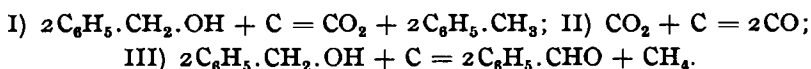


erscheint Kohlenoxyd als normales sekundäres Reaktionsprodukt bei der Einwirkung der aktivierten Kohle auf Alkohole.

Das Auftreten von Methan bei der Einwirkung von aktivierter Kohle auf Benzylalkohol schien uns wenig wahrscheinlich, doch war kein Grund vorhanden, hieran zu zweifeln.

Die Reaktion zwischen aktivierter Kohle und Benzylalkohol verläuft, wie man sieht, komplizierter als bei den anderen Alkoholen, und zwar nach folgendem Schema:



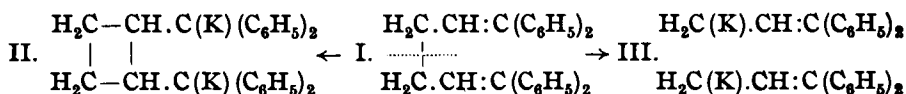
Die Bildung des Methans ist vielleicht durch eine partielle Dehydrogenisation dieses Alkohols in Gegenwart der Kohle zu erklären, wobei der freiwerdende Wasserstoff sich mit dem Kohlenstoff der aktivierten Kohle zu Methan verbindet.

Wir setzen unsere Arbeiten über die Verbrennung der aktivierten Kohle in den Dämpfen von sauerstoff-haltigen organischen Verbindungen fort; vor allem ist notwendig, diejenige Mindest-Temperatur festzustellen, bei der aktivierte Kohle in den Dämpfen von Alkoholen noch brennt.

64. G. Wittig: Zur Polarisierbarkeit der Äthylen-Bindung. (Zugleich eine Erwiderung auf eine Bemerkung von E. Bergmann¹⁾.)

(Eingegangen am 29. Dezember 1930.)

Wie Wittig und Leo²⁾ feststellten, führt die Einwirkung von Kalium auf das 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexadien-(1,5) (I) nicht zu dem Cyclobutan-Derivat II, dessen Darstellung auf diesem Wege angestrebt wurde, sondern unter Molekül-Spaltung zu dem Diphenyl-propenyl-kalium (III)³⁾:



Die nächstliegende Vermutung, daß zwar das Cyclobutan-Derivat II — in Analogie zu der bekannten, von Schlenk⁴⁾ aufgefundenen Metall-Addition an *asymm.* Diphenyl-äthylen — primär entsteht, aber anschließend unter Ringsprengung in die Spaltstücke III zerfällt, wurde aus mehreren Gründen aufgegeben. Auch das 1.2-Di-biphenyl-äthan (IV), für das eine intermediäre Metall-Addition⁵⁾ nicht in Frage kommt, wird sehr leicht von Kalium im Sinne des Schemas:



¹⁾ B. 63, 2593 [1930].

²⁾ B. 63, 943 [1930].

³⁾ In die in diesem Zusammenhang nebensächliche Streitfrage nach der Konstitution dieser Substanz (vergl. A. 479, 63, 165 ff. [1930]) soll hier nicht eingegriffen werden.

⁴⁾ B. 47, 477 [1914].

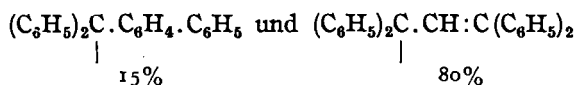
⁵⁾ Sofern normale Valenz-Verbindungen gemeint sind und nicht etwa „Vorstufen“, deren Bildungs-Möglichkeit nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen ist. Vergl. hierzu die katalytische Wirkung des Kaliums bei der Umlagerung von Maleinsäure- in Fumarsäure-ester nach H. Meerwein, B. 58, 1266 [1926].

zerschnitten. Dieser Reaktionsverlauf beweist zunächst, daß sich die bereits bekannte Spaltbarkeit der zentralen Kohlenstoff-Bindungen der Hexaaryl-äthane und *asymm.* Tetraaryl-äthane auf das $H_2C.CH_2$ -System der *symm.* Diaryl-äthane übertragen läßt, sofern man geeignete Substituenten in die zu spaltenden Äthan-Moleküle einführt. Wie festgestellt wurde, bleibt das Dibenzyl unter der Einwirkung des Kaliums — jedenfalls bei der stets gewählten Zimmer-Temperatur — unverändert.

Im 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexadien-(1.5) (I) befinden sich die Kohlenstoffatome der $H_2C.CH_2$ -Brücke in einem ähnlichen Bindungszustand, da die endständigen Phenylgruppen so durch die Doppelbindungen hindurch vermöge deren Polarisierbarkeit⁶⁾ wirken, als ob sie direkt — wie im Tetraphenyl-äthan — mit den mittleren Kohlenstoffatomen verbunden wären:

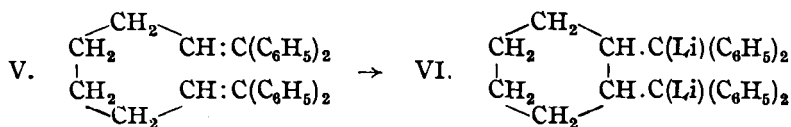


Daß die α, α' -Diphenyl-vinyl-Gruppe als Ganzes betrachtet zu den radikalbildenden Liganden gehört und in dieser Eigenschaft sogar die Biphenylgruppe übertrifft, zeigt eine Gegenüberstellung der Assoziations-Gleichgewichte bei den Radikalen Diphenyl-biphenylmethyl⁷⁾ und 1.1.3.3-Tetraphenyl-allyl⁸⁾:



die zu 15% bzw. 80% in benzolischer Lösung unter grob angenähert gleichen Bedingungen in der monomeren Phase vorliegen. Hiernach ist also zu erwarten, daß die Metall-Spaltung, die beim Di-biphenyl-äthan zur Sprengung der $H_2C.CH_2$ -Bindung führt, am Molekül des Tetraphenylhexadiens (I) noch leichter erfolgt.

E. Bergmann⁹⁾, der zu diesem Problem Stellung nimmt, hält die Auffassung der intermediären Metall-Addition unter Cyclobutan-Bildung am Beispiel des Tetraphenyl-hexadiens (I \rightarrow II \rightarrow III) für die „richtigere“, weil die Möglichkeit der direkten Spaltung unter Umgehung der additionellen Verbindung nicht der Eigenschaft der phenylierten Äthylene, besonders leicht Alkalimetalle zu addieren, Rechnung trägt. Daß seine Behauptung in dieser verallgemeinernden Fassung durchaus nicht zutrifft, zeigt das Verhalten des von Bergmann angeführten 1.1.8.8-Tetraphenyl-octadiens (V), das zur Aufnahme von Lithium vier Wochen (!) lang geschüttelt wurde¹⁰⁾. Dabei soll das Cyclohexan-Derivat VI:



⁶⁾ Über die eingehende Begründung s. Wittig und Leo, B. 63, 944ff. [1930]. Daß die Äthylen-Bindung allein die Spaltbarkeit der $H_2C.CH_2$ -Brücke nicht ermöglichen kann, soll am Beispiel des Diallyls noch nachgeprüft werden.

⁷⁾ W. Schlenk, A. 304, 186 [1912].

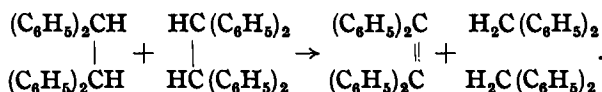
⁸⁾ K. Ziegler, A. 434, 50, 77/78 [1923].

⁹⁾ B. 63, 2593 [1930].

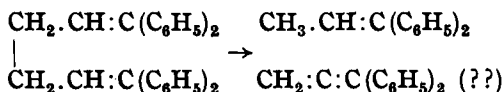
¹⁰⁾ Was allerdings erst aus dem experimentellen Teil zu ersehen ist (S. 2596).

wurde. Die erste Fraktion erstarrte im Kältebad nach Zugabe eines Diphenyl-methan-Krystals und konnte wieder mittels Schmelzpunkts und Mischprobe als Diphenyl-methan charakterisiert werden. Die beschriebene Versuchsreihe der Tetraphenyl-buten-Spaltung mit Kalium wurde der Sicherheit halber 2-mal durchgeführt.

Daß die Kohlenwasserstoffe I und IX an den oben bezeichneten Stellen „brüchig“ sind, konnte weiterhin durch thermische Zersetzungen nachgewiesen werden. Weitaus am beständigsten ist das *symm.* Tetraphenyl-äthan, das sich bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillieren läßt. Selbst mehrstündiges Erhitzen auf Siede-Temperatur (Metallbad bei 400°) verändert nur einen kleinen Anteil des Kohlenwasserstoffes. Da, abgesehen von dem Ausgangsprodukt, die Bildung von Diphenyl-methan nachgewiesen wurde, so dürfte sich die Disproportionierung nach folgendem Reaktions-Schema vollzogen haben:



Das 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexadien läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren, zerfällt aber bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck vollständig und liefert das 1.1-Diphenyl-propen, das zu annähernd 50% im Reaktionsgemisch nachzuweisen war und vermutlich auf dem Wege:



entstanden ist¹⁴⁾.

Eine Mittelstellung zwischen dem beständigen Tetraphenyl-äthan und dem zersetzlichen Tetraphenyl-hexadien nimmt das Tetraphenyl-buten ein, das sich im Vakuum ebenfalls unverändert destillieren läßt. Um die Zersetzlichkeit der beiden letztgenannten Kohlenwasserstoffe miteinander zu vergleichen, erhitzte man Proben gleichzeitig in einem Metallbade und verglich das Ansteigen der in die Schmelzen tauchenden Thermometer mit der Temperatur-Zunahme des Bad-Thermometers. Während gegenseitige Temperatur-Verschiebungen bei diesem allerdings rohen Verfahren nicht zu beobachten waren, ließen sich die optimalen Temperatur-Bereiche für die Molekül-Spaltungen dadurch festlegen, daß man aus den Schmelzen für gleiche Zeit-Temperatur-Intervalle Proben entnahm und deren Zusammensetzung prüfte. Nach diesem ebenfalls groben Verfahren, das keinen Anspruch auf Exaktheit erhebt, liegt die optimale Zersetzungs-Temperatur für das Tetraphenyl-hexadien (bei etwa 250°) um rund 100° tiefer als diejenige des Tetraphenyl-butens (bei etwa 350°). Die Aufarbeitung des durch thermische Zersetzung des Tetraphenyl-butens entstandenen Reaktionsproduktes führte zu dem einwandfreien Nachweis von Diphenyl-methan und einer geringen Menge 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhange das Verhalten des 1.1.4.4-Tetraphenyl-butens-(2) (IXa), das sich im Gegensatz zu seinem eben besprochenen Isomeren auch bei gewöhnlichem Druck destillieren läßt, wobei nur ein kleiner Anteil zersetzt wird.

¹⁴⁾ vergl. Wittig u. Leo, B. 63, 944 [1930].

Zum Schluß möchte ich die bereits in der vorhergehenden Arbeit ausgesprochene Absicht, das Problem der Metall-Spaltung in dem angegebenen Rahmen weiter zu verfolgen, nochmals zur Kenntnis geben und auch Hrn. Bergmann bitten, mir das Arbeitsgebiet für einige Zeit zu überlassen. Hrn. Dr. M. Leo darf ich für seine Mitarbeit und der Notgemeinschaft für Bereitstellung von Mitteln meinen Dank aussprechen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des 1.1.4.4-Tetraphenyl-butens-(1) (IX).

1. Aus 1.1.4.4-Tetraphenyl-buten-(2) (IXa)¹⁵⁾: Zu einer Suspension von 2 g 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien in absol. Äther fügt man unter Stickstoff 4 g einer Na-K-Legierung¹⁶⁾ und schüttelt den Gefäßinhalt mehrere Tage. Nach Zugabe von etwa 20 ccm trockenem Quecksilber schüttelt man zur völligen Amalgamierung des überschüssigen Alkalimetalls wenigstens 5 Stdn., fügt zu der ätherischen Suspension Methylalkohol bis zur Entfärbung, also Zersetzung des entstandenen 1.1.4.4-Tetraphenyl-1.4-dikalium-butens (unter Stickstoff), und läßt den Äther nach dem Dekantieren von dem Amalgam verdunsten. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt das Tetraphenyl-buten-(2) bei 122—127° und ist für die Weiterverarbeitung genügend rein. Ausbeute 1.5 g.

Zu einer Lösung von 1 g Natrium in 20 ccm Amylalkohol fügt man 1 g des Tetraphenyl-butens und erhitzt den Kolben-Inhalt 3 Stdn. im Ölbad auf 150°. Nach dem Eingießen in Wasser läßt man das Reaktionsgut über Nacht stehen und saugt die abgeschiedenen Krystalle des 1.1.4.4-Tetraphenyl-butens-(1) ab. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 97—98°. Ausbeute 0.5 g.

0.1280 g Sbst.: 0.4380 g CO₂, 0.0795 g H₂O.

C₂₈H₂₄. Ber. C 93.3, H 6.7. Gef. C 93.3, H 6.95.

Zu einer Lösung von 0.1 g des Tetraphenyl-butens-(1) in Aceton gibt man 0.1 g Kaliumpermanganat und einen Tropfen Natronlauge und läßt das Oxydationsgemisch bis zum Verschwinden der Permanganat-Farbe auf dem Wasserbade stehen. Nach dem Absaugen vom Braunsteinschlamm und dem Verjagen des Acetons nimmt man den Rückstand in Äther auf und extrahiert ihn mit Soda-Lösung. Während im Äther etwa 60% des unveränderten Ausgangsmaterials verblieben, schied die Soda-Lösung nach dem Ansäuern Krystalle ab, die, aus Methylalkohol umgelöst, bei 153—154° schmelzen und mit der bereits bekannten β , β -Diphenyl-propionsäure identisch sind.

¹⁵⁾ Wittig u. v. Lupin, B. 61, 1632 [1928].

¹⁶⁾ Statt die K-Na-Legierung in kleinen Ansätzen von Versuch zu Versuch zu bereiten, empfiehlt es sich, nach der folgenden Vorschrift einen größeren Vorrat darzustellen: 24 g von Krusten befreites Kalium werden gemeinsam mit 8 g blankem Natrium unter Xylol zusammenschmolzen und in einer Flasche unter Xylol aufbewahrt. Für die einzelnen Versuche entnimmt man die Legierung mit einer kleinen Pipette, die ein Gummihütchen trägt, und läßt sie zum Abwägen in ein austariertes Gefäß mit dem in Frage kommenden Lösungsmittel eintropfen. Auf diese Weise erhält man eine völlig reine Legierung, die ausgezeichnet reagiert.

2. Aus γ, γ -Diphenyl-buttersäure (beste Darstellungsmethode): Die erforderliche γ -Phenyl-isocrotonsäure wird zweckmäßig nach der Vorschrift von Vorländer¹⁷⁾ aus Phenyl-acetaldehyd und Malonsäure bereitet. Kochen mit Salzsäure verwandelt jene nach Fittig¹⁸⁾ in das γ -Phenyl-butyrolacton, das nun nach der folgenden Methode¹⁹⁾ verarbeitet wird, die der von Eijkman²⁰⁾ bereits angegebenen entspricht, sie aber in einzelnen Punkten ergänzt. Eine Lösung von 5 g γ -Phenyl-butyrolacton in 6 g Benzol wird mit 5 g Aluminiumchlorid versetzt, wobei sich der Kolben-Inhalt erwärmt und Salzsäure entwickelt. Nach einiger Zeit erwärmt man ihn noch 1 Stde. auf dem Wasserbade und zersetzt ihn nach dem Stehen über Nacht mit verd. Salzsäure. Nach Zugabe von Äther schüttelt man die ätherische Lösung zunächst mit Salzsäure, dann mit Soda-Lösung durch, die nach dem Ansäuern ausgeäthert wird. Bei der anschließenden Vakuum-Destillation (12 mm) geht zwischen 160° und 240° ein zähes Öl über, das in der Vorlage zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol erhält man die völlig reine γ, γ -Diphenyl-buttersäure vom Schmp. 105–106° in einer Ausbeute von 1 g.

2 g γ, γ -Diphenyl-buttersäure erhitzt man in salzsäure-haltigem absol. Methylalkohol 1 Stde. auf dem Wasserbade, verjagt den überschüssigen Alkohol, nimmt den Rückstand in Äther auf und trocknet die Lösung über Chlorcalcium. Die Vakuum-Destillation (12 mm) liefert ein bei 190–191° übergehendes, zähes Öl, das nicht erstarrte. Ausbeute 1.6 g.

5.011 mg Sbst.: 14.805 mg CO₂, 3.17 mg H₂O.

C₁₇H₁₈O₂. Ber. C 80.3, H 7.1. Gef. C 80.6, H 7.1.

1.5 g des auf diese Weise dargestellten γ, γ -Diphenyl-buttersäure-methylesters gibt man in absol.-ätherischer Lösung zu einer Phenylmagnesiumbromid-Lösung, bereitet aus 5 g Brom-benzol, 0.8 g Magnesium und 20 ccm absol. Äther. Nach 2-stdg. Kochen auf dem Wasserbade zersetzt man den Kolben-Inhalt mit eisgekühlter Ammoniumchlorid-Lösung, läßt den Äther verdunsten und saugt den krystallinen Rückstand ab, den man mit Petroläther verreibt und aus verd. Dioxan umkrystallisiert. Das entstandene 1.1.4.4-Tetraphenyl-butanol-(1) bildet schneeweiße Nadelchen vom Schmp. 149–150°. Ausbeute 1.5 g.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum 1 Stde. bei 100° erhitzt.

4.895 mg Sbst.: 15.985 mg CO₂, 3.06 mg H₂O.

C₂₈H₂₈O. Ber. C 88.9, H 6.9. Gef. C 89.1, H 7.0.

Während das 1.1.4.4-Tetraphenyl-butanol-(1) kurzes Aufkochen in Eisessig verträgt, spaltet es bei Zugabe eines Tropfens konz. Schwefelsäure zu der siedenden Eisessig-Lösung sofort Wasser ab, wobei das 1.1.4.4-Tetraphenyl-buten-(1) gebildet wird, das beim Erkalten auskrystallisiert. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 97–98°, die in der Mischprobe mit dem nach 1. dargestellten 1.1.4.4-Tetraphenyl-buten-(1) bei derselben Temperatur schmelzen.

3. Der Versuch, auf dem Reaktionswege: (C₆H₅)₂CH.Br + K.CH₂.CH:C(C₆H₅)₂ → (C₆H₅)₂CH.CH₂.CH:C(C₆H₅)₂ + KBr das 1.1.4.4-Tetraphenyl-buten-(1) zu

¹⁷⁾ A. 345, 244 [1906].

¹⁸⁾ A. 334, 117 [1904].

¹⁹⁾ In der angegebenen Reaktionsfolge wurde die γ, γ -Diphenyl-buttersäure von Hrn. cand. chem. Petri dargestellt. ²⁰⁾ Chem. Weekbl. 1, 421 [1904], 4, 727 [1907].

synthetisieren, mißglückte. Das 1.1-Diphenyl-propenyl-kalium, das nach Wittig und Leo²¹⁾ aus dem 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexadien bereitet wurde, lieferte nach der Zugabe von Diphenyl-brom-methan bis zur Entfärbung des Metall-Adduktes ein Öl, das Krystalle abschied, die sich als *symm.* Tetraphenyl-äthan erwiesen. Die Fluorescenz des restlichen Öles deutet auf die Bildung von 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexadien hin, das offenbar im Sinne folgender Gleichung zusammen mit dem Tetraphenyl-äthan entstanden ist: $2(C_6H_5)_2CH.Br + 2K.CH_2.CH:C(C_6H_5)_2 \rightarrow (C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)_2 + (C_6H_5)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH:C(C_6H_5)_2 + 2KBr.$

Metall-Spaltung des 1.1.4.4-Tetraphenyl-butens-(1): Eine Lösung von 1 g 1.1.4.4-Tetraphenyl-buten-(1) in 40 ccm absol. Äther wird mit 1 g einer K-Na-Legierung 2 Tage (unter Stickstoff) geschüttelt. Nach Zugabe von etwa 20 ccm Quecksilber schüttelt man wieder einige Stunden, bis die Amalgamierung des überschüssigen Alkalimetalls beendet ist. Nach der Entfärbung des Metall-Adduktes mit der berechneten Menge Methylalkohol (2 Mol.) dekantierte man vom Amalgam, schüttelte die ätherische Lösung mit Wasser durch und trocknete sie über Chlorcalcium. Bei der Vakuum-Destillation (bei 12 mm) ging das Öl bis auf einen geringen, schwach gelb gefärbten Rückstand zwischen 122° und 153° über. Von den 3 Fraktionen, die in Temperatur-Intervallen von je 10° aufgefangen wurden, erstarrten die beiden letzten bei Zugabe eines winzigen Kryställchens 1.1-Diphenyl-propens-(1). Nach dem Abpressen auf Ton und Verreiben mit wenig Methylalkohol schmolzen die Krystalle bei 47–49° und mit dem Vergleichs-Präparat (vom Schmp. 48–49°) gemischt bei derselben Temperatur. Die erste Fraktion erstarrte in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung beim Animpfen mit einem Diphenyl-methan-Kryställchen. Brachte man den Krystallbrei rasch auf einen durch Abspritzen mit Äther gekühlten Tonteller, so verblieben Krystalle, die nun auch bei Zimmer-Temperatur fest blieben und bei 24–25° schmolzen. Nach dem Mischen mit dem Vergleichs-Präparat (Diphenyl-methan), das denselben Schmp. zeigt, lag der Flußpunkt ebenfalls bei 24–25°.

Thermische Zersetzung des 1.1.4.4-Tetraphenyl-butens-(1): In der im theoretischen Teil beschriebenen Weise wurde der Kohlenwasserstoff im Laufe von 15 Min. allmählich auf eine Temperatur von 400° gebracht, wobei die Schmelze braungelb wurde und schließlich ins Sieden geriet. Bei der Destillation im Vakuum (bei 12 mm) ging zunächst ein Öl über (bei ca. 130°), das beim Animpfen mit einem Diphenyl-methan-Krystall erstarrte und sich als reines Diphenyl-methan erwies. Bei der nachfolgenden Vakuum-Destillation mit freier Flamme ließ sich eine weitere Ölmenge herausfraktionieren, die erstarrte und nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmp. 191–193° zeigte. Zur wiederholten Reinigung reichte die zur Verfügung stehende Substanzmenge nicht aus. Doch ließ sich die Natur des Kohlenwasserstoffes sicherstellen, da er bei mikroskopischer Betrachtung den gleichen Krystall-Habitus wie das 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien vom Schmp. 200° zeigte und in der Mischprobe mit ihm bei 195 bis 199° schmolz, während Mischproben mit Tetraphenyl-äthan starke Depressionen ergaben.

Marburg, Chem. Institut.

²¹⁾ B. 63, 949 [1930].