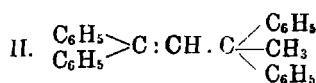
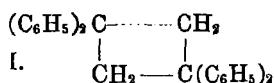


**399. S. W. Lebedew: Untersuchungen im Gebiete der Polymerisation,
IX. Abhandlung: S. W. Lebedew, J. Andreewsky und A. Matyuschkin:
Über die Polymerisation des *asymm.* Diphenyl-äthylen.**

[Aus d. Laborat. für Allgemeine Chemie d. Militär-medizin. Akademie Petrograd.]
(Eingegangen am 27. August 1923.)

In Fortsetzung unserer Versuche über die Polymerisation haben wir das *asymm.* Diphenyl-äthylen der Untersuchung unterworfen. Die Polymerisation dieses Kohlenwasserstoffs ist bereits von Hildebrand¹⁾ untersucht worden, der sie mit geringen Quantitäten von Jod bis 100° ausführte und ein krystallinisches dimolekulares Produkt vom Schmp. 112° erhielt, dem er die Konstitution eines Tetraphenyl-cyclobutans (I) zuschrieb, weil es ihm bei der Oxydation nur Benzophenon lieferte und weder unter gewöhnlichen Bedingungen, noch bei starker Belichtung Brom addierte.



Die von Hildebrand aufgestellte Formel ist jedoch unrichtig. Der dimere Kohlenwasserstoff, den wir sowohl nach dem Verfahren von Hildebrand als auch auf anderem Wege erhielten, enthält ohne jeden Zweifel eine offene Kette, da er, wenn auch schwer, so doch quantitativ Brom addiert. Er hat die Konstitution eines tetraphenylierten Analogon (II) des Butlerowschen Di-isobutylens.

Neben diesem erhielten wir noch ein anderes krystallinisches Dimeres, und zwar vom Schmp. 143°. Dieser Kohlenwasserstoff besitzt wahrscheinlich die Struktur des 1.1.3.3-Tetraphenyl-cyclobutans, d. h. diejenige Formel, die Hildebrand dem dimeren Kohlenwasserstoff vom Schmp. 112° zugeschrieben hat, der im übrigen nach unserer Bestimmung sich nicht bei 112°, sondern bei 113.5° verflüssigt.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung

und Polymerisation des *asymm.* Diphenyl-äthylen.

Das übliche Verfahren zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs besteht darin, daß man aus dem aus Benzophenon und Methylmagnesiumjodid nach Grignard dargestellten Methyl-diphenyl-carbinol direkt oder indirekt Wasser abspaltet. Wir vereinfachten dieses Verfahren dadurch, daß wir die Abscheidung des Carbinols umgehen und das Additionsprodukt von Benzophenon mit Methylmagnesiumjodid, anstatt mit Eis, mit 30-proz. Schwefelsäure, die wir in kleinen Portionen zufügten, zersetzen. Dabei erhielten wir direkt den Kohlenwasserstoff, der von dem beigemischten Jod durch

¹⁾ Hildebrand, Über die Polymerisation des *asymm.* Diphenyl-äthylen. Dissertation. Straßburg 1909.

Behandeln mit verd. Alkalilösung befreit wurde. Über metallischem Natrium destilliert, siedete er unter 10 mm Druck bei 134°.

Wir haben dann die Polymerisation des *asymm.* Diphenyl-äthylenes unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Nach 10-tägigem Erwärmen auf 150° oder 2-tägigem Erhitzen auf 250° war keine Polymerisation bemerkbar; auch bei 10-stündigem Beleuchten in einer Quarzröhre mit einer Quarz-Quecksilberlampe konnte lediglich eine Gelbfärbung des Kohlenwasserstoffs beobachtet werden. Mit konz. Schwefelsäure erhielten wir dagegen ein Gemisch der beiden dimeren Formen mit den Schmelzpunkten 113.5° und 143°. Dasselbe Resultat ließ sich durch Behandeln des Kohlenwasserstoffs mit »Floridin«²⁾) erreichen, welches Verfahren wir dann auch als das bequemste vorzugsweise benutzt haben.

Der Kohlenwasserstoff wurde mit dem gleichen Gewicht feingekörnten, schwach geglühten Floridins in ein Rohr eingeschmolzen. Bei Zimmer-temperatur begannen sich nach einigen Tagen in der Flüssigkeit Krystalle abzuscheiden, deren Menge sich allmählich vergrößerte, bis schließlich die ganze Masse erstarnte. Das krystallinische Rohprodukt schmolz bei 100—125°; durch fraktionierte Krystallisation ließen sich aus ihm zwei Substanzen gewinnen, von welchen die eine den Schmp. 113.5° aufweist, während die andere erst bei 143° flüssig wurde.

Wir haben den Kohlenwasserstoff auch nach Hildebrand mit Jod polymerisiert, dabei aber nur das dimolekulare Produkt vom Schmp. 113.5° erhalten, das sich mit dem niedrig schmelzenden Dimeren der Floridin-Polymerisation als identisch erwies.

Untersuchung des niedriger schmelzenden Dimeren.

Dieser Kohlenwasserstoff, der in polygonalen Plättchen krystallisiert, schmilzt, wie bereits erwähnt, bei 113.5° (korr.), und stellt das 1.1.3.3-Tetraphenyl-butene-(1) (II) dar.

0.2461 g Sbst.: 0.8422 g CO₂, 0.1433 g H₂O. — 1.5005 g Sbst. in 12.363 g Benzol: 1.775° Depression.

(C₁₁H₁₂)₂. Ber. C 93.33, H 6.67, Mol.-Gew. 360. Gef. C 93.34, H 6.88, Mol.-Gew. 337.

Der Kohlenwasserstoff gibt mit Tetranitro-methan eine intensive gelbe Färbung, was auf eine Äthylenbindung hinweist. Diese Bindung ist durch eine außerdienliche Passivität merkwürdig, durch welche ihre Auffindung erschwert wurde; so wird z. B. Permanganat weder in wäßriger, noch in Aceton-Lösung entfärbt.

Einwirkung von Brom: Beim Versetzen des in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Dimeren mit Brom geht die Entfärbung des Halogens nur langsam vor sich. Die Einwirkung des Broms wurde daher in einer zugeschmolzenen Röhre, deren unteres Ende in heißes Wasser eintauchte, ausgeführt. Unter diesen Bedingungen dauert die Entfärbung der äquivalenten Menge Brom ca. 1 Stde. Wenn man ganz trockne Substanz anwendet, so entwickelt sich kein Bromwasserstoff, was durch die Titration des Reaktionsproduktes mit $\frac{1}{25}$ -n. Ätzkali-Lösung kontrolliert wurde. Das Dibromid stellt ein zähes, nicht krystallisierbares Öl vor.

0.3707 g Sbst. (nach Carius): 0.2619 g AgBr. — 0.1735 g Sbst.: 0.1298 g AgBr.
C₂₈H₂₄Br₂. Ber. Br 30.77. Gef. Br 30.76, 30.84.

²⁾ »Floridin« ist ein saures Silicat von der Zusammensetzung: H₂O 17.9%, SiO₂ 55.3%, Al₂O₃ + Fe₂O₃ 21.0%, CaO + MgO 4.3%, K₂O + Na₂O 1.9%; vergl. Gurwitsch, *J. 47*, 823 [1915].

Hydrierung des Dimeren vom Schmp. 113.5°: Ebenso passiv wie bei der Oxydation und der Anlagerung von Halogen verhält sich die Doppelbindung auch bei der Wasserstoff-Anlagerung in Gegenwart von Platinschwarz. In dieser Hinsicht ist sie den Doppelbindungen des Benzols ähnlich. Wird irgendein Kohlenwasserstoff, der einen Benzolring und eine Doppelbindung in der Seitenkette besitzt, hydriert, so addiert die Doppelbindung den Wasserstoff in der Regel beträchtlich schneller als der Benzolring.

Auch das monomere *asymm.* Diphenyl-äthylen bestätigt diese Erfahrungstatsache: 0.5 g desselben addierten in Gegenwart von 0.3 g Platinschwarz in Essigsäure-Lösung das erste Wasserstoff-Molekül in 8 Min., während die Hydrierung einer jeden der Benzol-Doppelbindungen mehr als 1 Stde. in Anspruch nahm.

Unser Dimeres vom Schmp. 113.5° zeigte einen solchen Unterschied dagegen nicht: 1 g Kohlenwasserstoff addierte in Gegenwart von 0.3 g Platinschwarz in essigsaurer Lösung das erste Wasserstoff-Molekül in 85 Min., das zweite in 95 Min., das dritte in 100 Min. Weiter haben wir die Hydrogenisation nicht durchgeführt.

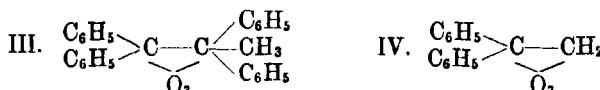
Die Passivität der Äthylen-Bindung war wahrscheinlich die Ursache, daß Hildebrand diesen Kohlenwasserstoff für einen cyclischen hielt.

Einwirkung von Ozon: Auch diese Reaktion wies mit Sicherheit auf die Anwesenheit einer Doppelbindung hin. Wir haben die Ozonisierung in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform bei 0° ausgeführt. Das Ozon verbindet sich mit dem Kohlenwasserstoff keineswegs so energisch wie bei den typischen Äthylen-Verbindungen; der Prozeß verläuft außerdem ziemlich kompliziert. Wenn man das Ozonisieren vorsichtig nur bis zu dem Augenblick fortsetzt, in welchem das Ozon anfängt, merklich langsamer absorbiert zu werden, so erhält man ein normales Ozonid des Dimeren. (Beim Ozonisieren über diese Grenze hinaus entsteht ein zweites Ozonid, das wir weiter unten beschreiben.) Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibt das Ozonid als eine gelbliche, viscose Flüssigkeit. Es ist in Benzin vom Sdp. 30—60° löslich. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt es energisch, ohne jedoch zu explodieren.

0.2559 g Sbst.: 0.7632 g CO₂, 0.1418 g H₂O.

C₂₈H₂₄O₃. Ber. C 82.34, H 5.91. Gef. C 81.32, H 6.13.

In diesem Öl haben wir das normale Ozonid (III) des Dimeren vor uns, da unter den Zersetzungprodukten desselben Benzophenon, Benzo-



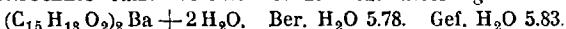
phenon-superoxyd, Methyl-diphenyl-acetaldehyd und Methyl-diphenyl-essigsäure konstatiert wurden.

Wir haben das Ozonid durch Kochen mit Wasser zersetzt. Nach der Zersetzung enthält das Wasser Wasserstoffsuperoxyd. Das Ozonid verwandelt sich dabei in ein Gemisch flüssiger und kristallinischer Produkte. Das Öl haben wir von den Krystallen abgesaugt und mit Lauge ausgewaschen. Es destilliert dann bei 24 mm zwischen 165—175° und stellt ein durch Destillieren un trennbares Gemisch von Benzophenon und Methyl-diphenyl-acetaldehyd dar. Dieses Gemisch liefert ein Gemenge von Semicarbazonen, das bei 125—152° schmilzt. Aus diesem Gemenge haben wir Benzophenon-semicarbazone mit dem Schmp. 164—165° durch Krystallisation aus Äther abgeschieden. Das dem Aldehyd entsprechende Semicarbazone ist von uns in reinem Zustande nicht isoliert worden. Aus dem flüssigen Gemische von Benzophenon und Aldehyd wurde der größte Teil des ersteren durch Ausfrieren ausgeschieden. Das vom Benzophenon abgesaugte Öl wurde dann noch längere

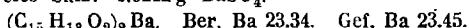
Zeit mit Ozon in Chloroform-Lösung behandelt. Dabei entstand an Stelle des erwarteten Aldehydperoxyds dessen Isomerisationsprodukt, die Methyl-diphenyl-essigsäure vom Schmp. 173°.

Der bei der Zersetzung des Ozonids erhaltene krystallinische Körper ist ebenfalls ein Gemisch zweier Stoffe, die leicht von einander getrennt werden können. Der eine von ihnen, der in Lauge und heißem Alkohol unlöslich ist, stellt Benzophenon-superoxyd dar. Der in der Lauge und im Alkohol lösliche Anteil ist Methyl-diphenyl-essigsäure. Nach den Angaben von Thörner und Zincke³⁾ schmilzt die letztere bei 173—174°. Wir haben das schwerlösliche Bariumsalz der Säure durch Umsetzen ihres Ammoniumsalzes mit Bariumchlorid dargestellt und analysiert.

0.0566 g lufttrocknes Salz: Verlust bei der Entwässerung bei 160° 0.0033 g.



0.0533 g wasserfreies Salz: 0.0212 g BaSO₄.



Das Benzophenon-superoxyd ist bis jetzt, wie es scheint, nicht beschrieben worden. Es stellt einen feinkristallinischen, farblosen, in Alkohol unlöslichen Körper dar. Es schmilzt nicht unzersetzt: In reinem Zustande fängt es bei ca. 170° an, sich in Benzophenon und Sauerstoff zu zersetzen. Die Formel $(C_6H_5)_2C\begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array}$ wurde durch Messung des sich bei der Zersetzung entwickelnden Sauerstoffs sichergestellt.

0.055 g Benzophenon-superoxyd schieden 2.7 ccm Sauerstoff (0°, 760 mm) ab; für C₁₈H₁₀O₂ ber. 3.1 ccm. Das nach der Zersetzung des Peroxyds hinterbleibende Benzophenon schmolz, wie in der Literatur angegeben, bei 48°; außerdem wurde es durch den Schmp. 164° seines Semicarbazons charakterisiert.

Es ist bereits oben erwähnt, daß man bei der erschöpfenden Ozonisierung des hier in Rede stehenden Kohlenwasserstoffs oder bei der fortgesetzten Behandlung des normalen Ozonids mit Ozon ein zweites Ozonid erhält, dessen Bildung und Eigenschaften von einem gewissen Interesse sind. Von dem normalen Ozonid des Dimeren unterscheidet es sich dadurch, daß es aus der Lösung in Äthylacetat durch niedrig siedendes Benzin (Sdp. 30—60°) gefällt wird. Es besitzt eine beträchtlich größere Viscosität als das normale Ozonid des Dimeren.

Die Analyse, die mit zwei zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Proben ausgeführt wurde, ergab:

0.0839 g Sbst.: 0.2212 g CO₂, 0.0445 g H₂O. — 0.1579 g Sbst.: 0.4214 g CO₂, 0.0838 g H₂O. C₁₄H₁₂O₃. Ber. C 73.7, H 5.3. Gef. C 71.87, 72.11, H 5.84, 5.89.

Da in Übereinstimmung mit diesen Zahlen die Zersetzung des Ozonids durch Wasser Benzophenon und Ameisensäure lieferte, so muß das Ozonid (IV) des monomeren Diphenyl-äthylen vorliegen.

Die Tatsache, daß die dimere Form so leicht dissoziert, ist beachtenswert. Die Dissoziation verläuft schon bei Temperaturen unterhalb 0° und wird wahrscheinlich durch die Wirkung eines energischen Reagens (Ozon) auf die passive Doppelbindung veranlaßt. Dies steht in Übereinstimmung mit gewissen Ergebnissen, zu denen bereits Hildebrand gekommen ist. Dieser erhielt, als er eine siedende Eisessig-Lösung des Dimeren mit überschüssigem Brom versetzte, nur das *asymm.* Dibrom-diphenyl-äthylen, (C₆H₅)₂C:CBr₂. Ferner erhielt er Diphenyl-vinylnitrit, (C₆H₅)₂C:CH.O.NO, als er das Diinere in Essigsäure-Lösung mit konz. Salpetersäure

³⁾ B. 11, 1993 [1878].

bei 50—60° behandelte. Wie in diesen beiden Fällen, so haben wir es auch bei der oben geschilderten Reaktion mit Ozon mit einer Depolymerisation zu tun, die durch Ursachen gleicher Art veranlaßt ist.

Untersuchung des hochschmelzenden Dimeren.

Der bei 143° (corr.) schmelzende Kohlenwasserstoff hat höchstwahrscheinlich die Konstitution des 1.1.3.3-Tetraphenyl-cyclobutans (I).

0.3027 g Sbst.: 1.0343 g CO₂, 0.1511 g H₂O. — 0.6485 g Sbst. in 14.185 g Benzol: 0.675° Depression.

(C₁₄H₁₂)₂. Ber. C 93.33, H 6.67, Mol.-Gew. 360. Gef. C 93.20, H 6.71, Mol.-Gew. 339.

Der Kohlenwasserstoff färbt sich mit Tetranitro-methan gelblich. Alle seine Eigenschaften weisen auf einen cyclischen Grenzkohlenwasserstoff hin. Er addiert kein Brom, denn eine Tetrachlorkohlenstoff-Lösung desselben, die mit der äquivalenten Menge Brom erwärmt wurde, war auch nach 90 Stdn. noch nicht entfärbt, während eine solche des niedrig schmelzenden Dimeren unter denselben Bedingungen schon nach 10—12 Min. farblos erschien. Auch bei dauernder Einwirkung addiert der Kohlenwasserstoff kein Ozon. Bei der Oxydation mit Chromsäure-Gemisch erhielten wir lediglich Benzophenon.

Isomerisation

des niedrigschmelzenden zum hochschmelzenden Dimeren.

Wir erwärmen die beiden Dimeren in zugeschmolzenen Röhren 6 Tage auf 215°. Die Schmelzpunkte blieben unverändert; es war also keine Isomerisation eingetreten; als wir aber das Erwärmen unter denselben Bedingungen in Gegenwart von Floridin ausführten, ging das niedrigschmelzende Dimere (113.5°) unter Ringschluß in das hochschmelzende Dimere (143°) über. Die Identität des Isomerisationsproduktes haben wir mittels der Mischprobe festgestellt. Das hochschmelzende Dimere bleibt unter denselben Bedingungen unverändert.

400. W. Borsche und Ilse Exß: Über die Reaktivierung von aromatisch gebundenem Halogen und Methyl durch die Azogruppe

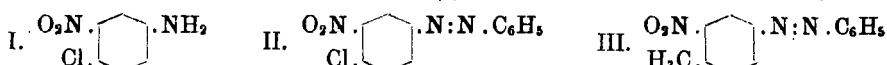
.N:N.Ar.

[Aus d. Allgem. chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 27. September 1923.)

Seit langem ist bekannt, daß die Nitrogruppe Halogenatomen und den Wasserstoffatomen von Methylgruppen, die sich am gleichen Benzolkern in *o*- oder *p*-Stellung zu ihr befinden, eine erhöhte Reaktionsfähigkeit verleiht, und daß gewisse andere ungesättigte Gruppen, .CN, .CO₂R usw., in ähnlichem Sinne wirken. Ob auch die Azogruppe .N:N.Ar zu ihnen gehört, war bisher noch eine offene Frage. Wir haben uns deshalb vereinigt, um sie zu beantworten.

Als Ausgangsmaterialien für unsere Versuche dienten uns 3-Nitro-4-chlor-azobenzol (II) und 3-Nitro-4'-methoxy-6-chlor-azobenzol (V) auf der einen, 4-Methyl-3-nitro-azobenzol (III) auf der anderen Seite. 3-Nitro-4-chlor-azobenzol gewannen wir durch Kondensation von 3-Nitro-4-chlor-anilin (I) mit Nitroso-benzol, 4-Methyl-3-



nitro-azobenzol auf demselben Wege aus 4-Amino-2-nitro-toluol, 3-Nitro-