

$$[\alpha]_D^{19} = -0.58^\circ \times 5.032/0.1612 = -18.1^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

4.998 mg Sbst.: 7.300 mg CO₂, 2.040 mg H₂O. — 3.458 mg Sbst.: 0.788 mg Br. — 13.610 mg Sbst.: 4.644 mg AgJ.

C₂₃H₃₂O₁₄Br₂ (692.10). Ber. C 39.88, H 4.66, Br 23.09, CH₃O 4.48.

Gef. „ 39.83, „ 4.57, „ 22.82, „ 4.51.

6.6'-Dijod-pentaacetyl-1'-β-methyl-1-*d*-glykosido-*d*-glykosid.

0.2 g der Dibromverbindung und 0.2 g Jodnatrium werden in einem Einschluß-Röhrchen mit 4 ccm absol. Aceton übergossen, wobei schon bei 15–20° Lösung eintritt, und nach dem Einschmelzen 8 Stdn. im Wasserbade erwärmt. Jetzt wird das Röhrchen geöffnet, das Aceton verdampft und der Rückstand mit Wasser verrieben, wobei die Jodverbindung in Flocken ausgeschieden wird. Die Substanz wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0.2 g = 88 % d. Th. Man löst sie in 10 ccm heißem absol. Methylalkohol, aus welchem 0.18 g beim Erkalten auskrystallisieren. Der Schmelzpunkt dieser Substanz beträgt 222° unter langsamer Bräunung. Nochmaliges Umkrystallisieren aus absol. Methylalkohol ändert ihn nicht mehr.

$$[\alpha]_D^{16} = -0.24^\circ \times 5.032/0.1804 = -6.7^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Ein zweites Präparat zeigte:

$$[\alpha]_D^{18} = -0.12^\circ \times 5.032/0.1038 = -5.8^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Die Helferichsche Substanz zeigte nach seinen Beobachtungen $[\alpha]_D = -7.4$ bis 7.5° in Chloroform.

Unsere Substanzprobe zeigte mit dem nach der Vorschrift von Helferich dargestellten 1-β-Methyl-6.6'-dijod-cellobiose-pentaacetat (Schmp. 219.5° unter nachheriger Bräunung) einen Misch-Schmelzpunkt von 206°, nachdem schon bei 194° eine deutliche Sinterung eingetreten war. Nach dem Schmelzen beginnt eine langsame Bräunung.

Die Arbeit wurde mit materieller Hilfe der „Rockefeller Foundation“ ausgeführt, wofür wir bestens danken.

410. G. Wittig und B. Obermann: Über das 1.1.2.2-Tetraphenyl-cyclopropan (VI. Mitteil. über Ringschluß und Radikal-Bildung¹⁾).

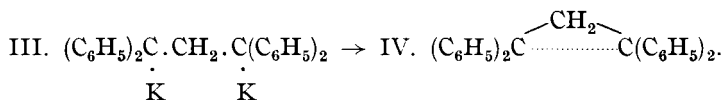
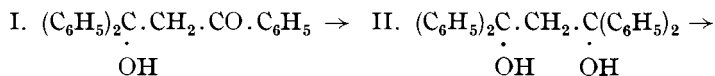
[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule, Braunschweig.]

(Eingegangen am 14. November 1934.)

Mit der Darstellung und Untersuchung der Eigenschaften des 1.1.2.2-Tetraphenyl-cyclopropans (IV) sollte ein Beitrag zu der Frage geliefert werden, in welcher Weise sich im Cyclopropan die Ringspannung und die Häufung von Phenylgruppen an einer Bindungsstelle als „valenz-auflockernde“ Faktoren überlagern.

Die Synthese des Kohlenwasserstoffes wurde über die folgenden Stufen durchgeführt:

¹⁾ V. Mitteil.: G. Wittig u. H. Petri, A. 505, 17 [1933].



Größere Schwierigkeiten bereitete die Darstellung des Tetraphenyl-propandiols (II) aus Malonsäure-diäthylester, da dessen Umsetzung mit Phenyl-magnesiumbromid — wie bereits W. Diltthey und E. Last²⁾ festgestellt haben — bei der Bildung des Diphenyl-phenacyl-carbinols (I) stehen bleibt. Versuche, die Grignard-Reaktion bis zum Glykol II vorzutreiben, scheiterten, da das Keto-carbinol bei der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid unter energischeren Bedingungen in Benzophenon und Acetophenon zerfällt, die dann sinngemäß unter Bildung von Triphenyl-carbinol und Diphenyl-methyl-carbinol weiterreagieren. Auch die Umsetzung des Diphenyl-phenacyl-carbinols mit dem additionsfreudigeren Phenyl-lithium bei 15–20° führte den Molekül-Zerfall herbei, dem erst bei tiefen Temperaturen (–80°) Einhalt geboten wird; unter diesen milden Bedingungen läßt sich das Tetraphenyl-propandiol gewinnen.

Dieses ebenfalls zersetzliche Diol geht bei längerem Stehen in kaltem Methanol, das Spuren von HCl enthält, in den gewünschten Glykol-dimethyl-äther (II, OCH₃ statt OH) über. Beim Schütteln einer Lösung dieses Tetraphenyl-dimethoxy-propans in Dioxan mit einer Natrium-Kalium-Legierung (unter Stickstoff) wurden beide Methoxylgruppen gegen Kalium ausgetauscht (Schorigin-Zieglersche Äther-Spaltung). Der Reaktionsverlauf konnte dadurch sichergestellt werden, daß man die entstandene rote metallorganische Verbindung III der Alkoholyse unterwarf, bei der diese glatt in das bereits bekannte 1.1.3.3-Tetraphenyl-propan³⁾ überging (Mischprobe).

Als man nun aus dem 1.1.3.3-Tetraphenyl-1.3-dikalium-propan die Kaliumatome mittels Tetramethyl-äthylenbromids herausnahm, erhielt man nach der Aufarbeitung eine farblose, krystallisierte Verbindung vom Schmp. 165.5°, der nach der Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung die Summenformel C₂₇H₂₂ zukam. Die naheliegende Möglichkeit, daß hier das 1.1.3.3-Tetraphenyl-propylen vorliegt, scheidet aus, da das vergleichsweise hergestellte Präparat⁴⁾ schon bei 127° schmilzt und konz. Schwefelsäure eine gelbe Farbe erteilt. Unser Kohlenwasserstoff löst sich farblos in konz. Schwefelsäure, ein Verhalten, das sich auch nicht mit der Konstitution des ebenfalls bekannten 1.1.3.3-Tetraphenyl-allens⁴⁾ vereinbart, da dieses eine violette Halochromie zeigt; außerdem liefert das bei 165° schmelzende Allen-Derivat in Mischung mit dem Kohlenwasserstoff C₂₇H₂₂ eine starke Schmelzpunkts-Depression.

²⁾ B. **37**, 2639 [1904].

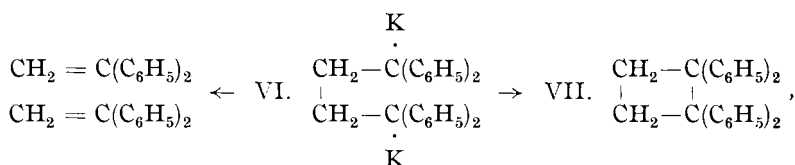
³⁾ Vorländer u. Siebert, B. **39**, 1028 [1906].

⁴⁾ Vorländer u. Siebert, l. c.

Es bleibt also nur noch die Möglichkeit, daß sich bei der Abspaltung der Kaliumatome die Ketten-Enden zum Dreiring⁵⁾ verknüpft haben. Mit der Konstitution des Tetraphenyl-cyclopropan im Einklang steht auch sein Verhalten gegenüber Alkalimetall: entsprechend dem 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthan und ähnlich gebauten Tetraarylderivaten wird auch der vorliegende Kohlenwasserstoff unter Bildung der Dikaliumverbindung III aufgespalten, die bei der Alkohololyse das wohldefinierte 1.1.3.3-Tetraphenylpropan liefert.

Entgegen unsern Erwartungen ist der Cyclopropan-Abkömmling außerordentlich stabil. Er schmilzt unzersetzt bei 165,5° und übersteht sogar z. T. die Vakuum-Destillation. Seine Lösungen sind luft-beständig; viertelstündiges Kochen einer Probe in Eisessig läßt ihn intakt, während das zum Vergleich herangezogene 1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-dimethyl-äthan (V)⁶⁾ unter denselben Bedingungen völlig zersetzt wird und in ein Gemisch von 1.1-Diphenyl-äthan und V. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \text{---} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
 $\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$
 1.1-Diphenyl-äthylen übergeht. Selbst längeres Kochen einer Lösung des Tetraphenyl-cyclopropan in brom-haltigem Tetrachlorkohlenstoff greift den Kohlenwasserstoff nicht an; das Tetraphenyl-butan hingegen wird hierbei unter Aufnahme von Brom zerstört.

Aus diesen Versuchen ist soviel mit Sicherheit zu entnehmen, daß der Cyclopropan-Ring nicht die erwartete Auflockerung der C—C-Bindung (in IV punktiert gezeichnet) herbeiführt. Vielmehr scheint es, daß die Einbettung dieser Bindung in das in sich geschlossene Valenz-System des Dreiringes eine Verfestigung durch inneren Ausgleich (Elektronen-Koppelung) bewirkt. Für weitere Vergleichs-Zwecke war es wünschenswert, in den Untersuchungs-Kreis die 1.1.2.2-Tetraphenyl-cycloparaffine mit höherer Ringgliederzahl miteinzubeziehen. Während sich das 1.1.2.2-Tetraphenyl-cyclobutan der Synthese entzieht, da die hierfür in Frage kommende Ausgangs-Verbindung VI bei der Eliminierung der Kaliumatome ausschließlich 1.1-Diphenyl-äthylen statt des Cyclobutan-Derivates VII liefert⁷⁾:



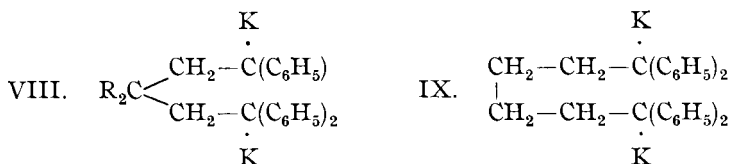
stand zu erwarten, daß die Gewinnung des 1.1.2.2-Tetraphenyl-cyclopentans und -hexans auf analogem Wege keine Schwierigkeiten bieten

⁵⁾ Daß der entsprechende Sechsring unter Bildung des 1.1.2.2.4.4.5.5-Octaphenyl-cyclohexans entstanden ist, widerspricht der gefundenen Summenformel $\text{C}_{27}\text{H}_{22}$; vergl. hierzu die Ringbildung des Cyclopropan-tetracarbonesters-(1.1.2.2) nach Gregor u. Perkin, Journ. chem. Soc. London **83**, 780 [1903].

⁶⁾ Ziegler u. Schnell, A. **437**, 232 [1924]. Hrn. Ziegler sei für die freundliche Überlassung einer Substanzprobe gedankt, die auffallenderweise in siedendem Eisessig in einen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 159—160° und mit der Summenformel $\text{C}_{28}\text{H}_{26}$ oder $\text{C}_{28}\text{H}_{24}$ übergeht.

⁷⁾ G. Wittig u. v. Lupin, B. **61**, 1629 [1928]; W. Schlenk u. E. Bergmann, A. **463**, 6 [1928].

würde. Deren Darstellung konnte bis zur Stufe der Dikaliumverbindungen VIII (R = H oder CH₃) und IX:



durchgeführt werden⁸⁾. Aber der Ringschluß zum Fünf- und Sechsring⁸⁾ mißlang, da sich im Gegensatz zum Verhalten der metallorganischen Verbindung III bei der Abspaltung der beiden Kaliumatome die endständigen Kohlenstoffatome nicht inner-molekular absättigten, sondern zwischen-molekulare Bindungen unter Bildung polymerer Kohlenwasserstoffe eingingen.

Beschreibung der Versuche.

A. Zur Synthese des 1.1.2.2-Tetraphenyl-cyclopropan.

1.1.3.3-Tetraphenyl-propandiol-(1.3) (II): 2 g 1.1-Diphenyl-2-benzoyl-äthylalkohol (I)⁹⁾ löst man in 60 ccm absol. Äther und läßt im Stickstoffstrom und unter Kühlung mit Kohlendioxyd-Schnee + Äther (−80°) eine Lösung von 0.8 g Phenyl-lithium in 40 ccm absol. Äther langsam und unter dauerndem Schütteln hinzutropfen. Nach 1-stdg. Stehen gießt man das Reaktionsgut in Wasser, trennt die beiden Schichten und verjagt den Äther. Der Rückstand liefert nach dem Verreiben mit Methanol und dem Absaugen etwa 2 g Rohprodukt vom Schmp. 106–108°. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 90–100°) bildet das Glykol farblose Krystalle vom Schmp. 112–113.5°.

0.0381 g Sbst.: 0.1187 g CO₂, 0.0218 g H₂O.

C₂₇H₂₄O₂. Ber. C 85.3, H 6.3. Gef. C 85.0, H 6.4.

Im Misch-Schmelzpunkt mit dem bei 113–114° schmelzenden Äthanol zeigt das Glykol eine starke Depression. Konz. Schwefelsäure erteilt es eine gelbe Farbe.

1.1.3.3-Tetraphenyl-1.3-dimethoxy-propan: 2 g des Glykols II werden in 20 ccm Methanol unter Erwärmen gelöst und nach dem Abkühlen einige Tropfen HCl-haltigen Methanols hinzugegeben. Nach 3-tägigem Stehen haben sich stark lichtbrechende Krystalle abgeschieden, die bei der Zerewitinoff-Probe kein Methan entwickeln. Der Dimethyläther läßt sich aus Benzin (Sdp. 90–100°) umkrystallisieren und schmilzt rein bei 174–175°. Ausbeute 0.3 g.

0.0142 g Sbst. (nach Zeisel, Vieböck u. Schwappach): 4.14 ccm n/10-Na₂S₂O₃.

C₂₉H₂₈O₂. Ber. OCH₃ 15.2. Gef. OCH₃ 15.1.

1.1.3.3-Tetraphenyl-propan: Eine Lösung von 0.2 g 1.1.3.3-Tetraphenyl-1.3-dimethoxy-propan in 10 ccm reinstem Dioxan¹⁰⁾ wird in einer Schlenk-Röhre mit etwa 0.2 g einer Kalium-Natrium-

⁸⁾ Näheres im exper. Teil; ferner Wittig u. M. Leo, B. **63**, 943 [1930].

⁹⁾ Diltthey u. Last, B. **37**, 2639 [1904].

¹⁰⁾ Zur Reinigung wird trocknes Dioxan über Benzophenon-kalium destilliert und über Natrium-Draht aufbewahrt.

Legierung unter Stickstoff geschüttelt. Nach Beendigung der Äther-Spaltung (ungefähr 30 Stdn.) wird die entstandene rote Kaliumverbindung mit Methanol zersetzt, das überschüssige Metall in Lösung gebracht und Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt. Die sich abscheidenden Nadeln werden abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausbeute 0.13 g vom Schmp. 135—136°. Mischprobe mit dem vergleichsweise dargestellten 1.1.3.3-Tetraphenyl-propan¹¹⁾ liefert keine Schmelzpunkts-Depression.

1.1.2.2-Tetraphenyl-cyclopropan (IV): 0.2 g 1.1.3.3-Tetraphenyl-1.3-dimethoxy-propan werden wie oben mit einer Kalium-Natrium-Legierung umgesetzt. Nach etwa 30 Stdn. öffnet man die Schlenk-Röhre und fügt 0.1 g Tetramethyl-äthylenbromid hinzu, wobei sich der Röhren-Inhalt entfärbt. Sofort saugt man ihn auf einer Glasfritten-Nutsche ab, die etwa 2 cm hoch mit Seesand gefüllt ist; das Dioxan entfernt man im Vakuum, den Rückstand nimmt man in Äther auf, den man anschließend mit Wasser wäscht. Nach dem Abdunsten des Äthers bleibt ein Öl zurück, das beim Verreiben mit Petroläther krystallin erstarrt. Ausbeute an Rohprodukt vom Schmp. 161—163° bis zu 0.04 g. Aus Methanol umkrystallisiert, schmilzt das Cyclopropan-Derivat scharf bei 165.5°.

4.278 mg Sbst.: 14.610 mg CO₂, 2.480 mg H₂O.

C₂₇H₂₂. Ber. C 93.59, H 6.4. Gef. C 93.14, H 6.5.

Molgew.-Best. (kryoskopisch): 0.06550 g Sbst. in 6.153 g Benzol: $\Delta = 0.170^\circ$.

C₂₇H₂₂. Ber. Molgew. 346. Gef. Molgew. 322.

Verhalten gegen Alkalimetall: 20 g des Cyclopropan-Derivates werden in 2 ccm reinstem Dioxan mit einem Tropfen einer Kalium-Natrium-Legierung (unter Stickstoff) 2 Tage geschüttelt. Die entstandene rote Dikaliumverbindung und das überschüssige Metall zersetzt man mit Alkohol und fügt Wasser bis zur beginnenden Krystallisation hinzu. Die abgeschiedenen Krystalle schmelzen bei 135—136° und geben mit dem 1.1.3.3-Tetraphenyl-propan keine Schmelzpunkts-Depression.

B. Zur Synthese des 1.1.2.2-Tetraphenyl-cyclopentans.

1.1.5.5-Tetraphenyl-pentandiol-(1.5): 2 g Glutarsäure-dimethylester löst man in 60 ccm absol. Äther und läßt eine Lösung von 5 g Phenyl-lithium in 40 ccm absol. Äther hinzutropfen. Nach 1 Stde. wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen und die ätherische Schicht abgehoben. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und nach dem Verjagen des Lösungsmittels verbleibt ein erstarrender Rückstand, den man auf Ton streicht. Das Glykol bildet nach dem Umlösen aus Benzol + Petroläther farblose Krystalle vom Schmp. 111—112°. Ausbeute etwa 3 g.

0.0372 g Sbst.: 0.1163 g CO₂, 0.0236 g H₂O.

C₂₉H₂₈O₂. Ber. C 85.3, H 6.9. Gef. C 85.3, H 7.1.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Glykol mit rotstichig-blauer Halochromie.

1.1.5.5-Tetraphenyl-1.5-dimethoxy-pentan: 0.5 g des Glykols löst man in warmem Methanol (20 ccm) und gibt einige Tropfen einer methylalkoholischen Salzsäure hinzu. Über Nacht scheiden sich Krystalle ab, die bei 123—126° schmelzen und bei der Zerewitinoff-Probe kein

¹¹⁾ Vorländer u. Siebert, B. **39**, 1028 [1906].

Methan entwickeln. Aus Benzol + Methanol farblose Krystalle vom Schmp. 127.5—129.5°. Ausbeute bis zu 0.2 g.

0.0183 g Subst. (nach Zeisel, Vieböck u. Schwappach): 4.96 ccm n_{D10}^2 -Na₂S₂O₃.
C₃₁H₃₂O₂. Ber. OCH₃ 14.2. Gef. OCH₃ 14.0.

1.1.5.5-Tetraphenyl-pentan: Eine Lösung von 1 g 1.1.5.5-Tetraphenyl-1.5-dimethoxy-pentan in 30 ccm reinem Dioxan schüttelt man mit 1 g einer Kalium-Natrium-Legierung (unter Stickstoff). Nach wenigen Minuten tritt eine gelbe Farbe auf, die bald in ein Ziegelrot übergeht, und nach etwa 24 Stdn. ist die Äther-Spaltung beendet. Nach der Zersetzung des Röhren-Inhaltes mit Methanol verjagt man das Lösungsmittel, nimmt den Rückstand in Äther auf und wäscht die ätherische Lösung mit Wasser. Destilliert man den Äther ab, so bleibt ein viscoses Öl, das beim Verreiben mit Methanol krystallin wird. Ausbeute an Rohprodukt vom Schmp. 73—75° 0.5 g. Der wenig krystallisier-freudige Kohlenwasserstoff kann aus Alkohol umgelöst werden und schmilzt in reinem Zustande bei 79—80°.

4.760 mg Subst.: 16.110 mg CO₂, 3.190 mg H₂O.
C₂₉H₂₈. Ber. C 92.5, H 7.5. Gef. C 92.3, H 7.5.

Versuche zur Darstellung des 1.1.2.2-Tetraphenyl-cyclopentans.

I) 1 g 1.1.5.5-Tetraphenyl-1.5-dimethoxy-pentan setzt man wie oben mit einer Kalium-Natrium-Legierung um und fügt nach beendeter Äther-Spaltung eine absol.-ätherische Lösung von 0.55 g Tetramethyl-äthylenbromid hinzu, wobei sich der Röhren-Inhalt entfärbt. Zur Entfernung des überschüssigen Metalls saugt man ihn sofort auf einer Glasfritten-Nutsche über Seesand ab. Nach dem Verjagen des Dioxans im Vakuum nimmt man den Rückstand in Äther auf und wäscht mit Wasser. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verblieb ein zähes Öl, das beim Verreiben mit Methanol zu einer amorphen Masse erstarrte. Da das erhaltene Produkt sich nicht umkrystallisieren ließ, wurde es nach längerem Stehen im Vakuum roh zur Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung gebracht. Erweichen um 60—80°.

4.233 mg Subst.: 14.095 mg CO₂, 2.670 mg H₂O.
C₂₉H₂₈. Ber. C 93.0, H 7.0. Gef. C 90.8, H 7.1.

Molgew.-Best. (kryoskop.): 0.0668 g Subst. in 6.153 g Benzol: $\Delta = 0.101^\circ$.
C₂₉H₂₇. Ber. Molgew. 374. Gef. Molgew. 553.

(Vermutlich sind der Substanz anhaftende Lösungsmittel-Spuren dafür verantwortlich zu machen, daß der C-Wert der Analyse und das Molekulargewicht zu klein gefunden wurden.)

II) Eine Lösung von 0.6 g 1.1.5.5-Tetraphenyl-1.5-dikalium-pentan in Dioxan wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft-Sauerstoff in 100 ccm absol. Äther eingegossen. Hierzu läßt man langsam und unter stetem Umschütteln eine ätherische Lösung von 0.3 g Tetramethyl-äthylenbromid zutropfen, wobei sich der Röhren-Inhalt entfärbt. Auch das Arbeiten mit stark verdünnten Lösungen führte wieder zu unde-finierbaren Gemischen.

Verhalten des Polymerisates gegen Alkalimetall: Schüttelt man eine Lösung des Kohlenwasserstoff-Gemisches in absol. Äther mit der gleichen Gewichtsmenge einer Kalium-Natrium-Legierung (unter Stickstoff),

so bildet sich unter Rotfärbung des Röhren-Inhaltes das 1.1.5.5-Tetraphenyl-1.5-dikalium-pentan, das nach der Alkoholyse als 1.1.5.5-Tetraphenyl-pentan nach Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde.

III) Umsetzung von 1.2-Dinatrium-1.1.2.2-tetraphenyl-äthan mit Trimethylenbromid: 0.5 g Tetraphenyl-äthylen in 20 ccm reinem Dioxan schüttelt man 1 Tag unter Stickstoff mit 0.5 g Natrium-Pulver. Zu der dunkelbraunen Lösung des Dinatrium-Adduktes läßt man im Stickstoffstrom eine absol.-ätherische Lösung von Trimethylenbromid zutropfen, bis sich der Röhren-Inhalt entfärbt hat. Hierauf saugt man rasch auf einer Glasfritten-Nutsche über Seesand ab und fügt zu dem Filtrat Wasser bis zur beginnenden Krystallisation. Die abgeschiedenen farblosen Krystalle schmolzen bei 221–222° und erwiesen sich als identisch mit dem Tetraphenyl-äthylen¹²⁾. Das gewünschte Cyclopentan-Derivat war also nicht entstanden.

Zum gleichen Ergebnis führte die Umsetzung des Dilithium-tetraphenyl-äthans mit Trimethylenbromid. Zur Darstellung des Lithium-Adduktes aus Tetraphenyl-äthylen und Lithium war es erforderlich, der Dioxan-Lösung ein Körnchen Natrium beizufügen, da das Lithium ohne dieses „Induktionsmittel“ den ungesättigten Kohlenwasserstoff nicht angriff.

C. Zur Synthese des 1.1.2.2-Tetraphenyl-4.4-dimethyl-cyclopentans.

1.1.5.5-Tetraphenyl-3.3-dimethyl-pentandiol-(1.5): Eine Lösung von 4 g 3.3-Dimethyl-glutarsäure-dimethylester¹³⁾ in 30 ccm absol. Äther versetzt man unter Stickstoff mit einer ätherischen Lösung von etwa 9 g Phenyl-lithium unter Umschütteln. Nachdem das Reaktionsgemisch $\frac{1}{2}$ Tag unter Stickstoff gestanden hat, gießt man es in Eiswasser und hebt die ätherische Schicht ab. Man trocknet über Natriumsulfat, destilliert den Äther ab und verreibt den Rückstand mit Methanol, um das Öl zum Erstarren zu bringen. Das getrocknete Rohprodukt (etwa 6 g), das sich nur unter großem Substanz-Verlust reinigen läßt, trägt man nochmal in eine ätherische Lösung von 9 g Phenyl-lithium ein. Nach längerem Stehen gießt man das Reaktionsgut in Eiswasser und arbeitet die ätherische Schicht wie oben auf. Der krystallin erstarrende Rückstand liefert nach dem Umlösen aus Benzin (Sdp. 60–70°) farblose Prismen vom Schmp. 156–157°. Ausbeute 3 g.

0.0324 g Sbst.: 0.1011 g CO₂, 0.0216 g H₂O.

C₃₁H₃₂O₂. Ber. C 85.3, H 7.4. Gef. C 85.1, H 7.5.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Glykol mit orangefarbener Farbe.

1.1.5.5-Tetraphenyl-3.3-dimethyl-1.5-dimethoxy-pentan: I) Der übliche Versuch, das Glykol durch Behandeln mit methylalkohol. Salzsäure in seinen Dimethyläther zu verwandeln, mißlingt, da statt dessen unter intramolekularer Wasser-Abspaltung das 2.2.6.6-Tetraphenyl-4.4-dimethyl-pentamethylenoxyd entsteht. Eine Lösung von 0.5 g 1.1.5.5-Tetraphenyl-3.3-dimethyl-pentandiol-(1.5) in absol. Methanol, das eine Spur HCl enthält, läßt man 2 Tage bei 15–20° stehen. Es scheiden sich

¹²⁾ vergl. Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 10 [1928].

¹³⁾ Darstellung nach G. Komppa, B. **32**, 1421 [1899].

die farblosen Krystalle des Glykol-anhydrids aus, die nach dem Umlösen aus Eisessig bei 149–150.5° schmelzen. Ausbeute 0.2 g.

0.03115 g Sbst.: 0.1016 g CO₂, 0.0208 g H₂O.

C₃₁H₃₀O. Ber. C 89.0, H 7.2. Gef. C 89.0, H 7.5.

In konz. Schwefelsäure orangegelbe Halochromie.

II) Darstellung des Glykol-dimethyläthers: Zu einer Lösung von 0.5 g 1.1.5.5-Tetraphenyl-3.3-dimethyl-pentandiol-(1.5) in 30 ccm absol. Äther läßt man im Stickstoffstrom soviel einer nach K. Ziegler¹⁴⁾ dargestellten ätherischen Lösung von Phenyl-isopropyl-kalium zulaufen, bis die rote Farbe der metallorganischen Verbindung deutlich bestehen bleibt. Nun kühlt man das Schlenk-Rohr, das jetzt das Dikalium-glykolat¹⁵⁾ enthält, in Eiswasser, fügt 3 ccm Methyljodid hinzu und erhitzt das verschlossene Rohr 3 Stdn. auf 100°. Der Röhren-Inhalt wird darauf mit Wasser durchgeschüttelt, und das Lösungsmittel verjagt. Der Rückstand, der nach dem Verreiben mit Methanol krystallin erstarrt, liefert nach wiederholtem Umlösen aus Alkohol farblose Krystalle vom Schmp. 115–116°. Ausbeute 0.3 g.

0.04875 g Sbst. (nach Zeisel, Vieböck u. Schwappach): 13.60 ccm n₁₀-Na₂S₂O₃.
C₃₃H₃₆O₂. Ber. OCH₃ 14.4. Gef. OCH₃ 14.4.

Der Dimethyläther löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

1.1.5.5-Tetraphenyl-3.3-dimethyl-pentan: Eine Lösung von 0.3 g 1.1.5.5-Tetraphenyl-3.3-dimethyl-1.5-dimethoxy-pentan in 20 ccm reinem Dioxan schüttelt man 1 Tag mit 0.7 g einer Kalium-Natrium-Legierung unter Stickstoff. Die Äther-Spaltung gibt sich an der nach wenigen Minuten auftretenden goldgelben Farbe zu erkennen, die schließlich in blutrot übergeht. Man zersetzt den Röhren-Inhalt mit Methanol, entfernt das Lösungsmittel und nimmt den Rückstand in Äther auf. Nach dem Waschen der ätherischen Lösung und dem Trocknen über Chlorcalcium destilliert man den Äther ab. Das erstarrende Öl liefert nach dem Umlösen aus Methanol farblose Krystalle vom Schmp. 88–89°.

0.002435 g Sbst.: 0.008197 g CO₂, 0.001848 g H₂O.

C₃₁H₃₂. Ber. C 92.0, H 8.0. Gef. C 91.8, H 8.5.

Versuch zur Darstellung des 1.1.2.2-Tetraphenyl-4.4-dimethyl-cyclopentans: 0.3 g 1.1.5.5-Tetraphenyl-3.3-dimethyl-1.5-dimethoxy-pentan behandelt man wie oben mit 0.7 g einer Kalium-Natrium-Legierung und fügt dann unter Stickstoff 0.2 g Tetramethyl-äthylenbromid hinzu, wobei sich der Röhren-Inhalt entfärbt. Zur Beseitigung des überschüssigen Metalls saugt man auf einer Glasritzen-Nutsche über Seesand ab. Hierauf läßt man das Lösungsmittel im Vakuum verdunsten, nimmt den Rückstand in Äther auf, wäscht und trocknet die Lösung und entfernt schließlich den Äther. Es verbleibt ein farbloses Harz, das nicht zur Krystallisation zu bringen ist.

¹⁴⁾ A. 473, 18 [1929].

¹⁵⁾ Bei der Einwirkung von metallischem Kalium auf das Pentandiol bildet sich nur das Monokalium-glykolat.