

332. Erwin Ott: Über die Additionsreaktionen der Äthylen-Doppelbindung unter Bildung von Äthan-Verbindungen mit zwei, durch den Additionsvorgang entstehenden, asymmetrischen Kohlenstoffatomen und den Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit auf den Reaktionsverlauf.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 16. August 1928.)

Die in der Überschrift genannten Additionsvorgänge haben nicht nur bei der experimentellen Begründung der van't Hoff'schen Lehre von der Stereochemie der Kohlenstoff-Verbindungen eine wichtige Rolle gespielt, sondern sie sind auch vielfach zu Konfigurations-Bestimmungen herangezogen worden. In den Zusammenfassungen, welche die beiden bedeutenden Förderer der Stereochemie A. Werner¹⁾ und P. Walden²⁾ in einem Abstand von 20 Jahren über das Ergebnis der experimentellen Forschungen auf diesem viel bearbeiteten Gebiete gemacht haben, ist sehr deutlich die fortschreitende Erkenntnis zu beobachten, daß die Annahme eines einheitlichen Reaktionsverlaufs unter Eintritt einer *cis*- oder einer *trans*-Anlagerung sich bei keinem der untersuchten Additionsvorgänge mit den experimentellen Befunden völlig in Einklang bringen läßt.

Daß die Halogen-Addition an Äthylen-Derivate nicht einheitlich im Sinne der hier als bevorzugt erscheinenden *trans*-Anlagerung erfolgt, hat als erster B. Holmberg³⁾ erkannt, indem er nachwies, daß aus Maleinsäure-anhydrid und Chlor neben *rac.* Dichlor-bernsteinsäure etwa 20% der nicht spaltbaren *meso*-Form entstehen; das Gleiche hat für die Chlor-Addition an Fumarsäure R. Kuhn mit Th. Wagner-Jauregg⁴⁾ festgestellt, wobei zwar über 80% der *meso*-Form, daneben aber bis zu 18% an *rac.* Form nachgewiesen wurden. Die Additionen von 2 Hydroxylgruppen an Äthylen-Verbindungen führen je nach dem Oxydationsmittel zur fast einheitlichen *cis*-Anlagerung (Kaliumpermanganat in alkal. Lösung) oder zur mehr oder weniger einheitlichen *trans*-Anlagerung bei der Verwendung von Caros-Reagens⁵⁾ oder von Peressig- und Perbenzoesäure⁶⁾. Bei der Wasserstoff-Addition an Dimethyl-fumarsäure wies schon R. Fittig⁷⁾ die Entstehung von 58% der *meso*-Dimethyl-bernsteinsäure neben 39% der erst viel später von A. Werner und M. Basyrin⁸⁾ in die optischen Antipoden gespaltenen *rac.* Dimethyl-bernsteinsäure nach. Die Reduktion erfolgte durch Natrium-amalgam in stets durch Abstumpfen ganz schwach alkalisch gehaltener Lösung.

¹⁾ A. Werner, Lehrbuch d. Stereochemie, S. 202ff., Jena 1904.

²⁾ P. Walden, Optische Umkehrerscheinungen (Waldensche Umkehrung), S. 108ff. (Braunschweig 1919).

³⁾ B. Holmberg, Svensk Kemisk Tidskrift 1912, No. 5.

⁴⁾ R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg, B. 61, 519 [1928].

⁵⁾ A. Albitzky, Zur Frage der Stereoisomerie in der Gruppe der ungesättigten Monocarbonsäuren (Kasan 1902), vergl. Journ. prakt. Chem. [2] 67, 289, 357 [1903].

⁶⁾ J. Böeseken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47, 683ff. [1928].

⁷⁾ R. Fittig, A. 304, 176 [1899].

⁸⁾ A. Werner und M. Basyrin, B. 46, 3229 [1913].

Mit dem Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit auf den Verlauf derartiger Additionsvorgänge hat sich bisher noch niemand beschäftigt, nur S. Tanatar⁹⁾, der erste Beobachter der Addition von 2 Hydroxylgruppen an Fumar- und Maleinsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, weist darauf hin, daß die Maleinsäure in neutraler Lösung sehr viel heftiger mit dem Oxydationsmittel reagiert als die Fumarsäure. Da die im ersteren Fall allein gebildete Antiweinsäure nach den genauen Bestimmungen der Verbrennungswärmen durch P. E. Verkade und J. Coops¹⁰⁾ energie-reicher als Traubensäure und als Weinsäure ist, sieht man bereits aus diesen Angaben die Reaktionsstufen-Regel mit aller Deutlichkeit hervortreten.

Zu einer eingehenden Untersuchung der Beziehungen zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Reaktionsverlauf habe ich wiederum die Anlagerung von Wasserstoff an die Äthylen-Bindung ausgewählt. Hier stehen die meisten Methoden, vor allem die zu quantitativen Versuchen so geeignete katalytische Hydrierung, zur Verfügung; außerdem liegen durch die Versuche bei der Acetylen-Bindung¹¹⁾ Anhaltspunkte über die bei den verschiedenen Methoden erreichbaren Reaktionsgeschwindigkeiten vor; endlich ist bei den Reduktionen durch das Fortfallen der bei den Oxydationsmethoden und den Halogen-Additionen so lästigen Nebenreaktionen ein klareres Reaktionsbild zu erhalten. Als Beobachtungsmaterial dienten die beiden Paare von Dimethyl-fumar- und -maleinsäure in Form ihrer Natriumsalze in wäßriger Lösung und die beiden stereoisomeren Dimethyl-stilbene (2.3-Diphenyl-2-butene) in verschiedenen Lösungsmitteln. Vergleicht man das dabei erhaltene Gesamtbild mit den Additionsreaktionen der Äthylen-Doppelbindung unter Anlagerung von Halogenen oder Hydroxylgruppen, so ergibt sich die ganz unzweifelhafte Analogie im Verlauf aller Additionsreaktionen. Nur erscheint bei der Wasserstoff-Addition durch das Fortfallen der störenden Nebenreaktionen das Bild sehr viel weniger verzerrt. Es ergibt sich ganz klar, daß ein einheitlicher Verlauf der Anlagerung nicht die Regel, sondern die Ausnahme ist, die nur durch Anwendung genau durch die Reaktionsstufen-Regel definierter Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht werden kann. Es ergibt sich ferner, daß das Verhältnis, in dem die beiden gebildeten Additionsprodukte, die *meso*- und die *racem*. Form der entstandenen Äthan-Verbindungen, zueinander stehen, durch Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeiten in weitgehender Weise bei der Reduktion der fumaroiden Äthylen-Verbindungen variiert werden kann, sehr wenig dagegen bei der Reduktion der beiden bisher untersuchten maleinoiden Äthylene, bei deren Reduktion unter Anwendung verschiedener Reaktionsgeschwindigkeiten im Falle der Dimethyl-maleinsäure ein sich fast nicht änderndes Gemisch von überwiegend *meso*- mit nur etwas mehr als 10% *racem*. Form erhalten wurde. Auch für diese scheinbar schwer zu deutende Beobachtung vermag die Reaktionsstufen-Regel eine befriedigende Erklärung zu geben: Es ist schon bei der Verfolgung der Additionsreaktionen der Acetylen-Bindung (l. c.) aufgefallen, daß es viel leichter gelingt, die Reaktionsgeschwindigkeit zu steigern, als

⁹⁾ S. Tanatar, B. **13**, 1383 [1880].

¹⁰⁾ J. Coops und P. E. Verkade, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 989 [1925].

¹¹⁾ E. Ott und R. Schröter, B. **60**, 624 [1927].

sie unter eine bald erreichte Grenze zu erniedrigen. Der Steigerung setzt sich bei den Acetylen-Verbindungen erst sehr spät das Eintreten des in der voranstehenden Mitteilung geschilderten ungleichmäßigen Verlaufes im Sinne des Prinzips von Le Chatelier als Widerstand entgegen. Der Herabsetzung wird aber sehr bald ganz unvermittelt durch das völlige Aufhören jeglicher Addition überhaupt eine Grenze gezogen, indem das Reduktionspotential nicht mehr erreicht wird. Das ist eine offenbar bei allen Reaktionen mehr oder weniger deutlich in Erscheinung tretende Gesetzmäßigkeit, die zur Aufstellung der Reaktionsstufen-Regel in ihrer ersten Fassung geführt hat, in der ausgesagt wird, daß bei chemischen Reaktionen, die zu mehreren Reaktionsprodukten mit verschiedenem Gehalt an freier Energie führen, sich sehr häufig zuerst nicht die stabilsten, sondern gerade die labilsten Formen bilden.

Nun sind von den Paaren der *cis*- und *trans*-Verbindungen fast immer, auch in den vorliegenden Fällen, die *cis*-Formen die niedriger schmelzenden, leichter löslichen und labileren, d. h. die an freier Energie reicheren. Es werden also in diesen Fällen stets die maleinoiden Formen reaktionsfähiger sein, die Additionen werden daher mit größerer Reaktionsgeschwindigkeit verlaufen als bei den fumaroiden. Das hat als erster schon S. Tanatar (l. c.) bei der Oxydation der Maleinsäure mit Kaliumpermanganat erkannt, in neuester Zeit haben C. Paal und H. Schiedewitz¹²⁾ dasselbe für die Reduktion von stereoisomeren Paaren von Olefin-mono- und -dicarbonsäuren festgestellt. Es gelingt bei den maleinoiden Verbindungen in solchen Fällen nicht, die Reaktionsgeschwindigkeit in genügender Weise herunterzusetzen, ohne an die durch das Nicht-mehr-eintreten der Reaktion scharf gezogene Grenze zu kommen. Es ist das sehr deutlich an der geringen Variierbarkeit der Geschwindigkeit bei der Reduktion des dimethylmaleinsäuren Natriums zu erkennen. Der bei dem schwerer reduzierbaren fumaroiden Isomeren mit großer Deutlichkeit in Erscheinung tretende, zuerst bei den Acetylen-Verbindungen aufgefundene, große Unterschied bei der Anwendung von Nickel an Stelle von Palladium als Katalysator ist bei der Anwendung auf die Dimethylmaleinsäure nicht mehr durch eine Veränderung in der Zusammensetzung des entstehenden Gemisches von *racem.* und *meso*-Form zu erkennen, wie aus dem ganz gleichartigen Ergebnis der Versuche 1 und 2 bei der Dimethylmaleinsäure hervorgeht. Die Dimethylfumaronsäure reagiert dagegen auf die geringste Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit in ganz analoger Weise wie früher für die Acetylen-Verbindungen festgestellt wurde, durch weitgehende Änderung in der Zusammensetzung des Gemisches der Reduktionsprodukte, wie aus den Versuchen 1 bis 4 so sehr deutlich zu erkennen ist. Von den entstehenden Äthan-Verbindungen ist, entgegen der für die *cis-trans*-Isomeren durchweg zutreffenden Stohmannschen Regel¹³⁾, bei den beiden Dimethylbernsteinsäuren die viel höher schmelzende *meso*-Form die energie-reichere, wie sich aus den wichtigen Messungen von P. E. Verkade¹⁴⁾ und seinen Mitarbeitern

¹²⁾ C. Paal und H. Schiedewitz, B. **60**, 1221 [1927].

¹³⁾ vergl. z. B. F. Stohmann und H. Langbein, Journ. prakt. Chem. [2] **46**, 535/536 [1892].

¹⁴⁾ P. E. Verkade und J. Coops jun., Rec. Trav. chim. Pays-Bas [4] **47**, 608 [1928].

im Gegensatz zu früheren Messungen von Stohmann¹⁵⁾ ergeben hat. Auf meine Bitte hat Verkade auch die optisch aktive Dimethyl-bernsteinsäure verbrannt, die ich zu diesem Zweck hergestellt habe. Denn da alle Beobachtungen über die Wasserstoff-Anlagerung an die Dimethyl-fumar- und -maleinsäure in Lösungen der beiden Säuren gemacht werden, und da in Lösung keine Racemate, sondern nur aktive Formen in gleicher Menge vorhanden sind, müssen bei allen Vergleichen der *meso*- und *racem.* Formen für die letzteren die Energie-Inhalte der aktiven Antipoden eingesetzt werden. Die Verbrennungswärme pro Gramm der linksdrehenden Dimethyl-bernsteinsäure ergab sich in 2 Bestimmungen, für die ich Hr. Verkade auch an dieser Stelle danken möchte, zu 4599.2 und 4599.7, also nur um 2 cal. höher als die der racemischen Form (4597.5); sie bleibt damit noch immer stark hinter dem Wert 4607.7 cal. 15° der *meso*-Form zurück, die also ganz zweifellos die energie-reichere, labilere Form darstellt. Sie bildet sich daher in ganz überwiegender Menge bei der leichter und daher mit größerer Reaktionsgeschwindigkeit schon von vornherein reduzierbaren Dimethyl-maleinsäure. Das Verhältnis von 86% *meso*- zu 14% *racem.* Form der Reduktionsprodukte hat sich aus den erwähnten Gründen bei den bisherigen Versuchen nicht verändern lassen. Bei der Dimethyl-fumarsäure wurde die größte Reaktionsgeschwindigkeit durch Reduktion des sauren Salzes mit höchst aktiver Palladium-Kohle (also unter Ausschluß des Luft-Sauerstoffs hergestellt) bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Verhältnis 61% der *meso*- zu 39% *racem.* Form erreicht. Schon die Anwendung einer neutralen Lösung ohne sonstige Änderung der Versuchsbedingungen führte zu einer erheblichen Verkleinerung der Additions geschwindigkeit unter Umkehrung des Mengenverhältnisses der Reaktionsprodukte zu 30% *meso*- gegenüber 70% *racem.* Form (Versuche 2 und 3). Die Erhöhung der Temperatur von 20 auf 80° ermöglichte auch bei der Anwendung von Zinkstaub-Essigsäure die Erreichung des Verhältnisses von 58% *meso*- zu 42% *racem.* Form, das schon R. Fittig durch Anwendung des hier anscheinend schnell reduzierenden Natrium-amalgams bei Zimmer-Temperatur beobachtet hatte. Durch Anwendung von Nickel-Tierkohle als Katalysator gelang es, die unterste Grenze der Verkleinerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen und die *racem.* Dimethyl-bernsteinsäure zum alleinigen Reaktionsprodukt zu machen (Versuch 4). Die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten müssen sehr bedeutend sein. Sie kommen bei den immer am übersichtlichsten katalytischen Reduktionen sogar in den Reaktionszeiten zum Ausdruck, sofern man darauf bei den Reaktionen in heterogenen Systemen überhaupt Wert legen will. Von der Anwendung höherer Temperaturen wurde mit Ausnahme des Versuchs I gänzlich in diesem Beispiel abgesehen, da die beiden Dimethyl-bernsteinsäuren durch Salzsäure bei höheren Temperaturen ineinander umgelagert werden können, wie zuerst von Bone und Perkin¹⁶⁾ nachgewiesen wurde. Sehr wahrscheinlich erfolgen solche Umlagerungen aber auch bei den neutralen Salzlösungen der beiden Dimethyl-bernsteinsäuren bei höheren Temperaturen, für das Paar Dimethyl-fumar-maleinsäure habe ich das nicht nur nachweisen können, sondern es wurde diese Beobachtung als die vorteil-

¹⁵⁾ F. Stohmann, Kleber und H. Langbein, Journ. prakt. Chem. [2] **40**, 212 [1889], Ztschr. physikal. Chem. **6**, 346 [1890].

¹⁶⁾ Bone und Perkin, Journ. chem. Soc. London **69**, 263 [1896].

hafteste Darstellung der Dimethyl-fumarsäure aus der Pyrocinchonsäure verwertet.

Das zweite Paar von Stereoisomeren, die beiden α, β -Dimethylstilbene, ergänzt die bei dem ersten Beispiel gemachten Beobachtungen insofern in glücklicher Weise, als hier die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit auch durch Anwendung höherer Temperaturen möglich war. Von den beiden Hydrierungsprodukten war bisher genauer nur die bei 125° schmelzende *meso*-Form des Diphenyl-butans bekannt. Die flüssige *racem.* Form ist in der älteren Literatur¹⁷⁾ zwar gelegentlich erwähnt worden, genauer wurde sie aber zum erstenmal erst von H. Ley und F. Rinke¹⁸⁾ untersucht. Daß es sich bei der flüssigen Form der beiden Diphenyl-butane um die *racem.* Form handelt, konnte erst jetzt mit völliger Sicherheit durch die Gewinnung des flüssigen Kohlenwasserstoffs in optisch aktiver Form nachgewiesen werden. Die Verbrennungswärme der *racem.* Form wurde von P. E. Verkade und seinen Mitarbeitern zu 10106 und 10098 cal/g bestimmt, die des *meso*-2.3-Diphenyl-butans im Laboratorium von W. A. Roth zu 10064 und 10085 cal/g ermittelt; zu letzterer Zahl würde noch die Schmelzwärme zu addieren sein, die von W. A. Roth nach Analogien auf 5.4 Kcal/Mol., also 24 cal/g geschätzt wird. Es würde sich aus diesen beiden Bestimmungen im Mittel $10075 + 24 = 10098$ cal/g für die spezifische Verbrennungswärme der *meso*-Form im flüssigen Zustand ergeben. Nach einer Mitteilung Roths ist die Verbrennung des *meso*-Diphenyl-butans sehr schwierig und nur mit Hilfe von viel Paraffinöl überhaupt durchführbar. Ich möchte beiden Herren für die mühsame Durchführung der Untersuchung dieser schwierig zu verbrennenden beiden Isomeren auch an dieser Stelle vielmals danken. Die thermochemische Untersuchung der optisch aktiven Form des flüssigen Diphenyl-butans war bisher noch nicht möglich, außerdem ist das von uns erhaltene Präparat mit der Drehung $[\alpha]_D^{20} = +20.24^{\circ}$ ziemlich sicher noch eine Mischung mit *racem.* Kohlenwasserstoff. Da die optisch aktiven Formen aber, wie in der demnächst mitzuteilenden Untersuchung über die beiden Hydrobenzoinen mit Sicherheit festgestellt werden konnte, für den Vergleich der Energie-Inhalte mit den *meso*-Formen in Lösungen allein in Frage kommen, muß in diesem Fall versucht werden, aus den gemachten Beobachtungen allein mit Hilfe der Reaktionsstufen-Regel einen Schluß auf den Unterschied zwischen den Energie-Inhalten von optisch aktivem und *meso*-Diphenyl-butan zu ziehen. Die katalytische Hydrierung des *cis*-Dimethylstilbens verlief mit hochaktiver Palladium-Kohle in ätherischer Lösung bei 20° mit ganz außerordentlicher Geschwindigkeit, wie sie bisher sonst von uns nur noch bei den reaktionsfähigsten Acetylen-Verbindungen beobachtet worden ist. Ein Gehalt des untersuchten Präparates an etwa 10% der *trans*-Form, deren Entfernung infolge Bildung von Mischkrystallen mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist, machte sich dabei sehr deutlich durch ein nicht zu verkennendes starkes Nachlassen der Aufnahmegeschwindigkeit bemerkbar, nachdem 90% des Präparates hydriert waren. Es wurden 90% *meso*- und 10% *racem.* β, γ -

¹⁷⁾ M. Berthelot, Ztschr. Chem. [N. F.] 4, 588, erhielt das flüssige Diphenylbutan aus Bromäthylbenzol durch Einwirkung von Natrium, ebenso C. Engler und H. Bethge, B. 7, 1127 [1874].

¹⁸⁾ H. Ley und F. Rinke, B. 56, 776 [1923]; F. Rinke, Dissertat., Münster 1922

Diphenyl-butan erhalten. Da letzteres dem Gehalt der verwendeten *cis*-Form an *trans*-Form entspricht, und da die *trans*-Form bei der Hydrierung bei 20° stets fast nur das *racem.* Diphenyl-butan liefert, führt dieser Versuch zu dem Ergebnis, daß das tiefer schmelzende und reaktionsfähigere *cis*-Dimethyl-stilben bei dieser Hydrierung mit offenbar sehr großer Reaktionsgeschwindigkeit nur zum *meso*-Diphenyl-butan führt, das demnach energie-reicher als das optisch aktive flüssige Isomere erscheint. Zu demselben Ergebnis führen, wenn auch nicht so überzeugend, die Beobachtungen bei der Darstellung des optisch aktiven Diphenyl-butans aus dem optisch aktiven α -Chloräthyl-benzol durch die Wurtz-Fittigsche Synthese: Das *racem.* Chloräthyl-benzol reagiert mit Natrium (Versuch 3) langsamer als die aktiven Präparate (Versuche 3a und 3b); die optisch aktiven Chloride sind also auch vermutlich die energie-reicheren, ähnlich wie die tiefer schmelzenden maleinoiden Verbindungen, die schneller reagieren als die energie-ärmeren fumaroiden. Das *racem.* Chloräthyl-benzol lieferte im Verhältnis mehr *racemischen* Kohlenwasserstoff im Vergleich zu der gleichzeitig gebildeten *meso*-Form als das optisch aktive Chlorid mit der höchsten Drehung (Versuch 3b), der Versuch 3a mit optisch aktivem Chlorid mittlerer Drehung fällt allerdings aus nicht näher erkennbaren Ursachen völlig heraus.

Das *trans*-Dimethyl-stilben läßt sich, wie bereits erwähnt, infolge seiner viel geringeren Reaktionsfähigkeit nur sehr viel langsamer hydrieren als die *cis*-Form. Die katalytische Hydrierung mit Palladium- und Nickel-Kohle führt daher bei 20° fast ausschließlich zum *racem.* Diphenyl-butan, die Bildung auch der *meso*-Form ist bei der Hydrierung größerer Mengen gerade eben noch nachweisbar. In siedendem Eisessig mit Palladium-Bariumsulfat als Katalysator konnten W. Schlenk und Mitarbeiter¹⁹⁾ nur *meso*-Diphenyl-butan nachweisen. Da sie aber keine Ausbeute angeben und eine Wiederholung dieses Versuchs mit Palladium-Kohle durch mich bei nur teilweiser Hydrierung neben zwar überwiegend *meso*-Form auch 35% *racem.* Form ergab, ist der Versuch leider nicht völlig überzeugend, umso mehr als sich bei meinem Versuch (4) der Katalysator nach der Hydrierung als völlig vergiftet erwies. Wie vorsichtig man bei der Heranziehung solcher Versuche, bei denen die Aktivität eines Katalysators sich verringert, zur Beurteilung von Reaktionsgeschwindigkeiten, noch dazu in heterogenen Systemen, sein muß, geht aus den weiteren Versuchen (5) hervor: Bei einer Reaktions-Temperatur von 180° und einem Wasserstoff-Druck von 40 Atm. wurde aus dem *trans*-Dimethyl-stilben bei ganz unvollständigem Verlauf der Hydrierung nur *racem.* Diphenyl-butan erhalten, obwohl für diesen Versuch elektrolytisch dargestellter Wasserstoff in einer ganz neuen Stahlflasche verwendet worden war. Es ist anzunehmen, daß, trotz aller dieser Vorsichtsmaßregeln, die Katalysatoren bei der hohen Temperatur stark an Aktivität verloren haben, und daß dieser Verlust selbst durch die gewaltige Steigerung von Druck, d. h. Wasserstoff-Konzentration, und von Temperatur nicht mehr ausgeglichen werden kann.

Auch bei der Natrium-Addition an das *trans*-Dimethyl-stilben und Zerlegung des Additionsproduktes mit Alkohol konnten W. Schlenk und E. Bergmann nur das *meso*-Diphenyl-butan nachweisen. Da auch hier

¹⁹⁾ W. Schlenk und E. Bergmann, A. **463**, 109 [1928].

die Angabe der Ausbeute fehlt, habe ich den Versuch wiederholt und dabei ebenfalls etwa 30% an *racem.* Form nachweisen können, der Verlauf der Addition war bei meinem Versuch unvollständig. Die Reduktion des *trans*-Dimethyl-stilbens mit Natrium und Alkohol bei 80–85° ergab bei schnellem und vollständigem Verlauf ein Gemisch von etwa gleichen Teilen *racem.* und *meso*-Form. Die Gegenprobe: Reduktion mit Natrium in Alkohol bei 4° erwies sich aus den schon erwähnten Gründen als undurchführbar, da dabei überhaupt keine Reduktion mehr eintrat. Immerhin kann man aus der Gesamtheit der gemachten Beobachtungen schließen, daß sich bei den Hydrierungen mit wachsender Reaktionsgeschwindigkeit in zunehmendem Maße die Menge der *meso*-Form auf Kosten des *racem.* Diphenyl-butans vergrößert.

Die Untersuchung des Verlaufs der Hydrierung der beiden Dimethylstilbene führt also zu genau dem gleichen Ergebnis wie die Versuche bei der Dimethyl-fumar- und -maleinsäure: In beiden Fällen sind die reaktionsfähigeren, niedriger schmelzenden und daher vermutlich auch energie-reicheren *cis*-Formen sehr viel leichter und daher mit größerer Reaktionsgeschwindigkeit hydrierbar als die entsprechenden *trans*-Formen. Daher führt die Hydrierung der *cis*-Formen hier in beiden Fällen ganz oder vorzugsweise zu den hier ebenfalls in beiden Fällen energie-reicheren *meso*-Formen.

Bei beiden *trans*-Verbindungen ist es durch die Wahl von Reaktionsbedingungen, unter denen die Addition mit genügend kleiner Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt, gelungen, die *racem.* Form der Additionsprodukte bei der Dimethyl-fumarsäure zum ganz ausschließlichen Reaktionsprodukt zu machen, bei dem *trans*-Dimethyl-stilben zum fast ausschließlichen. Bei den beiden *trans*-Verbindungen ließ sich aber durch Änderung der Versuchsbedingungen eine solche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit erreichen, daß nunmehr in beiden Fällen die *meso*-Formen als weit überwiegende Additionsprodukte gegenüber den *racem.* Formen auftraten. Es ist aber in keinem der beiden Fälle gelungen, die *meso*-Formen zu den alleinigen Additionsprodukten der *trans*-Formen zu machen. Es ist also ohne Zweifel eine „stereochemische“ Gesetzmäßigkeit unter Bevorzugung der „*cis*-Anlagerung“ bei der Wasserstoff-Addition zu erkennen, sie erweist sich aber nur als eine Folge bestimmter energetischer Voraussetzungen. Der Verlauf der Additionsvorgänge bei der Äthylen-Bindung ist abhängig von dem Energie-Unterschied der Additionsprodukte, vom Energie-Unterschied der beiden angewandten *cis*- und *trans*-Verbindungen und von der Reaktionsgeschwindigkeit des Additionsvorgangs. Es handelt sich also, wie bei den Additionsreaktionen der Acetylen-Bindung, um Vorgänge, die auf rein energetischer Grundlage ihre Erklärung finden; nur ist die Deutung bei der Acetylen-Bindung ungleich viel einfacher, weil man da, von nur einem Ausgangsstoff ausgehend, zu 2 Reaktionsprodukten verschiedenen Energie-Gehaltes gelangt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für die weitgehende Unterstützung und Förderung meiner Untersuchungen über die Stereochemie organischer Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung energetischer Verhältnisse zu großem Dank verpflichtet; den

Anteil meiner Mitarbeiter A. Behr und R. Schröter an der experimentellen Bearbeitung habe ich bei der Beschreibung der Versuche hervorgehoben.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Dimethyl-malein- und Dimethyl-fumarsäure.

Dimethyl-maleinsäure-anhydrid (Pyrocinchonsäure-anhydrid) wurde durch Addition von Blausäure an Monomethyl-acetessigester, Verseifung des Oxy-nitrils durch Salzsäure und Wasser-Abspaltung durch Destillation der Dimethyl-äpfelsäure gewonnen. Dieser Weg ist zuerst von A. Michael²⁰⁾ angegeben worden, für seine Durchführung in größerem Maßstabe ist aber die Anwendung der Bisulfit-Verbindung des Methyl-acetessigesters sehr vorteilhaft, da sie eine Abtrennung des stets in sehr erheblichen Mengen bei der Alkylierung des Acetessigesters mitentstehenden Dimethyl-acetessigesters ermöglicht, der sich erst bei tagelangem Schütteln allmählich mit Bisulfit vereinigt, während die Vereinigung von Monoalkyl-acetessigestern, wie die des Acetessigesters, nach kurzem Schütteln erfolgt ist.

Aus 1040 g Acetessigester, in den 800 g Methylbromid (aus Methanol, Bromnatrium und Schwefelsäure) eingeleitet worden waren, wurden durch allmähliche Zugabe von einer Lösung von 184 g Natrium in 2 l Methanol unter starker Kühlung²¹⁾, Abdestillieren des Alkohols und Ausfällen mit Wasser 1130 g Rohester (ber. 1150 g) erhalten. Dieser wurde in einer Portion mit 3 l der käuflichen, vorher mit Eis abgekühlten, Bisulfit-Lauge kräftig durchgeschüttelt. Dabei bleiben 105 g reiner Dimethyl-acetessigester ungelöst und werden durch Ausäthern entfernt. Die Lösung der Bisulfit-Verbindungen wird durch Zugabe einer konz. Lösung von 450 g Natriumcyanid (etwa 98-proz.) zerlegt und die ausgeschiedenen Oxy-nitrile durch Abheben und Ausschütteln mit wenig Äther sogleich abgetrennt. Ohne den Äther abzudestillieren, wurde unter Kühlung mit Eiswasser allmählich rauchende Salzsäure (800 ccm) zugefügt und 3 Tage bei 0° verseift, wobei am dritten Tage die Salmiak-Abscheidung beginnt. Zur Vollendung der Verseifung wurde 5 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei der Äther und das Äthylchlorid abdestillieren, nach dem Abkühlen vom Salmiak abgesaugt und 2-mal mit wenig rauchender Salzsäure nachgewaschen.

Nach dem Eindampfen und längeren Trocknen des Rückstandes auf dem Wasserbade wird das Gemisch der Oxy-säuren durch Aufnehmen in Essigester von den Resten von Salmiak getrennt und destilliert. Das nach dem Abtrennen des Essigesters übergehende Gemisch von Citracon- und Dimethyl-maleinsäure-anhydrid wird mit wenig Wasser verrieben, wobei das Citraconsäure-anhydrid unter Bildung der Säure in Lösung geht und 350 g Dimethyl-maleinsäure-anhydrid gewonnen werden, das sogleich den richtigen Schmp. 96° besitzt.

Die Umlagerung der Dimethyl-malein- in Dimethyl-fumarsäure durch Alkalien in verschiedenen konzentrierten, wäßrigen Lösungen hat zuerst R. Fittig beschrieben²²⁾. Er fand, daß die Mischung von Dimethyl-fumarsäure mit Methyl-itaconsäure und unverändert gebliebener Dimethyl-maleinsäure sich mit steigender Konzentration der Alkalilauge zugunsten der Dimethyl-fumarsäure verschiebt. In Wirklichkeit handelt es sich hier aber gar nicht um eine Umlagerung durch starkes Alkali, sondern um ein Gleichgewicht, das sich zwischen den Alkalisalzen der 3 Säuren in

²⁰⁾ A. Michael, Journ. prakt. Chem. [2] **46**, 298 [1892].

²¹⁾ vergl. die Dissertationen von H. Salkowski jun. und H. Waldow (Münster 1923 und 1920), ferner H. Salkowski jun., Journ. prakt. Chem. [2] **106**, 253 [1923].

²²⁾ R. Fittig, A. **304**, 160 [1899].

wässriger Lösung einstellt und das sehr stark von der Temperatur abhängig ist. Die steigende Alkali-Konzentration erhöht also nur den Siedepunkt der wässrigen Lösung, was man nach meinen Beobachtungen sehr viel besser erreicht durch Erhitzen der genau neutralen Lösung des Natriumsalzes der Dimethyl-maleinsäure unter Druck auf 180° und schnelles Abkühlen der dazu verwendeten Stabflasche durch Einsenken in einen Eimer kalten Wassers, wodurch die bei 180° eingestellte Gleichgewichtslage annähernd festgehalten werden kann. Höher als 180° zu gehen, empfiehlt sich nicht, da schon bei dieser Temperatur die Kohlensäure-Abspaltung unter Fettsäure-Bildung erheblich ist. Aus 40 g Dimethyl-maleinsäure-anhydrid, die mit Natronlauge bis zur Rötung von Phenol-phthalein versetzt waren, worauf mit einer Spur des Anhydrids wieder angesäuert worden war, wurden nach 44-stdg. Erhitzen auf 180° und schnellem Abkühlen 20 g Dimethyl-fumarsäure, 10 g unverändertes Dimethyl-maleinsäure-anhydrid und nur 3 g Methyl-itaconsäure erhalten, während man mit der konzentriertesten Natronlauge nach Fittig (bei einem Sdp. von etwa 120°) nur 13 g Dimethyl-fumarsäure neben 14 g unverändertem Dimethyl-maleinsäure-anhydrid und 4 g Methyl-itaconsäure aus 40 g Ausgangsmaterial darstellen kann. Die Ausbeute an Dimethyl-fumarsäure kann also durch diese Versuchsanordnung um die Hälfte erhöht werden. Der Zersetzungspunkt der Dimethyl-fumarsäure liegt bei schnellem Erhitzen im vorgewärmten Bad um einige Grade höher als angegeben: ich fand ihn bei 244—245° (unkorr.).

Reduktions-Versuche.

Dimethyl-maleinsäure.

1.26 g Anhydrid werden mit Natronlauge genau neutralisiert und die Lösung auf etwa 50 ccm verdünnt. Diese Lösung wurde einmal mit 0.7 g Palladium-Tierkohle (Gehalt 0.2 g Metall, ohne Vermeidung von Luft-Zutritt abgesaugt und ausgewaschen), andererseits mit dem früher beschriebenen, aus 6 g Nickelnitrat-Tierkohle hergestellten Nickel-Tierkohle-Katalysator reduziert:

Versuch 1, Palladium: In 1 Stde. 60 ccm, 2 Stdn. 130, 3 $\frac{1}{2}$ Stdn. 200, 4 Stdn. 230, 5 Stdn. 250 ccm H aufgenommen. Zur sicheren vollständigen Absättigung wurde noch 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. geschüttelt. Aus der filtrierten Lösung schieden sich nach dem Ansäuern mit 2 $\frac{1}{2}$ ccm rauchender Salzsäure beim Stehen in Eis über Nacht 0.85 g reine *meso*-Dimethyl-bernsteinsäure vom Schmp. 198° (Zers., beim schnellen Erhitzen im vorgewärmten Bad liegt der Zers.-Pkt. 10° höher, wie schon Bone und Perkin angeben²³⁾). Die Mutterlauge lieferte bei erschöpfendem Ausäthern den Rest der Reduktionsprodukte (0.58 g), die durch Krystallisation aus wenig Wasser getrennt werden. Im ganzen wurden 1.25 g *meso*-Säure (85.6%) und 0.14 g *racem.* Säure (9.6%) vom Schmp. 122—123° erhalten. Die bei der erforderlichen, mehrfachen fraktionierten Krystallisation schwer vermeidbaren Verluste sind, auch bei den folgenden Versuchen, in der Hauptsache der leicht löslichen *rac.* Form zuzuzählen.

Somit stehen in diesem Fall *meso* : *racem.* Form im Verhältnis 86:14%.

Versuch 2, Nickel²⁴⁾: In 1 Stde. 60 ccm, 2 Stdn. 100, 4 Stdn. 150, 5 Stdn. 175, 7 Stdn. 215 ccm H aufgenommen. Zur Vollendung der Reaktion wurde über Nacht, im ganzen noch weitere 14 Stdn. geschüttelt und in der oben angegebenen Weise aufgearbeitet.

²³⁾ Bone und Perkin, Journ. chem. Soc. London, 69, 257 [1896].

²⁴⁾ Versuch von R. Schröter.

Es wurden 1.26 g *meso*- und 0.12 g *racem.* Form erhalten, oder innerhalb der Fehlergrenze der Trennungsmethode dasselbe Verhältnis von 86:14% wie bei dem Versuch mit Palladium.

Dimethyl-fumarsäure.

Versuch 1, Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure: 3 g Dimethyl-fumarsäure wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbade in 60 ccm Eisessig gelöst. In die Lösung wurden in der Wärme 5½ g Zinkstaub eingerührt und bis zur Ausscheidung von Zinkacetat erwärmt, das durch Zugabe von 50 ccm Wasser in Lösung gebracht wurde. Nach 15-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wurden wieder 5½ g Zinkstaub zugefügt und nochmals 24 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, dann vom ungelösten Rückstand abgesehen und unter Zusatz von 9 ccm rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade zur Vertreibung der Essigsäure abgedampft. Durch Ausäthern des mit Wasser aufgenommenen und filtrierten Eindampfrückstandes wurden 2.6 g Säure-Gemisch vom Schmp. 160—170° (Sinterung von 120° ab) und 0.24 g vom Schmp. 130—150° erhalten.

Durch fraktionierte Krystallisation wurden aus demselben im ganzen 1.74 g *meso*-Dimethyl-bernsteinsäure gewonnen, was einem Verhältnis von 58% *meso*-Form zu 42% *racem.* Form entspricht.

Versuch 2: 0.1 g Palladium in salzsaurer Lösung wurden durch Schütteln in Wasserstoff-Atmosphäre auf 1 g Tierkohle niedergeschlagen. Ohne den Katalysator abzusaugen, wurde die genau neutrale Lösung von 1.44 g Dimethyl-fumarsäure in 10 ccm 2-n. Natronlauge zugegeben. Das Gesamtvolum der Flüssigkeit betrug 57 ccm. Beim Schütteln erfolgte die Wasserstoff-Aufnahme sehr viel lebhafter als bei dem nachfolgend beschriebenen Versuch 3 mit den doppelten Mengen an Dimethyl-fumarsäure und an Palladium, bei dem die Lösung aber genau neutral war. Es wurden in 5' 60, 10' 110, 15' 145 ccm Wasserstoff aufgenommen. Um die Reaktion mit möglichst großer Geschwindigkeit zu Ende zu führen, wurde jetzt nochmals die gleiche Menge derselben sauren Palladium-Lösung (0.1 g Metall) zugefügt: 5' 225, 10' 250, 15' 255 ccm Wasserstoff. Bei weiterem ½-stdg. Schütteln wurden nur noch 5 ccm Wasserstoff aufgenommen. Es sind also bei einer Reaktionsdauer von 25—30 Min. 260 ccm Wasserstoff aufgenommen worden, davon etwa 30 ccm zur Reduktion der zweiten Portion Palladiumchlorür-Lösung zu Metall. Die vom Katalysator abfiltrierte, saure Lösung verbrauchte zur Neutralisation 5 ccm 2-n. Natronlauge, nach Zugabe und Reduktion der zweiten Portion der sauren Palladiumchlorür-Lösung haben also die Dicarbonsäuren gerade als saure Salze vorgelegen.

Durch Ansäuern und Ausäthern wurden 1.33 g Säure-Gemisch vom Schmp. 175—180° (Sinterung von etwa 120° ab) erhalten, das durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser in 0.91 g *meso*-Form und 0.39 g *racem.* Form zerlegt wurde, was einem Mengenverhältnis von 61% *meso*-Form zu 39% *racem.* Form entspricht.

Versuch 3: 0.2 g Palladium wurden auf 1 g Tierkohle niedergeschlagen. Zur genauen Neutralisation der Salzsäure wurde alsdann die durch einen Vorversuch ermittelte Menge Natronlauge zugegeben und alsdann, ohne den Katalysator mit Luft in Berührung zu bringen, die genau neutrale Lösung von 2.88 g Dimethyl-fumarsäure. Das Gesamtvolum der Lösung betrug 50 ccm. Die Wasserstoff-Aufnahme erfolgt ganz wesentlich langsamer als in der sauren Lösung bei Versuch 2: in 5' 20, 10' 40, 15' 60, 20' 75, 25' 90, 30' 105, 40' 130, 55' 165, 70' 195, 85' 225, 100' 255, 115' 280, 145' 320, 175' 365, 205' 395, 235' 420, 265' 445, 325' 475, 505' 515 ccm Wasserstoff. Die Gesamtdauer betrug also 8½ Stdn.

Die abgesaugte, vollkommen neutral reagierende Lösung lieferte nach dem Ansäuern und Ausäthern 2.80 g Säure-Gemisch (96% d. Th.), das durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser in 0.86 g *meso*- und 1.94 g *racem.* Form zerlegt wurde. Das entspricht einem Mengenverhältnis von 30% *meso*-Form zu 70% *racem.* Form.

Versuch 4: 4 g Nickel-Tierkohle-Katalysator (20 % Nickel) reduziert die genau neutrale Lösung von dimethyl-fumarsäurem Natrium beim Schütteln in wäßriger Lösung ganz außerordentlich langsam. Die Reduktion von 4.32 g ($\frac{3}{100}$ Mol.) dauerte bei ununterbrochenem Schütteln 14 Tage. Die genaue Verfolgung und Messung der aufgenommenen Wasserstoff-Menge ist in solchen Fällen wohl nur durch die früher beschriebene Apparatur möglich, bei der die Schüttelbirne mit dem Meßzylinder nur unter Verwendung von Schliffen und Glashähnen verbunden ist, unter völliger Vermeidung jeder Gummi-Verbindung. Die Wasserstoff-Aufnahme verläuft anfänglich relativ schnell, nähert sich aber mit zunehmender Hydrierung asymptotisch einem Gleichgewichtszustand, bei dem etwa 0.2 % der Dimethyl-fumarsäure unverändert bleiben. Die Wasserstoff-Absorption nahm folgenden Verlauf: in $\frac{1}{2}$ Stde. 12, 3 Stdn. 40, 7 Stdn. 80, 9 Stdn. 100, 104 Stdn. 500 ccm, 152 Stdn. 560, 176 Stdn. 590, 193 Stdn. 630, 214 Stdn. 665, 239 Stdn. 685. Nach 2 Wochen war die ber. Menge von 750 ccm absorbiert. Da aber noch immer kleine Mengen, etwa 10 ccm in 24 Stdn., aufgenommen wurden, wurde noch 3 Tage weiter geschüttelt, dann nach dem Filtrieren angesäuert und ausgeäthert, wobei 4.5 g Rohsäure erhalten wurden.

Aus dieser ließen sich durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser 0.07 g unveränderte Dimethyl-fumarsäure vom Schmp. 244—245° abscheiden; der Rest erwies sich als ganz einheitliche *racem.* Dimethyl-bernsteinsäure, mit der nur noch Spuren von Dimethyl-fumarsäure (0.02 bis 0.03 g) auskrystallisierten. Bei 2 Vorversuchen²⁵⁾ war die Reduktion von je 1.44 g Dimethyl-fumarsäure in neutraler Lösung mit Nickel-Kohle als Überträger vor beendeter Reduktion, nach 15 und 25 Stdn. unterbrochen worden. Auch hierbei wurde als alleiniges Reduktionsprodukt die *racem.* Dimethyl-bernsteinsäure neben 0.31 g unveränderte Dimethyl-fumarsäure im ersten und 0.5 g im zweiten Fall nachgewiesen.

Optisch aktive *symm.* Dimethyl-bernsteinsäure.

Zu der Spaltung der *racem.* Säure nach A. Werner und M. Basyrin (l. c.) ist zu bemerken, daß man die freie Säure aus ihrem durch fraktionierte Krystallisation gereinigten Kobaltiaksalz einfach durch Ansäuern mit einem geringen Überschuß von Bromwasserstoffsäure und 10-faches Ausäthern gewinnen kann, was sehr viel einfacher ist als der von den genannten Autoren eingeschlagene nochmalige Weg über das Silbersalz. Die von der ausgeätherten Säure zurückbleibende Mutterlauge liefert beim Eindunsten in flachen Schalen das komplexe Kobaltsalz in großen Krystallen zurück. Das Eindampfen des Triäthylen-kobaltibromids auf dem Wasserbade führt stets zu erheblichen Verlusten durch Zersetzung, besonders bei Anwendung stark bromwasserstoffsaurer Lösungen. In einem solchen Fall konnte neben anderen Zersetzungsprodukten Äthylenbromid nachgewiesen werden, woraus der Umfang der Zersetzung am deutlichsten hervorgeht. Die spezif. Drehung der Dimethyl-bernsteinsäure fand ich in Übereinstimmung mit den ersten Beobachtern zu $[\alpha]_D^{20} = -8^\circ$ für eine 5-proz. wäßrige Lösung. Die aktiven Säuren lassen sich auch sehr gut aus Chloroform umkrystallisieren. Aus Wasser erhält man beim langsamen Krystallisieren äußerst charakteristische, rechteckige, meist sehr flache Tafeln bis zu mehreren cm Seitenlängen und 1—2 mm Dicke. Diese Krystallform ist aber leicht von der *racem.* Säure zu unterscheiden, die stets in sehr langgestreckten, meist feinen Nadeln herauskommt. Sie kann nur durch sehr

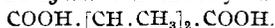
²⁵⁾ Einer der beiden Vorversuche wurde von R. Schröter ausgeführt.

vorsichtiges und langsames Krystallisieren in etwas breiteren, aber immer sehr langgestreckten Prismen erhalten werden, so daß man die rechteckigen Tafeln der aktiven Säure sehr leicht von den langen Krystallen der *racem.* Form unterscheiden und durch Auslesen trennen kann.

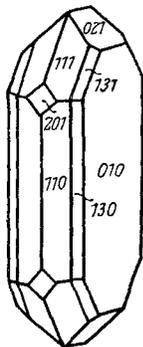
Zur genaueren krystallographischen Charakterisierung wurden gut ausgebildete Krystalle der *racem.* und der beiden aktiven Säuren im Mineralogischen Institut der Universität von Hrn. Dr. Steinwachs gemessen, dem ich für seine wertvolle Unterstützung meinen besten Dank aussprechen möchte.

Die Untersuchung hat ergeben, daß die *racem.* Säure, nicht wie früher von Vater²⁶⁾ angegeben, im rhombischen, sondern im monoklinen System krystallisiert. Die aktiven Säuren krystallisieren rhombisch, und zwar sehr wahrscheinlich holoedrisch, da die Rechts- und Links-Krystalle sich zur Deckung bringen lassen. Da eine ausführliche Beschreibung durch Dr. Steinwachs gleichzeitig in der Ztschr. Krystallogr. erscheinen wird, genügt hier die Angabe der beobachteten Formen:

Linksdrehende *symm.* *l*-Dimethyl-bernsteinsäure,



rhombisch: $a : b : c = 0.5332 : 1 : 0.4784$



$P (111) - 3 P \bar{3} (1\bar{1}1) - 2 P \infty (021)$
 $2 P \infty (201) - \infty P (110) - \infty P \bar{3} (130)$
 $\infty P \infty (010)$

Krystalle tafelig nach (010) oder nach einer Prismenfläche (110).

Spaltbarkeit vollkommen nach (010).

Die Endigungen der Krystalle erscheinen oft bisphenoidisch durch hemiedrische Ausbildung von $P (111)$.

Darstellung der α , β -Dimethyl-stilbene.

(Unter teilweiser Mitarbeit von R. Schröter).

Das zuerst von H. Meerwein²⁷⁾ erwähnte Dimethyl-stilben vom Schmp. $104 - 105^0$ schmilzt in ganz reinem Zustand scharf bei 107^0 . Es wird durch Wasser-Abspaltung unter *gleichzeitiger Pinakolin-Umlagerung aus dem 2.2-Diphenyl-butanol-(3) dargestellt, das seinerseits am besten nach den Angaben von Tiffenau und Dorlancourt²⁸⁾ bzw. von J. Lévy²⁹⁾ erhalten wird. Nach der Vorschrift von J. Lévy, die vor kurzem von W. Schlenk und E. Bergmann³⁰⁾ wiederholt und bestätigt wurde, erhält man durch Vakuum-Destillation des 2.2-Diphenyl-butanol-(3) mit kleinen Mengen von Schwefelsäure nur das Dimethyl-stilben vom Schmp. 107^0 . Ich habe diese Angabe nicht nachgeprüft, sondern, nach der kurzen Anmerkung Meerweins verfahren, das Carbinol in Eisessig-Lösung unter

²⁶⁾ Vater, B. **20**, 2743 [1887].

²⁷⁾ H. Meerwein, A. **405**, 174, Anm. 1 [1914].

²⁸⁾ Tiffenau und Dorlancourt, Ann. Chim. Phys. [8] **16**, 252 [1909].

²⁹⁾ J. Lévy, Compt. rend. Acad. Sciences **172**, 383 [1921] (C. **1921**, I 669).

³⁰⁾ W. Schlenk und E. Bergmann, A. **463**, 109 [1928].

Zusatz kleiner Mengen von Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei erhält man nicht nur das eine Dimethylstilben, sondern alle 3 möglichen 2.3-Diphenylbutene nebeneinander, als Hauptprodukte die beiden *cis-trans*-isomeren Dimethylstilbene. Das bei 107° schmelzende *trans*-Dimethylstilben läßt sich infolge seiner geringsten Löslichkeit relativ leicht von den beiden andern isomeren Diphenylbutenen durch Krystallisation aus Methanol abtrennen. Das dabei zurückbleibende Öl scheidet nach dem Fraktionieren im Vakuum allmählich einen Teil des ebenfalls krystallisierenden *cis*-Dimethylstilbens ab, das infolge einer Beimengung der *trans*-Form anfänglich schon gegen 50° unscharf schmilzt, durch fraktionierte Krystallisation aus Methanol oder Eisessig aber schließlich rein erhalten werden kann und dann scharf bei 66° schmilzt. Ein sehr erheblicher Anteil der *cis*-Form bleibt mit dem 2.3-Diphenylbuten-(1) gemischt als Öl zurück, das sich weder durch Aufrieren noch durch häufige Fraktionierung im Vakuum oder Hochvakuum weiter zerlegen ließ. Ein solches Gemisch haben H. Ley und F. Rinke³¹⁾ aus Methyl-desoxybenzoin und Methyl-magnesiumjodid gewonnen (wobei auch das *trans*-Dimethylstilben erhalten, aber nicht rein isoliert wurde); ein ähnliches Gemisch erhält man nach meinen Beobachtungen auch durch Halbhhydrierung von 2.3-Diphenylbutadien-(1.3) vom Schmp. 50°, worüber demnächst in einem anderen Zusammenhang berichtet werden soll. Das beste Verfahren ist aber das zuerst von H. Meerwein angedeutete.

Es wurden zu seiner Durchführung 116 g des rohen 2.2-Diphenylbutanols-(3) in 400 g Eisessig mit 15 g konz. Schwefelsäure 20 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Eingießen in Wasser schied sich das Gemisch der Kohlenwasserstoffe als halb feste Masse ab, aus der durch Absaugen 53 g feste und etwa 40 g ölige Bestandteile gewonnen wurden, die bei der Aufarbeitung 30—40 g *trans*-Dimethylstilben vom Schmp. 107°, 20—30 g *cis*-Form vom Schmp. 50—55° (noch 10—15% *trans*-Form enthaltend) und 10—15 g nicht weiter zerlegbares Öl vom Sdp._{0.5} 110—118° ergaben. Auch die Abtrennung der letzten Reste von *trans*-Form aus der zwischen 50° und 60° schmelzenden, rohen *cis*-Form ist sehr mühsam und verlustreich. Die beiden Dimethylstilbene liefern in ganz reinem Zustand bei der Anlagerung von Ozon in Eisessig-Lösung, Abdampfen des Eisessigs im Vakuum und Erwärmen der Ozonide mit Wasser nur Acetophenon. Das Öl, aus dem auch bei monatelangem Stehen nichts mehr krystallisiert, erweist sich bei der Ozon-Spaltung als Gemisch, indem dabei nicht nur Acetophenon entsteht, herührend von *cis*-Dimethylstilben, sondern außerdem noch ein nicht oder nur sehr langsam mit Dampf destillierbares Gemisch von nicht gespaltenem Kohlenwasserstoff mit vermutlich Methyl-desoxybenzoin erhalten wird, das bei der Vakuum-Destillation zwischen 105° und 130° (1 mm) übergeht. Bei der Ozon-Spaltung des öligen Gemisches ist in allen wäßrigen Lösungen Formaldehyd durch die Carbazol-Probe sehr reichlich nachweisbar, bei der Spaltung der Dimethylstilbene nur spurenweise.

Das bisher unbekannt *cis*-Dimethylstilben vom Schmp. 66° krystallisiert sowohl aus Methanol als auch aus Eisessig in kompakten, wenig flächenreichen Krystallen, die nach Messungen von Dr. E. Steinwachs monoklin-holoedrisch sind. Da die Gewinnung der ganz reinen, bei 66° schmelzenden Verbindung wegen des dazu erforderlichen, sehr häufigen Umkrystallisierens aus Methanol mit sehr großen Verlusten verbunden ist, mußten für die Reduktionsversuche Präparate verwendet werden, die noch eine Beimengung von einigen Prozenten des *trans*-Isomeren enthielten. Es

³¹⁾ H. Ley und F. Rinke, B. 46, 776 [1923]; F. Rinke, Dissertat., Münster 1922, S. 32—35.

wurden daher einige Misch-Schmelzpunkte der ganz reinen *cis*-Form vom Schmp. 66° mit ganz reiner *trans*-Form vom Schmp. 107° untersucht, um aus den Schmelzpunkts-Depressionen den Gehalt solcher Gemische beurteilen zu können: 5.6 mg Schmp. 66° mit 0.45 mg Schmp. 107° (7.4%) ergaben einen Schmp. von 57–59°; 6.52 mg Schmp. 66° mit 0.98 mg Schmp. 107° (13%) ergaben einen Schmp. von 54–56°.

Reduktions-Versuche.

cis-Dimethyl-stilben.

Versuch 1: 2.1 g eines bei 56–57° schmelzenden und daher etwa 10% an *trans*-Form enthaltenden Präparates wurden in 30 ccm trockenem Äther gelöst und mit Palladium-Kohle reduziert. Dieselbe war durch Niederschlagen von 0.1 g Metall aus einer Lösung der entsprechenden Chlorür-Menge in 10 ccm Methanol durch Schütteln mit 1 g Tierkohle in einer Atmosphäre von reinem Wasserstoff hergestellt worden. Ohne abzufiltrieren, wurde die ätherische Lösung zu der Suspension des Katalysators in Methanol zugegeben: Es wurden in 2' 80, 3' 120, 4' 155, 5' 180, 6' 195, 8' 200, 9' 210 ccm Wasserstoff aufgenommen. Von da ab erfolgte die Aufnahme sehr langsam, nach 1/2-stdg. Schütteln trat nach Aufnahme von 240 ccm völliger Stillstand ein. Die ätherische Lösung wurde eingedampft, das Reduktionsprodukt durch Aufnehmen in Petroläther von Resten methylalkoholischer Salzsäure getrennt und abgedampft. Zur Trennung der beiden β,γ -Diphenyl-*n*-butane wurde mit 5–10 ccm Methanol aufgeköcht und nach dem Abkühlen auf einer Glassinternutsche abgesaugt und mit 2–3 ccm Methanol nachgewaschen. In dem Filtrat befindet sich die gesamte *racem*. Form, mit höchstens der gleichen Menge der *meso*-Form vermischt. Die *racem*. Form kann nach dem Eindampfen des Filtrates und Abkühlen des Rückstandes auf 0° durch Aufsaugen in einen gewogenen Tonscherben ziemlich vollständig abgetrennt werden.

Es wurden 1.85 g *meso*-Form vom Schmp. 126–127° und 0.18 g *racem*. Form erhalten, was einem Verhältnis von 91:9% entspricht, d. h. die Reduktion der *cis*-Verbindung hat demnach nur *meso*-Diphenyl-butan ergeben, da etwa 10% *trans*-Form von vornherein beigemischt waren.

Versuch 2: 1.05 g *cis*-Form vom Schmp. 60–64° (Sinterung von 57–60°), also ein wesentlich reineres Präparat, das höchstens noch 3–4% an *trans*-Form enthielt, wurden mit 4 g Nickel-Kohle (20% Nickel) reduziert. Lösungsmittel 50 ccm trockener Äther. Die Aufnahme erfolgte wesentlich langsamer als bei Versuch 1: in 3' 15, 5' 25, 10' 45, 15' 60, 20' 80, 25' 90, 30' 100, 35' 110, 40' 118, 45' 120, 50' 123, 60' 128, 65' 130 ccm Wasserstoff. Nach dem Abdampfen der ätherischen Lösung wurden 1.03 g Reduktionsprodukt vom sehr unscharfen Schmp. 115–123° erhalten, das durch Auskochen mit 5 ccm Methanol wie bei Versuch 1 zerlegt wurde.

Es wurden 0.05 g *racem*. Form abgetrennt, was einem Gehalt von 5% entspricht. Es ist also bei der Reduktion mit Nickel kein sicher nachweisbarer Unterschied in der Zusammensetzung des Reduktionsproduktes gegenüber der Anwendung von hochaktiver Palladium-Kohle zu erkennen.

trans-Dimethyl-stilben.

Versuch 1: 6.1 g des reinen Kohlenwasserstoffs vom Schmp. 107° wurden in 50 ccm trockenem Äther gelöst und mit dem schon zur Reduktion von Dimethyl-fumarsäure gebrauchten Palladium-Kohle-Katalysator des Versuchs 3 (vergl. bei Dimethyl-fumarsäure) hydriert: In 5' 30, 15' 78, 30' 135, 45' 180, 60' 240, 75' 275, 90' 305, 105' 340, 120' 365, 150' 410, 180' 450, 210' 485, 270' 540, 360' 595, 420' 620 ccm, nach insgesamt 24 Stdn. waren 780 ccm Wasserstoff (ber. 750 ccm) aufgenommen, und die Reduktion zum völligen Stillstand gelangt.

Die Aufarbeitung ergab den reinen *racem.* Kohlenwasserstoff, indem 6 g beim Sdp.₁ 103° als farbloses Öl überdestillierten. Der letzte Tropfen im Destillierkolben erstarrte aber teilweise, und ebenso schieden sich aus dem Destillat einige kleine Nadelchen aus, gerade genügend, um durch den Schmp. 120° auch die Entstehung der *anti*-Verbindung in Spuren nachweisen zu können.

Versuch 2: 2.08 g des Dimethyl-stilbens vom Schmp. 107° werden in 30 ccm Eisessig gelöst und schnell abgekühlt, wobei der größte Teil sich in feinkristallisierter, zur Hydrierung in Suspension geeigneter Form wieder abscheidet. Insgesamt wurden 50 ccm Eisessig und 1 g frisch hergestellte und mit Eisessig ausgewaschene Palladium-Kohle (10 % Pd) angewandt. Die Wasserstoff-Aufnahme bei 20° nahm folgenden Verlauf: In 5' 30, 10' 40, 15' 47, 20' 52, 30' 65, 45' 80, 60' 100, 75' 116, 90' 120, 105' 130, 120' 140, 150' 155, 195' 170, 300' 200, 330' 210, 435' 235 ccm Wasserstoff. Zur Vollendung der Aufnahme wurde über Nacht geschüttelt, wobei noch 20 ccm aufgenommen wurden.

Es wurden 2 g Öl vom konstanten Sdp.₁ 104° erhalten, der isomere, feste Kohlenwasserstoff ließ sich nicht nachweisen.

Versuch 3: 5 g Dimethyl-stilben vom Schmp. 107° wurden in 30 ccm 95-proz. Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. In die kochende Lösung wurden kleine Stücken von Natrium eingetragen; sobald die Lösung durch das gebildete Alkoholat fest wird, werden zur Lösung noch 20 ccm Weingeist zugegeben. Die ganze Reduktion wurde also bei der Temperatur des siedenden Wasserbades durchgeführt, im ganzen wurden 5 g Natrium, d. h. das 4-fache der berechneten Menge von 1.15 g, eingetragen. Zur Abscheidung der Reaktionsprodukte wird durch Wasser-Zusatz gefällt und die halbfeste Masse im Sinteriegel scharf abgesaugt und ausgiebig zuerst mit Wasser, dann mit Methanol gewaschen.

Hierbei wird der anhaftende, flüssige *racem.* Kohlenwasserstoff mit fortgespült, und nach dem Abpressen erhält man 2.65 g fast reines *meso*-Diphenyl-butan vom Schmp. 125°. Aus den Waschwässern wird der *racem.* Kohlenwasserstoff gewonnen und durch Destillation bei 1 mm gereinigt und identifiziert. Seine Menge betrug 1.85 g. Nimmt man an, daß sich die Verluste bei der Darstellung und Aufarbeitung (0.5 g) im wesentlichen auf den flüssigen Kohlenwasserstoff erstrecken (derselbe ist u. a. sehr stark mit den Alkohol-Wasserstoff-Dämpfen flüchtig), so ergibt sich das Verhältnis von 53% *meso*- zu 47% *racem.* Form.

Zum Nachweis, daß die Bildung der *meso*-Form nicht etwa sekundär aus der *racem.* Form erfolgt, wurden 4 g des reinen *racem.* Diphenyl-butans, in 30 ccm Weingeist gelöst, in genau der gleichen Weise mit 5 g Natrium behandelt und aufgearbeitet, wobei keinerlei Veränderung festzustellen war.

Mit dem 10-fachen der berechneten Natrium-Menge, d. h. 5 g Natrium, wurde die Lösung von 2 g Dimethyl-stilben vom Schmp. 107° in 600 ccm Weingeist bei +4° reduziert, wobei keinerlei Wasserstoff-Aufnahme erfolgte; ebenso konnte keine Reduktion durch Behandeln mit einem großen Überschuß von elektrolytisch hergestellten Kalium-amalgam in alkoholischer Lösung unter Zusatz der berechneten Eisessig-Mengen bei Wasserbad-Temperatur beobachtet werden.

Versuch 4: 2 g Dimethyl-stilben vom Schmp. 107° wurden in 50 ccm siedendem Eisessig gelöst und nach Zusatz von 1 g Palladium-Kohle (10 % Metall) in siedender Lösung durch Durchleiten eines langsamen Stromes von reinem Wasserstoff reduziert. Nachdem im Laufe von 3 Stdn. 2½ l des Gases, d. h. das 10-fache der berechneten Menge,

durchgeleitet waren, wurde durch Filtrieren und Abdampfen des Eisessigs bei 50° im Vakuum aufgearbeitet.

Es wurden 1 g festes *meso*-Diphenyl-butan erhalten und 0.65 g ölige *racem.* Form vom Sdp.₁ 103°. Der krystallisierte Kohlenwasserstoff enthielt noch unreduziertes Ausgangsmaterial, von dem er sich nur sehr schwierig und unvollkommen trennen ließ; erst nach 3-maligem Umkrystallisieren schmolz er, noch nicht scharf, bei 119—120°. Der abgesaugte Katalysator erwies sich als vollkommen vergiftet, d. h. er übertrug keinen Wasserstoff mehr auf in Eisessig gelöstes Dimethyl-stilben, woraus sich der unvollständige Verlauf der Reduktion erklärt. Auch in diesem Fall wurde durch einen Parallelversuch mit frisch hergestelltem Palladium-Kohle-Katalysator ausdrücklich festgestellt, daß reines *racem.* Diphenyl-butan unter den genau wiederholten Bedingungen dieses Versuches auch nicht spurenweise in die *meso*-Form umgelagert wird.

Versuch 5: 3.5 g *trans*-Verbindung wurden mit 4 g Nickel-Kohle und 300 ccm Methanol unter einem Wasserstoffdruck von 40 Atm. 24 Std. bei 180° in einer Stahlapparatur geschüttelt. Der Wasserstoff war auf elektrolytischem Wege erzeugt und in einer neuen Stahlflasche von Griesheim-Elektron geliefert worden.

Die Aufarbeitung ergab 2.5 g unveränderten Kohlenwasserstoff vom Schmp. 104° zurück und 1 g flüssiges *racem.* Diphenyl-butan, keine *meso*-Form. — Ein analoger Versuch unter Anwendung von 2 g mit Platinchlorwasserstoffsäure imprägnierter und auf dem Wasserbade getrockneter Tierkohle ergab aus 2.1 g *trans*-Dimethyl-stilben 0.5—0.6 g flüssiges *racem.* Diphenyl-butan und 1.5 g unreduziertes Ausgangsmaterial zurück.

Versuch 6: An 2.1 g *trans*-Dimethyl-stilben wurde nach den Angaben von W. Schlenk und E. Bergmann³²⁾ durch Schütteln mit 0.46 g Natriumdraht in Äther unter Stickstoff-Atmosphäre Natrium addiert. Die Anlagerung blieb unvollständig, beim Zersetzen der tief gefärbten Lösung mit Alkohol und weiterer Aufarbeitung wurden neben einem schwer trennbaren Gemisch von Ausgangsmaterial mit *meso*-Diphenyl-butan auch 0.6 g *racem.* flüssiges Diphenyl-butan in reinem Zustande isoliert.

Darstellung von optisch aktiven 2.3-Diphenyl-butan.

(Experimentell bearbeitet von Arno Behr³³⁾).

Das Ausgangsmaterial bildet das Phenyl-methyl-carbinol, dessen Spaltung durch das Brucin-Salz seiner Succinestersäure nach den Angaben von R. H. Pickard und J. Kenyon³⁴⁾ zu einem krystallisierbaren Brucin-Salz des rechtsdrehenden Alkohols führt. Da wir dieses Brucin-Salz nicht krystallisiert erhalten konnten, obwohl wir von der reinen Succinestersäure des Phenyl-methyl-carbinols ausgingen, und da neben der krystallisierten Succinestersäure außerdem noch in gleicher Menge eine nicht krystallisierende erhalten wurde, haben wir zu den weiteren Versuchen die Phthalestersäure nach der allgemeinen Vorschrift der genannten Autoren durch Erwärmen von 50 g des Carbinols mit 60 g frisch geschmolzenem und gepulvertem Phthalsäure-anhydrid auf dem Wasserbade hergestellt und nach der Vorschrift gereinigt. Es wurden 70 g saurer Ester gewonnen, der

³²⁾ W. Schlenk und E. Bergmann, A. **463**, 109 [1928].

³³⁾ Die Mitarbeit wurde Hrn. Dr. A. Behr durch ein Stipendium der Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des Chemischen Unterrichts ermöglicht.

³⁴⁾ R. H. Pickard und J. Kenyon, Journ. chem. Soc. London **99**, 71 [1911].

ohne Reinigung durch Umkrystallisieren mit dem noch nicht ganz scharfen Schmp. 100–104° in Aceton gelöst und mit der berechneten Menge fein gepulverten Brucins in das Salz überführt wurde (27 g saurer Ester in 200 ccm kochendem Aceton ergaben beim Eintragen von 46 g fein gepulvertem käufl. Brucin nach dem Einengen der Lösung eine erste Krystallisation von 17 g Brucin-Salz, dessen Zers.-Pkt. 146–148° bei weiteren Krystallisationen unverändert blieb). Im ganzen wurden 141 g Phthalestersäure in dieser Weise verarbeitet, die 73 g durch fraktionierte Krystallisation gereinigtes Brucin-Salz vom Zers.-Pkt. 146–148° lieferten. Diese gaben beim Zerlegen mit Salzsäure und Verseifen der Estersäure 10.5 (statt 12.2 g ber.) linksdrehendes Carbinol $[\alpha]_D^{19} = -40.95^\circ$, während man aus dem krystallisierenden Brucin-Salz der Succinestersäure die rechtsdrehende Form des Carbinols erhält (von Mc Kenzie und G. W. Clough³⁵) beobachtete Höchstdrehung +43.4°). Aus einer zweiten, ebenfalls krystallisierten Brucin-salz-Fraktion wurden 9.5 g rechtsdrehendes Carbinol $[\alpha]_D^{19} = +25.95^\circ$ erhalten, woraus hervorgeht, daß bei dem phthalestersäuren Salz, im Gegensatz zu dem succinestersäuren Salz, beide Antipoden des Carbinols krystallisierende Brucin-Salze bilden. Aus 2 ölig bleibenden Zwischenfraktionen wurden ferner 18 g Carbinol $[\alpha]_D^{19} = +5.23^\circ$ und 6.5 g Carbinol $[\alpha]_D^{19} = +9.37^\circ$ erhalten.

Diese 4 Carbinol-Fractionen wurden durch Behandeln mit sehr sorgfältig durch 2-maliges Fraktionieren über Chinolin gereinigtem Thionylchlorid nach den Angaben von Mc Kenzie und Clough (l. c.) in die entsprechenden Chloride vom Sdp.₁₈ 80° verwandelt, wobei folgende Werte für $[\alpha]_D^{19}$ gemessen wurden: -50.27°, +29.6°, +6.81°, +10.67°. Die von Mc Kenzie und Clough für das Chlorid beobachtete Höchstdrehung betrug +50.6°.

Zur Überführung des optisch aktiven Chlorids in das Diphenyl-butan kamen 2 Wege in Betracht: Die Wurtz-Fittigsche Reaktion, die zuerst von M. Berthelot³⁶) auf das Bromäthyl-benzol, später von C. Engler und H. Bethge³⁷) auf das Bromid und das Chlorid angewandt worden ist. Während Berthelot nur die Bildung des flüssigen Kohlenwasserstoffs erwähnt, machen die beiden anderen Autoren die vollständige Angabe, daß fester neben flüssigem Kohlenwasserstoff dabei gebildet wird.

Später haben H. Stobbe und Posnjak³⁸), sowie J. v. Braun³⁹) und Mitarbeiter die Angabe gemacht, daß das α -Bromäthyl-benzol mit Magnesium in trockenem Äther fast ausschließlich das feste Diphenyl-butan vom Schmp. 122° liefere. Die Ungenauigkeit dieser Angabe ist bereits von H. Ley und F. Rinke⁴⁰) richtiggestellt worden, die darauf hinweisen, daß dabei ein Gemisch von hauptsächlich flüssigem mit weniger festem Kohlenwasserstoff gebildet wird.

³⁵) Alex. Mc Kenzie und G. W. Clough, Journ. chem. Soc. London **103**, 687 [1913].

³⁶) M. Berthelot, Ztschr. Chem. [N. F.] **4**, 588.

³⁷) C. Engler und H. Bethge, B. **7**, 1124 [1874].

³⁸) H. Stobbe und Posnjak, A. **371**, 301 [1909].

³⁹) J. v. Braun, A. Grabowski und G. Kirschbaum, B. **46**, 1280 [1913].

⁴⁰) H. Ley und F. Rinke, B. **56**, 776 [1923]; F. Rinke, Dissertat., Münster 1922, S. 42.

Das α -Chloräthyl-benzol liefert nach unseren Beobachtungen bei Anwendung von ganz absolut wasser-freiem Äther fast ausschließlich die magnesiumorganische Verbindung; setzt man aber dem Äther kleine Mengen feuchten Äthers zu, so wird die Reaktion fast ausschließlich in die Richtung der Kohlenwasserstoff-Synthese gelenkt, wobei die flüssige Form als Hauptprodukt entsteht, wie bei der Anwendung des Bromids. Die erforderliche Aktivierung des Magnesiums kann sowohl durch Jod als durch Einleiten von Methylbromid bis zum lebhaften Einsetzen der Reaktion (in trockenem Äther) bewirkt werden. Bei Anwendung des optisch aktiven Chlorids, wozu die beiden wenig drehenden +-Fraktionen verwendet wurden, zeigte sich aber, daß bei dieser Form der Ausführung stets völlige Racemisierung eintritt, während sie bei der Anwendung von Natrium in Äther nur teilweise einzutreten scheint.

Bei der Fittig-Wurtzschen Synthese findet stets eine Umkehrung der Drehungsrichtung statt, womit natürlich nicht gesagt ist, daß Waldensche Umkehrung stattfindet; da es bisher keinen Weg zur Rückverwandlung des Kohlenwasserstoffs in das Carbinol und seine Derivate gibt, kann diese Frage nicht entschieden werden. Unter Fortlassung der zahlreichen, mit inaktivem α -Chloräthyl-benzol ausgeführten Vorversuche, die hauptsächlich zu einer Vororientierung über das Mengen-Verhältnis dienten, in dem die beiden Diphenyl-butane unter den wechselnden Versuchsbedingungen entstehen, seien nur die folgenden Versuche beschrieben:

Versuch 1: 100 ccm trockner Äther werden mit 1 ccm feuchtem, d. h. mit Wasser geschütteltem Äther vermischt. Nach Zusatz von 14 g *racem.* Chlorid und 2.5 g (ber. 2.4 g) Magnesiumband und einer kleinen Menge Jod zum Einleiten der Reaktion wurde 20 Stdn. gekocht. Zusatz von ätherischer Jodlösung (die mit der etwa vorhandenen metallorganischen Verbindung unter Rückbildung des Jodids reagiert, das dann nochmals mit Magnesium in Reaktion gebracht werden kann) ergab, daß sich fast keine organische Magnesiumverbindung gebildet hatte.

Die Zerlegung mit verd. Säure und Aufarbeitung der ätherischen Lösung ergab 2 g unverändert gebliebenes Chlorid, 3.5 g flüssiges und 2.5 g krystallisiertes Diphenyl-butan. Im Kolben bleibt ein erheblicher, bei 20 mm erst über 200° flüchtiger Rückstand.

Versuch 1a: 16 g Chlorid von der Drehung $[\alpha]_D^{19} = +6.81^0$ wurden entsprechend wie im Versuch 1 umgesetzt, wobei 2 g unverändertes, aber völlig inaktives Chlorid und ein Gemisch von 3 g flüssigem und 2.5 g krystallisiertem Diphenyl-butan erhalten wurden, die beide völlig inaktiv waren.

Versuch 2: 2 g Magnesium wurden durch Behandeln mit Methylbromid in trockenem Äther in lebhafte Reaktion gebracht, dann die Lösung vom Metall abgegossen und das angeätzte Magnesium ohne Jodzusatz mit 6 g Chlorid von der Drehung $+10.67^0$ in feuchtem Äther vom gleichen Wasser-Gehalt wie bei den Versuchen 1 und 1a in Reaktion gebracht. Nach beendetem Umsatz wurde auch der Zusatz ätherischer Jodlösung unterlassen.

Die Aufarbeitung ergab 2 g Äthyl-benzol (entstanden aus der metallorganischen Verbindung durch die Zersetzung mit Wasser) und ein Gemisch von 1 g festem mit flüssigem Diphenyl-butan, das sich in ätherischer Lösung als völlig inaktiv erwies.

Versuch 3: 14 g *racem.* Chlorid wurden mit 5 g Natriumdraht (ber. 2.3 g) in etwa 100 ccm trockenem Äther bei 20° aufbewahrt. Die Reaktion setzte unter Abscheidung

von Natriumchlorid nach 3 Tagen ein. Nach Verlauf von im ganzen 5 Tagen wurde durch Abdestillieren der ätherischen, vom Niederschlag abfiltrierten Lösung aufgearbeitet.

Hierbei wurden neben 2 g Chlorid, 3.4 g krystallisierter und 3.1 g flüssiger Kohlenwasserstoff erhalten. Nach dem Abdestillieren der beiden Diphenyl-butane blieb ein sehr erheblicher, dickflüssiger Kolbenrückstand.

Versuch 3a: 9 g Chlorid von der Drehung $[\alpha]_D^{19} = +29.6^\circ$ wurden in 100 ccm trockenem Äther mit 6 g Natriumdraht behandelt, wobei die Reaktion bereits am 2. Tage einsetzte.

Die Aufarbeitung ergab 4 g völlig inaktives Chlorid, 1.5 g flüssiges Diphenyl-butan von der Drehung $[\alpha]_D^{19} = -4.5^\circ$ im 1-dm-Mikrorohr, was einer spez. Drehung von $[\alpha]_D^{19} = -4.6^\circ$ entspricht. Das im Vakuum sorgfältig fraktionierte flüssige Diphenyl-butan, das durch Absaugen auf der Glassinternutsche von dem krystallinischen Isomeren getrennt worden war, erwies sich bei einer Prüfung mit dem oxydierten Kupferdraht als völlig chlorfrei. Das krystallisierte *meso*-Diphenyl-butan erwies sich nach der Krystallisation aus Methanol als völlig inaktiv. Seine Menge betrug 0.5 g. Im Destillierkolben blieb wieder ein erheblicher Rückstand.

Versuch 3b: 9.8 g Chlorid von der Drehung $[\alpha]_D^{19} = -50.27^\circ$ hatten mit 6 g Natrium in 100 ccm Äther bei 20° schon nach 20 Stdn. reagiert.

Die Aufarbeitung ergab 2 g Chlorid von der Drehung $[\alpha]_D^{19} = -35.71^\circ$, 2.4 g krystallisiertes, inaktives Diphenyl-butan und 1.7 g flüssiges Diphenyl-butan, das im 1-dm-Mikrorohr $+19.8^\circ$ drehte, woraus sich die spez. Drehung von $[\alpha]_D^{19} = +20.24^\circ$ berechnet, da die Dichte $d_4^{19} = 0.9784$ bestimmt wurde.

333. Erich Schmidt und Gustav Rutz: Methode zur Darstellung von Nitro- und Chlor-nitro-olefinen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 8. September 1928.)

I. Zur Darstellung von Olefinen werden in vielen Fällen als Ausgangsmaterialien Ester gewählt, da bei diesen Verbindungen die intramolekulare Säure-Abspaltung sich wesentlich leichter vollzieht, als die Wasser-Abspaltung aus den zugehörigen Alkoholen. In der gleichen Weise lassen sich aus Estern von Nitro- und Chlor-nitro-alkoholen die entsprechenden Nitro- und Chlor-nitro-olefine gewinnen. Die Gründe, die die Annahme der Doppelbindungen in 1.2-Stellung zur Nitrogruppe rechtfertigen, werden unter Abschnitt II dargelegt.

Für die Darstellung dieser Nitro- bzw. Chlor-nitro-olefine wählten wir die leicht zugänglichen Acetyl-Derivate der entsprechenden Nitro- und Chlor-nitro-alkohole. Diese Nitro-Verbindungen werden bekanntlich durch Kondensation von Nitro-methan mit Aldehyden erhalten. Die genannten Acetylerster werden bei mehrstündigem Sieden ihrer ätherischen Lösungen in Gegenwart von Kaliumbicarbonat auffallend leicht im Sinne der folgenden allgemeinen Gleichungen gespalten:

