

kann er nicht freie Sulfonsäure sein, sondern ein lacton- oder lactid-artiges Derivat der letzteren.

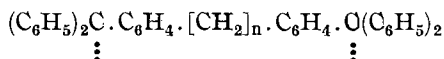
Das Gesamtergebnis dieser Versuche ist, daß im Unterschied zum Dimethyl- und Methyl-äthyl-methionid das Methyl-allyl-methionid schon durch 1 Mol. Baryt zum erheblichen Teil die Sulfit- α -Oxy-sulfonat-Spaltung (rd. 66%) neben der Methionsäure-Verseifung (33%) erleidet. Diese Verhältnisse verschieben sich nicht sehr wesentlich bei Verwendung überschüssigen Baryts.

b) Mit überschüssigem Baryt: 2.6 g Methyl-allyl-methionid, mit 9 g Baryt, 12 ccm Alkohol und 15 ccm Wasser 16 Stdn. auf 220° erhitzt, gaben 1.8 g Äthyl-anilin-Chlorhydrat, 1.1 g SO₃Ba, 0.54 g (nach Trocknung) methyl-allyl-methionsaures Barium und 0.84 g (nach Trocknung) α -oxy-methyl-allyl-methan-sulfonsaures Barium; die Ba-Bestimmungen (gef. nach Trocknung 37.89% bzw. 29.48%, ber. 37.57% bzw. 29.37%) ergaben die theoretischen Werte. Das Verhältnis von Methionat-Verseifung zu Sulfit-Oxy-sulfonat-Spaltung ist bei diesem Versuch also rund 1:3; es dürfte hier aber ein kleiner Verlust an α -Oxy-sulfonat bei der Aufarbeitung einzusetzen sein, so daß das Verhältnis de facto etwa 1:4 gewesen ist.

245. Georg Wittig und Freiherr von Lupin: Über Ringspannung und Radikalbildung (II. Mitteil.).

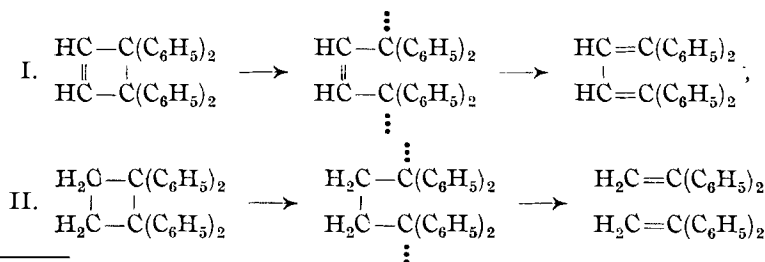
(Eingegangen am 20. Juni 1928.)

Die experimentellen Ergebnisse der ersten Mitteilung¹⁾ über „Ringspannung und Radikalbildung“ lieferten gewisse Anhaltspunkte dafür, daß die Ringspannung imstande ist, die Dissoziations-Tendenz einer C — C-Gruppe zu unterstützen. So deutet die intensive Farbe der dargestellten Biradikale:



daraufhin, daß die beiden freien Enden sich innerhalb des Moleküls nicht abgesättigt haben, und die Molekulargewichts-Bestimmungen zeigen, daß intermolekularer Valenz-Ausgleich zwischen je zwei Molekülen — offenbar wegen der entgegenwirkenden Ringspannung — nur zum geringen Betrage erfolgt ist.

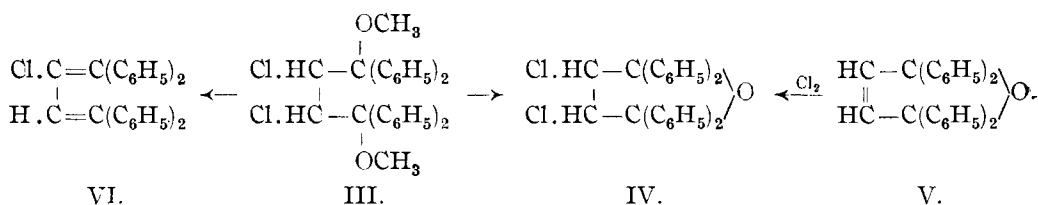
Würde in diesen Beispielen eine intramolekulare Assoziation der beiden „dreiwertigen“ Kohlenstoffatome durch die übergroße Spannung des dabei entstehenden Ringes von vornherein ausgeschlossen, so ging man jetzt an die Darstellung von Biradikalen, die sich zu weniger stark gespannten Ringen innerhalb des Moleküls cyclisieren konnten. Man versuchte, folgende Tetraphenyl-cyclobutane zu synthetisieren:



¹⁾ B. 61, 854 [1928].

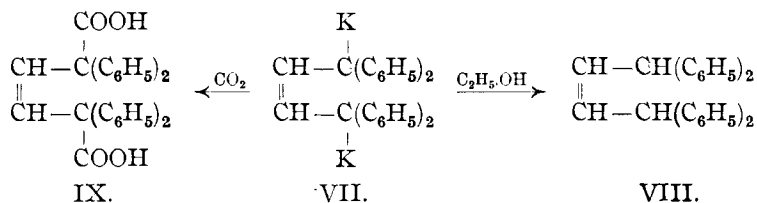
Da die Vinylgruppe sich in ihren radikalbildenden Eigenschaften denen der Arylgruppen anschließt²⁾, so stand zu erwarten, daß das 1.1.2.2-Tetraphenyl-cyclobuten (I) starke Dissoziations-Tendenz zeigt, während das gesättigte 1.1.2.2-Tetraphenyl-cyclobutan (II) an der Grenze der Dissoziations-Fähigkeit stehend, vermöge der hinzutretenden Ringspannung schwache Radikalbildung erkennen lassen müßte.

Zur Herstellung des Tetraphenyl-cyclobutens (I) ging man vom 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien aus, das sich nach Valeur³⁾ leicht aus dem 1.1.4.4-Tetraphenyl-butandiol-(1.4) durch Wasser-Abspaltung gewinnen läßt. Aber die Versuche, durch Halogen-Addition zum 1.4-Dihaloid zu gelangen, scheiterten, da Brom ohne Einwirkung auf das Butadien bleibt und die Chlorierung sofort zum 1.2.3.4-Tetrachlorid führt, das beim Verreiben mit Methylalkohol den Methyläther des 2.3-Dichlor-1.1.4.4-tetraphenyl-butandiols-(1.4) liefert:



Das methylierte Glykol (III) geht leicht unter geeigneten Bedingungen in das entsprechende hydrierte Furan (IV) über, dessen Konstitution durch Darstellung eines Vergleichspräparates aus dem 2.2.5.5-Tetraphenyl-2.5-dihydro-furan (V) und andere Reaktionen, die im Versuchssteil beschrieben sind, sichergestellt ist. Der Dimethyläther, der unter starker Zersetzung schmilzt, verwandelt sich dabei nicht in das Furan (IV), sondern größtenteils in das acyclische 2-Chlor-1.1.4.4-tetraphenyl-butadien-(1.3) (VI).

Da also die Halogenierung nicht den gewünschten Verlauf nahm, setzte man nach Schlenk⁴⁾ das Tetraphenyl-butadien mit einer Na-K-Legierung unter Stickstoff um. Dabei lagerten sich zwei Metallatome an die Enden des konjugierten Systems der Doppelbindungen an, wobei der prachtvoll violettschimmernde Niederschlag von der Zusammensetzung VII entstand, wie seine Umsetzungsprodukte mit Alkohol (VIII) und Kohlendioxyd (IX) bewiesen:



Die Herausnahme des Alkalimetalls aus dem Metall-Additionsprodukt, die möglicherweise zum gewünschten Tetraphenyl-cyclobuten (I) führte, wurde mit Sauerstoff, Schwefel, Jod, Methylenjodid und

²⁾ vergl. Ziegler, A. **434**, 34 [1923].

³⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **29**, 687 [1903]. ⁴⁾ vergl. B. **47**, 475 [1914].

mit dem nach Ziegler bewährten Tetramethyl-äthylendibromid⁵⁾ bewerkstelligt. Bei allen Versuchen erhielt man unter momentaner Entfärbung der Suspension ausschließlich das 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien (s. I). Daß dieser acyclische, ungesättigte Kohlenwasserstoff entstand, dessen Doppelbindungen mit den latenten in den Phenylgruppen ein fortlaufend konjugiertes System bilden, und dessen Stabilität und Bildungstendenz damit begründet ist, überraschte weniger als die Tatsache, daß keine Zwischenfärbung beobachtet wurde, die das intermediär entstehende Diradikal hätte zeigen müssen. Um dem Biradikal, das im Sinne Hantzschs⁶⁾ als ein Partialvalenz-Isomeres des 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadiens zu betrachten ist und besonders ausgeprägte Chromoisomerie aufweisen müßte, die Lebensbedingungen zu begünstigen, arbeitete man bei den Umsetzungen des Metall-Adduktes mit Tetramethyl-äthylendibromid bei tiefen Temperaturen (-100°), stellte aber unter den mildesten Bedingungen sofortige Umsetzung unter augenblicklicher Entfärbung fest⁷⁾. Wie schnell die Bildung des Butadiens erfolgte, geht auch daraus hervor, daß bei der Eliminierung des Metalls mit Sauerstoff nicht die Spur eines cyclischen Peroxydes entsteht, das sich bei dem entsprechenden Cyclobutan-Derivat (II) realisieren läßt.

Die zweite Aufgabe war die Darstellung des Tetraphenyl-cyclobutans (II), das durch Enthalogenieierung des 1.4-Dichlor-1.1.4.4-tetraphenyl-butans gewonnen werden sollte. Auch hier stieß die Bereitung des chlorierten Butans auf Schwierigkeiten, da bei allen Versuchen, dieses durch Austausch der beiden Hydroxylgruppen im 1.1.4.4-Tetraphenyl-butandiol-(1.4) durch Chlor nach bekannten Reaktionen darzustellen, stets unter H_2O - bzw. HCl -Abspaltung das 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien entstand.

Hier kam uns zur Darstellung des Cyclobutans (II) eine Reaktion von Schlenk⁸⁾ zu Hilfe, der den Nachweis führte, daß bei der Addition von Alkalimetall an das *asymm.* Diphenyl-äthylen das Dimere von der Formel $(C_6H_5)_2(Na)C.CH_2.CH_2.C(Na)(C_6H_5)_2$ entsteht. Aus Zweckmäßigkeitsgründen addierte man entsprechend eine Na-K-Legierung an das *asymm.* Di-biphenyl-äthylen, $(C_6H_5.C_6H_4)_2C:CH_2$, das sich glatt durch Umsetzung des Di-biphenyl-äthylketons, $(C_6H_5.C_6H_4)_2CO$, mit Methylmagnesiumjodid und Dehydratation des entstandenen *asymm.* Di-biphenyl-äthanolis, $(C_6H_5.C_6H_4)_2C(OH).CH_3$, gewinnen ließ. Ganz ähnlich entstand das Tetra-biphenyl-butandiol-Derivat, da es bei der Einwirkung von Alkohol unter Austausch der beiden Metallatome gegen Wasserstoff das wohldefinierte 1.1.4.4-Tetra-biphenyl-butandiol lieferte.

Als man beide Metall-Additionsprodukte mit Jod oder Tetramethyl-äthylendibromid reagieren ließ, wurden die Metallatome sofort eliminiert, aber es bildete sich nicht das Cyclobutan II, sondern überraschend glatt das *asymm.* Diphenyl-äthylen bzw. *asymm.* Di-biphenyl-äthylen, das bei $204-205^{\circ}$ schmilzt. Daß es sich bei der Isolierung der

⁵⁾ A. 437, 227 [1924]. ⁶⁾ B. 40, 1523 [1907].

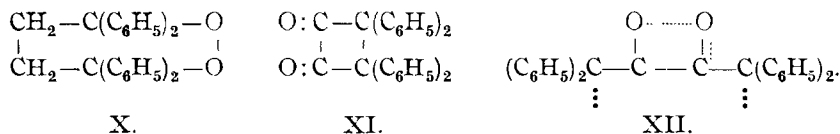
⁷⁾ Auf die Wiedergabe naheliegender elektronen-theoretischer Ausdeutungen sei wegen Platzmangels verzichtet.

⁸⁾ Als die „Entmetallierung“ mit Chinon durchgeführt wurde, konnte das Auftreten von 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien als Nebenprodukt in dem einen Falle festgestellt werden.

Äthylene nicht um unangegriffenes Ausgangsmaterial handelte, geht daraus hervor, daß die Metall-Additionsprodukte bei der Zersetzung mit Alkohol jeweilig das einheitliche 1.1.4.4-Tetraaryl-butan lieferten. Die Herausnahme der Metallatome aus dem Additionsprodukt, die wieder unter augenblicklicher Entfärbung der intensiv gefärbten Suspensionen erfolgt, ist also als die Umkehrung der Schlenkschen Reaktion zu betrachten, da die ursprünglichen Bruchteile dabei zurückgebildet werden⁸⁾.

Interessant ist das Verhalten des einen Metall-Additionsproduktes gegenüber Sauerstoff. Dafür daß die vom Metall befreiten Kohlenwasserstoff-Reste radikal-ähnlichen Charakter zeigen, spricht der Nachweis bei dem einen, daß es unter diesen Bedingungen ein krystallisiertes cyclisches Peroxyd (X) vom Schmp. ca. 175⁹⁾ liefert, das aus einer Eisessig-Jodwasserstoff-Lösung Jod in Freiheit setzt. Da ähnlich substituierte acyclische Äthane (z. B. das *symm.* Dimethyl-tetraphenyl-äthan) keine Peroxyde wie die Hexaaryl-äthane bilden, so scheint das unbeständige Tetraphenyl-cyclobutan (II) vermöge der im Vierring herrschenden Spannung sich in der Neigung zur Radikalbildung den Hexaaryl-äthanen zu nähern. Diese Auffassung, die mit allem Vorbehalt hier wiedergegeben sei, soll als Arbeits-These weiteren Untersuchungen die Richtung geben, um ihre Gültigkeit zu überprüfen.

Da aus diesen Untersuchungen hervorgeht, daß Tetraaryl-cyclobutane vom Typus I und II nicht existenzfähig sind, so setzen wir in die Formulierung XI des von W. Langenbeck¹⁰⁾ aufgefundenen dimeren Ketens einigen Zweifel.



Die tiefe Farbe des Dimeren spricht für das ringoffene Biradikal, zumal St. Goldschmidt¹¹⁾ die dissoziations-begünstigende Wirkung der Benzoylgruppe nachgewiesen hat. Die ebenda beobachtete Reaktions-Trägheit der radikalen C-Atome gegenüber Sauerstoff, sowie die Unempfindlichkeit der Carbonylgruppen gegenüber Keton-Reagenzien dürften ihre zwanglose Erklärung in dem Formelbild XII finden.

Beschreibung der Versuche.

1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien-1.3.

I. Eine Lösung von 15 g 1.1.4.4-Tetraphenyl-butandiol-(1.4)¹²⁾ in 250 ccm Eisessig und 25 ccm konz. Salzsäure kocht man 10 Min., wobei sich das Butadien größtenteils ausscheidet. Nach dem Erkalten wird das gelbkristalline Reaktionsprodukt abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert, aus dem es in farblosen, bläulich fluoreszierenden Krystallen vom Schmp. 201⁰ ausfällt. Beim Verreiben einer Probe der Substanz mit konz. Schwefelsäure verstärkt sich die Fluoreszenz, wobei eine rosa gefärbte Lösung entsteht, deren Farbe über hellgrün allmählich in schmutzigbraun übergeht.

⁸⁾ Bei der Durchsicht der Dissertation Appenrodt, Jena (1916), zeigte sich, daß bereits Schlenk die Bildung des Peroxydes (Schmp. 174⁰) und dabei eine intermediäre Grünfärbung des möglichen Biradikals beobachtet hat.

¹⁰⁾ B. 61, 938 [1928]. ¹¹⁾ B. 61, 832 [1928].

¹²⁾ vergl. Valeur, Bull. Soc. chim. France [3] 29, 683 [1903].

II. Alle Versuche, im 1.1.4.4-Tetraphenyl-butandiol-(1.4) die beiden Hydroxylgruppen gegen Halogen auszutauschen, führten nicht zum 1.1.4.4-Tetraphenyl-1.4-dihalogen-butan, sondern zum 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien: 1. Sättigen einer Lösung des Glykols in Eisessig mit Bromwasserstoff, 2. Umsetzung des in Chloroform gelösten Glykols mit Thionylchlorid.

Dimethyläther des 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.3-dichlor-butandiols-(1.4) (III).

8 g 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien suspendiert man in wenig Tetrachlorkohlenstoff und leitet soviel Chlorgas ein, bis gerade eine klare Lösung entstanden ist. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird die zurückbleibende zähe Masse mit Methylalkohol verrieben, bis sie zu einem Pulver zerfällt, und aus Aceton umkrystallisiert. Glänzende Blättchen, die bei 183° unter Gelbfärbung und stürmischer Gasentwicklung schmelzen, wenn die Substanz dicht unter dem Zersetzungspunkt in das Heizbad gebracht wird. Ausbeute 3 g

0.1736 g Sbst.: 0.4648 g CO₂, 0.0903 g H₂O. — 0.1528 g Sbst.: 6.35 ccm n/10-AgNO₃.
C₃₀H₂₈O₂Cl₂. Ber. C 73.3, H 5.8, Cl 14.4. Gef. C 73.0, H 5.8, Cl 14.7.

Der Äther gibt mit einer Lösung von Methylmagnesiumjodid keine Methan-Entwicklung, ein Zeichen, daß keine OH-Gruppen vorliegen.

Bei energischer Reduktion mit Natrium in Amylalkohol entsteht das 1.1.4.4-Tetraphenyl-butan vom Schmp. 118—119.5°, das mit dem nach Valeur¹³⁾ bereiteten identisch ist.

1.1.4.4-Tetraphenyl-2-chlor-butadien (VI).

Schmilzt man den Dimethyläther des 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.3-dichlor-butandiols-(1.4), so tritt unter Gelbfärbung eine lebhaft Gasentwicklung ein, wobei die Schmelze wieder erstarrt. Aus Eisessig schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 246—247°.

12.100 mg Sbst.: 37.810 mg CO₂, 5.70 mg H₂O. — 13.350 mg Sbst.: 4.760 mg HgCl.
C₂₈H₂₁Cl. Ber. C 85.6, H 5.4, Cl 9.0. Gef. C 85.3, H 5.3, Cl 8.8.

2.2.5.5-Tetraphenyl-3.4-dichlor-furan-tetrahydrid (IV).

I. Bei der Oxydation des Dimethyläthers des 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.3-dichlor-butandiols-(1.4) in siedendem Eisessig mit Chromsäure scheiden sich die farblosen, sich sandig anführenden Kryställchen vom Schmp. 280 bis 281° ab. Umkrystallisation der schwerlöslichen Substanz aus Dioxan unter Zusatz von Wasser verändert den Schmelzpunkt nicht mehr.

II. Eine Lösung von 2.2.5.5-Tetraphenyl-furan-dihydrid-(2.5)¹⁴⁾ in Tetrachlorkohlenstoff wird kurze Zeit mit Chlor behandelt und nach dem Verjagen des Lösungsmittels der zähflüssige Rückstand mit Eisessig aufgenommen, wobei das chlorierte Furan-tetrahydrid vom Schmp. 280—281° verbleibt. Der Misch-Schmp. mit dem nach I gewonnenen Körper ergibt keine Depression.

0.1631 g Sbst.: 0.4509 g CO₂, 0.0754 g H₂O. — 0.1518 g Sbst.: 6.95 ccm n/10-AgNO₃.
C₂₈H₂₂OCl₂. Ber. C 75.5, H 5.0, Cl 15.9. Gef. C 75.4, H 5.2, Cl 16.2.

Energische Reduktion mit Natrium in siedendem Amylalkohol führt zum 1.1.4.4-Tetraphenyl-butan¹⁵⁾.

¹³⁾ loc. cit.

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **97**, 1537 [1910].

¹⁵⁾ loc. cit.

2.2.5.5-Tetraphenyl-3-chlor-furan-dihydrid-(2.5).

Obenstehendes Furan vom Schmp. 280—281⁰ wird mit überschüssigem Natriumamylat in Amylalkohol 6 Stdn. gekocht und unter Zugabe von verd. Eisessig der Amylalkohol verjagt. Nach dem Absaugen der Krystalle gewinnt man beim Auskochen mit Methylalkohol das reine Furan-dihydrid vom Schmp. 168—169⁰.

o.1238 g Sbst.: 3.00 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₂₆H₂₁OCl. Ber. Cl 8.7. Gef. Cl 8.6.

Zur Darstellung der Metall-Additionsverbindungen.

arbeitet man mit den bekannten Schlenkschen Apparaturen¹⁶⁾ unter peinlichem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit. Die in passenden Lösungsmitteln (Äther, Dioxan, Benzol) gelösten oder suspendierten Äthylen-Verbindungen werden in Schlenk-Röhren von 150 ccm Inhalt mit einer Legierung von Natrium:Kalium (1:2) geschüttelt. Dabei wird die flüssige Legierung staubfein zerteilt und rascher addiert als die Alkalimetalle für sich allein. Nach beendeter Umsetzung gibt man in die geöffneten Röhren (stets unter Stickstoff!) reichlich Quecksilber, schmilzt jene ab und schüttelt sie, bis das überschüssige Metall durch Veramalgamierung fortgenommen ist. Dann kann man über dem flüssigen Amalgam die unten beschriebenen Reaktionen anstellen.

1.1.4.4-Tetraphenyl-1.4-dikalium-buten (VII).

Zu einer Suspension von 1 g 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien in absol. Äther fügt man unter Stickstoff 2 g einer Na-K-Legierung. Beim Schütteln färbt sich der Röhreninhalt tiefviolett, und nach mehrtägigem Schütteln ist die Metall-Addition beendet, wobei sich ein kantharidenglänzender Niederschlag gebildet hat. Nach der Amalgamierung des überschüssigen Metalls wurden mit der Suspension des Metall-Adduktes die folgenden Reaktionen durchgeführt:

1.1.4.4-Tetraphenyl-buten-(2) (VIII).

Nach Zugabe einiger Tropfen Alkohol bis zur Entfärbung des Röhreninhaltes (stets unter Stickstoff!) schüttelt man die abgehobene ätherische Lösung mit Wasser durch und läßt das Lösungsmittel verdunsten. Aus verd. Eisessig farblose Blättchen vom Schmp. 132—133⁰.

o.1035 g Sbst.: 0.3536 g CO₂, 0.0601 g H₂O. — C₂₈H₂₄. Ber. C 93.3, H 6.7. Gef. C 93.2, H 6.5

1.1.4.4-Tetraphenyl-buten-dicarbonensäure-(1.4) (IX).

In die ätherische Suspension des Metall-Additionsproduktes leitet man trockenes, sauerstoff-freies Kohlendioxyd bis zur Entfärbung ein, schüttelt den Äther mit Wasser durch und säuert die wäßrige Lösung an, wobei die Carbonsäure ausfällt. Aus verd. Alkohol farblose Krystalle vom Schnp. 260—261⁰.

o.1176 g Sbst.: 0.3457 g CO₂, 0.0564 g H₂O.

C₃₀H₂₄O₄. Ber. C 80.3, H 5.4. Gef. C 80.2, H 5.4.

Die Oxydation der Dicarbonensäure mit Ozon, die zur freien Diphenyl-malonsäure führen könnte, steht noch aus.

¹⁶⁾ B. 46, 2840 [1913].

Darstellungsversuche des 1.1.4.4-Tetraphenyl-cyclobutens-(2).

Die ätherische Suspension der Metallverbindung wurde in gesonderten Proben unter Stickstoff mit Jod, Methylenjodid, Tetramethyl-äthylendibromid, Benzoylchlorid, Sauerstoff und Schwefel (gebeutelt) umgesetzt. Jeweilig trat sofortige Entfärbung der Lösung ein, die auch in einer Kältemischung von Äther + Kohlendioxyd-Schnee gleichartig verlief. Beim Durchschütteln des Äthers mit Wasser und Verdunsten des Solvens schied sich das 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien in mehr oder weniger reiner Form ab.

1.1.4.4-Tetraphenyl-1.4-dikalium-butan¹⁷⁾.

3 g *asymm.* Diphenyl-äthylen in 150 ccm absol. Äther schüttelt man mit 3 g einer Na-K-Legierung. Die zunächst auftretende blaue Farbe schlägt allmählich über grün in dunkelbraun um; schließlich entsteht ein feinkristalliner Niederschlag, und das Lösungsmittel nimmt in der Durchsicht rote Farbe an. Nach eintägigem Schütteln ist die Umsetzung beendet, da bei Zugabe von Alkohol das einheitliche 1.1.4.4-Tetraphenyl-butan¹⁷⁾ entsteht.

Darstellungsversuche des 1.1.4.4-Tetraphenyl-cyclobutans.

Umsetzung der Kaliumverbindung mit Jod, Methylenjodid, Tetramethyl-äthylendibromid führte bei der Aufarbeitung zu Ölen, die die Eigenschaft des *asymm.* Diphenyl-äthylens besaßen, in Kältemischungen erstarrten und den Schmelzpunkt von etwa 6° zeigten. Um zu sicheren Resultaten zu gelangen, wurden analoge Reaktionen am *asymm.* Di-biphenyl-äthylen in der unten beschriebenen Weise angestellt.

Bei der Einwirkung einer ätherischen Lösung von Chinon bildet sich ein blaugrüner Niederschlag des entsprechenden Metallketyls¹⁸⁾, von dem unter Stickstoff abfiltriert wurde. Nach dem Abdunsten des Äthers verbleibt ein Öl, aus dem beim Verreiben mit Petroläther das 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien isoliert wurde.

3.3.6.6-Tetraphenyl-dioxan-(1.2) (X)¹⁹⁾.

Unter Einleiten von trockenem Sauerstoff in die ätherische Suspension der metallorganischen Verbindung tritt Entfärbung ein, wobei, an der Berührungzone des Natriums-Kalium-Amalgams eine beim Umschütteln wieder verschwindende Grünfärbung auftritt. Nach dem Durchschütteln mit Wasser und Verdunsten der ätherischen Lösung verbleiben Krystalle, die aus Äther-Ligroin unscharf bei 171–180° schmelzen²⁰⁾. Das Peroxyd gibt in Äther (unter Stickstoff) eine grüne Lösung.

asymm. Di-biphenyl-äthylen.

Zu einer Lösung von Methylmagnesiumjodid (bereitet aus 0.8 g Magnesium und 4.2 g Methyljodid) in 50 ccm absol. Äther fügt man eine heiße Lösung von 5 g Di-biphenyl-äthylen in 150 ccm Benzol, wobei sich die Lösung grün färbt. Nach 2-stdg. Kochen zersetzt man mit eisgekühlter verd. Schwefelsäure, destilliert von der benzolischen Lösung das Lösungsmittel ab und kocht den entstandenen *asymm.* Di-biphenyl-

¹⁷⁾ Veränderte Arbeitsvorschrift; vergl. Schlenk, B. 47, 477 [1914].

¹⁸⁾ B. 46, 2851 [1913].

¹⁹⁾ Das 2.2-Diphenyl-äthylenoxyd mit dem halben Molekulargew. kommt nicht in Betracht, da es bei 56° schmilzt; vergl. B. 39, 1754 [1906].

²⁰⁾ Analyse s. Appenrodt, Dissertat., Jena 1916, S. 30.

äthylalkohol in Eisessig zur Wasser-Abspaltung. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig und Benzol schmilzt das Äthylen bei 204—205,5°.

0.1039 g Sbst.: 0.3582 g CO₂, 0.0552 g H₂O.
C₂₆H₂₀. Ber. C 93.9, H 6.1. Gef. C 94.1, H 5.9.

1.1.4.4-Tetra-biphenyl-1.4-dikalium-butan.

Die Suspension des Di-biphenyl-äthylens in absol. Äther wird von einer Na-K-Legierung nur langsam angegriffen und erst nach Monaten zu der Kaliumverbindung umgewandelt, wie die zur Kontrolle angestellten Zersetzungen mit Alkohol lehren, und die flott verlaufende Umsetzung in einer Lösung von absol. Dioxan führt zu uneinheitlichen Metall-Addukten. Am besten bewährte sich hier Benzol als Solvens, in dem sich 1 g Di-biphenyl-äthylen mit 2 g der Na-K-Legierung in 8 Tagen restlos umgesetzt hat; zunächst färbt sich die Lösung blau und nimmt allmählich eine schwarz-grüne Farbe an. Nach dem Amalgamieren des überschüssigen Metalls wurden nachstehende Versuche angestellt.

1.1.4.4-Tetra-biphenyl-butan.

Zugabe von Alkohol bis zur Entfärbung des Röhreninhaltes, Durchschütteln der Lösung mit Wasser und Verjagen des Benzols führen zu einer gelblichen Krystallmasse (Schmp. 227—229°), die aus Toluol in weißen Nadeln vom Schmp. 234—235° schmilzt.

4.255 mg Sbst.: 14.635 mg CO₂, 2.450 mg H₂O.
C₅₂H₄₂. Ber. C 93.7, H 6.4. Gef. C 93.8, H 6.4. — Mol.-Gew.-Best. nach Rast: 0.0070 g Sbst. in 0.0590 g Campher: Δ = 7.8°. Ber. M 666. Gef. M 609.

Die Substanz löst sich farblos in konz. Schwefelsäure, während das Di-biphenyl-äthylen intensive Rotfärbung zeigt.

Darstellungsversuch des 1.1.4.4-Tetra-biphenyl-cyclobutans.

Die benzolische Suspension des Kalium-Additionsproduktes entfärbt sich nach Zusatz der berechneten Menge des in absol. Äther gelösten Tetramethyl-äthylendibromides (bzw. elementaren Jods) augenblicklich, ohne andere Farbtönungen anzunehmen. Nach dem Durchschütteln der Lösung mit Wasser und dem Verdunsten des Benzols bei Zimmer-Temperatur verbleibt das *asymm.* Di-biphenyl-äthylen, wie der Schmelzpunkt und die Mischprobe lehrt.

Marburg, Chemisches Institut.

246. B. Gossner: Über strukturelle Beziehungen bei Silicaten.

(Eingegangen am 21. Juni 1928.)

Mit Hilfe der Methode der Drehspektrogramme ist es jetzt möglich, für jede Kante eines Krystalles den Identitäts-Abstand zu bestimmen. Somit kann man auch für jeden Krystall die Dimensionen seines Elementarkörpers angeben und daraus das zugehörige Volumen *V* berechnen. Bei Stoffen mit der komplizierten Zusammensetzung eines Silicates ist allerdings gewissen Möglichkeiten einer Verschleierung der wahren Abstände Rechnung zu tragen. Aus der bekannten Beziehung:

$$z \times M = \frac{V \cdot \text{Dichte}}{1.64 \times 10^{-24}}$$