

160. D. Vorländer und Edgar Rack:

Über die Einwirkung von Natrium auf Diphenyl-essigsäure-ester.

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

(Eingegangen am 14. März 1923.)

Um die Bildung des Tetraphenyl-allens bei der trocknen Destillation von diphenyl-essigsäurem Barium zu deuten, vermuteten Vorländer und Siebert¹⁾ als Zwischenprodukt das damals unbekannte *symm.* Tetraphenyl-aceton, $(C_6H_5)_2CH.CO.CH(C_6H_5)_2$. Indessen mißlangen die Versuche zur Darstellung dieses Ketons aus Diphenyl-essigsäure und Phosphorpentoxyd²⁾ (Entstehung von Diphenyl-methan), sowie aus Diphenyl-acetylchlorid und wasserfreiem Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid³⁾. Nur die Einwirkung von metallischem Natrium auf Diphenyl-essigsäure-äthylester⁴⁾ führte zu einem bemerkenswerten Resultat.

Nach der Theorie der Acetessigester-Bildung durch Addition von Natriumalkoholat an Essigester (Claisen) sollte Diphenyl-essigester eine entsprechende Kondensation nicht zulassen, weil er die Gruppe $:CH.CO.$ enthält. Da aber der Wasserstoff der Gruppe $.NH.Aryl$ der Ester-Kondensation mit Natrium oder Natriumalkoholat zugänglich ist⁵⁾, und da eine der Acetessigester-Bildung analoge Kondensation auch durch Natronlauge in wäßriger Lösung eingeleitet werden kann⁶⁾, so würde in Anlehnung an die Aldol-Bildung (unmittelbare Addition von einem Mol. Ester bzw. Na-Ester an das andere Mol.) auch der Diphenyl-essigester mit Natrium unter Bildung von Tetraphenyl-acetessigester reagieren können. Wir erhielten nun aus Natrium und geschmolzenem Ester oder seiner ätherischen Lösung eine Verbindung von der Zusammensetzung des *symm.* Tetraphenyl-acetons, $C_{27}H_{22}O$, Schmp. 134°; doch waren alle Versuche bisher vergeblich, eine Beziehung zwischen diesem Körper und dem Tetraphenyl-allen aufzufinden. Unser Tetraphenyl-aceton ist identisch mit dem von Staudinger aus dimerisiertem Diphenyl-keten durch Spaltung mit Alkalien dargestellten Körper⁷⁾. Hr. Prof. Staudinger hatte die Freundlichkeit, uns eine Probe seines Tetraphenyl-acetons zuzusenden, so daß wir die Identität beider Präparate feststellen konnten. In Übereinstimmung mit Staudingers Beobachtungen destilliert das Tetraphenyl-aceton unverändert über Phosphorpentoxyd; Calciumoxyd, Bariumcarbonat; es krystallisiert unverändert aus kochendem Essigsäure-anhydrid (+ Natriumacetat), Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid und reagiert auch nicht leicht mit Phosphorpentachlorid; es addiert kein Brom und gibt mit Semicarbazid, Phenyl-hydrazin oder Hydroxylamin keine Keton-Reaktionen ebenso wie andere mehrfach substituierte Acetone. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. Leitet man die Dämpfe des siedenden Tetraphenyl-acetons durch ein 10 cm langes rotglühendes Rohr, so entstehen braune ölige und krystallisierte Zersetzungsprodukte, aus denen durch Krystallisation aus Aceton-Wasser etwas Tetraphenyl-äthan,

¹⁾ B. 39, 1024 [1906].²⁾ Kipping, B. 23, Ref. 502 [1890], 24, Ref. 156 [1891].³⁾ Hammonet, B. 22, Ref. 141 [1889]; Combes, B. 20, Ref. 12 [1887].⁴⁾ P. Weinstein, Dissertat., Halle 1907; Rack, Dissertat., Halle 1912.⁵⁾ Vorländer und de Mouilpied, B. 33, 2467 [1900]; Soc. 87, 435 [1905].⁶⁾ Vorländer, B. 33, 556 [1900], 35, 1683 [1902]. ⁷⁾ B. 44, 531 [1911].

Nadeln, Schmp. 207°, abgeschieden wurde. Bei der Destillation mit Zinkstaub bildet sich Diphenyl-methan neben anderen Produkten. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig-Lösung entstehen Benzophenon und Kohlendioxyd, mit Kaliumpermanganat in Aceton-Lösung neben Benzophenon etwas Benziisäure und ein in den üblichen Lösungsmitteln unlöslicher, hochschmelzender Körper; die Oxydation mit einer Lösung von Salpetersäure in Eisessig führt zu Diphenyl-essigsäure zurück. Durch konz. Salpetersäure (und konz. Schwefelsäure) erfolgt Nitrierung zu Nitroverbindungen (Schmp. 140—145°, sehr unscharf), die mit Alkalien in Aceton-Lösung eine dunkel-blaurote Färbung geben (Gegenwart von Tetranitro-diphenylmethyl-Gruppen)⁸⁾. Reduktionsmittel, Zink und Eisessig, Natrium und Alkohol (auch Amylalkohol), kochende Jodwasserstoffsäure bewirken keine oder so gut wie keine Änderung; mit rauch. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 200—210° im Rohr entstand etwas Diphenyl-methan. Mit Äthyl-magnesiumjodid oder Phenyl-magnesiumbromid läßt sich das Tetraphenyl-aceton zur Reaktion bringen, doch harren die öligen Produkte noch der näheren Untersuchung.

Bei der Einwirkung von Brom in mit Sonnenlicht oder Bogenlicht belichteter kalter Tetrachlorkohlenstoff-Lösung wird es bromiert, anscheinend hauptsächlich zu einem Monobrom-Substitutionsprodukt, Schmp. etwa 78°, das beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure oder alkoholischer Kalilauge das Brom als Bromwasserstoff bzw. Bromkalium abspaltet.

Die Beständigkeit des Tetraphenyl-acetons gegen wasser-entziehende Mittel, die Schwierigkeit, die Gruppe CH.CO.CH in C:C:C zu verwandeln, steht nicht vereinzelt da. Auch das Benzal-*asymm.*-diphenyl-aceton, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH:CH.CO.CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, (aus *asymm.* Diphenyl-aceton⁹⁾, Benzaldehyd und alkohol. Kalilauge, Schmp. 102°) läßt sich nicht durch Wasser-Entziehung umformen, und das Diphenyl-essigsäure-anilid¹⁰⁾, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH.CO.NH.C}_6\text{H}_5$, leistete Widerstand gegen die Versuche zur Überführung in $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C:C:N.C}_6\text{H}_5$ durch Wasser-Entziehung.

Die Bildung von Tetraphenyl-allen aus diphenyl-essigsäurem Barium kann somit keinesfalls auf dem Wege über das oben beschriebene *symm.* Tetraphenyl-aceton erfolgen¹¹⁾.

Beschreibung der Versuche.

Diphenyl-essigsäure-äthylester und Natrium.

Der Diphenyl-essigsäure-äthylester wurde durch 2-tägiges Erhitzen von 10 Gew.-Tln. Diphenyl-essigsäure mit 60 Vol.-Tln. absol. Alkohol und 10 Vol.-Tln. konz. Schwefelsäure im Wasserbad dargestellt und durch Einrühren des Reaktionsgemisches in Eiswasser unter Zusatz von Natriumcarbonat als Öl abgeschieden. Er erstarrt beim Reiben krystallinisch und wird nach dem Absaugen mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen. Er wurde aus Alkohol unter Zusatz von Wasser bis zur Trübung umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, Schmp. 58°.

⁸⁾ v. Richter, B. 21, 2470 [1888]. ⁹⁾ Störmer, B. 39, 2302 [1906].

¹⁰⁾ Staudinger, B. 38, 1737 [1905].

¹¹⁾ Das von J. Smedley (C. 1910, II 797) bei der Allen-Darstellung abgeschiedene, angebliche Tetraphenyl-aceton ist fragwürdig (Diphenyl-methan, Schmp. 27°!).

a) Geschmolzener Ester: Man schmilzt 5 g Äthylester im siedenden Wasserbad und trägt allmählich 3,5 g Natriumdraht unter Umschütteln ein. Das Metall löst sich nach kurzer Zeit unter Erwärmung und Gasentwicklung auf, während sich die Schmelze braun färbt und erhärtet. Man erwärmt das Gemisch noch 3—4 Stdn. auf dem Wasserbad und vermischt es nach dem Erkalten mit einem Gemenge gleicher Vol. Eisessig und Alkohol bis zur sauren Reaktion. Aus dem öligen, ungelöst bleibenden Rückstand scheidet sich beim Stehen das Tetraphenyl-aceton in feinen, nadelförmigen Krystallen ab. Schmp. (nach dem Absaugen, Waschen mit heißem Wasser und zweimaligem Uinkrystallisieren aus Eisessig) 134°. Ausbeute 0,2—0,75 g.

Die Mutterlaugen enthalten Diphenyl-methan und Diphenyl-essigsäure neben braunen Zersetzungsprodukten.

b) Ätherische Lösung des Esters: Die Lösung von 30 g reinem Äthylester in 300 ccm trockenem Äther bleibt mit 12 g Natriumdraht unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur 3—4 Tage vor Feuchtigkeit geschützt stehen. Das Natrium geht unter Wasserstoff-Entwicklung zum Teil in Lösung, und ein gelblich weißer Niederschlag scheidet sich ab. Nach 4 Tagen wurde das Reaktionsgemisch zur Zerstörung des Natriums mit Alkohol und Eisessig (1:1) bis zur bleibenden sauren Reaktion und dann mit viel Wasser versetzt, wobei sich eine grau-weiße, von Öl durchtränkte Masse abscheidet. Nach dem Verdunsten des Äthers wird die Masse abgesaugt und mit warmem Wasser gewaschen. So gelingt es, unveränderten Diphenyl-essigester, Diphenyl-methan u. a. zu entfernen, während auf dem Filter das Tetraphenyl-aceton zurückbleibt. Lange, voluminöse Nadeln, Schmp. (nach dem Umrückkristallisieren aus Eisessig) 133—134°.

Das abgesaugte Öl erstarrt nach mehrtägigem Stehen zu einer krystallinischen Masse, aus der man durch Zusatz von wenig Weingeist einen weiteren Teil des gebildeten Tetraphenyl-acetons abtrennen kann. Auch die alkohol. Mutterlaugen geben bei Zusatz von wenig Wasser noch etwas Tetraphenyl-aceton; Ausbeute 7,2 g; aus den öligen Mutterlaugen 2,9 g.

Bei Anwendung des Methylesters an Stelle des Äthylesters der Diphenyl-essigsäure bilden sich die gleichen Produkte.

Das Tetraphenyl-aceton ist in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Wärme leicht löslich. In Äther löst es sich bereits sehr leicht in der Kälte. Es krystallisiert am besten aus Eisessig oder Methylalkohol in langen, nadelförmigen Säulen, die parallel verwachsen sind und meist schräge, zuweilen auch gerade Endflächen zeigen. Von Sodälösung, Natronlauge, auch von alkohol. Lauge wird es nicht angegriffen. Mit konz. reiner Schwefelsäure entsteht eine farblose Lösung, die sich beim Stehen oder schwachen Erwärmen gelb färbt.

Nach dem Erhitzen über den Schmelzpunkt bleibt das Keton beim Erkalten flüssig, wird jedoch dann beim Anreiben mit wenig Alkohol oder Aceton sofort wieder krystallinisch.

$C_{27}H_{22}O$. Ber. C 89,5,

H 6,1.

Gef. » 89,4, 89,3, 89,2, 89,4, 89,4 ($CrO_3 + H_2SO_4$), » 6,4, 6,7, 6,6, 6,3.

Mol.-Gew. Ber. 362. Gef. (in siedendem Benzol) 356, 369, 338.

Die bei der Reaktion mit Natrium abfallenden neutralen öligen Nebenprodukte wurden gesammelt und im Vakuum fraktioniert. Außer Diphenyl-methan und unverändertem Diphenyl-essigsäure-ester traten noch verschiedene ölige und krystallisierte Produkte auf, deren Menge zur Untersuchung nicht ausreichte.

Dimorphie des Tetraphenyl-acetons.

Das Keton hat infolge seiner verzweigten Molekulargestalt eine große Neigung zur Unterkühlung seiner amorphen Schmelze. Es gibt beim raschen Abkühlen der Schmelze einen klebrigen, amorphen Lack, der beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur langsam, beim Anwärmen auf 44—50° rasch und plötzlich unter Volum-

änderung und Bildung von Rissen und Sprüngen erstarrt. Diese harte, anscheinend glasartige Masse ist jedoch nicht amorph, sondern stark doppelbrechend krystallinisch und besteht aus einer krystallin-festen Phase I, die durch Bildung aus der vorher unterkühlten Schmelze eigenartig in ihrer Form beeinflußt wird. In Abwesenheit von Krystallkeimen der ursprünglichen, festen krystallinen Phase II, die zuweilen bei langsamem Abkühlen der amorphen Schmelze sich bildet, läßt sich die krystalline Phase I durch Erwärmen auf 70—75° wieder zum zähen, klebrigen Lack erweichen; bei weiterem Erwärmen auf etwa 110—120° wird der Lack krystallin-fest II; Schmp. 134—135°. Bei Gegenwart von Krystallkeimen beginnt die Bildung von Krystallin II schon bei etwa 70° fast zugleich mit der Erweichung von Krystallin-fest I.

Oxydation des Tetraphenyl-acetons.

a) Mit Chromsäure: Zu der Lösung von 1 g Substanz in einem Gemisch von 100 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser gibt man allmählich 4 g Chromsäure und läßt die Mischung 4—5 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Rascher verläuft die Oxydation bei 90—100° und ist so nach 8—10 Stdn. beendet. Die braune Lösung wird nach Zusatz von viel Wasser 3-mal ausgeäthert, der ätherische Auszug mit Wasser und Sodalösung gewaschen und abgedunstet. Der Rückstand, ein schwach gelbliches Öl, wird beim Impfen mit Benzophenon sofort krystallinisch. Zur weiteren Identifizierung wurde das Oxim vom Schmp. 139—140° dargestellt. Bei der Oxydation in der Wärme enthält der soda-alkalische Auszug stets eine kleine Menge Benzoesäure, während der bei Zimmertemperatur durchgeführte Versuch keine Spur einer Säure ergibt.

b) Mit Permanganat: Man versetzt die Lösung von 2 g Substanz in 150 ccm mit Permanganat gereinigtem Aceton mit 5 g Kaliumpermanganat. Da die Oxydation bei Zimmertemperatur kaum fortschreitet, wird die Mischung 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei sich ein Bodensatz von Mangansuperoxyd bildet. Der Kolbeninhalt wurde sodann in eine Abdampfschale gespült und nach Verdunsten des Acetons mit Sodalösung und Äther vermischt. Nach dem Filtrieren und Trennen des soda-alkalischen Teiles von der Ätherlösung wird die Sodalösung mit Salzsäure übersättigt. Der entstehende Niederschlag erweist sich als Benzilsäure; 2-mal aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert; weiße Nadeln, Schmp. 144°; färbt sich beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure blutrot.

$C_{14}H_{12}O_3$. Ber. Äquiv.-Gew. 228. Gef. Äquiv.-Gew. 227, 226.

Die ätherische Lösung ergibt beim Abdunsten ein öliges Produkt, das sich in kaltem Methylalkohol zum Teil löst. Zurück bleibt ein bräunlich-weißes, amorphes Pulver, das in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Mit Essigsäureanhydrid geht es beim Kochen in Lösung. Auf Zusatz von Wasser fällt ein gelblich-weißes, fein-krystallines Produkt aus, das einen sehr unscharfen Schmelzpunkt hat. Es war bei 212° geschmolzen, sinterte aber bereits bei 157°. Der Methylalkohol-Auszug ergibt beim Abdunsten öliges Benzophenon, das beim Impfen sofort erstarrt. Es wurde mit verd. Alkohol umkrystallisiert und zur Identifizierung in das Oxim, ferner in Benzanilid verwandelt.

Führt man die Oxydation des Tetraphenyl-acetons mit Permanganat derart aus, daß man für die Oxydation von 3 g Substanz 5 g Permanganat portionsweise nach dem jedesmaligen Verbrauch zugibt, so ist die Reaktion bereits nach 5 Stdn. beendet. Die Oxydationsprodukte waren die gleichen, wie oben beschrieben. Ausbeute 0.7 g Benzilsäure, 1.3 g Benzophenon und 0.4 g schwer lösliches, unbekanntes Gemisch.

Versuche zur Reduktion des Tetraphenyl-acetons.

Mit Zinkstaub in kochender Eisessig-Lösung trat keine Änderung des Ketons ein. Durch Einwirkung von Natrium auf eine kochende äthyl- bzw. amylalkohol. Lösung des Ketons war ebenfalls keine Reduktion zu erzielen. Erhitzt man 1 g Keton mit 2 g rotem Phosphor und 20 ccm wäßriger Jodwasserstoffsäure (1.70) 5 Stdn. im Rohr auf 200–210°, so ist noch unangegriffenes Tetraphenyl-aceton nachweisbar. Das Einschlußrohr muß durch Abbrechen der feinen Capillare vom Druck befreit werden, da beim Aufblasen der Capillare mittels der Stichflamme des Gebläses heftige Explosionen erfolgten. Auch ohne Flamme wurde das Rohr in einem Falle beim Abbrechen der Capillare zertrümmert. Führt man die Reduktion mit einer Eisessig-Lösung von Jodwasserstoff aus, so wird das Keton bereits bei 170–175° zersetzt.

0.5 g Keton und 1 g roter Phosphor wurden mit 15 ccm Eisessig und 12 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.70) eingeschlossen und 10 Stdn. auf 170–175° erhitzt. Aus der rotbraunen Flüssigkeit schied sich auf Zusatz von Wasser ein braunes Öl ab, das (nach Neutralisation der Reaktionsflüssigkeit mit Sodalösung) mit Wasserdampf überdestilliert wurde. Das Öl erstarrte in der Kälte und enthielt Diphenylmethan neben anderen Reaktionsprodukten. Das aus der Reduktion des Tetraphenyl-allens mit Jodwasserstoff hervorgehende, mit Wasserdampf schwer flüchtige Tetraphenyl-propan war nicht nachweisbar.

Versuche zur Wasser-Abspaltung aus Tetraphenyl-aceton.

Ein Gemisch von 0.5 g Keton mit CaO oder BaCO₃ oder P₂O₅ wurde in einer schwer schmelzbaren Retorte erhitzt. Bei allen drei Versuchen destilliert ein Öl über, das im Retortenhals beim Anreiben mit Alkohol krystallinisch erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig erwies sich das Destillat jedesmal als unverändertes Keton, Schmp. 133.5°. Tetraphenyl-allen war mit Hilfe der charakteristischen Färbung mit konz. Schwefelsäure nicht einmal in Spuren nachweisbar.

Bromierung.

Eine Lösung von 3 g Keton in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde nach Zusatz einer Lösung von 3 g Brom in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff 2–3 Stdn. der Einwirkung der Mittagssonne ausgesetzt. Unter starker Bromwasserstoff-Entwicklung erfolgt die Reaktion. Das nach dem Abdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs zurückbleibende gelbliche Öl erstarrt im Exsiccator krystallinisch. Das so erhaltene Produkt wurde auf Ton getrocknet und aus Aceton unter Wasserzusatz umkrystallisiert. Nach 2-maligem Umkrystallisieren steigt der Schmp. auf 78–80°. Besser als aus Aceton gelingt die Krystallisation des Bromides aus Alkohol. Das Rohprodukt wird kalt mit einem Gemisch von 2 Tln. Alkohol und 1 Tl. Wasser geschüttelt, filtriert, und der Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Aus 3 g des Ketons wurden so 2.1 g Bromid erhalten; kleine prismatische Krystalle, Schmp. 78°.

C₂₇H₂₁OBr. Ber. C 73.5, H 4.8, Br 18.1.

Gef. » 74.2, » 5.3, » 16.8.

Bei länger dauernder Bromierung entstehen höher schmelzende Produkte. In den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Äthylalkohols ist das Bromid leicht löslich. Es entwickelt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Bromwasserstoff. Über seinen Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt es sich sofort unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Mit warmer alkohol. Kalilauge entsteht unter Abspaltung von Bromkalium ein aus Aceton in kleinen Prismen krystallisierender, bromfreier Körper, der sich an der Luft rötlich färbt und in verd. Säuren und Alkalien unlöslich ist.

Die weitere Untersuchung wurde durch den Krieg verhindert.