

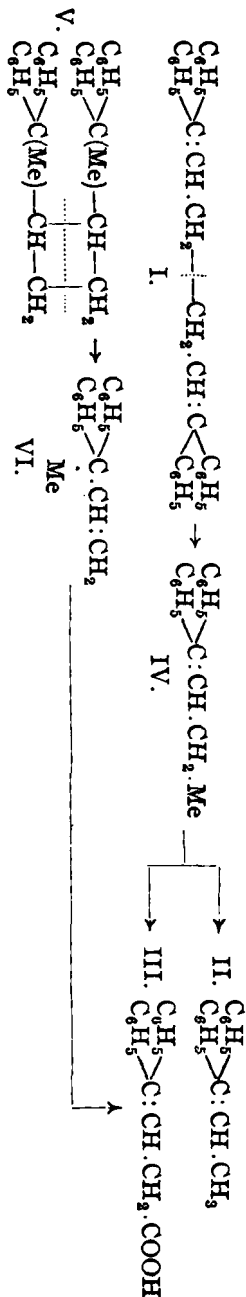
396. Ernst Bergmann: Einige alkaliorganische Versuche.  
(Zugleich eine Bemerkung zu der Arbeit von Wittig und Leo<sup>1)</sup>  
über die Polarisierbarkeit der Äthylen-Bindung.)

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

(Eingegangen am 15. September 1930.)

I.

Wittig und Leo haben vor kurzem an Hand einer großen Reihe von Tatsachen<sup>2)</sup> dargelegt, daß die Äthylen-Doppelbindung valenzchemische Wirkungen in unveränderter Stärke fortpflanzen kann, daß sie also leicht polarisierbar ist. Die Beweisführung ist zweifellos überzeugend. Derjenige Fall, der von den genannten Autoren selbst eingehend untersucht worden ist, scheint mir hingegen mit dem Problem gar nichts zu tun zu haben. Es handelt sich um Folgendes: 1.1.6.6-Tetraphenylhexadien (I) liefert bei der Einwirkung von metallischem Alkali eine alkaliorganische Verüindung, deren Hydrolyse (Ersatz von Metall durch Wasserstoff) zu 1.1-Diphenylpropen-(I) (II), deren Umsetzung mit Kohlendioxyd (Einklagerung von CO<sub>2</sub> zwischen Metallatom und dazugehörigem Kohlenstoff) zum Salz der β-Benzhydridenpropionsäure (III) führt, und der aus diesen Gründen die Formel IV zugeschrieben wird. Wittig und Leo deuten diese gewiß bemerkenswerte Reaktion so: Die valenz-beanspruchende Wirkung der Phenyle an den Kohlenstoffatomen 1 und 6 pflanzt sich, übertragen durch die doppelte Bindung, auf die Kohlenstoffatome 3 und 4 fort, so daß die C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Bindung geschwächt ist und durch Alkalimetall unter Bildung von IV in analoger Weise zerrissen wird wie etwa *symm.* Tetraphenyläthan. Diese Deutung ist aber nicht vereinbar mit den Erfahrungen über das Verhalten von doppelten Bindungen gegen Alkalimetalle — letztere addieren sich nämlich besonders leicht an phenylierte Äthylen-Kohlenstoffatome —; sie berücksichtigt ferner nicht die Möglichkeit der Allylverschiebung, wie sie gerade für das Gebiet der alkaliorganischen Verbindungen vor kurzem

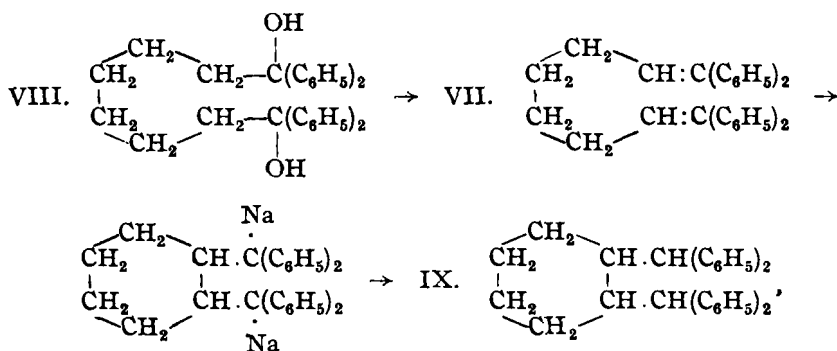


<sup>1)</sup> B. 63, 943 [1930].

<sup>2)</sup> Die sich sogar noch vermehren ließen. Erinnerung sei z. B. daran, daß gemischt-acylierte Kaffeesäuren,  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CH}:\text{COOH}$ , bei der teilweisen Verseifung genau dieselben Acylwanderungen erleiden wie Polyphenol-carbonsäuren; vergl. Pacsu u. Stieber, B. 62, 2974 [1929]. Daß auch die Acetylen-Bindung relativ leicht polarisierbar ist, geht aus der eigentümlichen, von Kleinfeller u. Eckert, B. 62, 1598 [1929], beobachteten Pinakolin-Umlagerung, sowie aus den Versuchen von Wieland u. Klob, A. 470, 201 [1929], hervor.

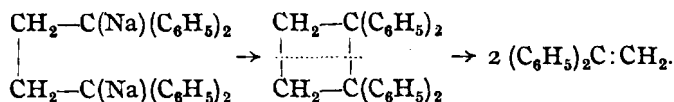
von Schlenk und Bergmann<sup>3)</sup> nachgewiesen worden ist. Die Bildung von II und III aus I erklärt sich meines Erachtens richtiger folgendermaßen: Es findet primäre 1.6-Addition von Alkalimetall an I statt, die freiwerdenden Valenzen an den Atomen 2 und 5 sättigen sich paarweise unter Bildung des Cyclobutan-Derivats V ab. Letzteres ist aber aus Gründen der Ringspannung instabil und zerfällt in 2 Moleküle Diphenyl-vinyl-alkali (VI), das bei der Umsetzung mit Wasser und Kohlendioxyd unter Allylverschiebung II bzw. III liefert.

Diese Deutung stützt sich, außer auf das bisher im Schlenkschen Laboratorium gesammelte Erfahrungsmaterial, auf die Untersuchung des 1.1.8.8-Tetraphenyl-oktadiens-(1.7) (VII), das sich aus dem Korksäure-dimethylester und Phenyl-magnesiumbromid leicht zugänglichen 1.1.8.8-Tetraphenyl-oktandiol-(1.8) (VIII) durch Wasser-Abspaltung gewinnen ließ. Es nimmt bei der Einwirkung von Lithium 2 Atome Metall auf unter Bildung einer intensiv braunroten Verbindung, deren Hydrolyse zu einem Kohlenwasserstoff  $C_{32}H_{32}$  führte. Die naheliegende Annahme, daß in ihm das 1.2-Dibenzhydryl-cyclohexan (IX) vorliegt, das nach folgendem Schema entstanden zu denken ist:

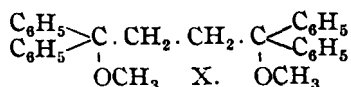


wird durch die Beobachtung gestützt, daß die Verbindung bereits bei gelindem Erwärmen mit Schwefel sich unter Schwefelwasserstoff-Bildung dehydrieren läßt. Die Spannungsfreiheit des Cyclohexan-Systems macht hier eine Sekundärreaktion unnötig, wie sie im Fall der Verbindung V offenbar eintritt.

Die Instabilität des Cyclobutan-Systems führt zu einem ganz ähnlichen Sekundärzerfall bei der Metall-Entziehung aus Verbindungen vom Typus des Dinatrium-tetraphenylbutans<sup>3)</sup>:



Daß diese bisher nur durch Natrium-Addition an *asymm.* Diphenyl-äthylen dargestellte Verbindung tatsächlich das Butan-Skelett bereits besitzt (und nicht etwa erst bei den früher studierten Umsetzungen ausbildet), kann — wenn überhaupt noch ein Argument nötig ist — aus der Tatsache geschlossen werden, daß

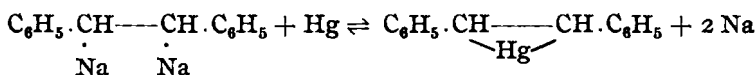


<sup>3)</sup> Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 6 [1928]; Wittig u. v. Lupin, B. **61**, 1627 [1928].

1.1.4.4-Tetraphenyl-butan-1.4-diol-dimethyläther (X) bei der Alkali-metall-Spaltung dieselbe metallorganische Verbindung gibt.

## II.

Die eben erwähnte Metall-Entziehung wird am besten durch Schüt-teln der Lösung der alkaliorganischen Verbindung mit Queck-silber ausgeführt. Von Schlenk und Bergmann<sup>3)</sup> war diese eigentüm-liche Reaktion auf Grund der Annahme gedeutet worden, daß einfach die Bildungswärme des Natrium-amalgams größer ist als die der metallorgani-schen Verbindung, weshalb auch Verbindungen wie Triphenylmethyl-natrium, die sich unter starker Wärme-Entwicklung bilden, von Quecksilber nicht zersetzt werden können. Ziegler und Colonius<sup>4)</sup> haben kürzlich eine andere Deutung der Reaktion versucht auf Grund der Behauptung, daß nur Dialkaliverbindungen, wie z. B. *symm.* Dinatrium-diphenyläthan, nicht aber Monoalkalikörper, wie etwa Diphenylmethyl-natrium, mit Quecksilber in der geschilderten Weise reagieren. Die genannten Autoren vermuten, daß sich Quecksilber mit der metallorganischen Verbindung nach dem Schema:



ins Gleichgewicht setzt, daß aber der Quecksilber-Dreiring instabil ist und in den Äthylen-Kohlenwasserstoff und Quecksilber zerfällt, wodurch das Gleichgewicht immer mehr zu ungunsten der metallorganischen Verbindung verschoben wird. Auch Diphenylmethyl-natrium wird nach Ziegler und Colonius mit Quecksilber bis zu einem Gleichgewicht Diphenylmethyl-quecksilber bilden. Da letzteres aber nicht weiter zerfällt — diese Verbindung besitzt ja keine durch Ringspannung bewirkte Instabilität —, bleibt das Diphenylmethyl-natrium im wesentlichen unverändert erhalten.

Nun konnte ich vor kurzem<sup>5)</sup> zeigen, daß Diphenylmethyl-natrium im Gegensatz zu der Behauptung von Ziegler<sup>6)</sup> und Colonius mit Queck-silber ziemlich glatt Tetraphenyl-äthan bildet. Es entfällt damit jede Begründung für den Deutungsversuch genannter Forscher, und es bleibt die Notwendigkeit, für verschiedene alkaliorganische Verbindungen ver-schiedene energetische Verhältnisse annehmen zu müssen.

### Beschreibung der Versuche.

Korksäure-dimethylester und Phenyl-magnesiumbromid:

1.1.8.8-Tetraphenyl-oktandiol-(1.8) (VIII): Korksäure-dimethylester wurde aus Korksäure mit der berechneten Menge Diazo-methan in quanti-tativer Ausbeute erhalten. Sdp.<sub>21</sub> 138—140°.

0.1259 g Sbst.: 0.2752 g CO<sub>2</sub>, 0.0996 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 59.4, H 8.9. Gef. C 59.6, H 8.9.

20 g des Esters wurden mit 11.6 g Magnesium und 62.8 ccm Brom-benzol grignardiert, wobei eine zähe Schmiere sich abschied. Die übliche Aufarbeitung lieferte ein Öl, das sehr bald krystallisierte. Rohausbeute:

<sup>4)</sup> A. 479, 135, u. zw. 141 [1930].

<sup>5)</sup> B. 63, 1617, u. zw. 1621 [1930].

<sup>6)</sup> Hr. Prof. K. Ziegler hat mich um die Feststellung ersucht, daß seine Angaben betreffs des Diphenylmethyl-natriums nicht auf eigenen Experimenten, sondern auf einer mißverständlichen Deutung der Angaben von Schlenk u. Bergmann beruhen.

25 g. Aus Alkohol prächtige Aggregate von Tafeln, die bei  $110^{\circ}$  schmolzen und bei  $54^{\circ}$  (siedend. Aceton) getrocknet wurden.

5.091 mg Sbst.: 15.870 mg  $\text{CO}_2$ , 3.37 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_2$ . Ber. C 85.3, H 7.6. Gef. C 85.0, H 7.4.

1.1.8.8-Tetraphenyl-oktadien-(1.7) (VII): 25 g rohes Tetraphenyl-oktandiol wurden mit Eisessig, dem etwas konz. Schwefelsäure zugesetzt war, 2 Stdn. am Wasserbad erwärmt. Dann wurde in Wasser gegossen und das nach einigem Stehen krystallin erstarrte Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Propylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 12 g vom Schmp.  $92-93^{\circ}$ .

4.609 mg Sbst.: 15.630 mg  $\text{CO}_2$ , 3.04 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.303 mg Sbst. in 3.010 mg Campher:  $\Delta = 10.6^{\circ}$ .

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}$ . Ber. C 92.8, H 7.2, M 414. Gef. C 92.5, H 7.4, M 380.

Einwirkung von Lithium auf VII: 1.2-Dibenzhydryl-cyclohexan (IX): 2 g Tetraphenyl-oktadien (VIII) wurden in ätherischer Lösung mit Lithium 4 Wochen geschüttelt. Hydrolyse und übliche Aufarbeitung der leuchtend braunroten alkaliorganischen Verbindung führten zu einem festen Produkt, das nacheinander aus Tetrachlor-äthylen und Amylalkohol umkrystallisiert wurde. Blitzende prismatische Stäbe vom Schmp.  $212-213^{\circ}$ .

5.018 mg Sbst.: 16.950 mg  $\text{CO}_2$ , 3.52 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.212, 0.215 mg Sbst. in 2.105, 2.305 mg Campher:  $\Delta = 10.0^{\circ}$ ,  $9.4^{\circ}$ .

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}$ . Ber. C 92.3, H 7.7, M 416. Gef. C 92.1, H 7.8, M 401, 397.

Darstellung von 1.1.4.4-Tetraphenyl-butan-1.4-diol-dimethyläther (X): 7 g Tetraphenyl-butandiol<sup>7)</sup> wurden unter Erwärmen in einem Gemisch von 500 ccm Methylalkohol und 150 ccm Dioxan<sup>8)</sup> gelöst; sodann wurde eine Auflösung von 1.5 ccm konz. Schwefelsäure in 13.5 ccm Methylalkohol zugesetzt und abkühlen gelassen. Es schieden sich in einer Menge von 5 g farblose Krystalle ab, die abgesaugt, nacheinander mit methylalkoholischem Ammoniak, Wasser und Methylalkohol gewaschen und 2-mal aus Toluol umkrystallisiert wurden. Viereckige Stäbe, die bei  $227^{\circ}$  sinterten und bei  $230^{\circ}$  schmolzen.

4.535 mg Sbst.: 14.180 mg  $\text{CO}_2$ , 2.81 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.380 mg Sbst.: 3.660 mg AgJ. — 0.187 mg Sbst. in 1.750 mg Campher:  $\Delta = 11.4^{\circ}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_2$ . Ber. C 85.3, H 7.1,  $\text{OCH}_3$  14.7, M 422. Gef. C 85.3, H 6.9,  $\text{OCH}_3$  14.3, M 375.

Bevor diese Methode ausgearbeitet wurde, wurde die Darstellung des Dimethyläthers X auf anderen Wegen versucht, über die noch kurz berichtet sei.

Verätherung von Tetraphenyl-butandiol mit Kalium und Jodmethyl: 1.1.4.4-Tetraphenyl-butan-1.4-diol-monomethyläther.

3.9 g Tetraphenyl-butandiol wurden mit 0.8 g Kalium und 6.2 ccm Jodmethyl in 30 ccm Xylol 3 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten wurde nacheinander mit Alkohol und Wasser versetzt, das Ungelöste abgesaugt und aus Propylalkohol, dann aus Benzin umkrystallisiert. Zu Büscheln vereinigte Stäbchen vom Schmp.  $175-176^{\circ}$ .

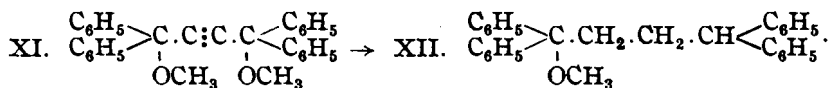
4.630 mg, 0.1208 g Sbst.: 14.510 mg, 0.3765 g  $\text{CO}_2$ , 2.86 mg, 0.0710 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.450 mg Sbst.: 2.010 mg AgJ.

$\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_2$ . Ber. C 85.3, H 6.9,  $\text{OCH}_3$  7.6. Gef. C 85.5, 85.0, H 6.9, 6.6,  $\text{OCH}_3$  7.7.

<sup>7)</sup> Darstellung nach Valeur, Bull. Soc. chim. France [3] **29**, 683 [1903].

<sup>8)</sup> Dieses Verfahren zur Verätherung in Methylalkohol allein schwerlöslicher Carbinole wurde zuerst von Wittig u. Leo (l. c.) verwendet.

Weiterhin sollte der 1.1.4.4-Tetraphenyl-2-butin-1.4-diol-dimethyläther (XI) dargestellt und durch katalytische Hydrierung in X übergeführt werden. Es zeigte sich aber, daß bei der Hydrierung ein Methoxyl abgespalten wird, so daß der 1.1.4.4-Tetraphenyl-butan-1-ol-methyläther (XII) entsteht:



Darstellung von 1.1.4.4-Tetraphenyl-2-butin-1.4-diol-dimethyläther (XI): 10 g Tetraphenyl-butindiol<sup>9)</sup> wurden in 120 ccm Methylalkohol gelöst und mit einer Auflösung von 1.5 ccm konz. Schwefelsäure in 10 ccm Methylalkohol stehen gelassen. Es schieden sich bald wohl ausgebildete Krystalle aus, die abgesaugt, mit Methylalkohol, Ammoniak, Wasser und wieder Methylalkohol gewaschen, getrocknet und aus Benzin umkrystallisiert wurden. Prächtige Prismen vom Schmp. 115—116°. Ausbeute quantitativ<sup>10)</sup>.

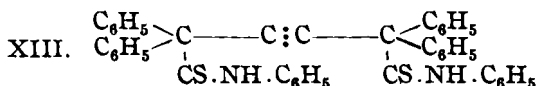
4.731 mg Subst.: 14.970 mg CO<sub>2</sub>, 2.62 mg H<sub>2</sub>O. — 3.570 mg Subst.: 3.838 mg AgJ.  
C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 86.1, H 6.2, OCH<sub>3</sub> 14.8. Gef. C 86.3, H 6.2, OCH<sub>3</sub> 14.2.

Katalytische Hydrierung von XI: 1.1.4.4-Tetraphenyl-butan-1-ol-methyläther (XII). 5 g des vorstehend beschriebenen Äthers wurden mit 2 g Palladium-BaSO<sub>4</sub>-Katalysator in 30 ccm siedendem Propylalkohol 3 Stdn. gekocht. Aus der heiß filtrierten Lösung schieden sich beim Erkalten hübsche Nadelchen ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzin scharf bei 140—141° schmolzen.

4.941, 5.019 mg Subst.: 16.065, 16.270 mg CO<sub>2</sub>, 3.15, 3.23 mg H<sub>2</sub>O. — 3.229, 3.259 mg Subst.: 1.864, 1.846 mg AgJ.

C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>O. Ber. C 88.7, H 7.1, OCH<sub>3</sub> 7.9. Gef. C 88.7, 88.4, H 7.1, 7.2, OCH<sub>3</sub> 7.6, 7.5.

Die Spaltung des Dimethyläthers (XI) mit Alkalimetall verläuft normal; jede Methoxylgruppe wird durch ein Natriumatom ersetzt. Die Hydrolyse der braunen alkaliorganischen Verbindung führt zu einem Gemisch zweier Kohlenwasserstoffe vom Schmp. 97° bzw. 167°, deren nähere Beschreibung in anderem Zusammenhang gegeben wird<sup>11)</sup>. Umsetzung der Natriumverbindung (aus 3 g Dimethyläther) mit 2 g Phenylsenföhl und die übliche Aufarbeitung führte zu einem gut krystallisierten Pro-



dukt, das nacheinander aus Toluol und Methyl-äthyl-keton umkrystallisiert wurde. Gelbe, irisierende Würfel und Oktaeder vom Schmp. 204°. Die Analyse zeigte, daß das Dithioanilid der 1.1.4.4-Tetraphenyl-2-butin-1.4-dicarbonensäure (XIII) vorlag.

4.578 mg Subst.: 13.425 mg CO<sub>2</sub>, 2.03 mg H<sub>2</sub>O. — 10.614 mg Subst.: 7.830 mg BaSO<sub>4</sub>. — 0.323 mg Subst. in 3.155 mg Campher: Δ = 7.1°.

C<sub>42</sub>H<sub>32</sub>S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.2, H 5.1, S 10.2, M 628. Gef. C 80.2, H 5.0, S 10.1, M 577.

<sup>9)</sup> Darstellung aus Acetylen-bis-magnesiumbromid und Benzophenon mit der Modifikation von Wieland u. Kloß, A. 470, 218 Anm. [1929].

<sup>10)</sup> Dieser Äther ist in recht ähnlicher Reaktion bereits von Arbusow, C. 1928, III 1015, dargestellt worden. <sup>11)</sup> O. Blum-Bergmann, A. im Druck [1930].