konz. Schwefelsäure 2½ Stdn. am Rückflußkühler auf ca. 250° erhitzt (Metallbad). Dann wurde in gleicher Weise, wie früher beschrieben, aufgearbeitet. Durch Destillation i. Vak. wurden 6 g eines farblosen Öles vom Sdp.₃ 80–82°, n_D^{20} 1.5182, erhalten: unverändertes *Diäthylphenylcarbinol*. Die restlichen 4 g bestanden aus wasserlöslichen Sulfonsäuren und einem geringen Teil Harz. Derselbe Versuch, aber nach 8-stdg. Kochen, ergab ca. je 40% unverändertes *Carbinol* und Harz, der wasserlösliche Rest wurde nicht gefaßt.

Methylphenylcarbinol wurde aus Benzaldehyd und Methylmagnesiumjodid nach GRIGNARD¹³⁾ erhalten. Sdp.₁₁ 92.5–93.5° (Lit.¹³⁾; Sdp.₁₂ 94°).

Behandlung von Methylphenylcarbinol mit konz. Schwefelsäure: 10 g *Carbinol* wurden wie vorher mit 7 g konz. Schwefelsäure erhitzt und aufgearbeitet. Die Destillation bei 150–155°/4 Torr ergab ein Öl, das bei Kühlung mit Kohlensäureschnee teilweise kristallisierte. Es wurde scharf abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Ausb. 0.8 g *1-Methyl-3-phenyl-indan* (hochschmelzende Form) (*X*), Schmp. 24–25° (Lit.⁵⁾; 25.5°).

Methyläthylphenylcarbinol wurde nach J. K. H. INGLIS¹⁴⁾ durch Eintropfen einer äther. Lösung von Acetophenon in Äthylmagnesiumbromid erhalten. Das *Carbinol* siedete bei 103–104.5°/11 Torr (Lit.¹⁴⁾; Sdp.₁₅ 106.5–108.5°).

Behandlung von Methyläthylphenylcarbinol mit konz. Schwefelsäure: 10 g *Carbinol* wurden mit 7 g konz. Schwefelsäure 10 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach üblichem Aufarbeiten konnten 1.8 g eines dickflüssigen Öles gewonnen werden, das bei längerem Aufbewahren im Vakuumexsiccator und wiederholtem Anreiben zu Kristallen erstarrte. Nach Umkristallisieren aus Alkohol schmolz das erhaltene *1-Methyl-1.3-diäthyl-3-phenyl-indan* (*XI*) bei 74°.

$C_{20}H_{24}$ (264.4) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.21 H 9.08 Mol.-Gew. 258

Bei der Oxydation von *XI* mit Chromsäure-Eisessig wurden wieder *o*-Acetylbenzophenon und *o*-Benzoylbenzoesäure gewonnen und als solche identifiziert.

¹²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 3690 [1903]. ¹³⁾ C. 1901 II, 623.

¹⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 49, 540 [1911]; H. MEYER, Synthese der Kohlenstoffverbindungen, S. 591 (Verlag Julius Springer, Wien 1938).