

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie
der Universität Leipzig

Über die Oxydation des 1,1,5,5-Tetraphenylpentadiens $\Delta^{1,4}$ und des 1,1,6,6-Tetraphenylhexadiens $\Delta^{1,5}$

Von **K. H. Bauer** und **Horst Herzog**¹⁾

(Eingegangen am 17. August 1936)

Die in den trocknenden Ölen als charakteristische Säuren enthaltenen Linolsäure und Linolensäure enthalten durch Doppelbindungen isolierte CH_2 -Gruppen, also die Gruppe

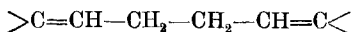


die in der Linolsäure 1-mal, in der Linolensäure 2-mal auftritt. Der Autoxydationsvorgang beim Trocknen dieser Öle besteht in der Anlagerung von Sauerstoff an die Doppelbindung unter gleichzeitiger Polymerisation und weiteren Zersetzung dieser Produkte unter Bildung von Oxyketongruppen, die sich analytisch durch die Acetylzahlen erfassen lassen. An Stelle dieses Vorganges oder vielleicht besser neben diesem besteht auch die Möglichkeit, daß die genannte isolierte CH_2 -Gruppe oxydiert wird, wofür als Vergleich die Oxydation von Pinen zu Verbenon herangezogen wird²⁾.

Wir versuchten nun diese Vorgänge an synthetischen Verbindungen zu studieren, die die Gruppe



enthalten und gleichzeitig zu vergleichen mit Verbindungen, die die Gruppe



¹⁾ Dissert. Leipzig 1932.

²⁾ Scheiber, Farbe und Lacke 1926, S. 295; C. 1926, II. 952.

enthalten, um zu sehen, wie weitgehend der Einfluß der zwischen den beiden Doppelbindungen isolierten CH_2 -Gruppe ist. Als Beispiele verwendeten wir das 1,1,5,5-Tetraphenylpentadien $\Delta^{1,4}$ und das 1,1,6,6-Tetraphenylhexadien $\Delta^{1,5}$, die sich leicht aus den schon bekannten Ketonen Dibenzoylpropan und Dibenzoylbutan durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid und nachherige Wasserabspaltung erhalten lassen. Wir waren uns aber von vornherein im klaren, daß diese beiden Verbindungen nur unter sich und nicht direkt mit der Linolsäure verglichen werden können, da sicher die Anhäufung von Phenylgruppen die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindungen beeinflußt. Das 1,1,5,5-Tetraphenylpentadien hat neuerdings von H. Wittig¹⁾ aus anderen Gründen auf demselben Wege hergestellt. Seine Angaben über die Synthese und die Eigenschaften haben unsere Beobachtungen bestätigt. Wir haben diese Verbindung mit Wasserstoff katalytisch zu dem Tetraphenylpentan hydriert, das Wittig und Obermann²⁾ durch Behandlung des 1,1,5,5-Tetraphenyl-1,5-Dimethoxypentans mit einer Kalium-Natrium-Legierung in Dioxan unter Stickstoff hergestellt haben. Auch die leichte Bildung des Tetraphenylpentanmethylenoxyds haben wir festgestellt. Bei der Einwirkung von Brom entstand unter HBr-Entwicklung, wie zu erwarten³⁾, das Tetraphenyldibrompentadien. Das 1,1,5,5-Tetraphenylhexadien wurde in analoger Weise aus Phenylmagnesiumbromid und 1,4-Dibenzoylbutan in guter Ausbeute erhalten. Bei der katalytischen Hydrierung wurde das Tetraphenylhexan und bei der Einwirkung von Brom ein unbeständiges Tetrabromid in kristalliner Form erhalten. Bei der Behandlung mit Benzopersäure entsteht ein Sauerstoffadditionsprodukt, das beim Verkochen mit alkoholischer Kalilauge einen 4-wertigen Alkohol, das 1,1,6,6-Tetraphenylhexantetraol-1,2,5,6 liefert.

Wir haben dann die Autoxydation beider Verbindungen untersucht. Zu diesem Zwecke wurde eine bestimmte Menge in einem kurzen Glasrohr in einem Ölbad geschmolzen, und durch das geschmolzene Präparat ein trockener Sauerstoffstrom geleitet.

¹⁾ Wittig u. Obermann, Ber. **68**, 2214 (1935).

²⁾ Wittig u. Obermann, Ber. **67**, 2058 (1934).

³⁾ Hell u. Bauer, Ber. **37**, 230 (1904).

Beim Tetraphenylpentadien wurde als Versuchstemperatur 100° gewählt; es wurden 1,7 g verwendet; nach 15 Stunden wurde eine Gewichtszunahme von $4,5\%$ festgestellt. Bei weiterem Erhitzen begann ein gelbliches Öl überzudestillieren, das als Benzophenon erkannt wurde. Als wir die Einwirkung unterbrachen und das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destillierten, konnte noch weiteres Benzophenon gefunden werden. Aus dem hierbei zurückgebliebenen Produkt konnten keine einheitlichen Verbindungen isoliert werden.

Beim Tetraphenylhexadien mußten wir die Ölbadtemperatur auf 125° steigern, da der Schmelzpunkt dieser Verbindung bei $108-109^{\circ}$ liegt. Wir erhitzen unter ständigem Durchleiten eines Sauerstoffstromes 13 Stunden und stellten eine Gewichtszunahme von 2% fest; nach weiteren 8 Stunden stieg die Gewichtszunahme auf $3,8\%$, erhöhte sich aber nach nochmals weiteren 8 Stunden nur noch um $1,5\%$, und schließlich destillierte ein gelbliches Öl über, das wiederum als Benzophenon erkannt wurde.

Um die Reaktion quantitativ zu verfolgen, haben wir Aufstriche der beiden ungesättigten Verbindungen auf Glasplatten hergestellt, indem wir eine Lösung derselben in Chloroform auf Glasplatten gossen und eindunsten ließen. Wir haben dann die Gewichtsveränderung festgestellt beim Liegen im Dunkeln, im diffusen Tageslicht und bei ultravioletter Belichtung.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

I. 1,1,5,5-Tetraphenylpentadien $\Delta^{1,4}$

Versuchszeit	Gewichtsdifferenz, bezogen auf angewandte Substanzmenge	
	Versuch 1	Versuch 2
Im Dunkeln: 12 Stunden	- 0,4 %	- 0,3 %
Im Dunkeln: 8 Tage	- 0,5 %	- 0,0 %
Im Tageslicht: 5 Tage	+ 0,3 %	+ 0,2 %
Im Tageslicht: 16 Tage	+ 2,8 %	+ 3,2 %
Im ultravioletten Licht: 7 Stunden .	- 5,6 %	- 10,5 %
Im ultravioletten Licht: 7 Stunden .	- 6,4 %	- 4,1 %
Im ultravioletten Licht: 7 Stunden .	- 3,1 %	- 3,3 %
Im ultravioletten Licht: 7 Stunden .	- 1,1 %	- 2,2 %

II. 1,1,6,6-Tetraphenylhexadien-1,5

Versuchszeit	Gewichtsdifferenz, bezogen auf angewandte Substanzmenge	
	Versuch 1	Versuch 2
Im Dunkeln: 12 Stunden	- 0,7 %	- 0,5 %
Im Dunkeln: 8 Tage	- 0,0 %	- 0,1 %
Im Tageslicht: 5 Tage	0,0 %	0,0 %
Im Tageslicht: 16 Tage	+ 0,3 %	+ 0,1 %
Im ultravioletten Licht: 7 Stunden .	- 0,1 %	- 0,2 %
Im ultravioletten Licht: 7 Stunden .	- 0,1 %	- 0,2 %
Im ultravioletten Licht: 7 Stunden .	- 0,6 %	- 0,7 %
Im ultravioletten Licht: 7 Stunden .	- 0,9 %	- 0,8 %

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß beide Verbindungen bei höherer Temperatur durch Sauerstoff oxydiert werden, aber so, daß eine Spaltung der Kohlenstoffkette an der Stelle der Doppelbindung stattfindet. Dieser Oxydationsvorgang dürfte bei dem Tetraphenylpentadien rascher erfolgen als beim Tetraphenylhexadien.

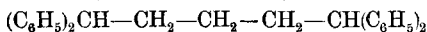
Deutlicher geht der Unterschied aus den Glasplattenversuchen hervor, bei denen das Tetraphenylpentadien im diffusen Tageslicht nach 16 Tagen eine Gewichtszunahme von etwa 3 % ergab, gegen 0,3 % in der gleichen Zeit und unter den gleichen Bedingungen beim Tetraphenylhexadien. Die Wirkung des ultravioletten Lichtes läßt sich nicht ohne weiteres vergleichen. Die Gewichtsabnahme dürfte in erster Linie der Temperaturerhöhung zuzuschreiben sein, die durch die Quecksilberlampe verursacht wurde, so daß sich gewisse Oxydationsprodukte verflüchtigen. Die Größe der Gewichtsabnahme hängt von der Höhe der Temperatur und der Flüchtigkeit der gebildeten Oxydationsprodukte ab. Da in beiden Fällen die Bildung von Benzophenon festgestellt wurde, so ist es verständlich, daß beim Tetraphenylpentadien leichter flüchtige Oxydationsprodukte entstehen als beim Tetraphenylhexadien. Ein Vergleich zwischen dem Oxydationsvermögen beider Verbindungen läßt sich wegen der Schwierigkeit, gleiche Versuchsbedingungen zu schaffen, nicht anstellen. Die Versuche haben aber ergeben, daß durch den Sauerstoff bei höherer Temperatur oder durch Luft bei entsprechender Belichtung Oxydation an der Doppelbindung unter Sprengung der Kohlenstoffkette stattfindet und daß diese bei dem Tetraphenylpentadien rascher erfolgt, als bei dem Tetraphenylhexadien.

1, 1, 5, 5-Tetraphenylpentadien-1, 4,



Wir haben den Angaben H. Wittigs¹⁾ über die Synthese und Eigenschaften dieser Verbindung nichts weiteres hinzuzufügen.

1, 1, 5, 5-Tetraphenylpentan,



0,5 g Tetraphenylpentadien wurde in 28 ccm reinstem Benzol gelöst und in einer Schüttelente unter Verwendung von 0,5 g 1⁰/₀igem Pd/BaSO₄-Katalysator hydriert. Nach 3 Stunden war die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen. Es wurde nun von dem Katalysator abfiltriert und das Benzol verdunstet. Das 1,1,5,5-Tetraphenylpentan hinterblieb als feste Masse und wurde beim Umkrystallisieren aus Alkohol in weißen verfilzten Nadeln vom Schmp. 80° erhalten. Wittig und Obermann geben den Schmelzpunkt zu 79—80° an²⁾.

4,362 mg Subst.: 14,780 mg CO₂, 2,920 mg H₂O.

C₂₉H₂₈ Ber. C 92,50 H 7,50 Gef. C 92,41 H 7,49

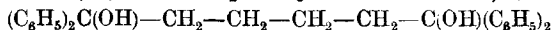
1, 1, 5, 5-Tetraphenyl-2, 4-dibrompentadien-1^{1,4},

0,97 g Tetraphenylpentadien wurden in Chloroform gelöst; hierzu ließen wir 0,28 ccm Brom aus einer Mikrobürette in der Kälte zutropfen (= 4 Atome Brom). Beim Verdunsten des Chloroforms trat starke HBr-Entwicklung ein; es hinterblieb ein öliger Rückstand, der aus Äther-Alkohol in weißen dicken Nadeln krystallisierte; Schmp. 141°.

96,0 mg Subst.: 66,8 mg AgBr.

C₂₉H₂₂Br₂ Ber. Br 30,16 Gef. Br 29,62

1, 1, 6, 6-Tetraphenylhexandiol-1, 6,



15,0 g Dibenzoylbutan werden tropfenweise zu einer ätherischen Lösung von 5,36 g Magnesiumspäne in 34,6 g frisch destilliertem Brombenzol gegeben und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das erhaltene Glykol krystallisiert aus Alkohol

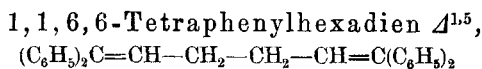
¹⁾ a. a. O.

²⁾ Wittig u. Obermann, Ber. 67, 2053 (1934).

als weiße Blättchen vom Schmp. 213° , die sich in konz. Schwefelsäure mit safrangelber Farbe lösen; sie sind leicht löslich in Essigester und Chloroform.

4,099 mg Subst.: 12,820 mg CO_2 , 2,670 mg H_2O .

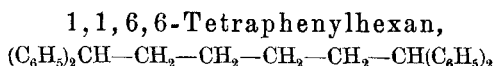
$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_2$ Ber. C 85,25 H 7,26 Gef. C 85,30 H 7,29



Das 1,1,6,6-Tetraphenylhexandiol-1,6 erhitzten wir in einem Kolben im Ölbad 5 Minuten lang auf 230° . Der Rückstand wurde aus Alkohol kristallisiert. Das 1,1,6,6-Tetraphenylhexadien- $\Delta^{1,5}$ bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. $108-109^{\circ}$.

4,795 mg Subst.: 16,405 mg CO_2 , 2,935 mg H_2O .

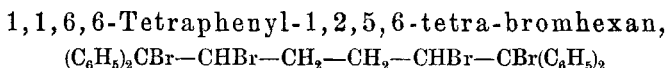
$\text{C}_{30}\text{H}_{26}$ Ber. C 92,25 H 6,79 Gef. C 93,28 H 6,85



1,0 g 1,1,6,6-Tetraphenylhexadien-1,5, in 25 ccm reinstem Benzol gelöst, wurde unter Verwendung von 0,5 g 1% igem Pd/BaSO₄-Katalysator hydriert. In 6 Stunden wurden 115,6 ccm ($0^{\circ}/760$ mm) H_2 aufgenommen, was der theoretischen Aufnahme von 2 Mol. $\text{H}_2 = 116,0$ ccm entspricht. Das 1,1,6,6-Tetraphenylhexan kristallisiert aus Alkohol und schmilzt bei $123-124^{\circ}$.

4,354 mg Subst.: 14,730 mg CO_2 , 3,030 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}$ Ber. C 92,25 H 7,75 Gef. C 92,26 H 7,78



1,0 g Tetraphenylhexadien $\Delta^{1,5}$ wurden in Chloroform gelöst und aus einer Mikrobürette 0,28 ccm Brom zugegeben (= 4 Atome Brom). Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb das Tetrabromid als weißes, fein kristallines Pulver, das bei $146-147^{\circ}$ unter Braunfärbung und Zersetzung schmolz.

149,3 mg Subst.: 159 mg AgBr.

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Br}_4$ Ber. Br 45,29 Gef. Br 45,31

Kocht man das Tetrabromid mehrere Stunden mit Alkohol am Rückflußkühler, so beobachtet man eine Abspaltung von

Bromwasserstoff. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt das 1,1,6,6-Tetraphenyl-2,4-dibromhexadien $\Delta^{1,5}$ $(C_6H_5)_2C=CBr-CH_2-CH_2-CBr=C(C_6H_5)_2$ als eine weiße Masse zurück, die aus Chloroform umkrystallisiert wurde. Schmp. 199°.

86,8 mg Subst.: 60,8 mg AgBr.

$C_{30}H_{24}Br_2$ Ber. Br 29,38 Gef. C 29,81

1,1,6,6-Tetraphenyl-1,2,5,6-tetrahexan,
 $(C_6H_5)_2C(OH)-CH(OH)-CH_2-CH_2-CH(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$

2 g Tetraphenylhexadien wurden zu 100 ccm einer Lösung von Benzopersäure in Chloroform mit einem Peroxydgehalt von 615 mg in 100 ccm gegeben und 6 Tage lang bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Hierauf wurde das Chloroform abdestilliert und der Rückstand so lange mit heißem Wasser ausgekocht, bis sämtliche Benzoesäure entfernt war. Wir schüttelten dann mit Äther aus, trennten von einer kleinen Menge einer weder in Wasser noch in Äther löslichen Verbindung und verdunsteten den Äther. Als Rückstand hinterblieb eine braune, schmierige Masse, die wir, da sie sich nicht weiter reinigen ließ, mit alkoholischer Kalilauge 3 Stunden auf dem Wasserbade kochten. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde mit Äther ausgeschüttelt; die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und dann der Äther abgedunstet. Aus dem schmierigen, mit Krystallen durchsetzten Rückstand konnten die Krystalle mit Äther ausgezogen werden, sie stellten den vierwertigen Alkohol dar und schmolzen bei 193°.

4,105 mg Subst.: 11,900 mg CO_2 , 2,490 mg H_2O .

$C_{30}H_{30}O_4$ Ber. C 79,25 H 6,66 Gef. C 79,05 H 6,79