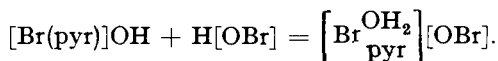


über Ätzkali im Exsiccator an der Wasserstrahl-Pumpe belassen. Ausbeute etwa 75% der angewandten Brom<sup>+</sup>-Menge.

Eigenschaften: Die gelbe, frische, auf dem Tonteller abgepreßte Substanz ist nicht hygroskopisch; allerdings tritt beim Liegen an der Luft allmählich Zerfall ein. Die frisch dargestellte Verbindung riecht wie Chlorkalk, während die Substanz, sobald die obige Zusammensetzung erreicht ist, einen Geruch aufweist, der an Tetrachlorkohlenstoff erinnert. Die neue Verbindung erleidet eigenartige innere Umsetzungen, über die in einer weiteren Arbeit berichtet werden soll. Ebenso sind Untersuchungen über die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen und über das Verhalten zu anorganischen und organischen Substanzen im Gange.

Für die Aufklärung der Konstitution können folgende Hinweise gegeben werden: Die Tatsachen, daß sich die unterhalogenigen Säuren amphoter verhalten, und daß die Basen-Form, wie in verschiedenen Arbeiten gezeigt worden ist, durch Pyridin stabilisiert wird, machen es wahrscheinlich, daß es sich bei der neu dargestellten Substanz um eine salzartige Verbindung handelt. Man könnte sich die Bildung, wie folgt, vorstellen: Das bei der Einwirkung von Natronlauge auf  $[\text{Br}(\text{pyr})_2]\text{NO}_3$  primär entstehende  $[\text{Br}(\text{pyr})_2]\text{OH}$  gibt 1 Mol Pyridin ab und neutralisiert sich als Base mit einem weiteren Mol, welches das gesamte Pyridin abgegeben hat und nun in der Säure-Form reagieren kann. Die Bildung der beschriebenen schwerlöslichen Verbindung würde also nach der Gleichung erfolgen:

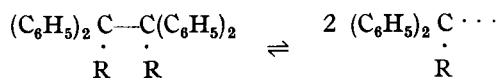


Leipzig, 18. Oktober 1935.

### 433. G. Wittig und B. Obermann: *symm. Tetra-(diphenylvinyl)-äthan, ein in Radikale zerfallender, tetrasubstituierter Äthan-Kohlenwasserstoff.*

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]  
(Eingegangen am 18. Oktober 1935.)

Die schon lange bekannte Regel, daß die Vinylgruppe im System:  $\overset{1}{\text{CH}_2}:\overset{2}{\text{CH}}.\overset{3}{\text{CH}_2}.\overset{4}{\text{CH}_2}$ — die benachbarte  $\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}$ -Bindung verstärkt und die nächste  $\overset{3}{\text{C}}-\overset{4}{\text{C}}$ -Bindung schwächt, und daß dieser alternierende Effekt mit zunehmender Entfernung vom „Störungsort“ abklingt, hat O. Schmidt<sup>1)</sup> in Anlehnung an die Heitler-Londonsche Theorie ausgedeutet und an vielen Beispielen zur Anwendung gebracht. Der eine von uns<sup>2)</sup> hat nun darauf hingewiesen, daß dieser C:C-Effekt sehr stark wird, wenn die Äthylengruppe mit zwei Phenylgruppen verkoppelt ist, wie die zunehmende Zerfalls-Tendenz der Äthan-Kohlenwasserstoffe:



<sup>1)</sup> 1. Mittel., B. **67**, 1870 [1934].

<sup>2)</sup> Wittig u. Leo, B. **63**, 944 [1930]; Wittig, B. **64**, 437 [1931]; vergl. auch K. Ziegler, A. **484**, 36 [1923].



zu erwägen, zumal für die als Ausgangsmaterial dienende Lithiumverbindung eine „Allyl-Tautomerie zwischen den Formen IIIa und IIIb anzunehmen ist, da die Alkohololyse der metall-organischen Verbindung nicht zum einheitlichen, sondern sehr stark verunreinigten Tetraphenyl-pentadien zurückführt.

Jedoch scheiden die beiden unsymmetrischen Formeln V und VI aus, da der Äthan-Kohlenwasserstoff hiernach ein konjugiertes System zweier C: C-Bindungen enthalten müßte, was aber mit seinen Eigenschaften nicht zu vereinbaren ist. Denn mit Maleinsäure-anhydrid reagiert er nicht; gegenüber Kaliumpermanganat-Natronlauge in Aceton verhält er sich sehr träge. Erst mit Chromsäure in siedendem Eisessig oder bei der Ozonisation wird er angegriffen und dann tiefgreifend abgebaut, wobei lediglich Benzophenon isoliert werden konnte.

Interessant ist nun das Verhalten des Tetra-(diphenyl-vinyl)-äthans in Lösungsmitteln bei höherer Temperatur: Der Kohlenwasserstoff, der farblose Krystalle vom Schmp. 169—171.5° bildet, löst sich farblos in Xylol oder Anisol. Erhitzt man die Solvenzien zum Sieden, dann beobachtet man eine gelbgrüne Färbung, die beim Abkühlen wieder verschwindet. Das Farbenspiel kann oft wiederholt werden, bis schließlich nach mehrstündigem Erhitzen eine gelbliche Lösung verbleibt, aus der das Ausgangsprodukt nicht mehr zu isolieren ist. Zweifellos handelt es sich um eine Radikal-Dissoziation (Molekül-Zerfall an den mit \* bezeichneten Atomen), die erst bei höherer Temperatur merklich ist und beim Abkühlen wieder zurückgeht. Bei längerem Erhitzen zersetzt sich das freie Radikal zu einer gelblichen Substanz noch unbekannter Zusammensetzung.

Daß die Äthan-Brücke im Molekül des Kohlenwasserstoffes „brüchig“ ist, folgt auch aus seinem Verhalten gegenüber Jodwasserstoff-Phosphor in siedendem Eisessig; nach 3-stdg. Erhitzen ist er zum 1.1.5.5-Tetraphenyl-pentan reduziert, das durch Mischprobe mit dem schon früher<sup>6)</sup> dargestellten Körper identifiziert wurde.

Bevor wir darüber diskutieren, ob sterische Momente überhaupt eine Rolle bei dem Zerfall in freie Radikale spielen, soll die Arbeit nach verschiedenen Richtungen hin ausgebaut werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1.1.5.5-Tetraphenyl-pentadien-( $\Delta^{1,4}$ ).

Eine Lösung von 1 g 1.1.5.5-Tetraphenyl-pentandiol-(1.5)<sup>7)</sup> in 5 ccm siedendem Eisessig wird mit 3 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt, wobei momentan eine Blaufärbung auftritt, die sofort wieder verschwindet; gleichzeitig trübt sich die Lösung. Beim Abkühlen krystallisiert der Kohlenwasserstoff aus; Ausbeute 0.9 g. Aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmp. 76—77°.

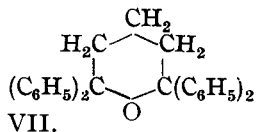
4.789 mg Sbst.: 16.405 mg CO<sub>2</sub>, 2.760 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>. Ber. C 93.5, H 6.5. Gef. C 93.5, H 6.5.

<sup>6)</sup> Wittig u. Obermann, B. **67**, 2058 [1934].

<sup>7)</sup> Wittig u. Obermann, l. c.

Bemerkung: Wird das Tetraphenyl-pentandiol in Eisessig ohne Zusatz einer Mineralsäure  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht, so scheiden sich nach dem Erkalten farblose, feine Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 176—177° schmelzen.



0.05915 g Sbst.: 0.1942 g CO<sub>2</sub>, 0.0368 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O. Ber. C 89.2, H 6.7. Gef. C 89.5, H 7.0.

Es handelt sich also um das 2.2.6.6-Tetraphenyl-pentamethylenoxyd (VII), das übrigens beim Aufkochen in Eisessig-Schwefelsäure nachträglich in das Tetraphenyl-pentadien übergeht.

### 1.1.2.2-Tetra-(β, β-diphenyl-vinyl)-äthan.

I) Eine Lösung von 1 g 1.1.5.5-Tetraphenyl-pentadien in 30 ccn Aceton wird mit 0.3 g feingepulvertem Kaliumpermanganat versetzt. Die Oxydation beginnt schon in der Kälte und wird durch kurzes Aufkochen beendet. Man filtriert die heiße Lösung, kocht den Braunstein wiederholt mit Aceton aus und vereinigt die Filtrate, die man eindampft. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig schmilzt der Kohlenwasserstoff bei 169—171.5° unter Gelbfärbung und schwacher Zersetzung. Ausbeute 0.6 g.

0.0273 g, 0.0346 g Sbst.: 0.09382 g, 0.1186 g CO<sub>2</sub>, 0.01582 g, 0.0187 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>58</sub>H<sub>46</sub>. Ber. C 93.8, H 6.2. Gef. C 93.7, 93.5, H 6.5, 6.1.

Molgew.-Best. (kryoskop.): 0.0908 g, 0.0652 g Sbst. in 6.153 g, 5.977 g Benzol: Δ = 0.109°, 0.082°.

C<sub>58</sub>H<sub>46</sub>. Ber. Molgew. 742. Gef. Molgew. 696, 684.

II) 0.4 g Tetraphenyl-pentadien löst man im Schlenk-Rohr unter Stickstoff in wenig absol. Äther und läßt unter Sauerstoff- und Feuchtigkeits-Ausschluß 0.001 Mol Phenyl-lithium in absol. Äther zulaufen. Das Reaktionsgut färbt sich momentan dunkelrot und scheidet nach einigem Stehen kanthariden-glänzende Krystalle ab. Bei der Zugabe von 0.16 g Tetramethyl-äthylendibromid entfärbt sich die Lösung sofort. Sie wird mit Wasser durchgeschüttelt und liefert nach dem Verjagen des Äthers 0.2 g des Rohkohlenwasserstoffes, der nach dem Umlösen aus Eisessig bei 169—171.5° schmilzt und mit dem oben erhaltenen keine Schmelzpunkts-Depression gibt.

Verhalten des 1.1.2.2-Tetra-(β, β-diphenyl-vinyl)-äthans: Beim Erhitzen des Kohlenwasserstoffes in Xylol tritt eine gelbgrüne Färbung auf, die beim Abkühlen wieder verschwindet. Kocht man ihn in Xylol etwa 2 Stdn., dann verbleibt eine gelbliche Lösung, aus der nach Zusatz von Alkohol Schmierer ausfallen. In konz. Schwefelsäure färbt sich die Verbindung schwach blaugrün, beim Erwärmen vertieft sich die Farbe. Fügt man zu einer Lösung der Substanz in Chloroform Brom in Chloroform, so verschwindet die braune Farbe augenblicklich, und es tritt dafür eine Grünfärbung auf.

Oxydation mit Chromsäure: 0.2 g 1.1.2.2-Tetra-(diphenyl-vinyl)-äthan löst man in siedendem Eisessig und läßt in der Siedehitze eine Lösung von 0.3 g Chromsäure-anhydrid in Eisessig zutropfen, wobei sich die Lösung grün färbt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum nimmt man den Rückstand in Äther auf und schüttelt den Extrakt mit Sodalösung durch. Die ätherische Lösung hinterläßt etwa 0.1 g Benzophenon, das durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde. — Die Sodalösung wird

angesäuert und, da nichts ausfällt, mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt nichts zurück.

Ozonisation: 0.5 g Tetra-(diphenyl-vinyl)-äthan löst man in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff und leitet etwa 0.005 Mol Ozon ein. Die Lösung färbt sich dabei zunächst grasgrün, dann entfärbt sie sich und läßt das farblose Ozonid ausfallen. Man saugt dieses ab und zersetzt es durch Verreiben mit Eisessig und einigen Tropfen Wasser, worin es nach längerem Stehen in Lösung geht. Hierauf macht man die Lösung ammoniakalisch und äthert sie aus. Nach dem Verjagen des Äthers verbleiben etwa 0.2 g Benzophenon.

Reduktion mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor: 0.2 g Tetra-(diphenyl-vinyl)-äthan kocht man 3 Stdn. unter Rückfluß in 30 ccm Eisessig mit etwa 0.5 g rotem Phosphor und 2 ccm konz. Jodwasserstoffsäure. Nach dem Abfiltrieren der heißen Lösung vom Phosphor und nach dem Erkalten scheiden sich lange Nadeln ab, die bei 74—75° schmelzen und mit dem 1.1.5.5-Tetraphenyl-pentan<sup>8)</sup> keine Schmelzpunkts-Depression geben. Ausbeute 0.1 g.

#### 434. Ernst Späth und Georg Englaender: Über das Vorkommen von Piperidin im schwarzen Pfeffer.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1935.)

W. Johnstone<sup>1)</sup> hat bei der Destillation verschiedener Pfeffersorten, darunter auch des gewöhnlichen schwarzen Pfeffers, mit Wasserdampf eine flüchtige Base erhalten, die er durch Darstellung und Analyse ihrer Platinverbindung als Piperidin identifizierte. Gegen diesen Befund hat R. Kayser<sup>2)</sup> in entschiedener Weise Stellung genommen. Bei der bloßen Wasserdampf-Destillation des schwarzen Pfeffers konnte er überhaupt kein alkalisch reagierendes Destillat feststellen, während er bei Zusatz von MgO zu der mit Wasserdampf behandelten Pfeffer-Aufschlammung wohl eine flüchtige Base auffand, sie jedoch durch Darstellung des Platinsalzes und andere analytische Ergebnisse als Ammoniak erkannte. Schließlich hat Pictet<sup>3)</sup> in zwei schönen Arbeiten den schwarzen Pfeffer einer Untersuchung unterzogen und gleichfalls eine mit Wasserdampf flüchtige Base erhalten. Sie war aber nicht identisch mit Piperidin, sondern wurde als optisch-aktives  $\beta$ -Methylpyrrolin angesehen. Durch diese widersprechenden Angaben sahen wir uns veranlaßt, eine genauere Untersuchung des schwarzen Pfeffers (*Piper nigrum*) (Singapore) vorzunehmen.

Wir destillierten fein gemahlene schwarze Pfeffer nach Zusatz von MgO mit Wasserdampf im Vakuum bei einer Badtemperatur von 35°, solange eine alkalisch reagierende Flüssigkeit überging. Durch Ansäuern mit Salzsäure und Eindampfen im Vakuum wurden Chlorhydrate erhalten, die

<sup>8)</sup> Wittig u. Obermann, B. **67**, 2058 [1934].

<sup>1)</sup> W. Johnstone, Analyst **14**, 41 [1889]; C. **1889**, I 481.

<sup>2)</sup> R. Kayser, Ztschr. öffentl. Chem. **10**, 137 [1904]; C. **1904**, II 546.

<sup>3)</sup> A. Pictet u. G. Court, B. **40**, 3776 [1907]; A. Pictet u. R. Pictet, Helv. chim. Acta **10**, 593 [1927].