

der aufgenommenen radioaktiven Substanzen. Dieses Verfahren eignet sich gut, wenn die Aufnahme mehr als 10% beträgt. Im anderen Falle empfiehlt sich die Impulsmessung an den Organismen<sup>12)</sup>.

Da während der Bebrütungsdauer erhebliche Mengen Wasser aus den Versuchsgefäßen verdampfen, stellt man diese in ein abgedecktes Becherglas, dessen Boden mit Wasser bedeckt ist. Man erhält so eine mit Wasserdampf gesättigte Atmosphäre, wodurch das Volumen in den Versuchsgefäßen konstant bleibt.

*Spektren:* Zur Bestätigung der chromatographischen Ergebnisse werden die Spektren der erhaltenen Umwandlungsprodukte aufgenommen. Nach 3 maliger Chromatographie (sek. Butanol-Eisessig-Wasser → n-Butanol-Wasser-gesättigt → Isopropylalkohol-Wasser-konz. Salzsäure) schneidet man die Flecken aus, eluiert über Nacht mit 5 ccm HCl ( $p_H$  1.6–1.9) und filtriert die Lösung in eine Küvette. Zur Kompensation eluiert man einen entsprechenden Papierstreifen, den man bei der Chromatographie unter gleichen Bedingungen erhält, ohne daß Substanz aufgetragen wird.

In gleicher Weise werden auch die Spektren in Alkali gemessen (NaOH,  $p_H$  10.1).

Tab. 5. UV-Absorption

	$p_H$ 1.6–1.9		$p_H$ 10.1	
	$\lambda_{max}$	$\lambda_{min}$	$\lambda_{max}$	$\lambda_{min}$
Adenin	262	228	260	230
Guanin	247	225	245, 276	225
Hypoxanthin	250	<220	258	230
Uracil	259	228	284	243

KARL ZIEGLER und HELMUT DISLICH

Metallorganische Verbindungen, XXIII<sup>1)</sup>

ÜBER  $\alpha$ -PHENYL-ISOPROPYL-KALIUM<sup>2)</sup>

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr)

(Eingegangen am 21. Februar 1957)

*Herrn Professor Dr. B. Helferich zum 70. Geburtstag gewidmet*

Methyl- $[\alpha$ -phenyl-isopropyl]-äther ist heute viel leichter zugänglich als früher. Damit verdient das daraus leicht zu gewinnende  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium als mannigfach verwendbares metallorganisches Reagens wieder erhöhte Beachtung. Es werden besprochen: seine Verwendung zur Reinheitsprüfung von Gasen, seine Addition an Äthylen, Tolan und Methylphenylacetylen sowie die Metallierung von methylierten Aromaten und Äthylenen durch die Kaliumverbindung.

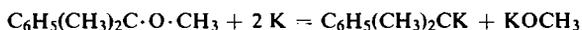
$\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium —  $C_6H_5(CH_3)_2CK$  — hat vor längerer Zeit eine gewisse Rolle als Prototyp einer relativ leicht herstellbaren, nicht zu kompliziert gebauten

1) XXII. Mitteil.: Liebigs Ann. Chem. **605** [1957], im Druck.

2) Auszug aus der Dissertat. H. DISLICH, Techn. Hochschule Aachen 1957.

alkalimetallorganischen Verbindung gespielt<sup>3-7)</sup>. Später, mit dem Zugänglichwerden noch einfacherer Alkyl- und Aryl-lithium- und -natriumverbindungen aus Alkyl- und Arylhalogeniden verlor der Stoff an Wichtigkeit. Neuerdings haben wir uns des „alten Veteranen“ aus der Anfangszeit der vorliegenden Publikationsserie wieder erinnert, da die Grundstoffe zu seiner Herstellung seit einiger Zeit viel leichter als früher greifbar geworden sind.

$\alpha$ -Methylstyrol wird — wohl durch Dehydrieren von Cumol — technisch erzeugt.  $\alpha$ -Phenyl-isopropylalkohol —  $C_6H_5(CH_3)_2COH$  — ist im Zuge des Cumol-Phenol-Prozesses gleichfalls leicht zugänglich geworden. Weiter haben K. ZIEGLER und K. R. WEHN in einer noch nicht publizierten Arbeit über Wasser- und Alkohol-anlagerung an Olefine gefunden, daß man an  $\alpha$ -Methylstyrol bei Gegenwart von Überchlorsäure außerordentlich leicht Methanol zum Methyl- $\{\alpha$ -phenyl-isopropyl}-äther —  $C_6H_5(CH_3)_2C \cdot O \cdot CH_3$  — anlagern kann. Hiernach macht die Beschaffung selbst großer Mengen dieses Äthers keinerlei Schwierigkeiten mehr. Der Äther liefert durch Spaltung mit Kalium-Natrium-Legierung das  $\alpha$ -Phenyl-isopropyl-kalium<sup>3)</sup>:



Die Unterschiede in der Zugänglichkeit, wie sie über zwei Jahrzehnte lang zwischen dieser Kaliumverbindung und den einfachen organischen Verbindungen des Lithiums und Natriums bestanden, sind damit weitgehend ausgeglichen. Es bot Interesse, die abgebrochene Untersuchung des Stoffs wieder aufzunehmen.

Die alte Herstellung der Kaliumverbindung in Diäthyläther führt zur bekannten tiefroten Lösung. Eine Molarität von 0.4–0.5 (übersättigt!) läßt sich leicht erreichen. Die Lösung ist bekanntlich als analytisches Reagens (etwa zur Titration von Alkoholen in Kohlenwasserstoffen<sup>8)</sup>) geeignet. Neuerdings hat sie sich in unserem Institut auch als Aufschlußmittel für die Halogenbestimmung in organischen Verbindungen vorzüglich bewährt. Hierüber werden E. HOFFMANN, B. DE JONG und K. SCHNEIDER demnächst gesondert berichten. Bemühungen, noch konzentriertere Lösungen in anderen Medien (z. B. Tetrahydrofuran) zu erhalten, schlugen fehl. Diäthyläther hat weiterhin in der Hinsicht als optimal zu gelten.

Dünne (Sättigung bei ca. 0.04 *m*) Lösungen in Di-*n*-butyläther eignen sich für die Reinheitsprüfung von indifferenten Schutzgasen wie Stickstoff oder Argon. Langsames Durchleiten des Gases durch einige ccm der Lösung bis zur Entfärbung unter Messung des durchgegangenen Gasvolums gibt alle Daten zur Berechnung der Summe metallorganisch aktiver Verunreinigungsspuren (als  $H_2O$  oder  $O_2$ -Äquivalent<sup>9)</sup>). Für ein intensiv mit Organometallverbindungen beschäftigtes Laboratorium ist das Verfahren sehr bequem. Diäthyläther ist hier als Lösungsmittel ungeeignet, weil er zu schnell verdunstet.

3) K. ZIEGLER und B. SCHNELL, Liebigs Ann. Chem. **437**, 227, 239, 255 [1924].

4) K. ZIEGLER und K. BÄHR, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 253 [1928].

5) K. ZIEGLER, F. CRÖSSMANN, H. KLEINER und O. SCHÄFER, Liebigs Ann. Chem. **473**, 1, 18 [1929].

6) K. ZIEGLER und H. KLEINER, Liebigs Ann. Chem. **473**, 57 [1929].

7) K. ZIEGLER, H. GRIMM und R. WILLER, Liebigs Ann. Chem. **542**, 90 [1939].

8) K. ZIEGLER und F. DERSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1833 [1929].

9) Diese Versuche hat H. G. GELLERT gemacht. Wir weisen hier nur auf sie hin. Ausführliche Publikation erfolgt später.

Für präparative Zwecke kann man auf Äther als Lösungsmittel verzichten. Wir fanden, daß die Spaltung des Methyl-[ $\alpha$ -phenyl-isopropyl]-äthers auch in gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei einer Temperatur wenig über dem Schmelzpunkt des Kaliums möglich ist. Man erhält so bei gelindem Überschuß des zu spaltenden Äthers leicht eine gleichmäßige, violettrote Suspension der (unter den Umständen völlig unlöslichen) Mischung von  $C_6H_5(CH_3)_2CK$  und  $KOCH_3$  und weiter auch leicht diese Mischung im pulverigen, von Lösungsmittel freien Zustand. Nach dieser Methode lassen sich mit geringer Mühe auch größere Mengen des Stoffes herstellen, die dann z. B. für Metallierungen dienen können.

Kein Glück hatten wir bisher bei allen Versuchen,  $\alpha$ -Phenylisopropyl-natrium herzustellen. Natrium ist für diese Ätherspaltung zu reaktionsträge. Bei höherer Temperatur (schon wenig über dem Schmelzpunkt des Natriums) ist das  $\alpha$ -Phenylisopropyl-natrium nicht mehr stabil. Diese negative Erfahrung ist leider ein gewisses Handicap für eine umfassende Anwendung der  $\alpha$ -Phenylisopropyl-alkalimetall-Verbindungen.

Nach der Entdeckung der Anlagerung von Lithiumalkylen an Äthylen<sup>10)</sup> zu höheren Lithiumalkylen fehlte in der Systematik dieser Reaktionen noch der Nachweis der Möglichkeit ähnlicher Vorgänge bei Natrium- und Kaliumalkylverbindungen. Indirekt konnte man allerdings auf die Existenz einer solchen Additionsreaktion aus Beobachtungen schließen, nach denen sich gewisse Olefine mit mehr als 2 C-Atomen und alkylierte Aromaten unter dem katalytischen Einfluß von Alkalimetallen und -alkylen an Äthylen zu addieren vermögen<sup>11)</sup>. Andererseits haben A. A. MORTON und Mitarbb.<sup>12)</sup> aus Amylnatrium und Äthylen unter bestimmten Bedingungen Vinylnatrium erhalten. Es ließ sich daher nicht voraussehen, wie die Reaktion im Falle des  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kaliums verlaufen würde.

Leitet man Äthylen in eine ätherische Lösung von  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium ein, so verschwindet die rote Farbe ziemlich rasch, und es scheidet sich Kaliumalkoholat ab. Ist die Lösung praktisch farblos geworden, so kann man aus dem Äther — auch ohne vorherige Hydrolyse — eine Kohlenwasserstoffmischung isolieren, die sicher erhebliche Anteile der folgenden zwei Kohlenwasserstoffe:



enthält. Daneben allerdings sind auch im Kern äthylierte Isomere nachweisbar, wie etwa  $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . Wegen dieser Vorgänge ist  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium für die Reinheitsprüfung von Äthylen nicht geeignet.

Additionsprodukte der Kaliumverbindung an Äthylen werden somit unmittelbar nicht erhalten. Damit konnte man aber auch bei Gegenwart von Diäthyläther nicht rechnen. Die Additionsprodukte wären mit der Endgruppierung  $-CH_2 \cdot CH_2 \cdot K$

<sup>10)</sup> K. ZIEGLER und H. G. GELLERT, Liebigs Ann. Chem. **567**, 195 [1950].

<sup>11)</sup> Vgl. hierzu G. M. WHITMAN, Amer. Pat. 2448641, W. V. FREED, Amer. Pat. 2466694 (C. A. **43**, 1057f, 5640 g [1949]) und neuerdings Dtsch. Bundes-Pat. 943645 der ETHYL-CORPORATION (E. A. R. DE WAYNE CLOSSON, A. J. KOLKA, W. B. LIGETT) 1952/1955 sowie die Diskussion der hier beschriebenen Vorgänge von K. ZIEGLER und H. G. GELLERT, Liebigs Ann. Chem. **567**, 195, 201 [1950].

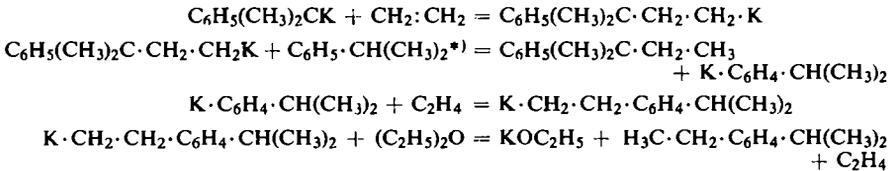
<sup>12)</sup> J. Amer. chem. Soc. **72**, 3785 [1950].

Analoge der einfachen Alkyl-kaliumverbindungen, von denen bekannt ist, daß sie mit Diäthyläther sehr rasch der SCHORIGIN-Reaktion



unterliegen. Immerhin ist die Lebensdauer des ersten Additionsproduktes groß genug, um bis zu einem gewissen Umfange auch noch den nächsten Additionsschritt (wahrscheinlich in geringem Ausmaße auch noch weitere Additionsschritte) möglich werden zu lassen: daher das 2-Methyl-2-phenyl-hexan im Reaktionsprodukt.

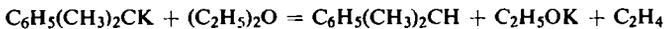
Die oben erwähnten, im Kern alkylierten Kohlenwasserstoffanteile dürften in folgender Weise entstehen:



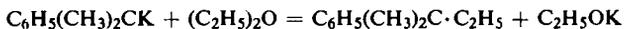
\*) Cumol ist stets in gewissen Mengen in ätherischen  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium-Lösungen enthalten.

Eine direkte Wanderung des Metalls in den Kern beim  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium selbst kann nicht in Frage kommen, da sonst die bemerkenswert gute Haltbarkeit der Kaliumverbindung im Äther nicht verständlich wäre.

Der Durchschnittsverbrauch von mehr als 1 Mol. Äthylen pro Mol.  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium ist vermutlich mitbestimmend dafür, daß die Kaliumverbindung in Äther überhaupt recht lange beständig ist. Langsam dürfte auch das  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium die Schorigin-Reaktion



erleiden. Das abgespaltene Äthylen sollte sich dann an die noch vorhandene Kaliumverbindung addieren. Würde jedes 1:1-Additionsprodukt aus der Kaliumverbindung und Äthylen sofort mit Diäthyläther reagieren, so würde sich für jedes verbrauchte Äthylen sofort ein neues zurückbilden. Dann aber müßte etwas Äthylen in einer Phenylisopropyl-kalium-Lösung als Katalysator der *Bruttoreaktion*



wirken. Dadurch, daß sich stets mehr Äthylen addiert, als sich durch eine (langsame!) Schorigin-Reaktion des Phenylisopropyl-kaliums selbst bilden kann, ist ein solcher zwischenreaktionskatalytischer Cyclus wirksam nicht möglich.

Arbeitet man ohne Äther oder in Äther, aber mit Äthylen unter Druck, so bilden sich Polyäthylene. Unter diesen Umständen unterbleibt der vorzeitige Kettenabbruch durch die Schorigin-Reaktion, und offenbar ist die Additionsgeschwindigkeit der Gruppierung  $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{K}$  an Äthylen größer als die des Phenylisopropyl-kaliums selbst, so daß sich auch bei einem molaren Verhältnis der zwei Komponenten von beschränkter Größe Stoffe hohen Molekulargewichts bilden können<sup>13)</sup>.

Mit diesen Versuchen wird die früher von K. ZIEGLER und K. BÄHR<sup>4)</sup> geäußerte Meinung richtiggestellt,  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium addiere sich nur an Doppelbindungen besonderer Aktivität, wie sie z. B. Butadien oder Styrol enthalten.

<sup>13)</sup> Vgl. K. ZIEGLER und L. JACOB, Liebigs Ann. Chem. 511, 45 [1934].

Schon vor 28 Jahren ist die ätherische Lösung von  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium zu einer Reihe von Metallierungen herangezogen worden<sup>5)</sup>. Damals wurde das Verhalten von z. B.  $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3)_2$ ,  $(C_6H_5)_2C : CH \cdot CH_3$ ,  $(C_6H_5)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , also durchweg von phenylierten und gleichzeitig methylsubstituierten Äthylenen untersucht. Die Kaliumverbindung ist aber für Metallierungen in einem weiteren als dem durch diese Versuche bestimmten Rahmen brauchbar. Das gilt besonders für  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium in trockener Form bzw. jedenfalls in Abwesenheit von Diäthyläther. Man kann dabei die Temperatur auf ca. 80° steigern und bekommt dann recht glatt, auch mit Kohlenwasserstoffen von wesentlich anderem Typ als dem der eben genannten, *Mono*-Kaliumverbindungen. Geprüft wurden Toluol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylnaphthalin, Isobutylen und 2-Methyl-penten-(1). Eine Übertragung des Kaliums auf einen aromatischen Kern trat beim Erhitzen mit Benzol nicht ein.

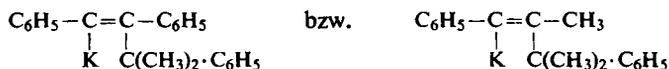
Kohlenwasserstoffe dieser Art sind nach A. A. MORTON und Mitarbb.<sup>14)</sup> auch mit Amylnatrium metallierbar. Die Carbonisierungsprodukte bestehen aber in diesen Fällen meist aus einer Mischung von Mono- und Dicarbonsäuren. Das Entstehen der Dicarbonsäuren wird dabei auf die primäre Bildung von Dinatriumverbindungen zurückgeführt. Beim  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium trat in den untersuchten Fällen diese Komplikation nicht ein.

Im übrigen wirkt das  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium ziemlich selektiv. Das dem 2-Methyl-penten-(1),  $C_3H_7 \cdot C(CH_3) : CH_2$ , im Bau recht ähnliche 2-Äthyl-hexen-(1),  $C_4H_9 \cdot C(C_2H_5) : CH_2$ , reagiert nicht. Reaktionen mit mono- und 1.2-di-alkylierten Äthylenen sind möglich. Sie verlaufen aber langsam und wenig glatt. Eine genauere Durchmusterung der Olefine ist geplant. Bisher scheint es so, als ob die Gruppierung  $-C(CH_3) : CH_2$  besonders leicht unter der Einwirkung von  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium metalliert würde. Das ist diejenige Atomanordnung, für die die zwei allyl-tautomeren Formen der Kaliumverbindungen identisch sind.

Das Verhalten von Kohlenwasserstoffen mit *Acetylen*-Bindungen gegenüber  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium ist früher nicht untersucht worden. Wir haben das jetzt nachgeholt. Monosubstituierte Acetylene mit einer intakten  $\equiv CH$ -Gruppe boten kein Interesse. Sie würden ausschließlich die entsprechende Kaliumverbindung liefern. Das Verhalten von Acetylenen mit mittelständiger Dreifachbindung ist nicht einheitlich. Solche mit relativ kurzer Kette wie Hexin-(3) geben unter Wanderung der  $C \equiv C$ -Bindung ans Ende im wesentlichen die Kaliumverbindung der 1-Alkine. Im Prinzip ist das eine bekannte Reaktion. Die Umlagerung geht aber stets nur so weit, wie sich die Kaliumverbindung bilden kann. Bei Überschuß an Hexin-(3) behält dieser Überschuß die ursprüngliche Konstitution.

Bei größerem Abstand der Dreifachbindung vom Ende bilden sich andere Produkte: Allene oder auch – unter anderen Bedingungen – konjugierte Diolefine. Auch das ist im Grunde nichts Neues.

Interessanter ist das Verhalten von Tolan und Methyl-phenyl-acetylen. Beide *addieren* das  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium zu



<sup>14)</sup> J. Amer. chem. Soc. **65**, 1339 [1943]; **67**, 1620, 2224 [1945].

Die Reaktionen sind analog den von G. WILKE<sup>15)</sup> gefundenen neuen Additionen von Aluminiumtrialkylen an  $C \equiv C$ -Dreifachbindungen. Nach dem noch wenig studierten Vinylnatrium<sup>12)</sup> sind die Produkte die ersten mit Sicherheit nachgewiesenen Alkylverbindungen der höheren Alkalimetalle<sup>16)</sup> mit dem Metall am doppelt gebundenen C-Atom. Die Additionen verlaufen sehr schnell, jedoch scheinen die Additionsprodukte ziemlich rasch mit Diäthyläther der Schorigin-Reaktion zu unterliegen. Nur beim Arbeiten ohne Diäthyläther waren die Ausbeuten der durch Carbonisieren erhaltenen Carbonsäuren gut. (Vgl. Versuchsteil.)

Beim Methyl-phenyl-acetylen ist es recht bemerkenswert, daß Addition erfolgt. Hier bestand durchaus die Möglichkeit einer Umlagerung in  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C:CH$  und einer Reaktion analog der des Hexins-(3). Offenbar erschwert die Konjugation zum Benzolkern eine Verschiebung der Dreifachbindung vom Phenyl weg.

Wir haben schließlich noch das Verhalten des  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kaliums beim Erhitzen untersucht. Zu diesem Zweck wurde zunächst die Kaliumverbindung aus ihrer ätherischen Lösung, frei von Methylat hergestellt. Der Stoff erleidet bei 120 bis 130° rasch unter Schwarzfärbung eine tiefgreifende Zersetzung. Als Spaltprodukt entstehen dabei je nach den Bedingungen 0.3–0.42 Mol. Cumol pro Mol.  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium. Das deutet für die primäre Reaktion auf einen Vorgang der Art



hin, wie er für den thermischen Zerfall einer Reihe von organischen Alkaliverbindungen vermutet<sup>17)</sup> oder nachgewiesen<sup>18,19)</sup> ist. Die Dikalium-Verbindung hat sich aber nicht nachweisen lassen. Statt ihrer entstehen kohlige Stoffe und offensichtlich auch metallisches Kalium, daneben Gase, die u. a. Wasserstoff und Methan enthalten. Man muß auch einen primären Zerfall in Kaliumhydrid und Olefin ( $\alpha$ -Methylstyrol) in Betracht ziehen. Er müßte sekundär zur Bildung des Additionsproduktes von  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium und Methylstyrol<sup>5)</sup> —  $C_6H_5(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(CH_3)K$  — weiterführen. Zunächst erschien uns ein solcher Reaktionsverlauf in Anbetracht der Abspaltung von Cumol beim Erhitzen wenig wahrscheinlich. Wir haben aber das Additionsprodukt von  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium an  $\alpha$ -Methylstyrol gesondert hergestellt und thermisch gespalten. Es liefert gleichfalls Cumol in genau der Menge (0.86 Mol. pro Mol. Additionsprodukt), wie man sie nach den Erfahrungen mit dem  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium selbst erwarten sollte. Hiernach muß auch der hier an zweiter Stelle diskutierte Reaktionsablauf in Betracht gezogen werden. In welcher Weise die Cumol-Abspaltung in diesem Falle vor sich geht, bleibt ungewiß. Es muß sich jedenfalls um einen komplizierten Zerfall des Moleküls  $C_6H_5(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot (C_6H_5)(CH_3)K$  handeln.

<sup>15)</sup> Vgl. die referierende Schilderung von K. ZIEGLER, *Angew. Chem.* **68**, 728 [1956].

<sup>16)</sup> Entsprechende Lithiumverbindungen haben E. A. BRAUDE und Mitarbb. ausführlich studiert. Vgl. 12. Mittel.: E. A. BRAUDE und E. A. EVANS, *J. chem. Soc. [London]* **1955**, 3337. Dort weitere Zitate.

<sup>17)</sup> W. H. CAROTHERS und D. D. COFFMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 588 [1929].

<sup>18)</sup> A. A. MORTON und H. A. NEWAY, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 2247 [1942].

<sup>19)</sup> K. ZIEGLER, K. NAGEL und M. PATHEIGER, *Z. anorg. allg. Chem.* **282**, 345 [1955]. — Es sei hier kurz erwähnt, daß auch die Alkaliphenyle sich bei 120–130° analog verändern:  $2 C_6H_5Na = C_6H_4Na_2 + C_6H_6$ . Ebenso mit  $C_6H_5Li$ . (K. ZIEGLER und K. NAGEL, unpubliziert.)

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Methyl- $[\alpha$ -phenyl-isopropyl]-äther* (nach K. Ziegler und K. R. Wehn): Man mischt  $\alpha$ -Methylstyrol und Methanol im Mol.-Verhältnis 1:2, versetzt pro kg der Mischung mit 5 g 70-proz. Überchlorsäure und läßt 48 Stdn. bei 50° stehen. Man versetzt dann mit Wasser und Natronlauge, wäscht aus der Ölschicht das Methanol mit Wasser vollends heraus und trocknet mit  $\text{CaCl}_2$ . Alsdann destilliert man i. Vak. an einer 1-m-Füllkörperkolonne. Aus 4248 g Methylstyrol erhielten wir folgende Fraktionen: 1) 1087 g  $\alpha$ -Methylstyrol zurück (Sdp.<sub>23</sub> 64–65°,  $n_D^{20}$  1.5372); 2) 3337 g Methyl- $[\alpha$ -phenyl-isopropyl]-äther (Sdp.<sub>23</sub> 83–84°,  $n_D^{20}$  1.4956); 3) (Rückstand) 285 g dimeres  $\alpha$ -Methylstyrol. Für die Destillation der Hauptmenge der Fraktion 2 genügt eine kurze Vigreux-Kolonne.

Die Anlagerung von Methanol an  $\alpha$ -Methylstyrol ist eine Gleichgewichtsreaktion. Die Ausbeute an Äther, auf verbrauchtes Methylstyrol bezogen, ist 79% d. Th. Knapp 10% des Methylstyrols gehen durch Dimerisation verloren. Der Methyl- $[\alpha$ -phenyl-isopropyl]-äther ist, korrekte Destillation vorausgesetzt, wesentlich reiner als der nach der Originalvorschrift<sup>4,5)</sup> aus  $\alpha$ -Phenyl-isopropylalkohol über das Chlorid erhaltene. Eine Vorspaltung<sup>5)</sup> zur Reinigung ist meist nicht nötig. Man teste eine Probe von etwa 2ccm in 25–50ccm absol. Diäthyläther durch kräftiges Schütteln mit der Kalium-Natrium-Legierung aus 1 g Kalium und 0.2 g Natrium in einer kleinen Stickstoffröhre. Der Farbumschlag nach Rot soll dann in weniger als 1 Minute kommen.

*$\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium* (*Suspension in Kohlenwasserstoffen*) (H. Dislich): In einem geeignet armierten Dreihalskolben wird ein gesättigter Kohlenwasserstoff mit Sdp. > 80°, zweckmäßig Heptan, Isooctan oder Aliphatin (hydriertes Fischer-Tropsch-Dieselöl) – frisch unter Stickstoff destilliert – mit metallischem Kalium versetzt und dann bei einer Temperatur knapp über dem Kaliumschmelzpunkt intensiv gerührt. Dabei läßt man den Methyl- $[\alpha$ -phenyl-isopropyl]-äther in einem solchen Tempo eintropfen, daß die (zunächst höhere) Temperatur bei etwa 70° stehen bleibt. Mengenverhältnis z. B.: 900ccm Heptan, 68 g Kalium, 140 g Methyl- $[\alpha$ -phenyl-isopropyl]-äther (geringer Überschuß). Nach  $\frac{3}{4}$  Stdn. hat die Hauptmenge des Kaliums reagiert, nach 5–6 Stdn. ist kein Kalium mehr nachweisbar. Das Heptan enthält dann eine sich rasch absetzende Suspension der tiefroten, festen Kaliumverbindung (im Gemisch mit  $\text{KOCH}_3$ ), die sich beim Schütteln gleichmäßig verteilt und die bei raschem Arbeiten in dieser Form wie eine Lösung behandelt werden kann. Will man das trockene Pulver haben, so arbeitet man am besten an der Zentrifuge<sup>20)</sup> und wäscht mit luftfreiem Pentan aus, das zum Schluß leicht durch gelindes Erwärmen und Evakuieren beseitigt werden kann.

Zur Wertbestimmung der Suspension genügt es, sofern man einwandfrei gearbeitet hat, in einer gemessenen Probe nach der Zersetzung mit Wasser das Gesamtalkali zu titrieren und den erhaltenen Wert zu halbieren. Besser versetzt man mit Butylbromid<sup>21)</sup>, schüttelt einmal kurz durch und versetzt dann sofort mit Wasser. Der jetzt nach VOLHARD bestimmte Bromwert ist in der Regel etwas niedriger als der halbe Alkaliwert. (Bei längerer Einwirkung des Bromids reagiert auch das Kalium-methylat.)

*$\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium (ohne Alkoholat) in fester Form*: Gelegentlich ist es nützlich, die Kaliumverbindung in fester Form, aber frei von anderen Stoffen zu verwenden (z. B. beim Studium der Pyrolyse). Wir fanden folgendes Verfahren zweckmäßig: 200ccm etwa 0.3 m Lösung in Diäthyläther werden mit 250ccm luftfreien und trockenen Hexans versetzt, worauf man i. Vak. bei Raumtemperatur bis auf 150ccm eindampft. Dabei fällt das  $\alpha$ -Phenylisopropyl-

<sup>20)</sup> K. ZIEGLER, H. G. GELLERT, H. MARTIN, K. NAGEL und J. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. **589**, 91, 111 [1954]. <sup>21)</sup> Vgl. l. c. <sup>5)</sup>, S. 21.

*kalium* pulverig aus. Man isoliert das feste Produkt an der Zentrifuge unter zweimaligem Nachwaschen mit trockenem, luftfreiem Hexan oder besser Pentan, dessen Rest man zum Schluß i. Vak. abzieht. Das dunkelweinrote Pulver enthält dann etwa 24.3% Gesamtkalium bei 23.0% Organo-Kalium (ber. 24.7%).

*α-Phenylisopropyl-kalium und Äthylen*: Durch eine (zuvor vom Kalium-methylat durch Abgießen befreite) Lösung von 23.1 g der Kaliumverbindung in 420 ccm Diäthyläther leitete man mittels einer Glasfritte in langsamem Strom trockenes Äthylen („Polyäthylenqualität“<sup>22)</sup>) und verfolgte dabei die Konzentrationsänderung des organisch gebundenen Kaliums (Butylbromid-Methode<sup>21)</sup>). Die Molarität an organisch gebundenem Alkali betrug zu Beginn 0.35, nach 2¼ Stdn. 0.0725, nach 21½ Stdn. 0.004 oder praktisch 0. Nach 24 Stdn. zersetzte und wusch man mit Wasser. Im Waschwasser ließ sich (mit Dinitrobenzoylchlorid) Äthanol nachweisen.

Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieben 24 g flüssiger Rückstand. Hätte sich nur tert.-Amylbenzol (Addition von 1 Mol. Äthylen) gebildet, so wären 21.6 g zu erwarten gewesen. Die Flüssigkeit wurde i. Vak. an einer 50-cm-Drehbandkolonne destilliert. Man erhielt nach einem geringen Vorlauf 13 ccm einer konstant bei 89° (25 Torr) siedenden Fraktion, deren Brechungsindex ( $n_D^{20}$ ) allerdings im Laufe der (konstanten!) Destillation allmählich von 1.500 bis 1.507 anstieg. (Für  $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$  gilt  $n_D^{20} = 1.4958$ .) Nach einem scharfen Übergang (innerhalb 1 ccm) folgten 6 ccm vom konstanten Sdp.<sub>15</sub> 115°, anschließend weitere Fraktionen. Verbrennungen stimmten auf die erwarteten Kohlenwasserstoffe.

Die 1. Hauptfraktion (Sdp.<sub>25</sub> 89°) ließ in ihrem Infrarotspektrum Banden mono- und disubstituierter Benzole erkennen (charakteristische Schlüsselbanden für alkylierte Benzole in den Bereichen 690–830 cm<sup>-1</sup> und 1600–2000 cm<sup>-1</sup>). Ein Gaschromatogramm ergab deutlich zwei nahe beieinander liegende Fraktionen (Mengenverhältnis ~60:40) mit den Retentionszeiten 14.45 Min. und 15.90 Min. (Perkin-Elmer-Fraktometer 154, Säulentyp A, Kolonnenlänge 2 m, Säulenanfangedruck 2.00 kg/cm<sup>2</sup>,  $t = 142^\circ$ , Schreiber 120 mm/Stde., Trägergas Wasserstoff). Hier war offensichtlich tert.-Amylbenzol Hauptprodukt. In der 2. Hauptfraktion schien *o*-Butyl-cumol zu überwiegen (IR-Spektrum). Dies fand auch noch eine rein chemische Bestätigung dadurch, daß dieser Kohlenwasserstoff nach ½-jährigem Stehenlassen an der Luft weitgehend in ein typisches Hydroperoxyd überging. Dieses Verhalten könnte ein tert.-Heptylbenzol mit quartärem Alkylrest nicht zeigen, es ist jedoch charakteristisch für Isopropyl am aromatischen Kern.

*Metallierungen mittels α-Phenylisopropyl-kaliums*: Eine Suspension von *α-Phenylisopropyl-kalium* (+ KOCH<sub>3</sub>) in Aliphatin wurde möglichst weitgehend (abgießen, zentrifugieren) vom Aliphatin befreit und dann in einem Überschuß (100 ccm/10 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CK) an Kohlenwasserstoff (zuvor unter Stickstoff destilliert) in einer Stickstoffröhre unter Erwärmen geschüttelt.

*Toluol*: 48 Stdn. bei 80–90°: kräftig braunrote, flockige Suspension von Benzylkalium (+ KOCH<sub>3</sub>). Carbonisieren in üblicher Weise ergibt Phenylelessigsäure mit 70% d. Th.

*α-Methylnaphthalin*: 48 Stdn. bei 70–80°. Die Suspension ist dann schwarz gefärbt mit kräftig blauviolettem Schimmer.

*β-Methylnaphthalin*: 22 Stdn. bei 75°. Farbe ähnlich mit schwach rötlichem Schimmer.

Carbonisieren liefert *α*- bzw. *β*-Naphthylelessigsäure mit richtigen Schmelzpunkten. Beim Versuch mit dem (flüssigen) *α*-Methylnaphthalin hat man aber sehr auf einen hohen Reinheitsgrad des Kohlenwasserstoffs zu achten, sonst läßt sich die Säure kaum reinigen.

*Isobutylen*: 5 g *α-Phenylisopropyl-kalium*, 150 ccm *Isobutylen*. Bei Zimmertemperatur erfolgt innerhalb von 24 Stdn. keine Farbänderung. Nach 10stdg. Erhitzen auf 50° unter Rühren

<sup>22)</sup> Vgl. K. ZIEGLER und H. MARTIN, Makromolekulare Chem. 18/19, 186 [1956].

(zugeschmolzene Glasampulle mit magnetischem Rührer, eingeschlossen in einen gleichfalls Isobutylene enthaltenden Magnetrührautoklaven; die Glasampulle hat einen sehr langen, senkrechten Rohransatz, der in die Magnetrührereinrichtung des Autoklaven paßt und in dem innen der Rührerstiel, der am oberen Ende einen Eisenkern trägt, auf und ab gleitet.): die Suspension war hell braunrot geworden.

Bei der Aufarbeitung (nach Einleiten von  $\text{CO}_2$ ) erhielten wir: 2 g (63% d.Th.) einer wenig unter Raumtemperatur erstarrenden flüssigen Säure von Sdp.<sub>14</sub> 89° sowie — als Rückstand — 2 g (38.5% d.Th.) Phenylisobuttersäure (Schmp. 77–78°). Die Metallierung zum 2-Methyl- $\Delta^2$ -propenyl-kalium war also offenbar unter den angegebenen Bedingungen noch nicht vollständig verlaufen. Die niedrig siedende Säure, das eigentliche Reaktionsprodukt, zeigte alle Eigenschaften der erwarteten  $\beta$ -Methyl-vinylelessigsäure —  $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  —, insbesondere ging sie wie diese bei  $\frac{1}{2}$  stdg. Kochen mit 25-proz. Kalilauge in  $\beta$ , $\beta$ -Dimethyl-acrylsäure — Schmp. 67.5° — über.

*2-Methyl-penten-(1)*: Der Kohlenwasserstoff stand aus der durch Aluminiumtrialkyle katalysierten Dimerisation des Propylens zur Verfügung. 9.4 g  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium, 100ccm *2-Methyl-penten-(1)*. Nach 24 stdg. Schütteln bei 80° (zugeschmolzene Stickstoffröhre) war die Suspension braun. Zur Sicherheit wurde insgesamt 118 Stdn. bei 80° geschüttelt; die Kaliumverbindung war dann braunrot mit einem kräftig weinroten Schimmer an der Oberfläche. Die übliche Aufarbeitung lieferte neben immer noch 1g Phenylisobuttersäure (was den Gedanken an die Existenz eines Gleichgewichts  $\text{iso-C}_6\text{H}_{12} + \text{C}_9\text{H}_{11}\text{K} \rightleftharpoons \text{iso-C}_6\text{H}_7\text{K} + \text{C}_9\text{H}_{12}$  nahelegt) 4.7 g (62% d.Th.) einer farblosen, flüssigen Säure vom Sdp.<sub>15</sub> 115–116° und  $n_D^{20}$  1.4416. Daß es sich dabei um die anscheinend noch unbekannte Säure  $\text{CH}_2:\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  handelte, wurde außer durch Analysen durch Hydrieren zur 2-Methyl-capronsäure bewiesen. Das Infrarotspektrum unseres Produkts war mit dem eines auf anderem Wege gewonnenen Vergleichsprodukts identisch. Die aus beiden Präparaten über die Säurechloride gewonnenen Amide (Schmp. 94°) waren identisch.

*$\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium und Acetylene*: Die Versuche mit rein aliphatischen Acetylenen sollen hier nicht ausführlich beschrieben werden, da sie nichts wesentlich Neues brachten.

*Phenyl-methyl-acetylen*: 7.9 g  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium in 70ccm Heptan, 10 g (Überschuß) *Phenyl-methyl-acetylen*. Beim Schütteln trat unter leichter Selbsterwärmung sofort ein Farbumschlag nach kräftig Braunrot ein. Die Aufarbeitung auf Carbonsäure lieferte 11.2 g (83% d.Th.) eines glashart amorphen, klar durchsichtigen, aber braun gefärbten Materials, das bisher nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, das sich aber klar in Lauge auflöste und deshalb sicherlich keine Neutralteile mehr enthielt. Das in üblicher Weise hergestellte Silbersalz enthielt 28.4% Ag (Mittel aus mehreren Bestimmungen). Berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{Ag})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$  ( $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Ag}$ ) 28.7% Ag.

Ein gleichartiger Versuch mit 10.26 g Kaliumverbindung in 200ccm Diäthyläther führte unter Aufsieden des Äthers zunächst zur Abscheidung leuchtend orange-brauner Flocken, aber schließlich nur zu 5.6 g (31% d.Th.) an Säure. Offenbar ist die Kaliumverbindung in Äther nicht lange haltbar.

*Tolan*: 10.26 g  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium, gelöst in 200ccm Diäthyläther, wurden portionsweise mit 11.6 g festem *Tolan* versetzt. Unter Aufsieden des Äthers trat heftige Reaktion ein. Der Ansatz lieferte schließlich 7.5 g (26% d.Th.) an Säure. In Heptan oder bei sehr raschem Arbeiten wohl auch in Äther würde die Ausbeute vermutlich wesentlich besser sein. Auch diese Säure ist ein nicht kristallisierendes Harz. Silbergehalt des Silbersalzes: 24.4% Ag. Demnach liegt  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{Ag})\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$  ( $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Ag}$ , Ber. Ag 24.1%) vor. Addition von mehr als 1 Mol.  $\alpha$ -Phenylisopropyl-kalium bei geeignetem Mengenverhältnis der Komponenten konnte nicht nachgewiesen werden.