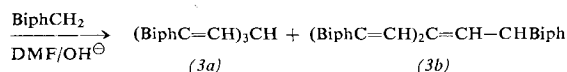
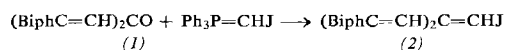


Tris-(biphenylvinyl)-methan [1]

Von Prof. Dr. Richard Kuhn und Dr. Herbert Fischer

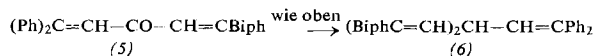
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie, Heidelberg

Bis-biphenyl-pentadienon (1) setzt sich mit Triphenylphosphin-jodmethylen zur Jodmethylen-Verbindung (2) um (ocker gelbe, verfilzte Nadeln, Fp = 152–153 °C). (2) konnte in Dimethylformamid mit Fluoren in Gegenwart von Natronlauge zu einem in farblosen Prismen kristallisierenden Kohlenwasserstoff kondensiert werden; Fp = 235–237 °C (Zers.), Molgewicht 540. Es handelt sich um das Tris-(biphenylvinyl)-methan (3a), das nach dem UV-Spektrum etwas durch das Doppelbindungsisomere (3b) verunreinigt ist [2]. Der neue Kohlenwasserstoff ist etwa 300-mal stärker sauer als das in der 3. Mitteilung [1] beschriebene Bis-biphenyl-pentadien (4) (pK in Aceton/Pyridin 1:1 für (3): 6,2, für (4): 8,8). Das Anion von (3a) absorbiert bei 645 mμ ($\epsilon = 10^5$), also nur wenig längerwellig als das Anion von (4) ($\lambda_{\max} = 633$ mμ). Die hohe Acidität des Kohlenwasserstoffs und die Absorptionsbande des Anions entsprechen den Vorhersagen der MO-Theorie [3] (Delokalisierungsenergie für (4): 2,22 β, Delokalisierungsenergie für (3): 2,50 β; berechnete Absorptionsbande für das Anion von (3a): ca. 630 mμ).

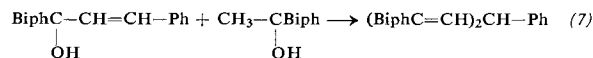


Analog gelang die Darstellung des 1.1.5.5-Bis-biphenyl-3-(diphenylvinyl)-pentadiens (6) aus 1.1-Diphenyl-5.5-bi-

phenyl-pentadienon (5). Außer (6) sind zwei Doppelbindungs-isomere Formen möglich, von denen eine auch cis-trans-Isomerie erwarten läßt. Das Anion von (6) absorbiert bei 676 mμ.



1.1.5.5-Bis-biphenyl-3-phenyl-pentadien (7) (dargestellt durch Kondensation von Styrylfluorenol und Methylfluorenol nach der Methode von Wawzonek [4,1]; farblose Stäbchen [5], Fp = 192–193 °C) ist mindestens 100-mal schwächer sauer als das Pentadien (4) (pK von (7) in Aceton/Pyridin 1:1 ca. 11). Sein Anion absorbiert bei 686 mμ ($\epsilon = 82 \cdot 10^3$).



Der Kohlenwasserstoff (3a) ist ein Analogon des Tris-(β,β-diphenylvinyl)-methans, das erst mit Phenyl-isopropyl-kalium ins Anion überführt werden konnte [6].

Eingegangen am 2. Januar 1964 [Z 639]

[1] 4. Mitteilung über hochacide Kohlenwasserstoffe; 3. Mitteilung: R. Kuhn, H. Fischer, F. A. Neugebauer u. H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 654, 64 (1962).

[2] Ausgehend von Bis-(biphenyl)-pentadien und Biphenylvinylbromid sind (3a) und (3b) erhalten worden: Fp (Zers.) = 268–270 °C bzw. 229–230 °C; λ_{\max} in Tetrahydrofuran = 319 mμ ($\epsilon = 53 \cdot 10^3$) bzw. 342 mμ ($\epsilon = 35 \cdot 10^3$). Beide geben das gleiche Anion. R. Kuhn u. D. Rewicki, Tetrahedron Letters, im Druck.

[3] J. N. Murrell u. H. Fischer, in Vorbereitung.

[4] S. Wawzonek u. E. Dufek, J. Amer. chem. Soc. 78, 3530 (1956).

[5] Beim Ozonabbau wurden 1,4 Moläquivalente Fluorenol und etwas Phenyllessigsäure erhalten.

[6] G. Wittig u. H. Kosack, Liebigs Ann. Chem. 529, 167 (1937).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Comité International de Thermodynamique et Cinétique Electrochimiques (CITCE)

14. Tagung vom 9. bis 24. August 1963 in Moskau

Das Hauptthema der Tagung „Grundlegende Probleme der elektrochemischen Vorgänge an Phasengrenzflächen“ wurde in mehr als 30 Vorträgen behandelt.

Theorie des Elektronenübergangs

Einen Überblick über die Theorie des Elektronenübergangs in Lösungen gaben W. G. Lewitsch und R. R. Dogonadse (Moskau). Durch diese Theorie soll der Elektronenübergang zwischen gelösten Ionen untereinander oder zwischen Ionen und Elektrode, also die Durchtrittsreaktion, auf quantenmechanischer Grundlage vollständig erfaßt und beschrieben werden.

Die experimentelle Untersuchung von Redoxreaktionen in polaren Lösungsmitteln (Elektronenaustauschreaktionen im Inneren der Lösung oder die Entladung verschiedener Ionen an der Elektrode) hat bewiesen, daß die Schwankungserscheinungen des Mediums die Wahrscheinlichkeit des Elektronenübergangs wesentlich beeinflussen. Lewitsch teilt die Reaktionen in drei Klassen ein: 1. Reaktionen, in denen chemische

Bindungen gebildet oder aufgespalten oder auch nur beträchtlich gelockert werden, z.B. Elektrodenreaktionen, die über einen Adsorptionszustand verlaufen, etwa die Reaktion $\text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_{\text{hydr}} + \text{e}^-$; 2. Reaktionen, in denen nur eine geringfügige Veränderung in der inneren Koordinationssphäre auftritt, und als ihr Extremfall die Reaktionen der Klasse 3, bei denen sich diese Sphäre überhaupt nicht mehr verändert.

Lewitsch geht von der Annahme aus, daß das Lösungsmittel als eine Gruppierung von harmonisch um feste Gleichgewichtslagen schwingenden Atomen aufgefaßt werden kann. Auf Grund dieses Ansatzes ergibt sich, daß bei genügend hohen Temperaturen die Aktivierungsenergie des Elektronenübergangs temperaturabhängig ist. Es ergibt sich ferner, daß sich für den Fall, daß „ein reiner Elektronenübergang“ unwahrscheinlich ist, die Elektronenterme überlappen. Deshalb sollte der Elektronenübergang als ein nicht-adiabatischer (im quantenmechanischen Sinne) Sprung von einem Term zu einem anderen angesehen werden. Wenn die Austauschwahrscheinlichkeit dagegen groß ist, ist ein Überlappen der Terme unmöglich (Resonanz-Abstoßung). In diesem Fall sollte der Elektronenaustausch als ein adiabatischer Übergang des Sy-