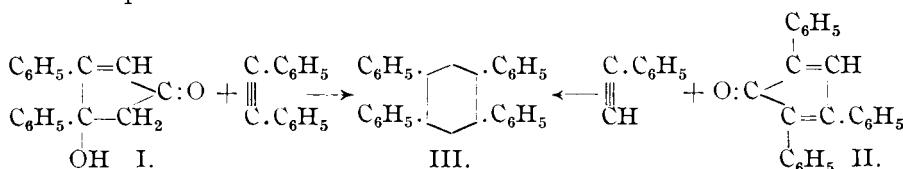


397. W. Dilthey und G. Hurtig: Hocharylierte aromatische Verbindungen (IV. Mitteil.¹)).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]
(Eingegangen am 3. November 1934.)

Tetraphenyl-benzole.

In der II. Mitteilung²) wurde durch Molekulargewichts-Bestimmung erwiesen, daß der von J. F. Durand und H. W. Hsun als Hexaphenylbenzol angesprochene Kohlenwasserstoff nur ein Tetraphenyl-benzol sein kann, und die Vermutung ausgesprochen, daß es sich um 1.2.4.5-Tetraphenyl-benzol (III) handle. Dies wurde jetzt durch Synthese bestätigt. Es gelang nämlich, aus Anhydro-aceton-benzil (I) mit Tolan und aus 2.3.5-Triphenyl-cyclopentadienon (II) mit Phenyl-acetylen Tetraphenylbenzole zu erhalten, die unter sich und mit dem Durandschen Körper auch der Mischprobe nach identisch waren:



Die erstgenannte Synthese aus Anhydro-aceton-benzil, die allerdings mit schlechter Ausbeute verläuft, ist eindeutig, während nach der zweiten Synthese mit Phenyl-acetylen auch das isomere 1.2.3.5-Tetraphenyl-benzol hätte entstehen können. Dieses wurde aber nach II nicht beobachtet; es entsteht auch nicht in nennenswerter Menge, denn das farblose Keton II, welches sich in heißem Phenyl-aceton mit satter roter Farbe löst, liefert nach kurzem Kochen unter Entfärbung ein mit heißem Methylalkohol fällbares Rohprodukt, welches ohne weitere Behandlung den Schmp. 263° des reinen 1.2.4.5-Tetraphenyl-benzols aufweist.

Damit ist nun der Beweis geführt, daß bei der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Hexabrom-benzol 1.2.4.5-Tetraphenyl-benzol entsteht, daß also nur vier von den sechs Halogenatomen durch Phenylreste, zwei jedoch, und zwar in *para*-Stellung zu einander, der Reduktion anheimfallen und durch Wasserstoff ersetzt werden. Von dem Verlauf der Reduktion könnte man sich ein Bild machen, wenn die im allgemeinen so außerordentlich stabile Molekel des Hexabrom-benzols (Schmp. 316°) doch zwei *para*-ständige Bromatome hätte, die mit metallischem Magnesium, welches sich in der in großem Überschuß angewandten Grignard-Mischung in genügender Menge findet, in Reaktion treten könnten. Ein diesbezüglicher Versuch zeigte jedoch, daß Hexabrom-benzol unter den Darstellungs-Bedingungen des Durandschen Körpers nicht mit Magnesium reagiert. Die Reduktions-Wirkung muß somit auf dem Grignardschen Reagens selbst beruhen. Voraus sei folgende Annahme über den Verlauf der Reaktion gemacht: Hexabrom-benzol wird allmählich 4-mal (1, 2, 4, 5) phenyliert. Alsdann ist die sterische Hinderung soweit fortgeschritten, daß das letzte Phenyl-Paar keinen Einlaß mehr findet³). Wohl aber tritt noch — wie bleibe unerörtert — ein

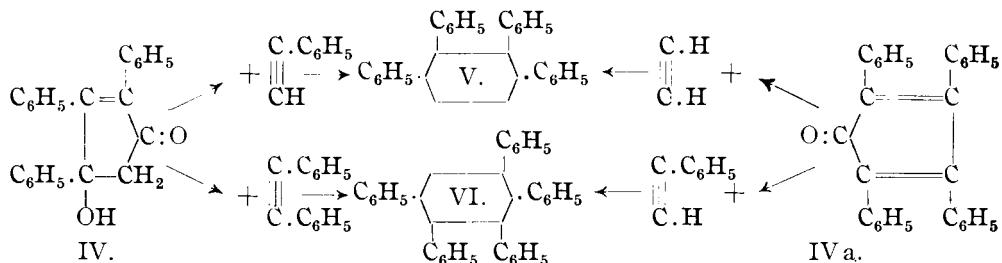
¹) III. Mitteil.: B. 67, 1959 [1934].

²) B. 67, 495 [1934].

³) Die Methylierung mit CH_3MgJ führt bekanntlich zum Hexamethyl-benzol.

Ersatz der beiden Bromatome durch den Rest MgBr ein, und das 2.3.5.6-Tetraphenyl-phenylen-1.4-di-magnesiumbromid liefert bei der Wasser-Behandlung 1.2.4.5-Tetraphenyl-benzol. Endgültiges wird man aber wohl erst sagen können, wenn man das Verhalten des 1.4-Dichlor-2.3.5.6-tetraphenyl-benzols kennt.

Das bislang noch unbekannte 1.2.3.5-Tetraphenyl-benzol hätte man gern aus dem Kondensationsprodukt von Benzil mit Phenyl-aceton, dem Triphenyl-cyclopentenolon (IV), dargestellt, die Reaktion verläuft aber unter Bildung des 1.2.3.4-Tetraphenyl-benzols (V) vom Schmp. 190–191°, identisch mit dem Kohlenwasserstoff, der schon aus Tetracyclon und Acetylen (IVa), erhalten und beschrieben wurde. Mit Tolan zusammen erhitzt, liefert das Keton IV Pentaphenyl-benzol (VI), Schmp. 246° (korrig. 251°), das mit dem aus Tetracyclon + Phenyl-acetylen erhaltenen identisch war:



Der von Wislicenus und Lehmann als 1.2.4.5-Tetraphenyl-benzol angesprochene und als solches in die Literatur aufgenommene, bei 278° schmelzende Kohlenwasserstoff dürfte eine andere Struktur haben.

Beschreibung der Versuche.

1.2.4.5-Tetraphenyl-benzol (III).

I) 7 g 4.5-Diphenyl-cyclopentenolon (Anhydro-aceton-benzil) (I) und 5 g Tolan erhitzt man 1 Stde. auf 275°. Die stark verharzte Masse⁴⁾ wurde in Benzol aufgenommen und mit viel Methanol versetzt. Erst nach längerem Stehen scheidet sich ein farbloser Körper ab, der, nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol-Methanol, aus hochsiedendem Ligroin umgelöst wurde. Farblose Krystalle vom Schmp. 262–263°. Ausbeute an ganz reinem Produkt 0.7 g.

0.02886 g Sbst.: 0.09999 g CO₂, 0.0149 g H₂O.

C₃₀H₂₂. Ber. C 94.24, H 5.75. Gef. C 94.49, H 5.78.

II) Die Kondensation von 2.3.5-Triphenyl-cyclopentadienon (II) und Phenyl-acetylen setzt den Übergang der dimeren farblosen Form in die monomere rote Form voraus. Sie kann somit in irgendeinem Lösungsmittel vorgenommen werden, das in der Hitze (alle kalten Lösungen sind farblos) den Übergang in die rote Form erkennen lässt. Am besten benutzt man Phenyl-acetylen selbst als Lösungsmittel, welches das Keton in der Kälte farblos, in der Hitze tief rot löst. Erhitzt man diese rote Lösung kurze Zeit,

⁴⁾ Die Verharzung kann durch Arbeiten in luft-freien Gasen (CO₂, N₂) gemindert werden.

so entfärbt sie sich. Gibt man zur noch heißen Lösung heißen Methylalkohol, so fällt 1.2.4.5-Tetraphenyl-benzol (III) alsbald in farblosen, bei 263—264° (269—270°, korr.) schmelzenden Krystallen aus. Ausbeute quantitativ. Die Mutterlauge enthält kein Isomeres.

0.02891 g Sbst.: 0.10 g CO₂, 0.01492 g H₂O.
C₃₀H₂₂. Ber. C 94.24, H 5.75. Gef. C 94.3, H 5.8.

Die auf beiden Wegen hergestellten 1.2.4.5-Tetraphenyl-benzole geben unter sich und mit dem Durandschen Körper keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

2.3.4-Triphenyl-cyclopentenolon (IV).

3 g Methyl-benzyl-keton und 3 g Benzil werden in 10 ccm Methanol mit einigen Tropfen verd. Kalilauge gut durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit erstarrt das Gemisch zu einer gelblichen Paste, die beim Umlösen aus Benzol farblose, lanzen-förmige Krystalle vom Schmp. 165° liefert. Ausbeute 3 g.

0.02993 g Sbst.: 0.09269 g CO₂, 0.01556 g H₂O.
C₂₃H₁₈O₂. Ber. C 84.7, H 5.5. Gef. C 84.5, H 5.6.

In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz intensiv violett.

Ihre Lösungen z. B. in Benzol oder Eisessig sind gänzlich farblos. Auch beim Erhitzen tritt keine nennenswerte Farben-Erscheinung auf. Versetzt man jedoch diese Lösungen mit wasser-entziehenden Mitteln (konz. Schwefelsäure, Phosphorperoxyd, Chlorzink, Toluol-sulfonsäurechlorid), so färben sie sich augenblicklich tief rot. Die Rotfärbung lässt sich auch mit festem KOH herbeiführen. Die rote Substanz zu fassen, gelang bisher nicht.

1.2.3.4-Tetraphenyl-benzol (V).

2 g Triphenyl-cyclopentenolon (IV) werden im Salzbade auf 280° vorerhitzt. In die gelbrote Schmelze lässt man 2 g Phenyl-acetylen durch das Kühlrohr einlaufen. Nach etwa 2½ Stdn. fließt die dunkle Masse ruhig; sie wird nach Erkalten mit viel Benzol aufgenommen, filtriert, eingeengt und mit viel Methanol versetzt. Die noch etwas gelbliche Methanol-Fällung wird aus Benzol-Methanol oder auch aus Ligroin in farblosen, bei 190—191° schmelzenden Krystallen erhalten, die mit dem aus Tetracyclon und Acetylen hergestellten 1.2.3.4-Tetraphenyl-benzol keine Schmelzpunkts-Erniedrigung geben. Die Aufarbeitung der Mutterlauge lieferte denselben Stoff. Das Isomere wurde nicht gefunden.

Bei einem Versuch der Anlagerung von Phenyl-propiolsäure an IV wurde ebenfalls nur 1.2.3.4-Tetraphenyl-benzol erhalten.

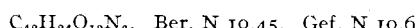
Pentaphenyl-benzol (VI).

In die gelbrote, auf 280° erhitzte Schmelze vom 2 g 2.3.4-Triphenyl-cyclopentenolon (IV) trägt man 2 g Tolan ein. Es entsteht sogleich eine lebhafte Gasentwicklung, nach deren Ablauf (15 Min.) die graue Masse ruhig fließt. Nach Waschen der zerkleinerten Substanz mit Äther wird aus Benzol-Methanol umkristallisiert. Schmp. 246° (251°, korr.). Ausbeute 1.3 g. Mit dem aus Tetracyclon und Tolan hergestellten Pentaphenyl-benzol ergibt die Mischprobe keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Hexaphenyl-benzol.

Eine zuverlässige Vorschrift zur Herstellung von Hexaphenyl-benzol sei hier angegeben: Je 8 g Tetracyclon und Tolan werden auf 225° erhitzt. Die violette Schmelze gibt dabei lebhaft CO ab und erstarrt zu einem zunächst noch roten Krystallbrei. Durch langsames Steigern der Temperaturen auf 315° verliert sich die rote Farbe vollständig. Der braune Kuchen wird mit Toluol ausgekocht, wobei schon reines Hexaphenyl-benzol (Schmp. 426°) zurückbleibt. Es kann aus Nitro-benzol in schönen, farblosen Blättchen erhalten werden. Ausbeute etwa 10 g an reinem Produkt.

Hexaphenyl-benzol lässt sich in normaler Weise halogenisieren, sulfonyrieren und nitrieren. In letzterem Fall werden 6 Nitrogruppen recht leicht aufgenommen:



deren Reduktion zu entsprechenden diazotierbaren Aminen führt. Hierüber, sowie über die Umsetzungen der Penta- und Tetraphenyl-benzole wird später berichtet, ebenso wie über Dehydrierungsprodukte, die man aus solchen hochphenylierten Benzol-Derivaten, z. B. mit Aluminiumchlorid, erhalten kann.

398. E. Wedekind: Das optische Drehungsvermögen aktiver Ammoniumsalze als Mittel zur Erkennung von doppelten Umsetzungen in nicht-ionisierenden Lösungsmitteln (60. Mitteil. über das asymmetrische Stickstoffatom).

(Eingegangen am 6. November 1934.)

Über dieses Thema hatte ich im Frühjahr 1914 gelegentlich der von der Faraday Society veranstalteten Hauptdiskussion über „das optische Drehungsvermögen“ in London vorgetragen¹⁾. Hierüber erschien im Juli 1914 ein Bericht in den „Transactions of the Faraday Society²⁾“, aus dem zum Verständnis für einige spätere, w. u. zu beschreibende Messungen folgendes wiedergegeben sei:

Es hatte sich damals gezeigt, daß das aktive Benzyl-phenyl-methyl-propyl-ammoniumnitrat, das bekanntlich im Gegensatz zu den entsprechenden Haloidsalzen in chloroformischer Lösung zeitlich durchaus beständig ist, auf Zusatz eines beliebigen, in Chloroform löslichen — inaktiven — Ammoniumhaloides allmählich seine Drehung verliert, wie aus folgendem Beispiel hervorgeht:

0.1511 g $l\text{-}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}.\text{NO}_3$ (1 Mol) + 0.2572 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N.J}$ (2 Mole) in 20 ccm Chloroform bei 35°.

Min.	α	$1/t \log \alpha_0/\alpha t$
0	—0.86°	—
10	—0.78°	0.00424
20	—0.72°	0.00386
30	—0.68°	0.00336
50	—0.61°	0.00298
130	—0.37°	0.00282

¹⁾ vergl. auch meinen Vortrag in der Chemischen Gesellschaft zu Heidelberg vom 8. III. 1919. „Über Umsetzungen und homogene Gleichgewichte von Elektrolyten in nicht-dissoziierenden Lösungsmitteln“; referiert in Chem.-Ztg. 1919, 296.

²⁾ Bd. 10, Teil I.