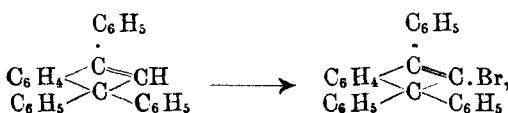


159. D. Vorländer und Paul Weinstein:
Stufenweise Addition von Wasserstoff an Tetraphenyl-allen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

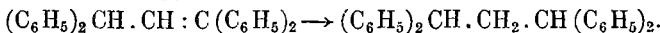
(Eingegangen am 14. März 1923.)

Obgleich die Konstitution des Tetraphenyl-allens, $(C_6H_5)_2C : C : C(C_6H_5)_2$, durch Synthese und Abbau sichergestellt ist¹⁾, so fehlt doch der direkte Nachweis der beiden C-Doppelbindungen durch Additionsreaktionen. Das sonst so brauchbare Brom verwandelt das Tetraphenyl-allen durch Umlagerung in das Monobromid eines cyclischen, isomeren Kohlenwasserstoffs²⁾ ($C_{27}H_{20}$, Schmp. 135°):



und mit Jodwasserstoff hatten wir früher den völlig gesättigten Kohlenwasserstoff, das Tetraphenyl-propan, erhalten. Die von uns angenommene Konstitution jenes cyclischen Umlagerungsproduktes ist inzwischen als zutreffend erwiesen worden^{3).}

Wir versuchten nun, nachdem auch die Einwirkung von Chlor, Benzolsulfinsäure, Stickstofftrioxyd u. a. zu andersartigen Produkten geführt hatte, von neuem durch Reduktionsmittel zum Ziele zu gelangen. Das Tetraphenyl-allen sollte durch stufenweise Anlagerung von Wasserstoff zunächst Tetraphenyl-propylen und dann Tetraphenyl-propan geben:



Wir fanden, daß Zink und Eisessig in der Kälte kaum einwirken, in der Hitze Umlagerung veranlassen. Natrium-amalgam in alkoholischer Lösung des Allens gibt eine Mischung von Reaktionsprodukten und unverändertem Allen. Natrium und Alkohol führen zum völlig gesättigten Tetraphenyl-propan, $C_{27}H_{24}$. Aluminium-amalgam in feuchter ätherischer Lösung wirkt kaum ein.

Da bei vielständigem Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig kein Umlagerungsprodukt, sondern nur Tetraphenyl-propan nachweisbar war, so mußte das Allen sofort beim Beginn der Reaktion mit Jodwasserstoff eine schützende Änderung erfahren haben, sonst wäre es sowohl vom Jodwasserstoff als auch vom Eisessig in den cyclischen Kohlenwasserstoff verwandelt worden. Diese Erwägung führte uns zu der gewünschten

Bildung von Tetraphenyl-propylen aus Tetraphenyl-allen durch gemäßigte Reduktion mit Jodwasserstoff: Man bringt 20 g Allen mit einer Mischung von 50 ccm Eisessig, 4 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) und 1.5 g rotem Phosphor zusammen und erhitzt die Mischung am Rückflußkühler unter beständigem Umschütteln über freier Flamme

¹⁾ Vorländer und Siebert, B. 39, 1024 [1906]; Vorländer, Osterburg und Meye, s. deren weiter unten folgende Abhandlung.

²⁾ B. 39, 1025 u. 1030 [1906].

³⁾ Das damals, a. a. O., S. 1031, mit Chromsäure erhaltene, bei 148° schmelzende Oxydationsprodukt ist *o*-Dibenzoyl-benzol. Dieses erhielt inzwischen auch Kohler (Am. 40, 217; C. 1908, II 1737) aus dem umgelagerten Allen.

schnell zum Sieden und erhält sie 4—5 Min. im Kochen. Beim Erkalten der heiß-filtrierten Lösung krystallisiert Tetraphenyl-propylen aus; erhalten 18 g, Schmp. 127—128° nach dem Umkristallisieren aus Alkohol.

$C_{27}H_{22}$. Ber. C 93.6, H 6.4.

Gef. » 93.9, 93.5, » 6.5, 6.4.

Mol.-Gew. Ber. 344. Gef. (in Benzol-Lösung) 338.

Der Kohlenwasserstoff ist in allen Eigenschaften identisch mit dem aus Tetraphenyl-propylalkohol erhaltenen Propylen⁴⁾; mit konz. Schwefelsäure gibt er eine gelbe Lösung; mit Brom entsteht kein Dibromid, sondern $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -Tetraphenyl- β -brom- α -propylen⁵⁾, $(C_6H_5)_2CH.CBr:C(C_6H_5)_2$ (Schmp. 124°; ber. Br 18.8%/_o gef. Br 18.0%/_o), welches in der Kälte kein Brom addiert und mit kochender alkoholischer Kalilauge wieder zum Tetraphenyl-allen zurückgeht. Durch 4-stündiges Kochen mit Jodwasserstoff-Eisessig wird das Propylen völlig reduziert zu Tetraphenyl-propan.

Das Propylen hat eine hervorragende Neigung zur Unterkühlung im amorph-geschmolzenen Zustande. Die amorphe Schmelze hielt sich neben den festen Krystallen (also trotz der Impfwirkung) bei Zimmertemperatur über ein Jahr lang, bis sie in der Sommerwärme gelegentlich erstarnte.

Oxydation des Tetraphenyl-propylens mit Chromsäure.

Es war nicht unmöglich, daß bei der Wasserstoffanlagerung an Allen verschiedene ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit 2- oder 3-wertigem Kohlenstoffatom entstünden:

I. $(C_6H_5)_2CH.C.CH(C_6H_5)_2$ oder II. $(C_6H_5)_2C.CH_3.C(C_6H_5)_2$.

Isomere des Tetraphenyl-propylens ließen sich einstweilen nicht nachweisen. Durch Erwärmung mit überschüssiger Chromsäure und Eisessig bei 50° verwandelt sich das Propylen in gleiche Gew.-Tle. Benzo-phenon und Diphenyl-essigsäure (Schmp. 144°), was am besten mit der normalen Formel $(C_6H_5)_2CH.CH:C(C_6H_5)_2$ übereinstimmt, doch auch die oben angeführte Formel (I) mit 2-wertigem Kohlenstoffatom nicht ausschließt.

Chlor und Tetraphenyl-allen.

Leitet man überschüssiges Chlor zur Lösung von 2 g Allen in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff und läßt die Lösung bei Zimmertemperatur mehrere Stunden stehen, so gewinnt man nach dem Abdunsten ein sehr unscharf schmelzendes Gemisch (Schmp. 50—100°).

Läßt man dagegen die mit Chlor übersättigte Lösung nur 4—5 Min. stehen, entfernt dann Chlor und Lösungsmittel durch einen trocknen Luftstrom, so hinterbleibt ein Rückstand, der sich aus Alkohol gut umkristallisieren läßt, bei 167° schmilzt und sich durch Verhalten gegen konz. Schwefelsäure (in der Kälte farblose oder schwach gelbliche, in der Hitze dunkel fuchsinrote Lösung) als das dem Bromid entsprechende Monochlorid des umgelagerten cyclischen Kohlenwasserstoffs $C_{27}H_{20}$ zu erkennen gibt (gef. Cl 8.8%/_o).

Das gleiche Chlorid entsteht beim Erwärmen von Tetraphenyl-allen mit Phosphor-pentachlorid. Umlagerung ohne Chlorierung erfolgte beim Eintragen von Aluminiumchlorid in eine Lösung des Allens in Benzol.

⁴⁾ Vorländer und Siebert, B. 39, 1032 [1906].

⁵⁾ Ähnlich verhält sich bei der Bromierung das β -Phenyl-benzal-acetophenon $C_6H_5.CO.CH:C(C_6H_5)_2$.

Stickstofftrioxyd und Tetraphenyl-allen.

Zur eiskalten Lösung von 5 g frisch destilliertem Stickstofftrioxyd in 40 ccm wasserfreiem Benzol gibt man allmählich 2 g Tetraphenyl-allen oder auch dessen Lösung in ganz wenig Benzol. Die Reaktionsmischung bleibt 3 Stdn. unter Schutz gegen feuchte Luft in Eis stehen. Das Ende der Reaktion ist daran zu sehen, daß die Abscheidung eines weißen Körpers — nicht mit Benzolkristallen zu verwechseln — nicht mehr zunimmt. Jetzt vertreibt man die Stickoxyde und das Benzol durch einen trocknen Luftstrom und nimmt den Rückstand mit Äther auf, wobei der weiße Körper ungelöst zurückbleibt.

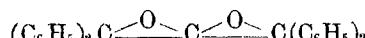
Die ätherische Lösung enthält Verharzungsprodukte. Der weiße Körper wird aus Äther umkristallisiert. Er schmilzt bei 141—142°. Schwer löslich in Äther, Alkohol und Aceton, leichter in Benzol und Chloroform. Beim Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig wird er zersetzt. Konz. reine Schwefelsäure wird beim Erwärmen olivgrün gefärbt. Ausbeute 1.2 g.

Die Analysen deuten auf ein Nitrosit, ein Addukt aus N_2O_3 und Allen, doch ließ sich letzteres nicht wieder daraus zurückgewinnen.

$C_{27}H_{20}N_2O_3$. Ber. C 77.0, H 4.8, N 6.7.
Gef. » 76.6, » 4.7, » 7.1, 7.0.

Mol.-Gew. Ber. 420. Gef. (in schmelzendem Benzol) 399.

In Berührung mit alkoholischer Zinnchlorür-Lösung, auch durch Einleiten von Chlorwasserstoff zur Suspension in Alkohol (150 ccm) oder Eisessig (75 ccm) löst sich das Nitrosit (1 g) nach etwa 1 Stde. bei 50—60° bis auf einen kleinen Rückstand auf. Mit Wasser gewinnt man aus der Lösung einen chlor- und stickstoff-freien Körper. Krystalle (0.5 g) aus Alkohol; Schmp. 198°. Er ist sauerstoff-haltig und als das Dioxyd anzusprechen.



$C_{27}H_{20}O_2$. Ber. C 86.2, H 5.3.
Gef. » 86.6, » 5.0.

Mol.-Gew. Ber. 376. Gef. (in gefrorenem Benzol) 354.

Er entsteht auch durch Oxydation des Allens mit Chromsäure und ist identisch mit dem von Vorländer und Siebert (a. a. O., S. 1029) beschriebenen Oxydationsprodukt (Schmp. 195—197°). Er färbt sich mit konz. Schwefelsäure in der Kälte violett, in der Wärme braun. Weitergehende Oxydation mit Chromsäure-Eisessig gibt Benzophenon. Das Allen reagiert auch mit Stickoxyd. Die Untersuchung dieser Verbindungen wird von Hrn. H. Boettger fortgeführt.