

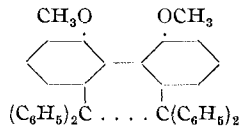
417. Georg Wittig und Hanns Pook: Über das 1.4-Bis-[diphenylmethyliden]-cyclohexan; ein Beitrag zur Verfestigung der Bindungen in Ringen.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 10. November 1937.)

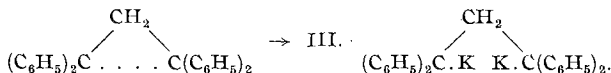
Nach Beobachtungen von Wittig und Petri¹⁾ zeigt das Tetraphenyl-dihydrophenanthren (I) im Gegensatz zum Hexaphenyl-äthan (II) nicht die geringste Neigung zur Radikaldissoziation. Lediglich die Auf-



sprengung des Dihydrosechsrings mit Alkalimetall weist auf (punktiert gezeichnete) Valenzlockerung hin. Dagegen bleibt Brom ohne Einwirkung auf die siedende Lösung des Kohlenwasserstoffs. Die Bindung zwischen den Radikalatomen ändert also ihre Eigenschaften, wenn sie in ein Ring-system eingebettet wird, und entspricht in ihrem Verhalten jetzt ganz der Bindung des „Zweirings“ im Tetraphenyl-äthylen. Man kann diese Verfestigung darauf zurückführen, daß die Radikalbindung mit den beiden C=C-Bindungen des Sechsrings ein in sich geschlossenes konjugiertes System bildet und durch Valenzausgleich (Elektronenkoppelung) stabilisiert wird. Selbst zwei orthoständige Methoxygruppen, die die beiden Benzolscheiben des Diphenylrestes aus ihrer komplanaren Stellung herauszudrängen versuchen, vermögen die Radikaldissoziation nicht zu erzwingen.



Aber auch in Ringen, die keine konjugierten Doppelbindungen enthalten, scheinen lockere Bindungen mit festeren einen inneren Valenzausgleich anzustreben, wie das von Wittig und Obermann²⁾ untersuchte Tetraphenyl-cyclopropan belegen möge. Dieser Kohlenwasserstoff wurde dargestellt, um an ihm festzustellen, ob sich die Ringspannung im Cyclopropan und die Häufung von Phenylgruppen an einer Bindungsstelle als valenzlockernde Faktoren überlagern und eine Radikaldissoziation unter Ringöffnung herbeiführen:



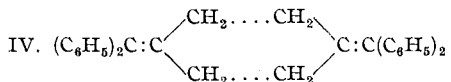
Es zeigte sich jedoch, daß die Bindung zwischen den arylsubstituierten C-Atomen durch Einbau in den Dreiring verfestigt wird. Denn während der entsprechende acyclische Kohlenwasserstoff, das 1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-dimethyl-äthan³⁾, bei kurzem Kochen in Eisessig unter Aufspaltung der Äthanbrücke in Diphenyl-äthylen und Diphenyl-äthan zerfällt, ist das Tetraphenyl-cyclopropan unter diesen Bedingungen völlig stabil. Selbst längeres Kochen seiner Lösung in bromhaltigem Tetrachlorkohlenstoff greift es nicht an; das Tetraphenyl-butan hingegen wird hierbei unter Aufnahme von Brom zerstört. Das wirksame Reagens ist auch hier wieder das Alkalimetall, das den Dreiring unter Bildung des Adduktes III zu öffnen vermag.

¹⁾ A. 505, 33 [1933].

²⁾ B. 67, 2053 [1934].

³⁾ K. Ziegler u. B. Schnell, A. 437, 245 [1924].

Einen weiteren Beitrag lieferte das Verhalten des 1.4-Bis-[diphenylmethyliden]-cyclohexans (IV), dessen Ringgefüge an den punktiert



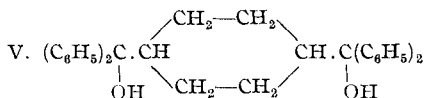
gezeichneten Stellen gelockert sein sollte, da das acyclische Analogon, das Tetraphenyl-hexadien⁴⁾ beim Erhitzen oder unter der Einwirkung von



Alkalimetall aufgespalten wird.

Zur Synthese des Kohlenwasserstoffes IV benötigte man Hexahydro-terephthalsäure, die bisher nur schwer zugänglich war⁵⁾. Die Hydrierung der Terephthalsäure gelingt in einem Reaktionsgang, wenn die wäßrige Suspension ihres Dikaliumsalzes in Gegenwart eines Ni-Co-Cu-Katalysators mit Wasserstoff bei höherer Temperatur unter Druck behandelt wird. Man erhält nach diesem bequemen Verfahren die reine *cis*- und *trans*-Hexahydro-terephthalsäure im Verhältnis 1:2 in einer Gesamtausbeute von nahezu 90% d. Th.

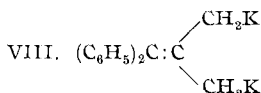
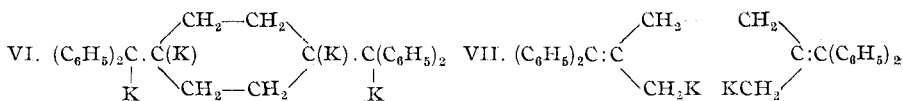
Die Veresterung der beiden diastereomeren Säuren und die nachfolgende Umsetzung mit Phenyl-lithium führt zu den entsprechenden Glykolen (V) vom Schmp. 195—196⁰ (*cis*-Form) und 252—253.4⁰ (*trans*-Form).



Beide Formen spalten in einer siedenden HCl-haltigen Eisessig-Lösung zwei Moleküle Wasser ab und bilden den Erwartungen gemäß ein und dasselbe Bis-[diphenylmethyliden]-cyclohexan.

Daß dieser Kohlenwasserstoff tatsächlich stabiler als das oben genannte 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexadien ist, zeigt schon das thermische Verhalten der beiden Verbindungen. Das Cyclohexan-Derivat wird beim Destillieren nicht zersetzt, während das Hexadien unter diesen Bedingungen z. Tl. zerfällt.

Von besonderem Interesse war das Verhalten des Kohlenwasserstoffes IV gegenüber metallischem Kalium. Es war damit zu rechnen, daß sich die Metallatome entweder an die beiden semicyclischen Doppelbindungen addieren unter Bildung von VI, oder daß unter Spaltung des Cyclohexanringes die Kaliumverbindungen VII bzw. VIII entstehen:



⁴⁾ Wittig u. Leo, B. **63**, 943 [1930].

⁵⁾ vergl. Malachowski u. Jankiewiczówna, B. **67**, 1783 [1934].

Mit der Feststellung, daß das Bis-[diphenyl-methyliden]-cyclohexan in der Hauptsache Kalium an die C:C-Bindungen unter Erhaltung des Cyclohexanringes anlagert, und daß demgegenüber das Tetraphenylhexadien und Tetraphenyl-dimethyl-hexadien von Kalium ausschließlich gespalten werden, ist gleichzeitig der Nachweis erbracht, daß sich die Stellen lockerer Bindung auch beim Einbau in den gesättigten Sechsring verfestigen.

Beschreibung der Versuche.

Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4).

Zur Hydrierung der Terephthalsäure verwandte man ein technisches Präparat⁶⁾, dessen Reinigung über den Diäthylester unerläßlich ist. Nach dem Verseifen des Esters mit Kalilauge und Ausfällen mit Salzsäure wurde die Terephthalsäure mit Eisessig ausgekocht.

15 g der so gereinigten Säure werden mit der äquivalenten Menge Ätzkali in 100 ccm Wasser neutralisiert. Zu der Suspension des Dikaliumsalzes in einem Autoklaven von 350 ccm Inhalt fügt man 15 g eines Ni-Co-Cu-Katalysators hinzu und füllt mit Wasserstoff. Nach 3-stdg. Hydrierung bei 320° ist die berechnete Menge Wasserstoff (5.6 l) aufgenommen. Nach dem Erkalten wird der Autoklaveninhalt filtriert und mit heißem Wasser nachgewaschen.

Beim Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure wird der größte Teil der Cyclohexan-dicarbonsäure (10.5 g) ausgefällt. (Eine Probe muß sich in Eisessig klar lösen, sofern die Hydrierung vollständig ist.) Zur Gewinnung der restlichen Säure sättigt man das Filtrat mit Kochsalz, äthert wiederholt aus und verjagt den Äther. Beim Auskochen der vereinigten Substanzen mit Chloroform löst sich die *cis*-Form, die nach dem Umkrystallisieren aus wenig Chloroform bei 165—167° schmilzt. Ausb. 4.4 g. Die *trans*-Säure schmilzt nach dem Reinigen aus Eisessig bei 310—311°. Ausb. 8.9 g.

trans-1.4-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-cyclohexan.

Zu einer Lösung von 4 g *trans*-Cyclohexan-dicarbonsäure-dimethylester⁷⁾ in absol. Äther fügt man unter Stickstoff eine absol.-ätherische Lösung von 8.5 g Phenyl-lithium. Nach 1-stdg. Stehenlassen wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und die ätherische Schicht abgehoben. Man verjagt das Lösungsmittel, verreibt den Rückstand mit Petroläther und krystallisiert ihn aus Essigester um. Farblose Krystalle vom Schmp. 252° bis 253.4°. Ausb. 8.0 g.

24.73 mg Sbst.: 77.59 mg CO₂, 16.05 mg H₂O.

C₃₂H₃₂O₂. Ber. C 85.7, H 7.2. Gef. C 85.6, H 7.3.

cis-1.4-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-cyclohexan.

Darstellung entspr. der des *trans*-Isomeren. Nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol und Petroläther schmilzt das *cis*-Glykol bei 195—196° Ausb 4.5 g aus 4 g *cis*-Cyclohexan-dicarbonsäure-dimethylester.

26.96 mg Sbst.: 84.96 mg CO₂, 17.44 mg H₂O.

C₃₂H₃₂O₂. Ber. C 85.7, H 7.2. Gef. C 85.95, H 7.2.

⁶⁾ Der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, sei für die freundliche Überlassung von Terephthalsäure gedankt.

⁷⁾ Baeyer, A. 245, 171 [1888].

trans-1.4-Bis-[diphenyl-methoxy-methyl]-cyclohexan.

0.45 g *trans*-1.4-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-cyclohexan werden in 40 ccm siedendem absol. Methanol gelöst und unter Zusatz von 3 ccm Methanol, das 5 Tropfen konz. Schwefelsäure enthält, 2 Stdn. gekocht. Nach mehrstündigem Stehenlassen werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und aus Dioxan umkrystallisiert. Schmp. 305—307°. Ausb. 0.32 g.

25.6 mg Sbst. (nach Zeisel und Vieböck): 6.60 ccm 0.1-n. Na₂S₂O₃.
C₃₄H₃₈O₂. Ber. OCH₃ 13.0. Gef. OCH₃ 13.3.

cis-1.4-Bis-[diphenyl-methoxy-methyl]-cyclohexan.

Alle Versuche, den *cis*-Dimethyläther aus dem *cis*-Glykol durch Behandeln mit säurehaltigem Methanol darzustellen, verliefen ergebnislos. Auch unter den mildesten Bedingungen entstanden Gemische, die nicht näher untersucht wurden. Der folgende Weg führte zum Ziel:

Zu einer Lösung von 0.5 g *cis*-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-cyclohexan in 30 ccm absol. Äther läßt man unter Stickstoff eine nach K. Ziegler und Mitarbeitern⁸⁾ dargestellte Lösung von Phenyl-isopropyl-kalium zufließen, bis die rote Farbe der metallorganischen Verbindung deutlich bestehen bleibt. Nun kühlt man das Schlenk-Rohr in einer Kochsalz-Eis-Kältemischung ab, fügt 3 ccm Methyljodid hinzu und erhitzt das verschlossene Rohr 5 Stdn. auf 100°.

Der Röhreninhalt wird nach dem Erkalten mit Wasser durchgeschüttelt (neutrale Reaktion!) und vom Lösungsmittel befreit. Der beim Verreiben mit Methanol erstarrende Rückstand schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 174—176°. Ausb. 2.3 g.

18.4 mg Sbst. (nach Zeisel und Vieböck): 4.70 ccm 0.1-n. Na₂S₂O₃.
C₃₄H₃₈O₂. Ber. OCH₃ 13.0. Gef. OCH₃ 13.2.

trans-1.4-Dibenzhydril-cyclohexan.

0.8 g *trans*-Bis-[diphenyl-methoxy-methyl]-cyclohexan in 60 ccm absol. Dioxan werden mit 0.5 g Kalium-Natrium-Legierung unter Stickstoff einen Tag geschüttelt. Man fügt dann soviel Methanol hinzu, bis die braunrote Farbe des entstandenen Bis-[diphenyl-kalium-methyl]-cyclohexans verschwunden und das überschüssige Metall in Lösung gegangen ist. Beim Verdünnen mit Wasser fällt der Kohlenwasserstoff aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 248—250° schmilzt. Ausb. 0.5 g.

23.56 mg Sbst.: 79.85 mg CO₂, 16.74 mg H₂O.
C₃₂H₃₂. Ber. C 92.3, H 7.8. Gef. C 92.4, H 7.9.

cis-1.4-Dibenzhydril-cyclohexan.

Darstellung analog der des *trans*-Isomeren. Aus Eisessig farblose Krystalle vom Schmp. 224—225°. Ausb. 0.4 g aus 0.8 g *trans*-Dimethyläther.

16.00 mg Sbst.: 54.30 mg CO₂, 11.00 mg H₂O.
C₃₂H₃₂. Ber. C 92.3, H 7.8. Gef. C 92.6, H 7.7.

1.4-Bis-[diphenyl-methyliden]-cyclohexan.

1 g *trans*- oder *cis*-1.4-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-cyclohexan wird in Eisessig gelöst; zu der siedenden Lösung werden 2 Tropfen konz.

⁸⁾ A. 473, 18 [1929].

Salzsäure zugesetzt. Nach kurzem Kochen fällt ein weißer Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Dioxan bei 258—260° schmilzt. Ausb. 0.6 g.

21.39 mg Sbst.: 73.29 mg CO₂, 13.31 mg H₂O.

C₃₂H₂₈. Ber. C 93.2, H 6.9. Gef. C 93.4, H 7.0.

Synthese des 1.1.6.6-Tetraphenyl-2.5-dimethyl-hexadiens-(1.5).
 α, α' -Dimethyl-adipinsäure-dimethylester.

Die nach bekannter Vorschrift⁹⁾ dargestellte α, α' -Dimethyl-adipinsäure (2.1 g), die ein Gemisch zweier Diastereomeren ist, wird in wenig Äther gelöst und mit 2 Mol. Diazomethan verestert. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wird der Dimethylester im Vak. destilliert. Ausb. 1.6 g.

1.1.6.6-Tetraphenyl-1.6-dioxy-2.5-dimethyl-hexan.

Die Lösung von 1.6 g des vorstehenden Diesters in wenig absol. Äther wird unter Stickstoff mit einer ätherischen Lösung von 2.5 g Phenyl-lithium vereinigt und kurze Zeit stehen gelassen. Man gießt dann das Reaktionsgut in Wasser, hebt die ätherische Schicht ab und verjagt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird mit Chloroform ausgekocht und aus Dioxan einmal umkrystallisiert. Das Gemisch der beiden diastereomeren Glykole bildet farblose Krystalle vom Schmp. 219—223°. (Eine Trennung der beiden Stereoisomeren wurde nicht durchgeführt, da die nachstehend beschriebene Wasserabspaltung ein und dasselbe Hexadien liefert.) Ausb. 1.8 g.

1.1.6.6-Tetraphenyl-2.5-dimethyl-hexadien-(1.5).

Eine Lösung von 1.75 g 1.1.6.6-Tetraphenyl-1.6-dioxy-2.5-dimethyl-hexan in Eisessig wird unter Zusatz von einem Tropfen konz. Salzsäure einige Minuten gekocht. Der entstandene Kohlenwasserstoff schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol bei 145—146°. Ausb. 0.8 g.

4.775 mg Sbst.: 16.215 mg CO₂, 3.12 mg H₂O.

C₃₂H₃₀. Ber. C 92.7, H 7.3. Gef. C 92.6, H 7.3.

Metallspaltung des 1.1.6.6-Tetraphenyl-2.5-dimethyl-hexadiens-(1.5).

1) 0.3 g des vorstehenden Hexadiens in absol. Äther werden mit der gleichen Menge einer Kalium-Natrium-Legierung unter Stickstoff zwei Tage geschüttelt. Die entstandene dunkelrotbraune Verbindung (IX) wird mit Alkohol zersetzt, die ätherische Lösung mit Wasser durchgeschüttelt und der Äther vertrieben. Das verbleibende Öl siedet bei 146—147°/12 mm und entspricht seinem Verhalten nach (Aufnahme von 1 Mol. Brom) dem 1.1-Diphenyl-2.2-dimethyl-äthylen¹⁰⁾. Ausb. 0.25 g.

2) 0.2 g Hexadien in absol. Äther werden mit Kalium-Natrium-Legierung zwei Tage geschüttelt, das überschüssige Metall mit Quecksilber amalgamiert und in das Reaktionsgemisch getrocknetes CO₂ bis zur Entfärbung eingeleitet. Hierauf dekantiert man vom Metall, schüttelt die ätherische Suspension mit Wasser durch und säuert die wäßrige Lösung an. Die ausgeschiedene γ, γ -Diphenyl- β -methyl-vinyl-essigsäure schmilzt nach dem Umlösen aus

⁹⁾ Lean, Journ. chem. Soc. London **65**, 1006 [1893].

¹⁰⁾ W. Schlenk u. E. Bergmann, A. **463**, 47 [1928].

Methanol bei 119—121°. In konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (Halochromie) löslich.

5.161 mg Sbst.: 15.335 mg CO₂, 2.960 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 80.9, H 6.4. Gef. C 81.1, H 6.4.

Verhalten des 1.4-Bis-[diphenyl-methyliden]-cyclohexans gegen Kalium.

2.8 g 1.4-Bis-[diphenyl-methyliden]-cyclohexan werden unter Stickstoff in absol. Dioxan (200 ccm) mit 2 g Kalium-Natrium-Legierung 5 Wochen unter zeitweiligem Schütteln stehen gelassen. Der braunrote Röhreninhalt wird hierauf mit Methanol zersetzt, bis die Farbe verschwunden und das überschüssige Metall gelöst ist. Nach Zusatz von Wasser scheidet sich ein farbloses Öl ab, das langsam erstarrt. Man saugt das Kohlenwasserstoff-Gemisch ab und unterwirft es einer fraktionierten Krystallisation aus Äthanol. Die erste Fraktion (70%) vom Schmp. 248—250° ist identisch mit dem *trans*-1.4-Dibenzhydryl-cyclohexan vom Schmp. 248—250°.

Die zweite Fraktion vom Schmp. 146—147° schmilzt in Mischung mit dem 1.1.6.6-Tetraphenyl-2.5-dimethyl-hexadien-(1.5) vom Schmp. 145—146° bei 142—143.4°. Die Nichtidentität beider Kohlenwasserstoffe folgt weiterhin aus dem Verhalten der Verbindung 146—147° gegen Alkalimetall. Eine Probe liefert nach mehrtägigem Schütteln mit Kalium-Natrium-Legierung in Äther unter Stickstoff eine hellrote Verbindung, die nach der Alkoholyse und der Reinigung aus Äthanol farblose Krystalle vom Schmp. 164—166° bildet. Eine Weiteruntersuchung war nicht möglich, da nur Milligramme zur Verfügung standen. Aus demselben Grunde wurde auch die dritte Fraktion vom Schmp. 104.3—106° nicht weiter untersucht.

418. A. Thiel und E. van Hengel: Grundlagen und Anwendungen der Absolutcolorimetrie, XVI. Mittel.¹⁾: Über die absolutcolorimetrische Bestimmung des Eisens.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 16. November 1937.)

1) Die Sulfosalicylsäure-Methode.

Mit der Absolutcolorimetrie des Eisens nach dieser Methode hat sich der eine von uns in Gemeinschaft mit O. Peter schon vor einiger Zeit beschäftigt²⁾. Inzwischen ist uns eine Arbeit von F. Alten, H. Weiland und E. Hille³⁾ bekannt geworden, die wir seinerzeit übersehen hatten⁴⁾. Die Ergebnisse dieser Autoren weichen insofern von den unsrigen ab, als das von ihnen empfohlene Verfahren auf die Empfindlichkeit der mit Sulfosalicylsäure in saurer Lösung entstehenden Ferrifärbung (rot) wie auch der in alkalischer Lösung auftretenden Gelbfärbung (Gesamteisenbestimmung als Ferrikomplex) gegen organische Oxysäuren (Citronensäure, Weinsäure)

¹⁾ XV. Mittel: A. Thiel, Marburger Sitzungsber. **71**, 85 [1936].

²⁾ A. Thiel u. O. Peter, Ztschr. analyt. Chem. **103**, 161 [1935].

³⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **215**, 81 [1933].

⁴⁾ Wir danken den HHrn. Autoren für die Übersendung eines Abdrucks ihrer Arbeit.