

daß diese Größe gegen außerhalb des Moleküls liegende Wirkungen oft sehr unempfindlich ist.

Die verschiedenen Anschauungen erlauben in mehreren Richtungen eine experimentelle Prüfung, die wir bereits teilweise in Angriff genommen haben.

Unsere Arbeiten wurden durch den Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle unsern besten Dank zum Ausdruck bringen möchten.

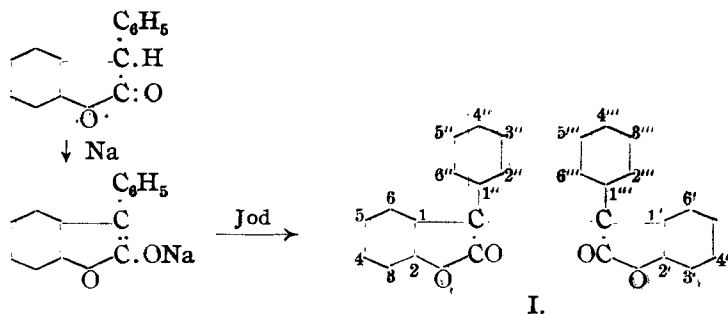
122. Adalbert Löwenbein: Radikal-Dissoziation von arylierten Bernsteinsäure-Derivaten, I: Über die Radikal-Dissoziation von 2.2-Dioxy-tetraaryl-bernsteinsäure-bislactonen (In Gemeinschaft mit Walter Folberth.)

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 22. Januar 1925.)

Die Frage nach der Radikal-Dissoziation von Hexaaryl-äthanen, in denen je eine Arylgruppe durch carbonyl-haltige Gruppen ersetzt ist, wurde bisher nur wenig erörtert. In dieser Hinsicht konnten wir feststellen, daß die 2.2'-Dioxy-tetraaryl-bernsteinsäure-bislactone (I)¹⁾ in heißen Lösungen (> 100°) beträchtlich in tiefgefärbte Radikale zerfallen. In dieser Abhandlung sei zunächst hauptsächlich über das Verhalten des genauer untersuchten 5.5'-Dimethyl-2.2'-dioxy-tetraarylbernsteinsäure-bislactons berichtet.

Die Darstellung und Eigenschaften der Bislactone.

Als zweckmäßigste Darstellungsmethode dieser Verbindungen hat sich die Einwirkung von Jod auf die Natrium-enolate der *o*-Oxy-diphenyl essigsäure-lactone erwiesen. Die Vereinigung der beiden Lactonreste

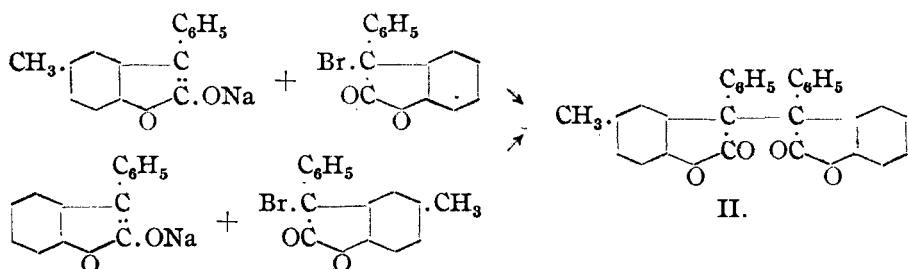


erfolgt spontan bei Zimmertemperatur unter Verbrauch von 1 Mol. Jod auf 2 Mol. Lacton-enolat. Wahrscheinlich ist ihre Kohlenstoffverknüpfung zu Bernsteinsäure-Derivaten in Anbetracht der analogen Verdoppelung von zahlreichen anderen Enolaten unter ähnlichen Bedingungen und der Tatsache, daß die genannten Lacton-enolate mit organischen Halogenverbindungen sich glatt unter Bildung von C-Derivaten umsetzen (Löwenbein und Simonis, a. a. O.). Dementsprechend entstehen die Bislactone

¹⁾ Löwenbein, Simonis, B. 57, 2040 [1924].

auch bei der Umsetzung von Lacton-enolaten mit *o*-Oxy-diphenyl-brom-essigsäure-lactonen.

Für die Konstitution der Bis lactone als Bernsteinsäure-Derivate ist kennzeichnend, daß bei der Umsetzung von 2-Oxy-diphenyl-brom-essigsäure-lacton mit dem Enolat des 5-Methyl-2-oxy-diphenyl-essigsäure-lactons, sowie bei der von 5-Methyl-2-oxy-diphenyl-brom-essigsäure-lacton mit dem Enolat des 2-Oxy-diphenyl-essigsäure-lactons dasselbe Produkt II entsteht:



Ein Tetramethylderivat des Bis lactons entsteht ferner direkt bei der Kondensation von Mandelsäurenitril mit 1,3,4-Xylenol. Die Dehydrierung des intermediär entstehenden, monomeren Lactons zum Bis lacton bewirkt vermutlich die als Kondensationsmittel angewandte Schwefelröhre.

Die Bis lactone sind farblose, gut krystallisierende Verbindungen. Ihre Lösungen in geeigneten, hochsiedenden Lösungsmitteln sind zunächst farblos, beim Erwärmen färben sie sich, bei etwa 100° beginnend, blau bis blauviolett, welche Farbe bei höherer Temperatur sich sehr vertieft und beim Abkühlen wieder verschwindet. Einen charakteristischen Schmelzpunkt zeigen sie nicht; dieser hängt von der Art des Erhitzens ab und erfolgt unter Blaufärbung (Misch-Schmelzpunkt des Radikals mit dem undissoziierten Anteil).

Beim längeren Schütteln mit methylalkoholischer Kalilauge erleidet das Bis lacton eine Spaltung. Als einseitiges Spaltungsprodukt wurde *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure isoliert. Die anderseitig entsprechende *o*-Oxy-diphenyl-glykolsäure konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Die Dissoziation der Bis lactone.

Daß die beim Erwärmen der Lösungen eintretende Blaufärbung auf eine Radikal-Dissoziation zurückzuführen ist, wurde mit Hilfe von physikalischen Methoden nachgewiesen: Nachdem das Molekulargewicht des Bis lactone auf kryoskopischem Wege festgestellt wurde, haben wir es in der blauen siedenden toluolischen Lösung ermittelt²⁾ und gefunden, daß das Molargewicht des in dieser Hinsicht zunächst genau untersuchten 5,5'-Dimethyl-Derivates dabei im Maße der Verdünnung regelmäßig sinkt. Die erhaltenen Werte sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

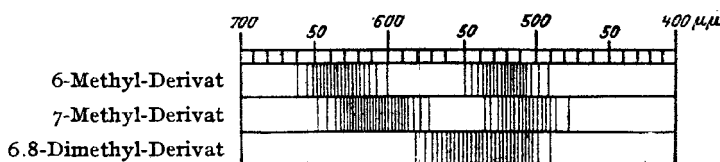
²⁾ Die molekulare Siedepunktserhöhungs-Konstante für Toluol konnten wir keiner uns zugänglichen Quelle entnehmen. Sie wurde zu 32.4 ermittelt

g Sbst. auf 100 g Toluol	Verdünnung (Mol./Liter)	$M_{\text{gef.}}$	Dissoziat.-Grad	Dissoziat.-Konstante ³⁾
0.2121	238.45	312	0.43	0.00136
0.4229	119.59	343	0.30	0.00107
0.6060	83.46	357	0.25	0.00100
0.9697	52.16	370	0.205	0.00101
1.5860	31.89	396	0.125	0.00175
2.1465	23.40	409	0.09	0.00038
				Mittelwert 0.00109

$M_{\text{ber.}}$ für das Bis lacton 446. $M_{\text{ber.}}$ für das Radikal 223.

Die Radikal-Lösungen gehorchen nicht dem Beerschen Gesetz. In Reagensglas-Versuchen konnten wir deutlich beobachten, daß die Farbintensität der Lösung in siedendem Äthylbromid beim Verdünnen beträchtlich zunimmt. Colorimetrische Bestimmungen konnten wegen der nur bei erhöhter Temperatur erfolgenden Dissoziation nicht ausgeführt werden.

Die optische Untersuchung der blauen Radikal-Lösungen bietet einen weiteren Anhaltspunkt für die Radikal-Dissoziation der Bis lactone. In Äthylbromid-Lösungen (Konzentration 1:100) konnten für die einzelnen Radikale bei einer Schichtdicke von 15 mm und einer Temperatur von ca. 130° folgende Absorptionsspektren beobachtet werden:



Bei sinkender Temperatur verengen sich die Banden nach der Mitte zu, und kurz vor Verschwinden der Lösungsfarbe (Dissoziationsgrenze) sind nur noch zwei scharf abgegrenzte Linien sichtbar. Die allmähliche Veränderung des Spektrums (die mit einer deutlichen Erniedrigung der Farbintensität verbunden ist) dürfte unter der Voraussetzung, daß die Radikale durch den Temperaturwechsel keine chemische Veränderung erleiden, nur so erklärt werden können, daß der Gehalt der Lösungen am farbigen Anteil (Radikal) bei sinkender Temperatur abnimmt. Hieraus ergibt sich aber, daß das Gleichgewicht zwischen Radikal und Bis lacton von der Temperatur abhängt, was nur bei einer Radikal-Dissoziation zwanglos zu verstehen ist.

Die Reaktionen der Radikale.

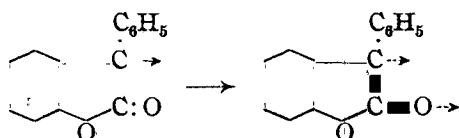
Die Lösungen der Radikale sind gegen Luft-Sauerstoff nur wenig empfindlich, erst bei längerem Einleiten von reinem Sauerstoff entfärbt sich die blaue Lösung unter Bildung eines schwerlöslichen, krystallinen Radikal-Peroxyds; Stickoxyd bewirkt keine Veränderung der Radikale.

Empfindlicher sind die Radikale gegenüber Reduktionsmitteln. So werden sie von Phenyl-hydrazin unter Entfärbung und Stickstoff-Entwicklung augenblicklich zu den monomeren *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lactonen hydriert. Die Reaktion verläuft quantitativ in folgender Richtung:

³⁾ vergl. P. Walden, Chemie der freien Radikale, Leipzig 1924, S. 287.

druck können, indem der in einer oder anderer Reaktionsrichtung verbrauchte tautomere Anteil sich in diesem Falle noch schneller nachbilden würde als bei gewöhnlichen Keto-Enol-Gleichgewichten.

Wir glauben vielmehr, daß die freien Radikale sich in einem innerkomplexen Zustand befinden, wodurch ihr Verhalten gut erklärt werden kann. Die bei der Dissoziation der Bis lactone primär entstehenden Methylradikale dürften ähnlich den Triphenyl-methylen eine besondere Affinität zu negativen Elementen, also zu Sauerstoff, haben. Die Lactomethyle enthalten nun im Gegensatz zu den Triaryl-methylen eine Carbonylgruppe in der Nachbarschaft zum zentralen Kohlenstoffatom, und es ist sehr nahe liegend, anzunehmen, daß zwischen der freien Kohlenstoffvalenz und der Partialvalenz des Carbonyl-Sauerstoffs angesichts der großen Affinität und räumlich günstigen Lage (intramolekulare Dimension) ein Austausch erfolgen muß. Die weitere Folge dieses intramolekularen Valenzausgleiches wäre ein „Fließen“ der Valenz in dem so entstandenen lockeren Dreiringsystem, wobei durch die Inanspruchnahme der Restvalenz des Sauerstoffatoms die Carbonyl-Doppelbindung teilweise aufgelöst und die am Carbonyl-Kohlenstoff frei gewordenen Valenzbeiträge auf die benachbarten Ringatome übertragen werden. In diesem Sinne würden die Radikale Gebilde darstellen, die die freie Radikalvalenz auf das Methyl-Kohlenstoffatom und das Carbonyl-Sauerstoffatom verteilt enthalten, etwa nach folgendem Schema:



Die Zersplitterung der freien Valenz erklärt nun einerseits die im allgemeinen herabgesetzte Reaktionsfähigkeit der Radikale, andererseits zugleich ihre Fähigkeit je nach der Affinität der zugeführten Reagenzien tautomer reagieren zu können. Die Verteilung der freien Valenz, d. h. die Neigung des Radikals als „Ketomethyl“ oder als „Enoxy“ in Reaktion zu treten, dürfte von der Beschaffenheit der Substituenten bzw. vom Grad der Sättigung der in der dimeren Form enthaltenen CO-Gruppen abhängen.

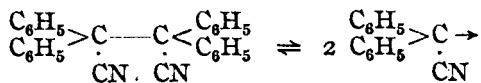
Die hier beschriebenen Radikale weisen eine in gewissen Beziehungen unverkennbare Ähnlichkeit mit den von R. Pummerer untersuchten Dehydronaphthol-Radikalen⁴⁾, sowie den von St. Goldschmidt⁵⁾ aufgefundenen Phenanthroxylen auf. Die Darstellung dieser beiden Radikalklassen bzw. der zugehörigen dimeren Verbindungen erfolgt durch Dehydrierung von Phenolen in alkalischer Lösung — eine Reaktion, die mit der zur Bildung unserer Bis lactone führenden Einwirkung von Jod auf Alkali-enolate auf gemeinsamer Grundlage beruht. Obwohl die genannten Autoren, für die dimeren Substanzen eine Äthan-Formel verneinend, einerseits die Konstitution eines Chinoläthers, andererseits die eines Peroxyds empfehlen, erkennen wir unseren Bis lactonen dennoch die bereits oben in Erwägung gezogene Äthan-Formel zu. Während die von Pummerer und Goldschmidt studierten bimolekularen Produkte in Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur dissoziieren und demnach schon bei ihrer Darstellung teilweise in Radikale

⁴⁾ B. 47, 2957 [1914], 52, 1403, 1414, 1416 [1919].

⁵⁾ B. 55, 3197 [1922]; A. 488, 202 [1924].

zerfallen, entstehen unsere Bislactone beträchtlich unterhalb der Temperaturgrenze der Dissoziation. Entsprechend der Auffassung von K. H. Meyer⁶⁾ hat man bei der C-Verdoppelung von Enolaten unter der Einwirkung von Jod keine Veranlassung, freie Radikale als Zwischenstufen anzunehmen, um so weniger als ihre Bildung durch die tiefe Farbe sich bemerkbar machen müßte. Nachdem die so erhaltenen Bislactone durch Erwärmen ihrer Lösungen zur Radikal-Dissoziation gebracht und kurze Zeit in diesem Zustand gehalten worden waren, krystallisierten sie nach dem Erkalten unverändert aus. Hieraus folgt, daß die Reaktionen der Radikale zur Rekonstruktion der dimeren Verbindungen keine genügende Anhaltspunkte bieten. Für die Assoziation der Radikale ist eben nicht nur die Verteilung der freien Valenz am Kohlenstoff und Sauerstoff, sondern auch die Assoziationstendenz der genannten Atome ausschlaggebend. Da nun aber Kohlenstoffatome bekanntlich viel mehr zur Assoziation neigen als Sauerstoffatome, könnte eine C-Assoziation selbst bei solchen Ketomethyl-Radikalen erfolgen, die am Kohlenstoff nur einen verkümmerten, zur Bildung eines Radikal-Peroxyds kaum ausreichenden Teil der freien Valenz enthalten.

Schließlich sei noch mitgeteilt, daß, wie der eine von uns schon vor längerer Zeit gefunden hat, sichere Anzeigen für eine Radikal-Dissoziation auch anderer Derivate der Tetraphenyl-bernsteinsäure, namentlich des Dinitrils⁷⁾ vorhanden sind:



Der Radikal-Zerfall erfolgt in diesem Falle erst bei 140°. Die Radikale selbst sind hier orange gefärbt. Eine nähere Untersuchung hierüber ist im Gange.

Beschreibung der Versuche.

5,5'-Dimethyl-2,2'-dioxy-tetraphenyl-bernsteinsäure-bislacton.

22 g 5-Methyl-2-oxy-diphenyl-essigsäure-lacton wurden in 200 ccm absol. Äther suspendiert und unter Zusatz von 2,3 g Natriumdraht gelinde erwärmt. Nach Verlauf von etwa 1¹/₂ Stdn. war das Metall verbraucht, und das Lacton ging unter Bildung eines Enolats in Lösung. Diese wurde portionsweise mit einer konz. ätherischen Lösung von 12,8 g Jod versetzt. Die Farbe des Jods verschwand sofort unter lebhafter Wärmetönung und Natriumjodid-Abscheidung. Es wurde schnell abfiltriert und das Filtrat, worin die Krystallisation bald einsetzt, offen über Nacht stehengelassen. Das so erhaltene Bislacton wurde mit dem aus dem Filtrerrückstand durch Waschen mit Wasser von Natriumjodid befreiten Produkt vereinigt, mit warmem Alkohol gewaschen und aus siedendem Xylol umkrystallisiert. Ausbeute: 17 g.

Das 5,5'-Dimethyl-2,2'-dioxy-tetraphenyl-bernsteinsäure-bislacton krystallisiert in farblosen Prismen (aus Xylol), die beim raschen Erhitzen unscharf bei 200—203° unter tiefblauer Färbung schmelzen. Es ist kaum löslich in warmem Äther, Alkohol und Benzin, leichter in Benzol, Chloroform und Eisessig, ferner in Toluol, Xylol, Äthylbromid und Brombenzol. Die Lösungen in den letztgenannten hochsiedenden Solvenzien nehmen beim Erhitzen eine intensiv blaue Farbe an, die beim Erkalten wieder verschwindet.

⁶⁾ A. 379, 58 [1911].

⁷⁾ K. Auwers und V. Meyer, B. 22, 1227, [1889].

0.2065 g Sbst.: 0.6095 g CO₂, 0.0965 g H₂O.

C₈₀H₂₄O₄. Ber. C 80.71, H 4.97. Gef. C 80.52, H 5.40.

Molekulargewichts-Bestimmung. a) Kryoskopisch in Benzol. 0.1475 g Sbst. in 24.3 g Benzol: Depr. 0.070°. — 0.2495 g Sbst. in 24.3 g Benzol: Depr. 0.115°.

Mol.-Gew. Ber. 446. Gef. 434, 445.5.

b) Ebullioskopisch in Toluol⁸⁾ (Apparat von Beckmann⁹⁾). 1. 0.0210 g Sbst. in 9.9 g Toluol: Depr. 0.022°. — 2. 0.0425 g Sbst. in 10.05 g Toluol: Depr. 0.040°. — 3. 0.0600 g Sbst. in 9.9 g Toluol: Depr. 0.055°. — 4. 0.0960 g Sbst. in 9.9 g Toluol: Depr. 0.085°. — 5. 0.1570 g Sbst. in 9.9 g Toluol: Depr. 0.130°. — 6. 0.2125 g Sbst. in 9.9 g Toluol: Depr. 0.170°.

Mol.-Gew. Ber. 446. Gef. 312, 343, 357, 370, 396, 409.

Die diesen Werten entsprechenden Dissoziations-Grade usw. befinden sich im allgemeinen Teil dieser Abhandlung tabellarisch zusammengestellt.

Durch methylalkoholische Kalilauge erleidet das Molekül des Bislactons eine Spaltung. 3 g der Substanz wurden mit 30 mg einer 10-proz. methylalkoholischen Kalilauge 2 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erwärmt. Die entstandene gelbe, klare Lösung wurde mit der 5-fachen Menge Wasser versetzt und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Die hierbei erfolgende, ölige Ausscheidung wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende, dichte Öl schied beim Verreiben mit wenig Benzol farblose Krystalle (Schmp. 118°) der 5-Methyl-2-oxy-diphenyl-essigsäure (1.2 g) aus, die durch die leichte Anhydrierung in ihr Lacton und Vergleich mit einem Präparat anderen Ursprunges¹⁰⁾ identifiziert wurde. Das in der benzolischen Mutterlauge gelöste andere saure Spaltungsprodukt konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Die Spaltung des Bislactons zur genannten Säure erfolgt auch beim 6-stdg. Schütteln einer Aufschlämmung des Bislactons in methylalkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur.

Wird die Lösung des Bislactons in hochsiedenden Solvenzien im dissoziierten Zustand längere Zeit erhitzt, so erleiden die Radikale auch in Kohlensäure-Atmosphäre eine Selbstersetzung. 5 g Bislacton wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben, aus dem die Luft durch reines, trocknes Kohlendioxyd verdrängt wurde, in 40 g Xylol gelöst und unter Abschluß von Feuchtigkeit und langsamem Durchleiten von Kohlendioxyd 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die anfangs tiefblaue Farbe der Lösung ging nach Verlauf der ersten Stunde in eine dunkelgrüne über, welche sich schließlich aufhellte. Nach Abdestillieren des Xylols (unter vermindertem Druck) hinterblieb eine grünlich fluorescierende, zähe Masse, die in den meisten organischen Lösungsmitteln sich leicht auflöste, aber nicht krystallin erhalten werden konnte.

Einwirkung von Sauerstoff auf das Radikal.

In eine siedende Lösung von 5 g Bislacton in 20 g Xylol wurde ein Strom trocknen Sauerstoffs eingeleitet, wobei im Verlauf einer Stunde die anfangs blaue dissoziierte Lösung bald grün und schließlich gelbbraun wurde.

⁸⁾ Als molekulare Siedepunktserhöhungs-Konstante wurde für reines Toluol 32.4 ermittelt.

⁹⁾ Apparat für Heizung mit strömendem Dampf: Ph. Ch. 40, 144 [1902], 44, 164 [1903].

¹⁰⁾ Bistrzycki, Simonis, B. 28, 991 [1895].

Nach Erkalten schieden sich gelbliche Krystalle des Peroxyds aus (2.5 g), die sich beim Einengen der Lösung unter vermindertem Druck nur unbedeutend vermehrten. Der Rückstand besteht im wesentlichen aus gelben Schmierern. Das Radikal-Peroxyd krystallisiert aus siedendem Benzol in farblosen Krystallen, die bei 175—180° unt. Zers. schmelzen. Es ist in den üblichen organischen Solvenzien schwer löslich, die heißen Lösungen sind farblos.

0.1916 g Sbst.: 0.5242 g CO₂, 0.0850 g H₂O.

C₃₀H₂₈O₈. Ber. C 75.29, H 4.64. Gef. C 74.62, H 4.96.

Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf das Radikal.

Eine siedende Lösung von 2 g Bislacton in 5 ccm Xylol wurde mit einer Lösung von Phenyl-hydrazin in Xylol (1:10) tropfenweise versetzt. Das Radikal wird dabei sofort unter Stickstoff-Entwicklung zum Lacton der 5-Methyl-2-oxy-diphenyl-essigsäure hydriert. Das Ende der Reaktion ist am plötzlichen Verschwinden der blauen Radikalfärbung gut zu erkennen. So wurde ein Verbrauch von 0.46 g Phenyl-hydrazin (theoretisch 0.48 g) festgestellt. Das Xylol wurde durch Einleiten von Wasserdampf abgeblasen und der gelbe, feste Rückstand durch Verreiben mit wenig Alkohol zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle wurden abgesaugt, getrocknet (1.8 g) und aus Alkohol umkrystallisiert. Sie zeigen den Schmp. 103° und wurden als 5-Methyl-2-oxy-diphenyl-essigsäure-lacton identifiziert.

In ähnlicher Weise dehydriert das Radikal Hydrazobenzol spontan zum Azobenzol unter Bildung des monomeren Lactons. Demgegenüber wird es von Hydrochinon nicht verändert.

5-Methyl-2.2'-dioxy-tetraphenyl-bernsteinsäure-bislacton.

Diese Verbindung wurde sowohl durch Einwirkung von 5-Methyl-2-oxy-diphenyl-brom-essigsäure-lacton auf das Enolat des 2-Oxy-diphenyl-essigsäure-lactons, wie auch durch die von 2-Oxy-diphenyl-brom-essigsäure-lacton auf das Enolat des 5-Methyl-2-oxy-diphenyl-essigsäure-lactons nach folgenden Angaben dargestellt. Eine wie oben angegeben dargestellte ätherische Natriumenolat-Lösung des Lactons ($\frac{2}{100}$ Mol.) wurde mit einer ätherischen Lösung des Brom-lactons ($\frac{2}{100}$ Mol.) versetzt. Die Kondensation erfolgt sofort unter Ausscheidung von Natriumbromid. Nach kurzem Stehen wurde abfiltriert und das bald Krystalle abscheidende Filtrat freiwillig verdunsten gelassen. Der Rückstand wurde nach Waschen mit warmem Alkohol und Äther aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute je 3.5 g.

Die Produkte beider Umsetzungen sind unter sich identisch. Das Bislacton zeigt beim raschen Erhitzen den Schmp. 163—165° unter Blaufärbung. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie beim oben beschriebenen höheren Homologen. Die heißen Lösungen dissoziieren in blaue Radikale.

0.1695 g Sbst.: 0.5002 g CO₂, 0.0702 g H₂O. — 0.1876 g Sbst.: 0.5533 g CO₂, 0.0796 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₄. Ber. C 80.53, H 4.66. Gef. C 80.51, 80.46, H 4.63, 4.75.

Außer dem schon früher¹¹⁾ beschriebenen 2.2'-Dioxy-tetraphenyl-bernsteinsäure-bislacton wurden noch folgende Bislactone dargestellt, die alle Erscheinungen einer Radikal-Dissoziation zeigen.

¹¹⁾ Löwenbein, Simonis, a. a. O.

4.4'-Dimethyl-2.2'-dioxy-tetraphenyl-bernsteinsäure-bislacton.

Entsteht durch Einwirkung von Jod (2.8 g) auf eine ätherische Lösung des Natrium-enolats vom 4-Methyl-2-oxy-diphenyl-essigsäure-lacton (5 g). Ausbeute 3 g. Farblose, kleine Prismen (aus Xylol), die unscharf bei 200° unter Färbung und Zersetzung schmelzen. Farbe der Radikale: blauviolett. Die Löslichkeitsverhältnisse und Eigenschaften sind ähnlich wie bei dem oben beschriebenen isomeren Bislacton.

0.1982 g Sbst.: 0.5845 g CO₂, 0.0948 g H₂O.

C₃₀H₂₄O₄. Ber. C 80.71, H 4.97. Gef. C 80.46, H 5.35.

3.5.3'.5'-Tetramethyl-2.2'-dioxy-tetraphenyl-bernsteinsäure-bislacton

wurde direkt nach der Kondensation von 1.3.4-Xylenol mit Mandelsäurenitril, ohne das monomere Lacton isolieren zu können, erhalten. 100 g 1.3.4-Xylenol und 50 g Mandelsäurenitril wurden unter Zusatz von 300 ccm 73-proz. Schwefelsäure 1½ Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt. Das aus zwei Flüssigkeitsschichten bestehende Reaktionsgemisch wurde dann in viel Wasser gegossen, wobei eine halbfeste Masse sich ausschied, die in Äther aufgenommen und mit einer verd. Sodalösung wiederholt gewaschen wurde. Der nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterbliebene ölige Rückstand wurde in warmem Alkohol gelöst und mehrere Tage offen stehen gelassen, wobei das Bislacton langsam auskristallisierte. Es wurde aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute 12 g. Es bildet farblose, blaue Prismen (aus Eisessig), die bei etwa 200° unter tiefvioletter Färbung schmelzen. In warmen hochsiedenden Lösungsmitteln ist es unter Dissoziation in violett gefärbte Radikale löslich.

0.2028 g Sbst.: 0.6022 g CO₂, 0.1065 g H₂O. — 0.2080 g Sbst. in 22.3 g Benzol: Δ 0.100° (kryoskopisch).

C₃₂H₂₈O₄. Ber. C 80.99, H 5.52, M.-G. 474. Gef. C 81.01, H 5.87, M.-G. 466.

5.5'-Dimethyl-2.2'-dioxy-4''.4'''-dimethoxy-tetraphenyl-bernsteinsäure-bislacton

entsteht ähnlich dem weiter oben beschriebenen Bislacton bei der Einwirkung von Jod auf das Natrium-enolat des 5-Methyl-2-oxy-4'-methoxy-diphenylessigsäure-lactons in ätherischer Lösung. Farblose Prismen (aus Xylol), schmilzt bei etwa 200° unter blauer Färbung. Dissoziiert in Lösungen oberhalb von 100° zu blauen Radikalen.

0.1843 g Sbst.: 0.5115 g CO₂, 0.0854 g H₂O.

C₃₂H₂₈O₆. Ber. C 75.88, H 5.17. Gef. C 75.72, H 5.06.

Das aus dem 5-Methyl-2-oxy-2'-methoxy-diphenyl-essigsäure-lacton¹³⁾ in glatter Weise gewonnene 5.5'-Dimethyl-2.2'-dioxy-2''.2'''-dimethoxy-tetraphenyl-bernsteinsäure-bislacton schmilzt bei 200° und verhält sich ähnlich der oben angeführten isomeren Verbindung.

0.1783 g Sbst.: 0.4930 g CO₂, 0.0834 g H₂O.

C₃₂H₂₈O₆. Ber. C 75.88, H 5.17. Gef. C 75.43, H 5.23.

¹³⁾ A. Bistrzycki, J. Paulus, R. Perrin, B. 44, 2596 [1911].