

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß im Hinblick auf diese Befunde man sich den Reaktionsverlauf so vorstellen kann, daß das Chlorid mit der organischen Komponente zunächst eine Additionsverbindung liefert. Sekundär erfolgt dann eine sukzessive Abspaltung von Chlorwasserstoff und Substitution. In gleicher Weise dürften auch die übrigen, oben beschriebenen Verbindungen entstehen; nur daß die Reaktionen in jenen Fällen rascher verlaufen, und somit die Zwischenglieder nur schwer oder nicht zu fassen sind. Ferner zeigt sich, daß mit steigender Molekülgröße der organischen Komponente scheinbar weniger Moleküle mit je 1 Mol. der Chloride reagieren, denn unter gleichen Bedingungen reagieren mit 1 Mol. Chlorid 4 Mol. Phenol, 3 Mol.  $\beta$ -Naphthol und nur 2 Mol. Anthranol. Die Penta-Naphthol-Verbindung dürfte keine Ausnahme darstellen, denn der Eintritt der 5 Naphthol-Reste wurde durch stundenlanges Kochen sozusagen erzwungen. Die Niobverbindungen sind stärker gefärbt als die Tantalverbindungen, was nicht auffallend erscheinen kann, da bei den Chloriden das gleiche der Fall ist ( $\text{NbCl}_5$  citronengelb,  $\text{TaCl}_5$  schwach gelblich).

Die an und für sich naheliegende Annahme, daß die phenolischen Hydroxylgruppen in Reaktion treten, ist um so wahrscheinlicher, als die Affinität der beiden Metalle zum Sauerstoff sehr groß ist. Ferner sind entsprechende Verbindungen ja auch von anderen Metallen bekannt, z. B.  $\text{Zr}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_4$  und  $\text{Zr}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}^3$ ). Außerdem scheinen nach unseren bisherigen Erfahrungen die Eigenschaften solcher Verbindungen, die direkte Nb- bzw. Ta-Kohlenstoff-Bindung aufweisen, doch andere zu sein, als sie die vorliegenden Substanzen zeigen.

Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule München.

### 39. K. Ziegler und K. Bähr: Über den vermutlichen Mechanismus der Polymerisationen durch Alkalimetalle (Vorläufige Mitteilung).

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

(Eingegangen am 9. Dezember 1927.)

Die polymerisierende Wirkung der Alkalimetalle auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe ist seit langem bekannt. Butadien-Kohlenwasserstoffe liefern mit diesen Agenzien die verschiedenen Abarten von „Natrium-Kautschuk“, über die in den Laboratorien der Technik viel gearbeitet worden ist, wie die umfangreiche Patentliteratur<sup>1)</sup> auf diesem Gebiet beweist, und von denen wir seit den Arbeiten von Harries<sup>2)</sup> wissen, daß sie nach einem anderen Polymerisationsprinzip als der Natur-Kautschuk oder die Wärme-Polymerisate der Butadiene aufgebaut sein müssen. Die Kenntnis weiterer derartiger Polymerisationen verdanken wir W. Schlenk. Er zeigte, daß Styrol<sup>3)</sup> und 1-Phenyl-butadien<sup>4)</sup> durch Natriumpulver in ätherischer Lösung in hochmolekulare Substanzen übergeführt werden.

<sup>1)</sup> G. Jantzsck, Journ. prakt. Chem. [2] **115**, 14 [1927].

<sup>2)</sup> vergl. z. B. Matthews und Strange, Dtsch. Reichs-Pat. 249868; Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. **10**, 1051; Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, Dtsch. Reichs-Pat.\*) 255786, 287787; Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. **11**, 831, **12**, 571. — Farbwerke vorm. Fr. Bayer & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 280959; Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. **11**, 832.

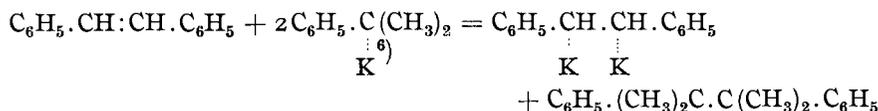
<sup>3)</sup> A. **383**, 213 [1911]. <sup>4)</sup> B. **47**, 476 [1914].

<sup>4)</sup> Houben-Weyl, 2. Aufl., Bd. 4, S. 971.

Der Mechanismus dieser eigentümlichen Wirkung der Alkalimetalle war bisher völlig dunkel. Man konnte wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit sagen, daß metallorganische Verbindungen beim Zustandekommen dieser Reaktion eine Rolle spielen würden, stellt doch ein Patent der Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik<sup>5)</sup> die polymerisierende Wirkung auch der Natrium- und Kaliumalkyle ausdrücklich fest. Man konnte sogar vermuten, daß bei den Polymerisationen durch Alkalimetalle allein Addukte von Natrium oder Kalium an die ungesättigten Verbindungen nach Art der von Schlenk<sup>3)4)</sup> aus phenylierten Äthylenen und verwandten Substanzen erhaltenen in diesem Sinne die eigentlichen Reaktionsträger sein würden. Von der Art dieser Rolle konnte man sich jedoch so wenig ein Bild machen, daß Schlenk noch in neuerer Zeit von der Polymerisation des 1-Phenyl-butadiens durch Natrium als einer „nicht ungewöhnlichen“ Erscheinung spricht, wegen der sich Additionsprodukte von Natrium an diesen Kohlenwasserstoff nicht erhalten ließen, ohne auch nur die Möglichkeit eines ursächlichen Zusammenhangs zwischen beiden Erscheinungen in Erwägung zu ziehen.

Bei Versuchen, die ursprünglich in ganz anderer Absicht unternommen waren, fanden wir zufällig eine Reaktion, der höchstwahrscheinlich beim Zustandekommen der geschilderten Polymerisationen eine ganz wesentliche Bedeutung zukommt: Alkalimetallalkyle vermögen sich an konjugierte oder einem Benzolkern benachbarte Doppelbindungen zu addieren, ähnlich wie sich Grignardsche Magnesiumverbindungen an Carbonylbindungen anlagern.

Die Reaktion wurde entdeckt bei dem Versuch, Dikalium-diphenyläthan im Sinne der Gleichung:



durch doppelten Umsatz von Stilben mit 2-Phenyl-isopropyl-kalium zu gewinnen. Diese Kaliumverbindung wurde gewählt, weil sie durch Spaltung<sup>7)</sup> des 2-Phenyl-isopropyl-methyl-äthers durch Kalium-Natrium-Legierung:



ganz besonders leicht und bequem zugänglich, und weil sie im übrigen in Äther löslich ist, sich also für eine solche Umsetzung besonders gut eignet.

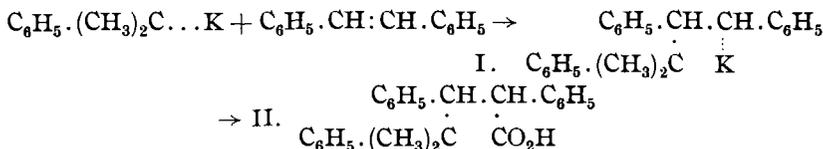
Die Einwirkung der beiden Substanzen verlief nicht im gewünschten Sinne. Es entstand nicht das violettbraune, in Äther sehr schwer lösliche Dikalium-diphenyl-äthan<sup>8)</sup>, sondern eine in Äther lösliche, orange-gelbe Kaliumverbindung, deren Natur sich nach Umwandlung in die entsprechende Carbonsäure mit Kohlendioxyd ohne Schwierigkeit aufklären ließ. Diese Säure erwies sich als ein Gemisch, das durch fraktionierte Krystallisation in einen schwerer löslichen Hauptteil vom Schmp. 245–246<sup>9)</sup> und einen

<sup>5)</sup> ver l. das in An u. r mit \*) bezeichnete Patent.

<sup>6)</sup> Der punktierte Strich ..... soll hier und in analogen Formeln die heteropolare Bindung andeuten. <sup>7)</sup> K. Ziegler und B. Schnell, A. **437**, 255 [1924].

<sup>8)</sup> Schlenk, B. **47**, 475 [1914], beschreibt ein Dinatrium-diphenyl-äthan von diesen Eigenschaften. Wir selbst stellten fest, daß die Kaliumverbindung ebenso aussieht.

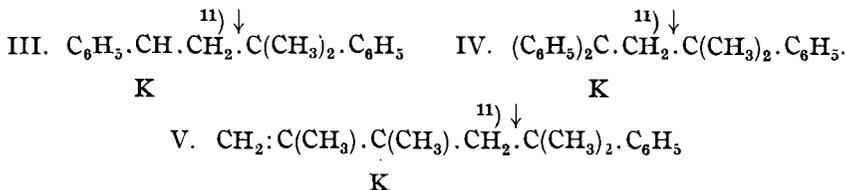
leichter löslichen, geringeren Anteil vom Schmp. 215–216° gespalten werden konnte. Die beiden Säuren sind isomer. Die analytische Untersuchung, speziell die Analyse der Silbersalze, zeigte, daß sich ihr Molekulargewicht streng additiv aus den Molekulargewichten des Cumols, Stilbens und des Kohlendioxyds zusammensetzt. Damit war gezeigt, daß als Primärreaktion lediglich eine Anlagerung des Phenyl-isopropyl-kaliums an das Stilben zur Kaliumverbindung (I) in Frage kommt, aus der dann weiter mit Kohlendioxyd die  $\alpha, \beta, \gamma$ -Triphenyl- $\gamma$ -methyl-valeriansäure (II) gebildet wird:



Da die Strukturformel dieser Säure zwei asymmetrische Kohlenstoffatome aufweist, ist sie in zwei diastereomeren Racemformen denkbar; das Auftreten von zwei verschiedenen schmelzenden, isomeren Säuren findet hierin seine Erklärung.

Damit war das erste Beispiel für die bisher völlig unbekannte Addition einer metallorganischen Verbindung an eine reine C:C-Doppelbindung<sup>9)</sup> gefunden und es bedurfte nur noch einer Reihe orientierender Versuche, um zu zeigen, daß diese Reaktion offenbar einen recht weiten Umfang besitzt.

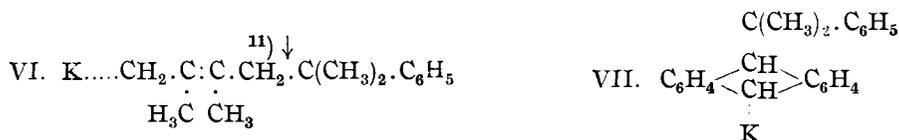
Wir konnten das 2-Phenyl-isopropyl-kalium bisher außer an Stilben, noch an Styrol, 1,1-Diphenyl-äthylen, Anthracen und 2,3-Dimethyl-butadien anlagern. Dagegen reagiert es nicht mit Cyclohexen. Der Eintritt der Reaktion ist also offenbar an das Vorhandensein konjugierter oder einem Benzolkern benachbarter Doppelbindungen oder an das von entarteten aromatischen Systemen geknüpft. Da in allen diesen Fällen gefärbte Kaliumverbindungen entstehen, solche aber nach den Erfahrungen von Schlenk<sup>10)</sup> das Metallatom stets an einem Kohlenstoffatom enthalten, das einem Benzolkern oder einer Doppelbindung benachbart ist, so kommen für die Addukte an Styrol und 1,1-Diphenyl-äthylen lediglich die Formeln (III) und (IV) in Betracht, für das Reaktionsprodukt aus 2,3-Dimethyl-butadien die beiden Symbole (V) und (VI), je nachdem wir es mit einer Addition in 1,2- oder in 1,4-Stellung zu tun haben, doch halten wir aus weiter unten zu besprechenden Gründen Formel V für die wahrscheinlichere. Aus Anthracen schließlich dürfte die Substanz der Formel VII



<sup>9)</sup> Die Reaktion von Grignardschen Verbindungen mit  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen, die von Kohler, Amer. chem. Journ. **31**, 642 [1904]; C. **1904**, II 444, eingehend studiert worden ist, ist nur scheinbar eine Addition an eine C:C-Bindung. In Wirklichkeit handelt es sich um eine Addition an die Enden des konjugierten Systems: C:C:C:O.

<sup>10)</sup> vergl. besonders B. **50**, 264 [1917] und Houben-Weyl, 2. Aufl., Bd. 4, S. 966 bis 967, in Verbindung mit S. 968, Textzeile 22 von oben.

<sup>11)</sup> Der Pfeil deutet der besseren Übersicht wegen die Verknüpfungsstelle der beiden Kohlenwasserstoff-Gerüste an.



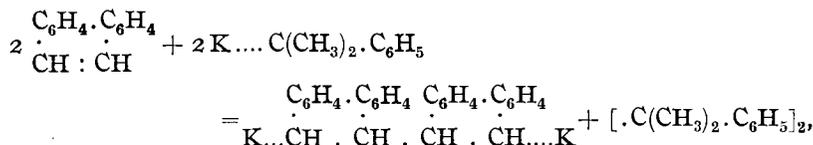
entstehen, die allein dem ganzen chemischen Charakter dieses Kohlenwasserstoffs entspricht.

Zu einem exakten Beweis dieser Formeln sind wir noch nicht gekommen. Daß es sich aber sicher um Additionsprodukte der metallorganischen Verbindung an die fraglichen Kohlenwasserstoffe handelt, geht einwandfrei aus der Analyse der Silbersalze der Carbonsäuren hervor, die aus den Reaktionsprodukten mit Kohlendioxyd entstehen.

Die oben angedeutete Regel über den Eintritt der Addition ist nicht so zu verstehen, daß die Reaktion auf jeden Fall stattfinden müßte, wenn nur die Kohlenwasserstoffe der ausgesprochenen Bedingung genügten. Vielmehr spielen auch noch andere Faktoren eine ausschlaggebende Rolle, die wir bei unserem, einstweilen nur kärglichen, experimentellen Material noch nicht voll überblicken können.

Einmal sind nicht alle organischen Kaliumverbindungen gleich reaktionsfähig, das Triphenyl-methyl-kalium beispielsweise zeigt wenig Neigung zur Addition. Dann aber kann der Umsatz der Kaliumverbindung mit dem ungesättigten Kohlenwasserstoff auch so verlaufen, daß das Metallalkyl lediglich als Alkalidonator fungiert und doppelter Umsatz eintritt, d. h. es kann eine Reaktion von der Art stattfinden, wie wir sie ursprünglich mit dem Stilben durchführen wollten.

So reagiert beispielsweise das Phenanthren mit der von uns vornehmlich verwandten Kaliumverbindung im Sinne des Schemas:



und es bildet sich das gleiche Reaktionsprodukt, wie es Schlenk<sup>12)</sup> mit Natriummetall allein erhalten hat.

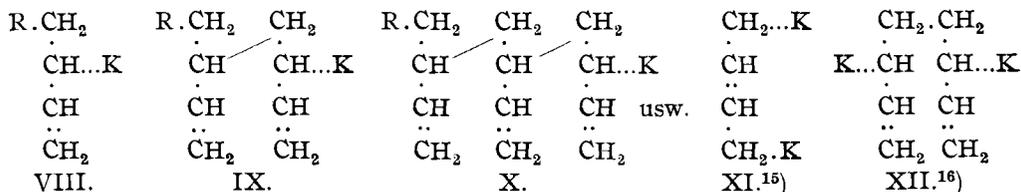
Bedenkt man jetzt noch, daß nach den Arbeiten Schorigins<sup>13)</sup> Kohlenwasserstoffe mit Alkalimetallalkylen auch noch nach dem Schema  $\text{R} \cdot \text{H} + \text{R}' \cdot \text{K} = \text{R} \cdot \text{K} + \text{R}' \cdot \text{H}$  reagieren können, so ergibt sich eine sehr große Mannigfaltigkeit der Reaktionsfähigkeit dieser Substanzen, die es voraussehen läßt, daß gegebenenfalls auch sehr verwickelte Nebeneinander- und Übereinanderlagerungen der verschiedenen Möglichkeiten eintreten werden, die eine Entwirrung der Reaktionsprodukte sehr erschweren dürften.

Die eben angedeuteten Momente machen umfassende Arbeiten zur Feststellung des Umfangs der von uns neu aufgefundenen Reaktion nötig. Wir haben diese einstweilen zurückgestellt, da wir uns mehr für ein anderes Problem interessierten, das mit der Frage nach dem Mechanismus der Polymerisationen durch Alkalimetalle in engstem Zusammenhang steht.

<sup>12)</sup> Houben-Weyl, 2. Aufl., Bd. 4, S. 966, 972.

<sup>13)</sup> B. 41, 2723 [1908].

Zunächst versteht man auf Grund unserer Resultate ohne weiteres, daß überhaupt organische Alkalimetallverbindungen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen unter Knüpfung neuer C—C-Bindungen reagieren können. Dann aber ist auch sofort einzusehen, daß man so zu sehr hochmolekularen Gebilden kommen kann. Denn wenn sich irgend eine Alkalimetallverbindung R.K etwa an Butadien anlagert, so bildet sich wiederum eine Metallverbindung (VIII) von prinzipiell gleicher Reaktionsfähigkeit, die sich an ein weiteres Butadien-Molekül zur Substanz (IX) addieren kann, worauf das Spiel von neuem beginnt (X) usw. Schließlich wird die Reaktion irgendwann einmal gestoppt, sei es durch Umsatz mit Luft-Sauerstoff oder mit Spuren von Verunreinigungen oder durch gelegentlichen Umsatz mit einem neuen Butadien-Molekül im Sinne des Schoriginschen Schemas oder nach Art der dritten der oben angeführten Reaktionsmöglichkeiten, sei es, daß die Moleküle schließlich so umfangreich werden, daß sie nur noch sehr träge reagieren. Für diese letzte Möglichkeit spricht die Tatsache, daß die Polymerisate der Butadiene und des Styrols durch Natrium oft so lange gefärbt<sup>14)</sup> sind, bis man durch Alkohol das überschüssige Metall und damit auch das Metallalkyl zerstört. Die die Reaktion einleitende Alkalimetallverbindung kann entweder direkt zugesetzt werden, dann haben wir das Verfahren der B. A. S. F., oder sie kann sich durch Addition von Alkalimetall an das Butadien nach Schlenk etwa zu den Metallalkylen (XI) oder (XII) bilden, dann haben wir die Polymerisation durch „Natrium“ oder „Kalium“ allein.



Wir haben diesem Polymerisations-Schema mit Absicht die 1.2-Addition der Alkalimetallverbindung an das Butadien zugrunde gelegt, weil man nur durch diese Annahme die Verschiedenheit des Natrium-Kautschuks vom Natur-Kautschuk erklären kann: 1.4-Addition würde zu einem im wesentlichen mit dem Natur-Kautschuk identischen Reaktionsprodukt führen. Unsere Formulierung stimmt sehr gut mit der Tatsache überein, daß Harries bei der Ozonisation des Natrium-Isopren-Kautschuks außer Ameisensäure und einem in geringer Menge auftretenden, leicht flüchtigen Aldehyd (Formaldehyd?) keine gut definierten Spaltprodukte von kleinem Molekulargewicht, sondern hochmolekulare Öle, Harze und Säuren von der ungefähren Zusammensetzung  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$  bis  $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_{10}$  erhielt. Die Doppelbindungen würden eben nicht in der Hauptkohlenstoffkette selbst, sondern in den Seitenketten liegen, und damit müßte die Ozon-Methode in diesem speziellen Fall versagen.

Diese Auffassung vom Reaktionsmechanismus der Polymerisationen durch Alkalimetalle mußte sich experimentell beweisen lassen durch Prüfung

<sup>14)</sup> vergl. z. B. Harries, A. **383**, 213, 217, 221 [1911]; Schlenk, B. **47**, 476 [1914]; s. ferner Fußnote 4.

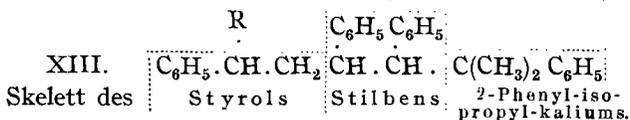
<sup>15)</sup> Analog dem Reaktionsverlauf beim 1.4-Diphenyl-butadien (Houben-Weyl, 2. Aufl., Bd. 4, S. 970.

<sup>16)</sup> Analog dem Reaktionsverlauf beim 1.1-Diphenyl-äthylen, B. **47**, 477 [1914].

der Frage, ob die aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Metallalkylen zu erhaltenden Additionsprodukte tatsächlich weitere Moleküle der ungesättigten Komponente zu fixieren vermögen. Es mußte möglich sein, bei passender Wahl der Reaktionsbedingungen Zwischenprodukte zwischen den ersten Addukten und den hochpolymeren Endgliedern der Kette von Additionen nachzuweisen. Diesem Beweis steht eine Reihe von experimentellen Schwierigkeiten entgegen, doch ist er uns im Prinzip voll und ganz gelungen.

Zwar war unser erster Versuch in dieser Hinsicht ein Fehlschlag: Als wir versuchten, die aus Stilben erhaltene neue Kaliumverbindung (I) an ein weiteres Stilben-Molekül zu addieren, konnten wir lediglich feststellen, daß die zwei Substanzen auch bei längerem Stehenlassen nicht aufeinander einwirken: ein neues Beispiel für die Abhängigkeit der Reaktion von einstweilen unbekanntem Faktoren. Eine Unebenheit in unserem analytischen Belegmaterial der oben geschilderten Additionsreaktionen wies uns aber den Weg, auf dem wir den vorausgesagten Effekt zu suchen hatten. Wie wir schon angaben, führten wir alle unsere Reaktionsprodukte mit Kohlendioxyd in Carbonsäuren über, um durch Analyse ihrer Silbersalze ihre Molekulargröße zu bestimmen und damit zu prüfen, ob Addition eingetreten war oder nicht. Die Silbersalze der aus Styrol und Dimethylbutadien erhaltenen, öligen und deshalb schwierig zu reinigenden Säuren wiesen einen zu niedrigen Silbergehalt auf, ihnen waren daher offenbar höhermolekulare Säuren beigemischt.

Daraufhin untersuchten wir die Einwirkung mehrerer (bis zu 3) Moleküle Styrol und Dimethylbutadien auf unser 2-Phenylisopropylkalium und stellten fest, daß man tatsächlich zu immer höhermolekularen Säuren kommt, je mehr Moleküle der ungesättigten Substanz man verwendet. Auch die gegen Stilben reaktionsunfähige Kaliumverbindung (I) erwies sich als wesentlich reaktionsfreudiger gegenüber Styrol. Sie addiert sich ohne Schwierigkeit an ein Molekül dieser Substanz, wobei wieder für die Konstitution der so zu erhaltenden neuen Kaliumverbindung keine andere Möglichkeit als das Symbol (XIII, R = K), für die der aus ihr herzustellenden Carbonsäure keine andere als die Formel (XIII, R = COOH) besteht:



Zum Beweis der Richtigkeit der Deutung unserer Versuche geben wir schon hier einen kurzen Überblick über unser analytisches Material, da wir an ihm am besten erläutern können, wo unsere Untersuchung einstweilen noch Mängel aufweist, und wo die Schwierigkeiten liegen, die diese Mängel bedingen.

Silbersalze der rohen Carbonsäuren aus 2-Phenylisopropylkalium +

Nr. 1.	1 Mol. Styrol	Ber. Ag	28.76	Gef.	25.4
„ 2.	2 „ „		22.52	—	
„ 3.	3 „ „		18.50	19.3	
„ 4.	1 „ 2,3-Dimethylbutadien		30.56	29.36	
„ 5.	2 „ „		24.68	24.56	
„ 6.	1 „ Stilben		23.90	24.07	
				(reine Säure vom Schmp. 245—246°)	
„ 7.	1 „ „ + 1 Mol. Styrol		19.88	20.76	

Die Säuren aus je einem Mol Styrol und Dimethyl-butadien sind sicher Gemische. Nr. 1 besteht offenbar aus etwa gleichen Teilen der Säuren mit einem und mit zwei Molen Styrol, Nr. 4 enthält etwa  $\frac{1}{6}$  des Gesamtgewichts an der mit zwei Molen Dimethyl-butadien entstehenden Substanz, die das Präparat Nr. 5 in reiner Form darstellt. Die übrigen Präparate enthalten, mit Ausnahme des völlig reinen krystallisierten Produkts Nr. 6, etwa 80% der auf Grund der angewandten Molekularverhältnisse theoretisch zu erwartenden Säuren.

Diese Zahlen beweisen ganz eindeutig, daß das Phenyl-isopropylkalium im Sinne des oben angedeuteten Reaktionsschemas mehrere Moleküle passender ungesättigter Kohlenwasserstoffe zu fixieren vermag, denn der Silbergehalt der Salze der Carbonsäuren geht richtig um so weiter herunter, je mehr Moleküle der ungesättigten Komponente man verwendet.

Dieses Resultat wird nicht davon berührt, daß in quantitativer Hinsicht die strenge Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis noch zu wünschens übrig läßt, denn man muß bei der Bewertung der Resultate Folgendes berücksichtigen:

1. Die genaue, gegenseitig richtige Dosierung der Reaktions-Teilnehmer stößt auf Schwierigkeiten. Diese sind vor allem darin begründet, daß ein Teil der ursprünglichen Kaliumverbindung allem Anschein nach zu anderen, noch undurchsichtigen Reaktionen verbraucht wird — die in vielen Fällen nicht besonders gute Ausbeute an endgültigen Reaktionsprodukten legt diese Annahme nahe. Damit ist die Kaliumverbindung meist im Unterschuß vorhanden, und die Reaktion geht bei sehr reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffen weiter.

2. In allen angeführten Fällen sind, mit Ausnahme von Präparat Nr. 7, nicht krystallisierende, ölige oder harzige Substanzen zur Untersuchung gelangt. Angesichts dieser Tatsache ist die Übereinstimmung sogar in einigen Fällen recht gut. Mit der Untersuchung so schlecht definierter Produkte mußten wir uns aber einstweilen begnügen, da der Versuch einer Herausarbeitung einheitlicher Substanzen aus unseren Präparaten bei Anwendung kleiner Substanzmengen aussichtslos erschien; besitzen doch fast alle entstehenden Säuren mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome, die aus 3 Mol. Styrol und 1 Mol. Stilben + 1 Mol. Styrol z. B. deren 3, so daß die Präparate Nr. 3 und 7 nicht weniger als 4 verschiedene *rac.* Isomere enthalten können, und nach unseren Erfahrungen mit dem Reaktionsprodukt aus 1 Mol. Stilben (II) wahrscheinlich auch enthalten.

Unsere hier kurz dargelegten Resultate eröffnen der Fortführung der Untersuchung ein weites Feld. Wir sehen davon ab, hier auf alle Probleme hinzuweisen, die sich unwillkürlich aufdrängen, und die wir teilweise schon im Laufe unserer Ausführungen gestreift haben. Nur zwei Punkte möchten wir hervorheben. Einmal die Tatsache, daß die von uns aufgefundene neue Reaktion in gewissem Sinne eine willkommene Ergänzung der Grignardschen Synthesen bedeutet. Denn die nachgewiesene Addition tritt ja mit Grignardschen Verbindungen überhaupt nicht ein, und außerdem sind durch die Reaktion der Äther-Spaltung gerade die Alkalimetallverbindungen großer, komplizierter, organischer Reste besonders leicht zugänglich, von denen sich Magnesiumverbindungen nicht erhalten lassen. Weiter erscheint es uns wichtig, daß die neue Reaktion es voraussichtlich gestatten wird, große Kohlenwasserstoff-Moleküle von genau bekannter Konstitution und Molekular-

größe zu synthetisieren, deren Untersuchung im Hinblick auf das Kautschuk-Problem große Bedeutung besitzen dürfte. Es müßte festzustellen sein, von welcher Molekulargröße an kautschuk-ähnliche Eigenschaften auftreten, und es wäre damit ein neuer, synthetischer Weg zur Schätzung der Größenordnung des Kautschuk-Molekulargewichts gewiesen.

### Beschreibung der Versuche.

#### 2-Phenyl-isopropyl-kalium und Stilben.

Zur ätherischen Lösung des 2-Phenyl-isopropyl-kaliums<sup>7)</sup> aus 5 g Phenyl-isopropyl-methyläther (in 150 ccm absol. Äther, vom Kalium-Natrium-Überschuß durch Glaswolle abgegossen) gibt man allmählich die ätherische Suspension von 6 g Stilben. Die dunkelrote Farbe schlägt nach orangegebl um. Man leitet sofort einen gut getrockneten Strom von luft-freiem Kohlendioxyd bis zur völligen Entfärbung ein und kann dann an der Luft weiter arbeiten. Man entzieht dem Äther das entstandene Carbon-säure-Salz durch mehrmaliges Ausschütteln mit schwacher Natronlauge und fällt anschließend heiß mit verd. Schwefelsäure aus. Die ausfallende Säure wird bald krystallin. Sie schmilzt im rohen Zustand unscharf zwischen 200° und 220°. Zur Trennung in die beiden stereoisomeren Formen der  $\alpha, \beta, \gamma$ -Triphenyl- $\gamma$ -methyl-valeriansäure (II) löst man das rohe Säuregemisch in möglichst wenig heißem Eisessig auf und läßt die Lösung ruhig stehen. Die hochschmelzende Säure scheidet sich zuerst in farblosen Nadelchen ab. Wenn schätzungsweise  $\frac{1}{3}$  der Gesamtmenge herausgekommen ist, saugt man schnell ab, erwärmt das Filtrat wiederum bis zur Klärung und läßt es stehen. Es scheidet sich dann eine Mischfraktion von unscharfem Schmelzpunkt ab, die man wiederum isoliert, wenn sie an Menge der ersten Fraktion etwa gleich ist. Das Filtrat von der zweiten Fraktion wird nochmals bis zur klaren Lösung erwärmt und stehen gelassen. Jetzt kommen nicht mehr die Nadeln der hochschmelzenden, sondern die feinen Blättchen der niedrigschmelzenden Säure heraus. Kopf- und Endfraktion werden beide aus Eisessig weiter umkrystallisiert. Schon nach 1-maligem Ausführen dieser Operation sind die Säuren rein. Schmp. 245–246° bzw. 215–216°.

Hochschmelzende Säure: 4.085 mg Sbst.: 12.490 mg CO<sub>2</sub>, 2.605 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.67, H 7.02. Gef. C 83.39, H 7.12.

Silbersalz: 0.2285 g Sbst.: 0.0550 g Ag.  
C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>Ag. Ber. Ag 23.9. Gef. Ag 24.07.

Niedrigschmelzende Säure, Silbersalz:  
0.0908 g Sbst.: 0.0214 g Ag. — Gef. Ag 23.62.

Bei anfänglicher Verwendung eines Überschusses an Stilben und längerem Stehenlassen des Reaktionsgemisches vor dem Einleiten der Kohlen-säure sind die Resultate dieselben.

#### 2-Phenyl-isopropyl-kalium und 1,1-Diphenyl-äthylen.

Die Ausführung dieses Versuchs ist dieselbe wie die des eben beschriebenen. Beim Zusatz des ungesättigten Kohlenwasserstoffs schlägt die Farbe nach dunkelorange rot um. Gleichzeitig trübt sich die Lösung durch abgeschiedene Kaliumverbindung. Die zunächst harzig ausfallende Säure — in der Hauptsache der Theorie gemäß  $\alpha, \alpha, \gamma$ -Triphenyl- $\gamma$ -methyl-valeriansäure — wird nach einigem Stehen fest. Kocht man die rohe Säure mit Methylalkohol aus, so bleibt eine geringe Menge eines sehr schwer

löslichen, farblosen Nebenprodukts übrig, das seinem Schmelzpunkt nach wahrscheinlich  $\alpha, \alpha, \delta, \delta$ -Tetraphenyl-adipinsäure,  $(C_6H_5)_2C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)(C_6H_5)_2$ , ist, die nach Schlenk<sup>17)</sup> durch sukzessive Einwirkung von Natrium allein und Kohlensäure auf das 1.1-Diphenyl-äthylen entsteht, und die in diesem Falle ihre Bildung wahrscheinlich einer in geringem Umfange neben der Anlagerung verlaufenden Austausch-Reaktion, ähnlich der beim Phenanthren beobachteten, verdankt. Beim Abkühlen der methylalkoholischen Lösung, zuletzt im Kältegemisch, scheidet sich das Hauptprodukt der Reaktion in Gestalt glänzender, farbloser Nadeln ab. In der Mutterlauge bleibt noch eine ziemlich große Quantität wenig krystallisationsfähiger Säuren zurück, wahrscheinlich Produkte der Reaktion mit 2 und mehr Molekülen 1.1-Diphenyl-äthylen. Diese scheinen auch der krystallisierten Säure hartnäckig anzuhaften; denn diese schmilzt noch nicht völlig scharf zwischen 154<sup>0</sup> und 156<sup>0</sup>, und ihr Silbersalz enthält etwas zu wenig Silber.

$\alpha, \alpha, \delta, \delta$ -Triphenyl- $\gamma$ -methyl-valeriansäure, Silbersalz.

0.1862 g Sbst.: 0.0429 g Ag. —  $C_{24}H_{28}O_2Ag$ . Ber. Ag 23.9. Gef. Ag 23.01.

#### 2-Phenyl-isopropyl-kalium und Anthracen.

Der Kohlenwasserstoff wird, in trockenem Benzol gelöst, unter tüchtigem Schütteln zur Kaliumverbindung zugegeben. Die Farbe schlägt nach orange-gelb um, woran man schon erkennt, daß man es nicht mit einer Austausch-Reaktion zu tun hat, denn die beiden Anlagerungsprodukte von Alkalimetall an Anthracen, deren Existenz Schlenk<sup>17)</sup> bewiesen hat, sind grün bzw. blau.

Die übliche Aufarbeitung ergibt die 9-[Phenyl-isopropyl]-9.10-dihydro-anthracen-carbonsäure-(10) (Formel analog VII) nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig in Gestalt kleiner, dünner Plättchen vom Schmp. 206—207<sup>0</sup>. In der Mutterlauge bleibt ein Säure-Gemisch zurück, das anscheinend ein Stereoisomer dieser bisher allein in reinem Zustand isolierten Säure enthält.

Silbersalz: 0.1750 g Sbst.: 0.0421 g Ag.

$C_{24}H_{19}O_2Ag$ . Ber. Ag 24.3. Gef. Ag 24.1.

#### 2-Phenyl-isopropyl-kalium und Phenanthren.

Die neu entstehende Kaliumverbindung ist orange-gelb und in Äther schwer löslich, entspricht also in ihren Eigenschaften dem Reaktionsprodukt von Alkalimetall allein mit Phenanthren, das Schlenk<sup>12)</sup> beschreibt. Die aus ihr zu erhaltende Carbonsäure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 223—224<sup>0</sup>. Die Analyse ihres Silbersalzes zeigt, daß keine Anlagerung der Kaliumverbindung an das Phenanthren stattgefunden haben kann:

0.2764 g Sbst.: 0.0910 g Ag. — Gef. Ag 32.92.

Es berechnen sich für:

ein primäres Anlagerungsprodukt . . . . . Ag 24.3.

für die Säure  $C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \dots$  „ 32.9.

$HO_2C \cdot \dot{C}H \cdot \dot{C}H \cdot \dot{C}H \cdot \dot{C}H \cdot CO_2H$

<sup>17)</sup> B. 47, 479 [1914].

Wir haben es also ganz offenbar mit der gleichen Säure zu tun, die Schlenk aus dem Einwirkungsprodukt von Natrium allein auf Phenanthren erhalten hat. Schlenk führt leider keinen Schmelzpunkt seiner Säure an, so daß wir die Identität auf Grund der Analyse zwar als sehr wahrscheinlich hinstellen, aber noch nicht sicher behaupten können.

Bei den im Nachfolgenden beschriebenen Versuchen haben wir stets in folgender Weise gearbeitet: Die Lösungen der Kaliumverbindung wurden in einer guten Kältemischung auf  $-20^{\circ}$  abgekühlt und unter gutem Schütteln vorsichtig mit den Lösungen der ungesättigten Substanzen in absol. Äther versetzt. Die Versuche mit 1 Mol. der ungesättigten Komponente arbeitete man dann sofort durch Einleiten von Kohlendioxyd auf, die übrigen ließ man nach dem Wiederschmelzen der Stickstoff-Röhren noch etwa 12 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen und leitete dann erst Kohlendioxyd ein. Bei diesen Versuchen machte sich meist ein geringer Druck beim Öffnen der Röhren bemerkbar. Offenbar werden die Kaliumverbindungen in bekannter Weise<sup>18)</sup> durch Äther langsam zersetzt unter Bildung von  $\text{KOC}_2\text{H}_5$  und Äthylen. Darunter leiden natürlich die Ausbeuten an Endprodukten, die sich nie in theoretischen Mengen bilden.

Die Salze der entstandenen Carbonsäuren werden dem Äther wieder durch mehrmaliges Ausschütteln mit dünner Lauge entzogen. Dabei macht sich sehr störend die Tatsache bemerkbar, daß die Alkalisalze der recht hochmolekularen Säuren seifen-ähnliche Eigenschaften haben und sich mit dem Äther zu schwer trennbaren Gemischen emulgieren. Hier leistet Zentrifugieren der Emulsion ausgezeichnete Dienste.

Die beim Ansäuern herauskommenden Säuren sind ölig oder harzig. Zur Umwandlung in die Silbersalze werden sie am besten in Äther gelöst, worauf man den Äther so lange mit verd. Ammoniak ausschüttelt, bis nichts mehr in dieses hineingeht. Auch hier ist oft Zentrifugieren geboten. Die ammoniakalischen Lösungen werden gekocht, bis sie nur noch ganz schwach alkalisch reagieren, und dann die meist wenig getrübbten Lösungen mit Silbernitrat ausgefällt. Die Silbersalze ballen sich gut zusammen und lassen sich leicht filtrieren. Sie werden entweder auf dem Wasserbade bei  $100^{\circ}$ , oder, wenn sie sich bei dieser Temperatur schon zu bräunen beginnen, im Hochvakuum bei  $60^{\circ}$  getrocknet. Ein Auswaschen mit Alkohol und Äther ist zu unterlassen, da sie in diesen Mitteln meist leicht löslich sind.

Umsatz von 2-Phenyl-isopropyl-kalium  
mit (ungefähr, siehe theoret. Teil): 1 Mol. Styrol:

Silbersalz der erhaltenen Carbonsäure (Nr. 1 des theoret. Teils):

0.4373 g Sbst.: 0.1111 g Ag. — Gef. Ag 25.41.

mit 3 Mol. Styrol (Säure Nr. 2 des theoret. Teils)

0.3264 g Sbst.: 0.0630 g Ag. — Gef. Ag 19.3.

mit 1 Mol. 2.3-Dimethyl-butadien (Nr. 4 des theoret. Teils)

0.4183 g Sbst.: 0.1228 g Ag. — Gef. Ag 29.36.

mit 2 Mol. 2.3-Dimethyl-butadien (Nr. 5 des theoret. Teils)

0.3555 g Sbst.: 0.0873 g Ag. — Gef. Ag 29.36.

mit 1 Mol. Stilben + 1 Mol. Styrol (Nr. 7 des theoret. Teils)

0.4791 g Sbst.: 0.0997 g Ag. — Gef. Ag 20.76.

<sup>18)</sup> B. 43, 1932 [1910].

In allen Fällen erkennt man den Umsatz der ursprünglichen Kaliumverbindung an den charakteristischen Farbumschlägen der anfangs dunkelroten Lösungen bei Zusatz des ungesättigten Kohlenwasserstoffs. Die neu entstehenden Kaliumverbindungen sind orangefarbig bis ziegelrot.

Bei der Ausführung vorliegender Untersuchung standen uns Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung. Außerdem erfreuten wir uns der Unterstützung durch die I.-G.-Farbenindustrie Leverkusen und Ludwigshafen. Für diese Förderung unserer Forschung möchten wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen.

#### 40. C. Mannich und Th. Gollasch:

#### Über die Bromierung von tertiären $\beta$ -Keto-basen und eine Synthese des *N*-Methyl- $\beta$ -oxy-pyrrolidins.

(Eingegangen am 15. Dezember 1927.)

Bei der Einwirkung von Brom auf eine ungesättigte tertiäre Keto-base haben wir beobachtet<sup>1)</sup>, daß teils Addition an die Doppelbindung, teils aber auch Substitution neben der Carbonylgruppe stattfindet. Das gab uns Veranlassung, die Bromierung von gesättigten 1,3-Keto-basen zu studieren.

Läßt man Brom auf das leicht zugängliche 1-Dimethylaminobutanon-(3)<sup>2)</sup> (I) einwirken, so verläuft die Reaktion nicht einheitlich. Bromiert man hingegen das bromwasserstoffsäure Salz der genannten Base, so erhält man in guter Ausbeute das Salz des 1-Dimethylamino-4-brombutanons-(3) (II). Konz. Kaliumcarbonat-Lösung fällt aus seiner Lösung eine schwere, brom-haltige, leicht zersetzliche, ölige Base. Fügt man jedoch unter Rühren tropfenweise Barytwasser hinzu, so findet ziemlich glatt intramolekulare Alkylierung statt, und zwar so rasch, daß stärkere alkalische Reaktion überhaupt nicht auftritt. Die Lösung enthält nunmehr das *N*-Dimethyl- $\beta$ -oxo-pyrrolidiniumbromid (III); es kann, nachdem das Barium und der überschüssige Bromwasserstoff entfernt sind, leicht krystallinisch erhalten werden. Der Keton-Charakter läßt sich durch Darstellung eines Oxims nachweisen. Versuche, durch Erhitzen des Bromids oder des Chlorids der quartären Base (III) eine Abspaltung von Halogenmethyl zu bewirken und dadurch zum *N*-Methyl-pyrrolidon zu gelangen, sind fehlgeschlagen; es wurden nur braunschwarze, in Wasser lösliche, nicht destillierbare Zersetzungsprodukte erhalten. Die Aussichten, das Chlormethylat (III) durch thermische Dissoziation glatt in Methylchlorid und *N*-Methyl-pyrrolidon zu spalten, waren bei der bekannten Empfindlichkeit der  $\beta$ -Keto-basen von vornherein nicht groß.

Die Reduktion des Chlorids der quartären Base (III) verläuft je nach der Wahl des Reduktionsmittels verschieden. Natrium-amalgam in salzsaurer Lösung führt unter Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen zur Ringöffnung, und als Reduktionsprodukt tritt das 1-Dimethylaminobutanol-(3) (IV)<sup>3)</sup> auf. Dieser Verlauf ist bei der bekannten geringen Haftfestigkeit des Stickstoffs in 1,3-Keto-basen nicht verwunderlich. Die

<sup>1)</sup> A. 453, 184 [1927].      <sup>2)</sup> Arch. Pharmaz. 255, 266 [1917].

<sup>3)</sup> Arch. Pharmac./Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 265, 590 [1927].