

in Beziehung bringen. In diesem System haben wir es, ebenso wie bei den zweiwertigen Alkoholen, Aminen, Acetalen und gewissen Halogenderivaten

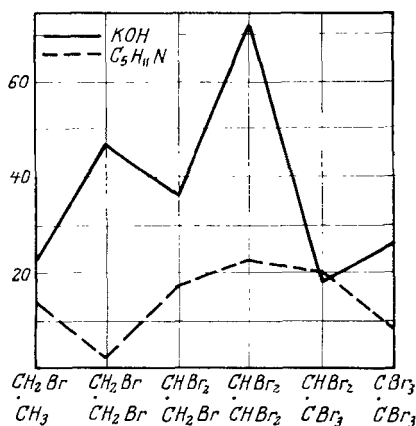


Fig. 3.

Ich beschließe diese Arbeit mit der neuen, in Fig. 3 wiedergegebenen, sehr reichhaltigen, periodischen Kurve.

132. Georg Wittig und Martin Leo: Über Ringspannung und Radikalbildung.

(Eingegangen am 8. März 1928.)

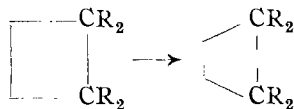
Die Ursachen der Radikal-Dissoziation gewisser hexasubstituierter Äthane sind des öfteren diskutiert, aber noch nicht klargestellt, da offenbar mehrere Faktoren — bestimmt die Raumerfüllung, die Valenz-Beanspruchung und der elektrochemische Charakter¹⁾ der Liganden an den dissoziations-fähigen Kohlenstoffatomen Einfluß besitzen und sich überlagern. Gehen wir von der primitiven Vorstellung aus, daß der Valenz-Betrag, der zwischen den beiden Äthan-Kohlenstoffatomen wirkt und dessen Größe von der Valenz-Beanspruchung und dem elektrochemischen Charakter der Substituenten abhängt, diese C-Atome nur im Normalabstand (von 1.54×10^{-8} cm) zusammenhält, so müssen alle Kräfte, die den Abstand zu vergrößern suchen, zur Molekülsplaltung führen, sofern sie groß genug sind. In den Hexaaryl-äthanen wäre die virtuelle²⁾ Raumerfüllung der Substituenten dafür verantwortlich zu machen, daß die beiden Kohlenstoffatome ihren Normalabstand nicht erreichen können.

Aber auch in gespannten Ringsystemen wie im Drei- und Vierring muß man, sofern man der Baeyerschen Arbeitshypothese von der Ablenkung der Tetraeder-Valenzen folgt, annehmen, daß Kräfte wirksam sind, die den

¹⁾ vergl. K. Ziegler, Ztschr. angew. Chem. 40, 1182 [1926].

²⁾ Virtuell, da den um Gleichgewichtslagen schwingenden Liganden eine größere Wirkungssphäre zukommt.

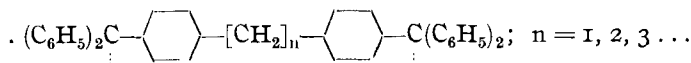
Abstand der Ringatome zu vergrößern suchen und unter den Bedingungen der Ringsprengung vergrößern. Es erschien daher reizvoll, die Dissoziations-Tendenz einer C—C-Bindung innerhalb eines Ringes an passend substituierten Kohlenstoffatomen zu studieren:



Eine Aufspaltung des Ringsystems mußte notwendig zu einer Kette mit zwei ungesättigten C-Atomen führen.

Praktisch ging man vom „Diradikal“ aus, wie wir der Kürze halber die Spaltstücke mit zwei „dreiwertigen“ Kohlenstoffatomen bezeichnen wollen, und untersuchte seine Assoziationsfähigkeit. Einzelne Diradikale sind bereits bekannt, z. B. das *p,p'*-Biphenylen-bis-[diphenyl-methyl] von Tschischibabin³⁾ und das entsprechende *m,m'*-Derivat von Schlenk⁴⁾. In jüngster Zeit kündigt Dilthey⁵⁾ die Darstellung weiterer Diradikale an, so daß wir genötigt sind, unser noch unvollständiges Material zu veröffentlichen.

Als nächstes Arbeitsziel im Rahmen dieser Erörterungen galt die Darstellung solcher 2-fach ungesättigter Kohlenwasserstoffe von dieser Zusammensetzung:



Aus dem Diphenyl-methan einerseits und dem Dibenzyl andererseits ließen sich nach Friedel-Crafts mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid die zugehörigen Ketone gewinnen. Zur Sicherheit bewies man in dem einen Falle, daß die Benzoylgruppen paraständig zur CH₂-Gruppe in die beiden Phenylreste eingetreten sind, dadurch, daß man aus dem *p,p'*-Dianilino-methan nach Sandmeyer das zugehörige Dinitril und aus diesem nach Grignard das *p,p'*-Dibenzoyl-diphenyl-methan darstellte und dessen Identität mit dem oben erwähnten Keton sicherstellte.

Die Behandlung der Diketone mit Phenyl-magnesiumbromid führte zu den zugehörigen Glykolen, von denen nur das Äthan-Produkt kristallisierte. Doch konnten beide Glykole mit Salzsäure-Gas unter geeigneten Versuchsbedingungen in gut kristallisierende Chloride verwandelt werden, die, an sich farblos, in heißem Eisessig grünliche Färbung zeigen, die beim Erkalten wieder verschwindet. Die Chloride lieferten bei Herausnahme des Halogens mit Naturkupfer C oder Quecksilber in Benzol prachtvoll gefärbte und luft-empfindliche Lösungen der gewünschten Diradikale. Das *p,p'*-Bis-[diphenyl-methyl]-diphenyl-methan geht mit leuchtend roter Farbe, das entsprechende Äthan mit dunkelblauvioletter Farbe in Lösung.

Bei Zusatz von Petroläther (unter Stickstoff) schieden sich aus beiden Lösungen schwach gelbe Flocken aus, die in überschüssigem Benzol wieder die ursprünglichen Lösungen bildeten. Nach mehrstündiger Sonnenlicht-Bestrahlung zersetzten sich die Radikale unter Entfärbung, weshalb bei ihrer Darstellung der Zutritt auch von diffusem Tageslicht möglichst vermieden wurde.

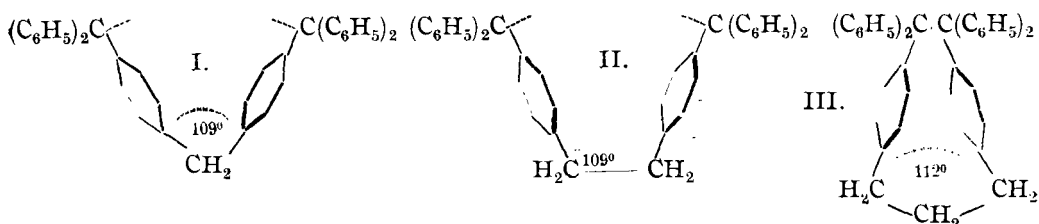
³⁾ B. 40, 1810 [1907].

⁴⁾ B. 48, 723 [1915].

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 117, 348 [1927].

Die Molekulargewichts-Bestimmungen nach der kryoskopischen Methode ergaben, daß die Radikale überwiegend in der monomeren Form in Benzol gelöst sind und etwa 20–30% der Dimeren⁶⁾ vorliegen. Da das Tolyldiphenyl-methyl ähnlich wie das Triphenyl-methyl unter gleichen Bedingungen größtenteils dimerisiert ist, so liegt es nahe, die größere Dissoziations-Tendenz der beschriebenen Diradikale im Sinne der oben entwickelten Anschauungen der gleichzeitig mitwirkenden Ringspannung zuzuschreiben.

Daß innerhalb des Diradikals eine gegenseitige Absättigung der beiden „dreiwertigen“ Kohlenstoffatome unmöglich ist, da die Ringspannung dem entgegensteht, geht aus Modell-Betrachtungen hervor:



sofern man sich die mit dem Benzolring unmittelbar verbundenen C-Atome mit jenem in einer Ebene liegend denkt, eine Vorstellung, die nach neueren Untersuchungen in der Diphenyl-Reihe zutrifft. Dann müßten in dem vom Propan sich ableitenden Diradikal (Schema III) die ungesättigten Kohlenstoffatome in Valenz-Ausgleich treten (nicht ganz spannungsfrei), eine Möglichkeit, an deren experimenteller Bestätigung gearbeitet wird. Ob allerdings im Falle II die angedeutete Zangenform vermöge der anziehenden Kräfte zwischen den beiden Radikal-Enden fixiert ist, bleibt dahingestellt, da jene Kräfte auf diese Entfernung hin kaum zur Wirkung gelangen dürften und die freie Drehbarkeit um die CH₂-CH₂-Achse zu berücksichtigen ist⁷⁾.

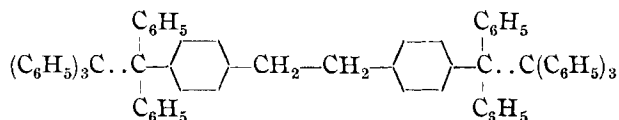
Da also ein Valenz-Ausgleich innerhalb der monomeren Form im Falle I und II nicht erfolgen kann, tritt eine Absättigung freier Valenz-Beträge im dimerisierten Molekül ein. Daß die Absättigung dabei vollständig erfolgt, geht daraus hervor, daß die Assoziationsprodukte fast farblos sind. Bei Zusatz von Petroläther fielen aus benzolischer Lösung schwach gelbliche flockige Niederschläge aus; weiter färbten sich die beim Schütteln an der Luft entfärbten Lösungen der Radikale wieder, da wie bei den Hexaaryl-äthanen der (demnach farblose) dimere Anteil bei Störung des Gleichgewichtes zu dissoziieren beginnt. Daß sich derartige komplizierte Ringsysteme mit Benzolkernen als Ringgliedern überhaupt bilden können, erklärt Schlenk⁸⁾ überzeugend damit, daß zwei vollkommen symmetrisch gebaute Hälften diesen Ring zusammensetzen. Schwingungen der im Ring befindlichen Benzolkern um Gleichgewichtslagen bedingen dann den leichten Zerfall zu den monomeren Diradikalen.

⁶⁾ Nur ein Annäherungswert, da sich vermutlich das Radikal zum kleinen Teil disproportioniert.

⁷⁾ Bekanntlich suchen sich in der Bernsteinsäure und im Äthylenglykol die OH-Gruppen möglichst weit voneinander zu entfernen, eine experimentell begründete Erscheinung, die m. E. mit der Pyramiden-Form des Pentaerythrits im Widerspruch steht.

⁸⁾ B. 48, 719 [1915].

Interesse bot die Darstellung dieses Körpers:

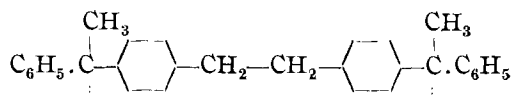


aus dem Triphenyl-methyl-natrium und dem *p,p'*-Bis-[diphenyl-chlor-methyl]-dibenzyl, da dieser Kohlenwasserstoff nur eine mäßige Dissoziation in Lösung zeigen sollte, da bei freier Drehbarkeit der $\text{CH}_2\text{---CH}_2$ -Achse eine spannungs-freie Anordnung möglich ist. Überraschenderweise beobachtete man die dunkelviolette Farbe des beschriebenen Diradikals, das bei Zusatz von Petroläther in Flocken ausfiel. Offenbar zieht das Triphenyl-methyl (überwiegend) die Dimerisation zu Hexaphenyl-äthan der Assoziation an das Diradikal vor, wofür eine ungezwungene Erklärung noch aussteht⁹⁾.

Die ungeheure Sauerstoff-Empfindlichkeit der Diradikale erhellt daraus, daß nach dem Absaugen in einer N-Atmosphäre die festen, pulvrigen Niederschläge an der Luft in kurzer Zeit verharzten und die gleiche Zusammensetzung zeigten, wie die Oxydationsprodukte, die durch Luft-Zufuhr zu der benzolischen Radikal-Lösung gewonnen wurden. Die Molekulargewichts-Bestimmung und Analysen deuten darauf hin, daß das Äthan-Derivat ein Sauerstoffatom, das Methan-Diradikal zum größten Teil zwei O-Atome unter Wahrung der monomeren Form aufgenommen hat.

Versuche, die ungesättigten C-Atome im Diradikal durch Umsetzung mit Chinon unter Bildung eines intramolekularen Hydrochinon-äthers zu verbrücken, führten zu keinem Resultat, da zwar Entfärbung der Lösungen, aber keine Krystallisation zu beobachten war.

Da die Ringspannung also die Dissoziations-Tendenz zu begünstigen scheint, lag die Möglichkeit vor, daß Verbindungen vom Typus der symmetrischen Tetryl-dialkyl-äthane, die an der Grenze der dissoziations-fähigen Äthane stehen¹⁰⁾, unter dem Einfluß der Ringspannung in Radikale zerfallen und Farbe zeigen. Man übertrug die elegante Methode von K. Ziegler¹¹⁾ zur Darstellung dieser Körperklasse auf die Bereitung des entsprechenden Diradikals:

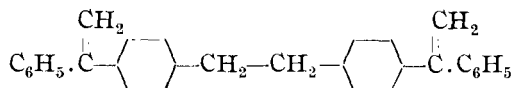


Aus dem *p,p'*-Dibenzoyl-dibenzyl gewann man durch Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid das zugehörige krystallisierende Glykol. Seine Veresterung bereitete anfänglich Schwierigkeiten, da sich viel leichter als bei den bekannten Diphenyl-alkyl-carbinolen Wasser unter Bildung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs:

⁹⁾ Eine gewisse Analogie findet sich in der Darstellung des Hexaphenyl-äthans aus Triphenyl-methylchlorid und Phenyl-magnesiumjodid, ohne daß auch nur Spuren von Tetraphenyl-methan entstehen: $2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{Cl} + 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgJ} \rightarrow 2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + 2 \text{MgClJ}$.

¹⁰⁾ Sie dissoziieren in Lösung nicht, disproportionieren sich aber unter energischen Bedingungen, wobei die Äthan-Bindung sich auflöst, A. 437, 232 [1924].

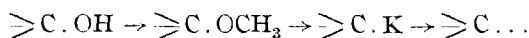
¹¹⁾ A. 437, 227 [1924].



abspaltet.

Bei einwöchentlichem Stehen der methylalkoholischen Lösung des Glykols bei Gegenwart einer minimalen Menge Salzsäure bildete sich der Dimethyläther des Glykols.

Wegen seiner Schwerlöslichkeit in Äther oder Benzol mußte die Umsetzung mit der Na-K-Legierung nach dem Schema:



in einer Dioxan-Lösung vorgenommen werden, die sich für diese Zwecke ausgezeichnet bewährte. Nach längerem Schütteln entstand die braune Dikalium-Verbindung, die nach der Beseitigung des überschüssigen Metalls mit Quecksilber und nach vorsichtiger Zugabe von Alkohol den prachtvoll silberglänzend krystallisierenden Kohlenwasserstoff *p,p'*-Bis-[α -phenyl-äthyl]-dibenzyl lieferte.

Bei der Fortnahme des Kaliums in der braunen Metallverbindung mit Tetramethyl-äthylenbromid¹²⁾, die zu dem eigentlichen Diradikal (s. o.) führen sollte, beobachtete man eine momentane Entfärbung, ohne daß auch nur vorübergehend ein Farbwechsel eingetreten wäre.

Aus der Lösung ließ sich ein weißes Pulver isolieren, das im Gegensatz zu den oben besprochenen Diradikalen ein ungewöhnlich hohes Molekulargewicht besitzt. Offenbar haben sich drei der primär entstandenen Diradikale zusammengelagert zu einem gegenüber Brom und Oxydationsmitteln überraschend beständigem Gebilde. Da das Pulver keine krystalline Struktur erkennen läßt, verlohnte eine röntgenographische Untersuchung dieses Polymerisationsproduktes.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und den Hoechster Farbwerken sei für die freundliche Überlassung von Chemikalien und Apparaten ergebenst gedankt.

Beschreibung der Versuche.

A. Reihe des Diphenyl-methans.

p,p'-Dibenzoyl-diphenyl-methan.

I. Zu 43 ccm Benzoylchlorid und 50 g Aluminiumchlorid (ohne Lösungsmittel) fügt man auf dem siedenden Wasserbade unter Umschütteln 20 g Diphenyl-methan. Nach dem Schwächerwerden der Salzsäure-Entwicklung nach etwa 3-stgd. Erhitzen zersetzt man die braune Schmelze mit Salzsäure und Eis, kocht sie mit Natronlauge durch und krystallisiert aus verd. Eisessig um. Schwach gelbliche Blättchen vom Schmp. 147.5–148.5°. Ausbeute 50%.

II. Aus *p,p'*-Diamino-diphenyl-methan gewinnt man nach dem Sandmeyerschen Verfahren das zugehörige Dinitril¹³⁾. 10 g davon in 125 ccm trockenem Benzol fügt man zu einer aus 3 g Magnesium, 14 ccm Brombenzol und 50 ccm absol. Äther bereiteten Lösung von Phenyl-magnesiumbromid. Nach 3-stgd. Kochen auf dem Wasserbade und dem vorsichtigen

¹²⁾ loc. cit.

¹³⁾ B. 27. 2235 [1894].

Zersetzen mit verd. Schwefelsäure wird das Keton abwechselnd aus verd. Eisessig und Schwerbenzin umkrystallisiert. Ausbeute 12 g.

0.1012 g Sbst.: 0.3186 g CO₂, 0.0508 g H₂O.

C₂₇H₂₀O₂. Ber. C 86.1, H 5.4. Gef. C 85.9, H 5.6.

p,p'-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-diphenyl-methan.

Man gibt zu einer Grignard-Lösung von 12 ccm Brom-benzol, 3 g Magnesium und 50 ccm absol. Äther 3 g *p,p'*-Dibenzoyl-diphenyl-methan, läßt über Nacht stehen und erhitzt dann noch $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade. Nach dem Zersetzen mit eiskalter Ammoniumchlorid-Lösung und dem Verdunsten des getrockneten Äthers hinterbleibt ein zähes Harz, das sich nicht zur Krystallisation bringen läßt und mit konz. Schwefelsäure rot gefärbt wird. Zur Weiterverarbeitung auf das

p,p'-Bis-[diphenyl-chlor-methyl]-diphenyl-methan

wird die trockne ätherische Lösung des Glykols mit Salzsäure-Gas gesättigt, wobei das Dichlorid auskrystallisiert. Man setzt 2—3 ccm Acetylchlorid zu, leitet nochmals HCl ein und läßt über Nacht stehen. Aus 9 g Keton erhält man 6—7 g des Chlorids. Farblose Parallelogramme vom Schmp. 157—160°.

0.1009 g Sbst.: 3.57 ccm n_{10}^2 -AgNO₃. — C₃₉H₃₀Cl₂. Ber. Cl 12.5. Gef. Cl 12.5.

Nach 3-tägigem Schütteln der benzolischen (oder ätherischen) Lösung des Dichlorids mit getrocknetem Naturkupfer C und $\frac{1}{2}$ -tägigem Schütteln bei etwa 90° (stets unter Licht-Abschluß) sind die entstandenen, leuchtend ziegelroten Lösungen halogen-frei. Die Darstellung des Radikals (C₆H₅)₂C·C₆H₄·CH₂·C₆H₄·C(C₆H₅)₂ und die Filtrationen der Lösungen werden unter Stickstoff in den bekannten Schlenkschen Apparaturen durchgeführt.

Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch): 0.5643 g Dichlorid, nach beendeter Umsetzung mit Naturkupfer C in 17.6 g Benzol: Δ = 0.216°.

C₃₉H₃₀. Ber. M.-G. 498. Gef. M.-G. 661.

Kontrollbestimmung mit Triphenyl-methan unter gleichen Versuchsbedingungen: 0.3546 g Sbst. in 17.64 g Benzol (dem Naturkupfer C und Kupferchlorür beigegeben ist): Δ = 0.160°.

C₁₉H₁₆. Ber. M.-G. 244. Gef. M.-G. 223.

Zur Isolierung des Radikals wurde 1. die ätherische Lösung unter Stickstoff auf ein kleines Volum eingeeengt und die intensiv gefärbte Lösung mit einer Kältemischung abgekühlt. Es konnte keine Krystallisation beobachtet werden. 2. Aus der benzolischen Lösung fiel auf Zusatz von Petrol-äther ein hellflockiger Niederschlag, der sich absaugen ließ. Im Exsiccator verschmierte er in kurzer Zeit unter Aufnahme von Sauerstoff.

0.1014 g Sbst.: 0.3269 g CO₂, 0.0560 g H₂O.

C₃₉H₃₀O₂. Ber. C 88.3, H 5.7. Gef. C 88.7, H 6.2.

Bei Einwirkung von Luft auf die benzolische Radikal-Lösung tritt Entfärbung ein; nach kurzer Zeit rötet sich die Lösung wieder und wird beim Umschütteln erneut entfärbt. Das Verschwinden und Wiederauftreten der Farbe läßt sich mehrfach beobachten. Nach dem Verdunsten des Benzols verbleibt ein fester Lack, dessen Zusammensetzung dem oben analysierten „Peroxyd“ entspricht.

Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch): 0.1428 g Sbst. in 13.23 g Benzol: $\Delta = 0.103^\circ$. — $C_{39}H_{30}O_2$. Ber. M.-G. 530. Gef. M.-G. 535.

B. Reihe des *symm.* Diphenyl-äthans.
p,p'-Dibenzoyl- α,β -diphenyl-äthan.

Entsprechend der Darstellung des *p,p'*-Dibenzoyl-diphenyl-methans. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Nitro-benzol fast rein in einer Ausbeute von 50%. Farblose Krystallblättchen vom Schmp. 174.5—176°.

0.1104 g Sbst.: 0.3478 g CO_2 , 0.0575 g H_2O .
 $C_{28}H_{22}O_2$. Ber. C 86.1, H 5.7. Gef. C 85.9, H 5.8.

p,p'-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]- α,β -diphenyl-äthan.

9 g des vorstehenden Diketons werden in 30 ccm Äther suspendiert und mit einer aus 3 g Magnesium, 12 ccm Brom-benzol in 50 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung 3 Stdn. auf dem Wasserbade umgesetzt. Nach dem Zersetzen mit eiskalter Chlorammonium-Lösung und dem Verjagen des Äthers hinterbleibt ein erstarrendes Öl. Aus Benzol farblose Nadeln vom unscharfen Schmp. 176—178° nach vorhergehendem Sintern.

0.1004 g Sbst.: 0.3224 g CO_2 , 0.0574 g H_2O .
 $C_{40}H_{34}O_2$. Ber. C 87.9, H 6.3. Gef. C 87.6, H 6.4.

Mit konz. Schwefelsäure rote Halochromie.

p,p'-Bis-[diphenyl-chlor-methyl]- α,β -diphenyl-äthan.

In eine siedende Lösung des Glykols (15 g) in 250 ccm Eisessig leitet man Salzsäure-Gas ein und läßt im Gasstrom erkalten. Die Abscheidung der Krystalle, die nach kurzer Zeit einsetzt, ist über Nacht beendet. Ausbeute 12.5 g. Schmp. 184—186° unter Zersetzung.

0.1018 g Sbst.: 0.3088 g CO_2 , 0.0519 g H_2O . — 0.2049 g Sbst.: 6.85 ccm $n_{10}AgNO_4$.
 $C_{40}H_{32}Cl_2$. Ber. C 82.3, H 5.5, Cl 12.2. Gef. C 82.8, H 5.7, Cl 11.9.

Mit konz. Schwefelsäure dunkelgrüne Färbung. Eine gleiche Farbe zeigt die Lösung in *o*-Kresol und in Eisessig beim Erhitzen, eine violette Farbe in Dimethyl-anilin und Benzoessäure-äthylester; beim Erkalten entfärben sich die Lösungen wieder.

Das Radikal $(C_6H_5)_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2$ entsteht unter denselben Bedingungen wie das oben beschriebene¹⁴⁾. Doch nimmt dieses eine intensiv blauviolette, in sehr dünnen Schichten purpurrote Farbe an.

Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch): 0.4860 g Dichlorid, nach beendeter Umsetzung mit Naturkupfer C in 17.6 g Benzol: $\Delta = 0.210^\circ$.
 $C_{40}H_{32}$. Ber. M.-G. 512. Gef. M.-G. 588.

In der Hitze werden die Lösungen rotstichiger, in Äther-Kohlensäure-Schnee erstarrt das Lösungsmittel unter Beibehaltung der intensiv violetten Färbung. Im Sonnenlicht tritt nach 3—4 Stdn. völlige Entfärbung der Lösung ein. Nach dem Verdunsten des Solvens verbleibt eine harzige Masse.

Zur Isolierung des Radikals fügt man zu der benzolischen (vorher filtrierten) Lösung unter Stickstoff Petroläther zu, wobei fast farblose Flocken

¹⁴⁾ Mit zerstäubtem Natrium reagiert die Benzol-Lösung des Dichlorids erst in der Hitze.

ausfallen, die abgesaugt werden (unter Stickstoff). Im evakuierten Exsiccator tritt wieder Verschmierung unter Sauerstoff-Aufnahme ein.

0.1017 g Sbst.: 0.3360 g CO₂, 0.0583 g H₂O.
C₄₀H₃₂. Ber. C 93.7, H 6.3. — C₄₀H₃₂O₂. Ber. C 88.2, H 5.9. — Gef. C 90.1, H 6.4.

Setzt man die Lösung des Radikals mit trockner Luft um, so beobachtet man (allerdings nur 1–2-mal) das Wiederauftreten und Verschwinden der Farbe bis zur entgültigen Entfärbung. Bei Zusatz von Petroläther fallen farblose Flocken von gleicher Zusammensetzung wie obige.

0.1150 g Sbst.: 0.3809 g CO₂, 0.0610 g H₂O. Gef. C 90.3, H 5.9. — Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch): 0.1185 g Sbst. in 13.2 g Benzol: Δ = 0.079°.
C₄₀H₃₂O₂. Ber. M.-G. 544. Gef. M.-G. 579.

Bei der Zugabe einer Chinon-Lösung zu der Radikal-Lösung in Benzol trat Entfärbung ein; mit Petroläther fielen Flocken, die nicht analysiert wurden.

Umsetzung des Radikals mit Triphenyl-methyl: Zu einer filtrierten Triphenyl-methyl-natrium-Lösung aus 2 g Triphenyl-methylchlorid wurde allmählich unter Umschütteln eine Lösung von 1.8 g *p,p'*-Bis-[diphenyl-chlor-methyl]- α,β -diphenyl-äthan in warmem Benzol gegeben. An Stelle der braunroten Farbe der Natriumverbindung trat die charakteristische violette Farbe des beschriebenen Diradikals, als fast die ganze Menge zugegeben war. Auf Zusatz von Petroläther fielen die fast farblosen Flocken des polymerisierten Diradikals.

p,p'-Bis-[phenyl-methyl-oxy-methyl]- α,β -diphenyl-äthan.

5 ccm Methyljodid werden in 50 ccm absol. Äther mit 2 g Magnesium umgesetzt, von dem nach Beendigung der Reaktion zurückgebliebenen Magnesium umgegossen und mit einer Lösung von 10 g *p,p'*-Dibenzoyldibenzyl versetzt. Nach 2-stdg. Kochen und Zersetzen mit eiskalter Ammoniumchlorid-Lösung läßt man den Äther verdunsten und krystallisiert das Glykol vorsichtig unter Vermeidung höherer Temperaturen um. Weißes Krystallpulver vom Schmp. 113–114.5°.

0.1866 g Sbst.: 0.5822 g CO₂, 0.1189 g H₂O.
C₃₀H₃₀O₂. Ber. C 85.3, H 7.2. Gef. C 85.2, H 7.1.

Während die Substanz in kochendem Alkohol unverändert bleibt, entsteht in heißem Eisessig momentan das

p,p'-Bis-[α -phenyl-äthenyl]- α,β -diphenyl-äthan.

Farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 117–119°.

0.1504 g Sbst.: 0.5142 g CO₂, 0.0910 g H₂O.
C₃₀H₂₆. Ber. C 93.2, H 6.8. Gef. C 93.3, H 6.8.

Die Lösung in Chloroform entfärbt Brom.

Dimethyläther des *p,p'*-Bis-[phenyl-methyl-oxy-methyl]- α,β -diphenyl-äthans.

3 g Glykol löst man in 50 ccm Methylalkohol, fügt 3 ccm 3-proz. methylalkohol. Salzsäure zu und läßt die Lösung, aus der nach 10 Min. unvollständig veräthertes Glykol ausfällt, eine Woche bei Zimmer-Temperatur stehen. Nach dem Absaugen und Auskochen mit Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 144–148°.

0.1380 g Sbst.: 0.4318 g CO₂, 0.0935 g H₂O.
C₃₂H₃₄O₂. Ber. C 85.3, H 7.6. Gef. C 85.4, H 7.6.

Bei längerem Kochen in Eisessig bildet sich unter Abspaltung von Methylalkohol der oben beschriebene ungesättigte Kohlenwasserstoff vom Schmp. 117—119°.

p,p'-Bis-[phenyl-methyl-kalium-methyl]- α,β -diphenyl-äthan.

1 g Dimethyläther in 30 ccm über Natrium getrocknetem Dioxan wird unter Stickstoff mit 1 g flüssiger Na-K-Legierung 30 Stdn. geschüttelt. Durch Amalgamieren beseitigt man das überschüssige Metall, von dem unter Stickstoff die braune Suspension der Dikalium-Verbindung abgossen werden kann.

Um sich von dem vollständigen Verlauf der Äther-Spaltung zu überzeugen, setzte man die Suspension mit Alkohol um und filtrierte die trübe Lösung. Bei Zugabe von Wasser schied sich das fast reine

p,p'-Bis-[α -phenyl-äthyl]- α,β -diphenyl-äthan

ab, das aus Äthylalkohol in prachtvoll silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 97—98° auskrystallisiert.

0.0995 g Sbst.: 0.3358 g CO₂, 0.0708 g H₂O.

C₃₀H₃₀. Ber. C 92.2, H 7.8. Gef. C 92.1, H 8.0.

Eine Chloroform-Lösung entfärbt Brom im gleichen Solvens nicht.

Bei der Umsetzung der Dikaliumverbindung (1 g) mit einer Lösung von 0.5 g Tetramethyl-äthylenbromid in Dioxan wird unter Entfärbung das Alkalimetall herausgenommen. Nach dem Filtrieren und Zusetzen von Methylalkohol zum Filtrat fällt ein farbloses Pulver, das nach dem Absaugen und Trocknen unscharf bei 110—115° schmilzt.

4.155 mg Sbst.: 13.975 mg CO₂, 2.720 mg H₂O.

(C₃₀H₂₈)_n. Ber. C 92.7, H 7.3. Gef. C 91.8, H 7.3.

Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch): 0.0908 g Sbst. in 13.2 g Benzol: $\Delta = 0.030^\circ$. — 0.2076 g Sbst. in 13.2 g Benzol: $\Delta = 0.076^\circ$.

Ber. M.-G. 1164. Gef. M.-G. 1170, 1050.

Marburg, Chemisches Institut.

133. H. Remy und L. Pellens: Über Chlorokomplexsalze des Wismuts.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 14. März 1928.)

Die Reihe der Veröffentlichungen, zu der diese Arbeit gehört¹⁾, hat das Ziel, in das Wesen der koordinativen Bindung tiefer einzudringen. Hierunter fällt das Studium der Frage, weshalb die verschiedenen Stoffe als Zentralatome ganz bestimmte Koordinationszahlen bevorzugen.

Im Anschluß an Kossel, der erstmalig die koordinativen Valenzen auf Coulombsche Anziehungskräfte zurückzuführen versuchte, hat schon Magnus²⁾ gezeigt, daß sich eine Bevorzugung bestimmter Koordinationszahlen daraus theoretisch ableiten läßt. Jedoch traten im einzelnen viele

¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **116**, 255 [1921]; **B. 58**, 1565 [1925]; Journ. prakt. Chem. [2] **114**, 137, 337 [1926].

²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **124**, 289 [1922].