bindungen zeigen als die *o*-Verbindung, was wir durch sterische Valenzbehinderungen in diesem letzten Falle zu erklären versuchten.

Ob und welche Verbindungen in Lösung existiren, ohne dass es zur Bildung fester Verbindungen kommt, darüber werden andere Methoden der Gleichgewichtsbestimmung — unter denen unter anderen die calorimetrische Methode, wie sie von den genannten Verfassern zu qualitativen Schlüssen verwendet wurde, verwendbar sein dürfte — zu entscheiden haben. Versuche in dieser Richtung sind im Gange, und ich hoffe, in einiger Zeit über deren Ergebnisse berichten zu können.

Graz, im März 1906.

150. D. Vorländer und C. Siebert: Neue aromatische Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 1. März 1906.)

Wir haben versucht, durch Destillation von diphenylessigsäurem und β,β -diphenylpropionsäurem Baryum zu neuen Ketonen, *symm.* Tetraphenylaceton und Tetraphenyldiäthylketon, zu gelangen. Aus β,β -Diphenylpropionsäure entstand jedoch ein Gemisch von öligen Zersetzungsproducten und Stilben. Aus diphenylessigsäurem Baryum erhielten wir Diphenylmethan und neben anderen Kohlenwasserstoffen einen neuen, prachtvoll krystallisirenden, farblosen Kohlenwasserstoff. Der Letztere ist so leicht und in solchen Mengen aus den Destillationsproducten abzuscheiden, dass wir ihn eingehender untersuchen konnten. Wir halten ihn für das bisher unbekannte *symm.* Tetraphenylallen. Die Zersetzung des diphenylessigsäuren Baryums im Vacuum scheint so vor sich zu gehen, dass aus einem Theil des Salzes in normaler Weise Tetraphenyl-aceton gebildet wird, dieses aber bei der Destillation in Tetraphenylallen und Wasser zerfällt:

Das Wasser verwandelt einen anderen Theil des diphenylessigsäuren Baryums in Diphenylmethan.

Tetraphenylaceton haben wir bis jetzt nicht isolirt, auch liess sich Tetraphenylallen durch Wasseraufnahme nicht in das Keton überführen. Gleichwohl ist die Auffassung des neuen Kohlenwasserstoffs als Tetraphenylallen aus folgenden Gründen zutreffend:

1. Der neue Kohlenwasserstoff (Schmp. 164⁰) ist ungesättigt; er giebt mit Schwefelsäure und Halogenwasserstoff dunkel braunviolett gefärbte, sehr unbeständige Additionsproducte¹⁾; er nimmt Wasserstoff unter der Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor bezw. Natrium und Alkohol auf, geht dabei in einen gesättigten Kohlenwasserstoff (Schmp. 140⁰) über, dessen Constitution als Tetraphenyl-propan,

erwiesen wurde.

2. Er giebt bei der Oxydation mit Chromsäure als Endproduct nur Benzophenon, neben Kohlendioxyd.

3. Er zeigt eine besondere Empfindlichkeit gegen Säuren. Beim Kochen mit Eisessig oder mit wässriger Salzsäure, beim Stehen mit concentrirter Schwefelsäure oder Halogenwasserstoff in Eisessig (auch bei der Einwirkung von Halogenen) findet eine Umlagerung zu einem isomeren Kohlenwasserstoff (Schmp. 135⁰) statt, welcher gleichfalls ungesättigt ist, bei der Oxydation mit Chromsäure aber kein Benzophenon giebt. Da dieser letztere Kohlenwasserstoff mit Brom ein tertiäres, gegen Alkalilauge beständiges Monobromid (Schmp. 167⁰) liefert, vermuthen wir einen Kohlenwasserstoff

entstanden durch Addition eines Phenyls an die wasserstofffreie Kohlenstoffkette im Tetraphenylallen. Die Umlagerung liess sich nicht rückgängig machen; weder mit Alkalien noch mit Säuren und Halogenen ist Tetraphenylallen aus dem Umlagerungskohlenwasserstoff wiederzuerhalten.

4. Der neue Kohlenwasserstoff (Schmp. 164⁰) wurde synthetisch auf folgendem Wege dargestellt:

Benzal-acetophenon liefert nach den Untersuchungen von Kohler²⁾ mit Phenylmagnesiumbromid Diphenyl-propiofenon³⁾,

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 341, 26 [1905].

²⁾ Am. chem. Journ. 29, 352 [1903]; Chem. Centralblatt 1903, I, 1179.

³⁾ Am. chem. Journ. 31, 649 [1904]; Chem. Centralblatt 1904, II, 444.

Dieses verbindet sich nach Kohler mit Phenylmagnesiumbromid zu Tetraphenyl-propylalkohol¹⁾, einem tertiären Alkohol von der Formel

Wenn man den tertiären Alkohol Kohler's mit Salzsäure oder mit Essigsäureanhydrid kocht, oder auch die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid in der Wärme vornimmt, so entsteht nach unseren Versuchen Tetraphenyl-propylen (Schmp. 128°):

Letzteres vereinigt sich mit Brom unter Verlust von Bromwasserstoff zu Monobromtetraphenyl-propylen (Schmp. 120°),

Aus dem Bromid entsteht durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge Tetraphenyl-allen, identisch mit dem Tetraphenylallen aus diphenylelessigsäurem Baryum. Die sämtlichen Reactionen verlaufen so glatt, dass das Benzalacetophenon als das beste Ausgangsmaterial zur Darstellung von Tetraphenylallen gelten darf.

5. Bei einer zweiten Synthese wurden die beiden Doppelbindungen des Allens in anderer Reihenfolge als bei 4. eingeführt. Aus Diphenyl-propiophenon gewinnt man nach Kohler das Monobromid²⁾ und daraus mit alkoholischer Kalilauge Phenylbenzalacetophenon³⁾:

Die Kohlenstoffdoppelbindung des α -ungesättigten Phenylbenzalacetophenons ist (ausser gegen Brom) gegen die meisten Addenden sehr träge, ein Verhalten, welches auch das Phenylbenzalaceton von Klages⁴⁾ aufweist. Das Carbonyl des Ketons aber reagiert nach Versuchen von J. Osterburg leicht mit Phenylmagnesiumbromid; es entsteht Tetraphenyl-propylenalkohol (Schmp. 139°).

welcher mit Essigsäureanhydrid glatt in Tetraphenyl-allen übergeht.

6. Tetraphenylpropylen und Tetraphenylpropylenalkohol liefern bei der Reduction mit Natrium und Alkohol bzw. mit Jodwasserstoff

¹⁾ Am. Chem. Journ. 31, 651 [1904].

²⁾ Am. Chem. Journ. 29, 358 [1903]; 31, 652 [1904]; 33, 41 [1905].

³⁾ Am. Chem. Journ. 33, 41 [1905]; Chem. Centralblatt 1905, I, 523.

⁴⁾ Diese Berichte 32, 1433 [1899].

Tetraphenyl-propan (Schmp. 140°), identisch mit dem gesättigten Reductionsproduct des Tetraphenylallens aus diphenylelessigsaurem Baryum.

Tetraphenyl-allen aus diphenylelessigsaurem Baryum.

Bei 150–160° entwässertes diphenylelessigsaures Baryum wurde in Portionen von 15–20 g aus einer schwer schmelzbaren Retorte, die in einer eisernen Schale von Eisenfeilspähnen umgeben war, im Vacuum (15–20 mm) der trockenen Destillation unterworfen. Beim Erhitzen geht anfangs ein schwach röthlich gefärbtes Oel über, dann zugleich mit diesem ein Product, welches sofort im Retortenhals krystallinisch erstarrt. Man trennt nach dem Erkalten die festen Producte (ca. 5.5 g aus 20 g Baryumsalz) von den flüssigen (ca. 7 g) und krystallisirt erstere aus kochendem Aceton um. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren erhält man ein ziemlich reines Präparat von Tetraphenylallen, Schmp. 160–162°, während in den Mutterlaugen ein Gemenge von diesem mit anderen, zwischen 130° und 155° schmelzenden Kohlenwasserstoffen gelöst bleibt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Aceton oder aus Alkohol schmilzt Tetraphenylallen bei 164–165°. Farblose Nadeln oder prismatische Krystalle; leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; löslich in Essigester, Eisessig, Aceton und Aether; weniger löslich in kaltem Alkohol und Petroläther. Die Ausbeuten fallen um so besser aus, je kleiner der Druck bei der Destillation ist.

$C_{27}H_{20}$. Ber. C 94.2, H 5.8.
Gef. » 93.9, 93.8, 94.5, » 6.3, 6.4, 5.9.

Mol.-Gew. Ber. 344. In Benzollösung gefunden 315 und 320.

Tetraphenylallen färbt sich beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure dunkel violettbraun und löst sich mit grünlich braunvioletter Farbe auf. Beim Stehen wird die dunkelbraune Lösung roth und nach 1–2 Stunden orange gefärbt. Beim Erwärmen der schwefelsauren Lösung tritt die Entfärbung sofort ein. Eine ähnliche Erscheinung beobachtet man beim Uebergiessen von Tetraphenylallen mit einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff in Eisessig; die dunkelbraune Lösung wird schliesslich gelblich oder nahezu farblos. Hierbei entsteht der unten beschriebene Kohlenwasserstoff vom Schmp. 135°, welcher sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe löst.

Beim Ueberleiten von trockenem Halogenwasserstoff über gepulvertes Tetraphenylallen bilden sich in der Kälte braunschwarze Additionsproducte der Art R . Bei 0° und bei –15° wurden 5–10 pCt. Chlor- und Brom-Wasserstoff aufgenommen, doch unter

gleichzeitiger, allmählicher Umlagerung zu dem Kohlenwasserstoff vom Schmp. 135°. Mit Pikrinsäure wurde kein Additionsproduct erhalten.

Tetraphenylallen ist beständig gegen kochende, 20-procentige Kalilauge und Natriumalkohollösung, ferner gegen Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, gegen alkoholisches Ammoniak, gegen Phenylhydrazin in kochender alkoholischer Lösung und gegen siedendes Anilin. Natriummalonester in kochendem Benzol oder Toluol wird nicht aufgenommen. Mit Phenylmagnesiumbromid und Methylmagnesiumjodid in wasserfreiem Aether erfolgte keine Reaction.

Reduction des Tetraphenyl-allens.

Tetraphenyl-propan ist das Endproduct der Reduction von Tetraphenyl-Allen, -Propylalkohol, -Propylenalkohol und Tetraphenylpropylen. 2 g Tetraphenylallen wurden in 40 ccm Eisessig gelöst und mit 3 ccm wässriger Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.7) und 1 g rothem Phosphor etwa 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Aus der vom Phosphor abfiltrirten Lösung krystallisirt das Propanderivat in langen, feinen Nadeln aus. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol 139°; erhalten 1.1 g; löslich in Benzol, Chloroform, Aether u. a.; giebt mit concentrirter Schwefelsäure keine Färbung.

Bei einem anderen Versuch wurde das Allenderivat in der 10—12-fachen Menge kochendem Alkohol gelöst und mit Natrium (3 g für 0.5 g Kohlenwasserstoff) reducirt, bis eine Probe der Lösung beim Ausfällen mit Wasser ein Product gab, welches sich mit concentrirter Schwefelsäure nicht mehr färbte. Nadeln nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol. Schmp. 139°.

$C_{27}H_{24}$. Ber. C 93.1, H 6.9.
Gef. » 93.1, 93.3¹⁾, » 7.2, 7.3¹⁾.

Mol.-Gew. berechnet 348, in Benzol gefunden 306 und 310.

Tetraphenylpropan ist gegen Brom ziemlich beständig; die Bromirung erfolgt allmählich in der Hitze bei 100—110° und führt bei Anwendung von 1 oder 2 Mol.-Gew. Brom zu öligen oder harzigen Producten, die sich durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder mit Pyridin nicht völlig vom Brom befreien lassen. Die Rückverwandlung des Propanderivats in Tetraphenyl-Allen beziehungsweise in Propylen misslang demnach. Doch entstand mit alkoholischer Kalilauge ein Gemisch von Bromiden, welches sich beim Erhitzen

¹⁾ Propanderivat aus Tetraphenylpropylen. Bei kurz andauerndem Kochen von Tetraphenylallen mit Jodwasserstoff, Phosphor und Eisessig entsteht ein noch nicht genauer untersuchtes, bei etwa 50° schmelzendes Gemenge von Zwischenproducten der Reduction.

mit concentrirter Schwefelsäure fuchsinroth färbte, eine Reaction, welche dem Bromirungsproduct des Tetraphenylallens eigen ist.

Die bei der Nitrirung mit concentrirter Salpetersäure erhaltenen festen Körper hatten keine charakteristischen Eigenschaften. Bei der Oxydation mit überschüssiger Chromsäure und kochender Essigsäure entsteht Benzophenon und wenig Benzoëssäure.

Oxydation des Tetraphenylallens.

Die Lösung von 3 g Tetraphenylallen und 10 g Chromsäure in 90 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser wurde 6 Stunden unter Rückfluss gekocht. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Oel ab, welches man in Aether aufnimmt. Der mit Sodalösung gewaschene, ätherische Auszug hinterlässt beim Abdunsten 1.5 g Benzophenon (Schmp. 26°), welches zur Identificirung in das Oxim (Schmp. 140°) verwandelt wurde. In der Sodalösung befanden sich kaum Spuren von Benzoëssäure.

Ein Oxydationsproduct, welches die Kohlenstoffkette des Tetraphenylallens noch zu enthalten scheint, gewinnt man bei gemässiger Oxydation mit Chromsäure. Zu der heissen Lösung von 1 g Allenderivat in 30 ccm Eisessig setzt man tropfenweise eine Lösung von 1 g Chromsäure in wenig Wasser. Die essigsaure Flüssigkeit geräth ins Sieden und wird nach kurzem Aufkochen mit Wasser verdünnt. 0.3 g eines festen Oxydationsproductes scheiden sich ab; aus Weingeist Nadeln oder prismatische Krystalle vom Schmp. 195—197°; leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger in Aceton. Es wird beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure röthlich gefärbt und giebt beim Erhitzen eine braune Lösung.

Gef. C 86.4, 85.5, H 5.9, 5.8.

Mol.-Gew. gef. in Benzol 358 und 355.

Es verwandelt sich bei der weiteren Oxydation mit überschüssiger Chromsäure in Benzophenon.

In Aceton gelöstes Kaliumpermanganat wirkt auf Tetraphenylallen und auf die ungesättigten oder gesättigten Derivate desselben nicht ein.

Einwirkung von Brom und Jod.

Die mit Eis gekühlte Lösung von 1.5 g Tetraphenylallen in 15 ccm Chloroform wird allmählich mit 13 ccm einer Bromlösung vermischt, welche in 100 ccm Chloroform 2 ccm Brom enthält. Die farblose Lösung des Kohlenwasserstoffs färbt sich durch das Brom sogleich dunkel braunviolett, sodann beginnt die Entwicklung von Bromwasserstoff, und schliesslich entsteht eine gelblich braune Lösung. Diese hinter-

lässt beim Abdunsten im Exsiccator 2 g eines Bromids, welches aus Aceton-Wasser oder aus Alkohol in weissen flachen Nadeln oder prismatischen Tafeln krystallisirt. Schmp. 167—168°. Bei Einwirkung von 1 oder von 2 Mol.-Gew. Brom bildet sich das gleiche Monobromid, welches weder beim Kochen mit wässriger oder alkoholischer Alkalilauge, noch beim Erhitzen mit Bleioxyd und Essigsäure Brom abgibt. Charakteristisch ist das Verhalten des Bromids gegen concentrirte Schwefelsäure. Beim Uebergiessen mit der Säure entsteht keine Färbung, aber beim Erhitzen bildet sich eine intensiv fuchsinroth gefärbte Lösung; beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich unter Entfärbung gelbliche Flocken aus.

$C_{27}H_{19}Br$. Ber. C 76.6, H 4.5, Br 18.9.

Gef. » 77.1, » 5.0, » 19.6, 19.7.

Mol.-Gew. Ber. 428. Gef. in Benzol 384, 404.

Die Bildung dieses Monobromids unter Bromwasserstoffabspaltung stand im Widerspruch mit der Constitution des Tetraphenylallens. Es stellte sich jedoch heraus, dass das Bromid kein directes Substitutionsproduct dieses Kohlenwasserstoffs ist, sondern als Derivat des durch Umlagerung entstandenen, isomeren Kohlenwasserstoffs $C_{27}H_{20}$ (Schmp. 135°) aufgefasst werden muss.

Eine Umlagerung und Bromirung erfolgt auch beim Ueberleiten von trockenem Bromdampf über gepulvertes Tetraphenylallen; der Kohlenwasserstoff färbt sich zuerst braun, dann gelblich. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol lag ein Gemisch von weissen Producten vor, welche mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte die Allenfärbung gaben (doch auffallender Weise erst nach einigen Augenblicken), und in der Hitze die rothe Färbung des Monobromids.

Beim Erwärmen oder 12-stündigem Stehenlassen einer Lösung von 1 g Tetraphenylallen und wenig Jod (0.1 g) in 15 ccm Benzol haben wir gleichfalls die Umlagerung beobachtet. In diesem Falle wird kein Jodwasserstoff bemerkbar und auch kein Jod aufgenommen; Schmp. 134° nach dem Waschen mit Thiosulfatlösung und nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol.

Umlagerung des Tetraphenylallens zum Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{20}$, Schmp. 135°.

Beim Kochen mit verdünnter Essigsäure oder mit stark verdünnter wässriger Salzsäure verändert sich das Tetraphenylallen kaum. Sättigt man aber die Lösung des Allenderivats in Eisessig mit Chlorwasserstoff und giesst dieselbe nach einigen Stunden, wenn Entfärbung eingetreten ist, in Wasser, so erhält man einen chlorfreien Körper¹⁾,

¹⁾ Das mit Wasser ausgewaschene Rohproduct enthielt nur wenige $\frac{1}{10}$ pCt. Chlor.

welcher nicht so leicht umzukrystallisiren ist, wie das ursprüngliche Allenderivat und die braunviolette Färbung mit Schwefelsäure nicht zeigt. Er ist in Lösungsmitteln etwas leichter löslich als das Allenderivat, krystallisirt aus kochendem Methylalkohol in kleinen prismatischen Krystallen oder Büscheln von Krystallblättern, schmilzt bei $134-135^{\circ}$ und färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure orange gelb; er verbindet sich bei 0° nicht mit trockenem Chlor- oder Brom-Wasserstoff. Derselbe Körper entsteht bei anhaltendem, etwa 8-stündigem Kochen von Tetraphenylallen mit Eisessig oder mit der 10-fachen Menge 20-procentiger wässriger Salzsäure. Das Allenderivat schmilzt anfangs mit der kochenden Salzsäure zu einem niedriger schmelzenden Gemenge des neuen Kohlenwasserstoffs mit unverändertem Allenderivat und erstarrt dann wieder, wenn die Umlagerung beendet ist und eine Probe mit concentrirter Schwefelsäure keine braunviolette Färbung mehr giebt.

$C_{27}H_{20}$. Ber. C 94.2, H 5.8.
Gef. » 93.3, 93.4, 93.7, » 6.2, 5.7, 6.3.
Mol.-Gew. Ber. 344. Gef. in Benzol 305.

Dieser Kohlenwasserstoff liefert bei der Bromirung unter den beim Allenderivat beschriebenen Bedingungen das gleiche, bei 167° schmelzende Monobromid.

$C_{27}H_{19}Br$. Ber. C 76.6, H 4.5, Br 18.9.
Gef. » 75.9, » 5.1, » 19.7.
Mol.-Gew. Ber. 423. Gef. 405, 392.

Die Constitution des Kohlenwasserstoffs muss ganz abweichend sein von der des Allenderivats, denn das Umlagerungsproduct giebt bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor kein Tetraphenylpropan, sondern einen neuen Kohlenwasserstoff, vermutlich $C_{27}H_{22}$, der aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, bei $113-114^{\circ}$ schmilzt und mit concentrirter Schwefelsäure keine Färbung giebt.

$C_{27}H_{22}(?)$. Ber. C 93.6, H 6.4.
Gef. » 93.1, 93.3, » 6.9, 7.2.

Zur Oxydation des durch Umlagerung entstandenen Kohlenwasserstoffes vom Schmp. 135° wurden 5 g in 50 ccm Eisessig und 30 g Wasser mit 30 g Chromsäure 12 Stunden gekocht. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein harziges, in Alkalien unlösliches Product ab, welches beim Anreiben mit Aether erstarrt; Spiesse aus Alkohol; Schmp. $146-148^{\circ}$; giebt beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure eine citronengelbe, beim Erwärmen eine violette Färbung.

Gef. C 83.4, 83.0, 82.8, H 5.2, 5.3, 5.3.
Mol.-Gew. in Benzol 258 und 283.

Das Oxydationsproduct wurde durch eine kochende Mischung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht verändert, durch Hydroxylamin in ein festes Oxim verwandelt, das jedoch nicht gut krystallisirte.

Nebenproducte der Destillation von diphenylelessigsaurem Baryum.

Ausser Tetraphenylallen und den bereits genannten krystallisirenden Kohlenwasserstoffen in der Aceton-Mutterlauge des Allenderivats erhält man eine beträchtliche Menge öligere Reactionsproducte. Beim Stehen scheidet sich aus dem Oel noch eine kleine Menge Tetraphenylallen ab. Bei der Destillation im Vacuum (ca. 20 mm) geht die Hauptmenge des Oels (120 g von 150 g rohem Oel) bei 138—146° über, erstarrt in der Vorlage krystallinisch (Schmp. 26°) und besteht aus Diphenylmethan. Zwischen 146° und 170° folgen 5 g nicht erstarrendes Oel, und zwischen 170° und 243° 10 g Oel, aus welchem beim Erkalten ein bei etwa 120° schmelzender Kohlenwasserstoff auskrystallisirt. Im Fractionirkolben verbleiben 15 g Harz. Der neue Kohlenwasserstoff wurde mit Alkohol gewaschen und aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt; farblose Nadelbüschel; Schmp. 121°; leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, weniger in Eisessig. Er färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure nicht, löst sich aber mit gelber Farbe auf.

Gef. C 93.3, 93.2, H 6.5, 6.3.

Mol.-Gew. in Benzol 321 und 327.

Gegen kochende Kalilauge ist der Kohlenwasserstoff beständig, von heisser Salzsäure scheint er in ein niedriger schmelzendes Product (104°) umgewandelt zu werden. Beide geben bei der Oxydation mit Chromsäure Benzophenon. Die Bromirung des bei 121° schmelzenden Kohlenwasserstoffs ergibt ein bei 104° noch unscharf schmelzendes Bromid, welches beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure erst eine rosafarbene, dann eine bordeauxrothe Lösung giebt.

Gef. C 75.9, 76.1, H 5.6, 5.1.

Tetraphenyl-propylen.

Zur Ueberführung von Kohler's tertiärem Tetraphenylpropylalkohol in den ungesättigten Kohlenwasserstoff wurde der Alkohol entweder mit der 20-fachen Menge 20-procentiger Salzsäure 4 Stunden oder mit der 3-fachen Menge Essigsäureanhydrid 6—8 Stunden unter Rückfluss gekocht. Beim Erkalten der Lösung in Essigsäureanhydrid krystallisirt das Propylderivat aus; Krystallblätter aus Weingeist; Schmp. 127—128°; leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton; schwer löslich in Petroläther; mit Letzterem kann man den bisweilen har-

zig ausgeschiedenen Kohlenwasserstoff zum Erstarren bringen. Der Kohlenwasserstoff ist im Gegensatz zu dem gesättigten Tetraphenylpropan in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

$C_{27}H_{22}$. Ber. C 93.6, H 6.4.

Gef. » 93.3, » 6.7.

Mol.-Gew. ber. 346, gef. 365 und 347 in Benzollösung.

Er liefert bei der Reduction mit Natrium und Alkohol Tetraphenylpropan (Schmp. 139°). Dieses entsteht auch beim Kochen der Lösung des Tetraphenylpropylalkohols in Eisessig mit Jodwasserstoff und Phosphor. Mit Natriummalonester und Phenylmagnesiumbromid reagirt das Propylenderivat nicht.

Tetraphenyl-monobrom-propylen.

Das Propylenderivat, suspendirt und gelöst in wenig Chloroform, reagirt sofort mit in Chloroform gelöstem Brom (1 Mol.). Anfangs wird das Brom entfärbt, dann färbt sich die Lösung röthlich und giebt Bromwasserstoff ab. Nach dem Abdunsten des Chloroforms hinterbleibt Tetraphenylmonobrompropylen; durch Ausspritzen mit Wasser aus der alkoholischen Lösung gereinigt bildet letzteres ein krystallinisches Pulver vom Schmp. 118—120°; es wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht gefärbt. Bringt man die Chloroformlösung des Bromids mit einem zweiten Mol.-Gew. Brom zusammen, so findet keine Addition statt; der Schmelzpunkt des wiedererhaltenen Bromids liegt bei 124°; rechteckige Platten aus Aceton-Alkohol.

$C_{27}H_{21}Br$. Ber. C 76.2, H 5.0, Br 18.8.

Gef. » 76.1, » 5.7, » 18.5, 17.6, 19.7¹⁾.

Bei $\frac{1}{2}$ —1-stündigem Kochen mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge (6 g Kaliumhydroxyd in 70 ccm Alkohol) entsteht aus dem Bromid (4 g) Tetraphenylallen (2.5—3 g), welches schon während des Kochens mit dem Bromkalium theilweise auskrystallisirt und nach dem Ausfällen und Auswaschen mit Wasser als Rohproduct kein Brom mehr enthält.

Darstellung von Tetraphenyl-allen aus Benzalaceto-phenon.

Beim Arbeiten mit etwas grösseren Mengen erhält man auf dem zuvor beschriebenen Wege aus 95 g Benzalacetophenon 90 g Diphenylpropiophenon, daraus etwa 94 g Tetraphenylpropylalkohol, 81 g Tetraphenylpropylen, 86 g Brompropylen und 55 g von aus Aceton umkrystallisirtem Tetraphenylallen. Dabei sind die Mutterlaugen noch

¹⁾ Nach Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Brom.

grösstentheils unaufgearbeitet geblieben. Die Identität des Kohlenwasserstoffs mit dem aus diphenyllessigsäurem Baryum hervorgehenden Stoffe wurde mit Hülfe sämtlicher charakteristischer Reactionen, Schwefelsäurefärbung, Umlagerung mit Salzsäure, Bromirung u. a., erwiesen.

$C_{27}H_{20}$. Ber. C 94.2, H 5.8, Mol.-Gew. 344.

Gef. » 94.1, » 6.5, » 327 u. 324.

Die weitere Untersuchung des Allenderivats und einiger, auf ähnlichem Wege dargestellter Kohlenwasserstoffe ist in Aussicht genommen.

Tetraphenyl-propylenalkohol.

(Bearbeitet von J. Osterburg.)

Das Phenylbenzal-acetophenon von Kohler reagirt mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid (2 Mol.) in ätherischer Lösung. Nach 2-stündigem Kochen wird die vorübergehend roth gefärbte Lösung mit wässriger Salzsäure geschüttelt, mit Wasser gewaschen und der Aether abgedunstet. Beim Verreiben der zurückbleibenden Masse mit wenig Alkohol und Aether bleibt die neue Verbindung als weisses Pulver zurück; sie krystallisirt aus Petroläther oder aus Alkohol in prismatischen Krystallen und schmilzt bei 138—139°. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird Zersetzung und Wasserabspaltung bemerkbar.

$C_{27}H_{22}O$. Ber. C 89.5, H 6.1, Mol.-Gew. 362.

Gef. » 89.5, 89.9, » 6.3, 6.4, » 350 u. 358 in Benzol.

Mit concentrirter Schwefelsäure giebt die Verbindung die gleiche Farbreaction wie Tetraphenylallen und verhält sich auch gegen die meisten anderen Agentien wie das Allenderivat. Mit Brom entsteht das bei 166° schmelzende Monobromid, welches mit heisser, concentrirter Schwefelsäure die fuchsinrothe Lösung giebt. Durch Reduction mit Natrium und Alkohol oder mit Jodwasserstoff erhält man Tetraphenylpropan, durch Kochen mit Salzsäure den bei 134° schmelzenden Umlagerungskohlenwasserstoff, durch Oxydation mit Chromsäure Benzophenon.

Zur Ueberführung in Tetraphenylallen kocht man den Tetraphenyl-propylenalkohol 3 Stunden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und zerlegt letzteres mit Wasser. Schmp. 164—165° nach dem Umkrystallisiren aus Aceton-Wasser.

$C_{27}H_{20}$. Ber. C 94.2, H 5.8.

Gef. » 93.7, » 6.1.

Zuweilen befindet sich das Allenderivat schon unter den Producten der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Phenylbenzalacetophenon.

Vor kurzem haben wir versucht, durch Einwirkung von überschüssigem Phenylmagnesiumbromid auf Malonsäuremethylester zu einem ditertiären Alkohol

zu kommen und diesen mit Essigsäureanhydrid in Tetraphenylallen zu verwandeln. Wir erhielten eine aus Alkohol gut krystallisierende, bei 119° schmelzende Verbindung, welche aber mit Essigsäureanhydrid kein Allenderivat gab.

151. H. Euler: Ueber die Bildung von Diazotaten und Naphtochinon-anilen aus Nitrosobenzol.

(Eingegangen am 8. März 1906.)

Die Bildung von Diazotaten aus Nitrosobenzol und Hydroxylamin nach der Gleichung: $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NO} + \text{H}_2\text{N.OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{.N:N.OH}$ wurde vor 11 Jahren von Bamberger¹⁾ beobachtet. Der Entdecker zog den Schluss, dass bei dieser Reaction Isodiazotat entsteht, und zwar aus folgenden Versuchen:

A. 0.5 g Nitrosobenzol wurden mit 0.7 g α -Naphtol in 30–35 g Alkohol gelöst, auf etwa + 3° abgekühlt und mit einer gekühlten Lösung von Hydroxylamin vermischt, welche aus 0.4 g Chlorhydrat, gelöst in 10 g Wasser, und 0.25 g trockenem Natriumcarbonat, ebenfalls in 10 g Wasser gelöst, hergestellt worden war. Auf Zusatz von Eiswasser scheidet sich Phenylazo- α -naphtol (Schmp. 205–206°) in einer Ausbeute von 70 pCt. der Theorie ab.

B. 2.4 g Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in 10 g Wasser, wurden in einer Lösung von 6 g Kali in 20 g Wasser unter Zusatz von 30 g Eis vermischt und tropfenweise mit einer eiskalten Lösung von 3 g Nitrosobenzol in 75 g Alkohol versetzt; die Temperatur wurde auf + 2–3° gehalten. In der Flüssigkeit trat hellrothbraune Trübung und schwache Schaumbildung ein. Nachdem der Nitrosobenzolgeruch der bei 0° sich selbst überlassenen Lösung innerhalb einer Viertelstunde fast ganz verschwunden war, wurde die Flüssigkeit häufig (5 Mal) ausgeäthert, durch einen Luftstrom vom aufgenommenen Aether befreit und mit 1 g in etwas Lauge gelöstem β -Naphtol versetzt. Es trat nicht die geringste Farbstoffbildung ein. Erst nach Ansäuern mit Essigsäure und Wiederalkalisiren war die Isomerisation vollzogen,

¹⁾ Diese Berichte 28, 1218 [1895].