

und Alkohol löslich. Zers.-Pkt. 205—210⁰ (nach Sintern von 195⁰ an). Aus den Mutterlaugen konnte kein reines Produkt mehr erhalten werden.

0.1003 g Sbst.: 0.0923 g CO₂, 0.0525 g H₂O, 0.0971 g BaSO₄. — 0.0526 g Sbst.: 13.7 ccm N (20⁰, 756 mm, 23-proz. Lauge).

C₁₀H₂₈N₁₀S₂O₈. Ber. C 25.0, H 5.8, N 29.2, S 13.3. Gef. C 25.1, H 5.9, N 29.5, S 13.3.

7. Dekamethylen-di-biguanid-Sulfat,
 NH₂.C(:NH).NH.C(:NH).NH.[CH₂]₁₀.NH.C(:NH).NH.C(:NH).NH₂,
 H₂SO₄.

Dekamethylen-diamin - Hydrochlorid¹⁸⁾: Aus Sebacinsäure wurde wie beim Hexamethylen-diamin das Chlorid mit Thionylchlorid und aus ihm mit konz. Ammoniak das Säure-amid gewonnen. Das Rohprodukt mußte nochmals in konz. Salzsäure gelöst und mit der 4-fachen Menge Wasser gefällt werden. Mehrere Versuche der Nitril-Darstellung mit Phosphorpentachlorid, wie sie beim Hexamethylenkörper gut durchführbar sind, ergaben hier sehr schlechte Ausbeuten. Man verfährt am besten so, daß man das Gemisch von trockenem Amid mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentoxyd in ein schon auf 220⁰ angeheiztes Ölbad bringt und beim Unterdruck der Wasserstrahl-Pumpe das entstehende Nitril überdestillieren läßt. Man erhält es so sehr rein in 60—80-proz. Ausbeute. Die in der 20-fachen Menge wasser-freiem Äthanol mit der 3¹/₂-fachen Gewichtsmenge Natrium bei 60—70⁰ durchgeführte Reduktion ergab 60% der theoretischen Ausbeute.

Dekamethylen-di-biguanid-Sulfat: 22 g Dekamethylen-diamin, die aus dem Hydrochlorid mit Natronlauge in Freiheit gesetzt worden waren, wurden mit 200 ccm Wasser und 60 g Guanyl-*S*-äthyl-thioharnstoff-Hydrobromid über Nacht stehen gelassen. Das entstandene Biguanid wurde wie beim 1- $[\beta$ -Oxy-äthyl]-biguanid über das Kupfersalz gereinigt. Als das Filtrat vom Kupfersulfid-Niederschlag bei Unterdruck auf 50 ccm eingeeengt worden war, krystallisierten über Nacht aus ihm 15 g kurze, verfilzte Nadeln aus. Aus der Mutterlauge wurde noch eine weitere Menge gewonnen. Leicht in Wasser, kaum in Alkohol und Aceton löslich. Schmp. 115⁰ (Zersetzung unter Aufschäumen bei 122⁰).

0.0545 g Sbst.: 15.7 ccm N (23⁰, 758 mm, 23-proz. Lauge).

C₁₄H₃₄N₁₆SO₄. Ber. N 32.0. Gef. N 32.3.

217. G. Wittig und M. Leo:

Über Ringspannung und Radikalbildung. (III. Mittel. 1)).

(Eingegangen am 8. April 1929.)

Unsere Bemühungen sind darauf gerichtet, zwei Radikalzentren als Nachbarglieder in Ringsysteme einzuführen, um einerseits die Zugwirkung von Glied zu Glied in gespannten Ringen nachzuweisen und andererseits deren Einfluß auf die Dissoziations-Tendenz der Äthan-Bindung zu studieren. Zu diesem Zweck stellte man Biradikale vom Typus (C₆H₅)₂C.C₆H₄.

¹⁸⁾ Für die Darstellung danken wir Hrn. cand. chem. J. Kollwitz.

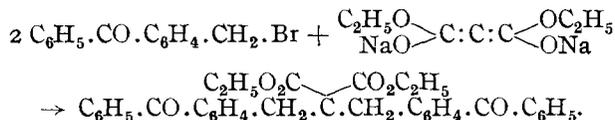
¹⁾ II. Mittel.: B. 61, 1627 [1928].

$[\text{CH}_2]_n \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ her, um aus der Zusammensetzung des Absorptionsspektrums Rückschlüsse auf die Dissoziations-Tendenz des sich öffnenden Ringes zu ziehen.

Die Modell-Betrachtungen bieten insofern Schwierigkeiten, als man von der Eingliederung der Benzolkerne in ein Ringsystem nichts Sicheres weiß. Geht man von der Voraussetzung aus, daß die Substituenten, in diesem Falle die *para*-ständigen Gruppen, mit dem Benzol-Sechseck in einer Ebene liegen²⁾, und daß die Längsausdehnung des aromatischen Kerns in grober Annäherung der Summe zweier Äthan-Bindungen gleichzusetzen ist, so kommt man zu Modellen³⁾, die entnehmen lassen, daß eine spannungsfreie Annäherung der Radikal-Enden in keinem Falle möglich ist.

Bisher wurden Biradikale mit einer Methylen- und Dimethylen-Brücke zwischen den flankierenden Benzolresten dargestellt, deren tiefrote bzw. tiefviolette Farbe auf die modellgemäß zu erwartende Zugwirkung zwischen den Radikalzentren hindeutete. Da nach vergleichenden Betrachtungen von Schlenk die Absorptionstreifen mit zunehmender Dissoziations-Tendenz der Radikale aus dem Violetten nach der gelben Seite des Spektrums hinwandern, so müssen die jetzt darzustellenden homologen Biradikale mit einer Trimethylen- und Tetramethylen-Brücke beträchtlich hellere Farben zeigen. Denn die Modelle gestatten eine spannungsfreie Annäherung der Radikal-Enden innerhalb des Moleküls bis zu dem Abstand, der für eine gegenseitige Bindung unter gleichzeitig erfolgendem Ringschluß notwendig ist, wobei allerdings der Affinitäts-Ausgleich selbst nur unter Ablenkung der beiden freien Radikal-Valenzen aus ihrer Normallage vor sich gehen kann.

Die Darstellung des homologen Biradikals mit einer Trimethylen-Brücke stieß auf unüberwindliche Schwierigkeiten, da alle Bemühungen, das Dibenzoyl-diphenyl-propan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, durch Einführung von zwei Benzoylgruppen in das α, γ -Diphenyl-propan zu gewinnen, scheiterten. Weiterhin versuchte man zur Darstellung des Diketons erst die Benzophenon-Gruppen aufzubauen und anschließend zwei solcher Reste mit der Trimethylen-Brücke zu verknüpfen:



Da die Bromierung des *p*-Benzoyl-toluols nicht zu dem von Bourcet⁴⁾ erhaltenen Derivat vom Schmp. 96.6⁰ führte, sondern ein Bromid vom Schmp. 112⁰ lieferte, bestand die Möglichkeit, daß das Halogenatom in den Benzolkern (AlBr₃-Katalyse!) eingetreten war. Da aber die Oxydation zur Benzophenon-*p*-carbonsäure⁵⁾ diese Möglichkeit ausschloß, so liegt offenbar die in der Benzophenon-Reihe wiederholt beobachtete Dimorphie-Erscheinung vor. Durch Umsetzung des Bromierungsproduktes mit dem Dinatrium-malonester wurde in glatter Reaktion der

²⁾ Worauf die Unspaltbarkeit substituierter Benzole und die unpolare Natur oder doch relativ kleinen Dipolmomente *p*-substituierter Benzole hinweisen (P. Debye, Ztschr. Elektrochem. **34**, 450 [1928]).

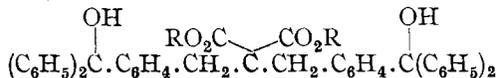
³⁾ I. Mitteil.: B. **61**, 856 [1928].

⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **15**, 946 [1896].

⁵⁾ Zincke, A. **161**, 98 [1872].

Bis-[*p*-benzoyl-benzyl]-malonsäure-diäthylester erhalten, der je nach den Krystallisations-Bedingungen in zwei dimorphen, ineinander umwandelbaren Modifikationen vom Schmp. 103–104⁰ und 108–109⁰ auftritt.

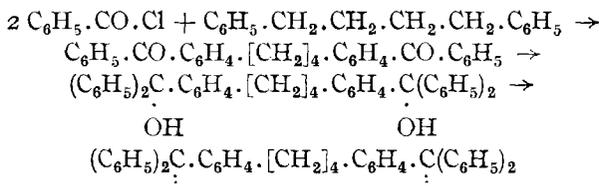
Da die nachfolgende Verseifung und Decarboxylierung des Malonesters, die zum *p*, *p'*-Dibenzoyl- α , γ -diphenyl-propan führen sollte, harzige Produkte lieferte, setzte man das Kondensationsprodukt mit Phenyl-magnesiumbromid um und konnte unter passenden Versuchsbedingungen aus dem entstehenden Gemisch ein krystallisiertes Glykol isolieren, dem nach seinem Verhalten und seinen Analysen-Resultaten folgende Formel:



zukommt. In ätherischer Suspension liefert es mit Salzsäure-Gas ein lösliches Dichlorid, aus dem sich durch Hydrolyse das Ausgangsprodukt sehr leicht wieder zurückbilden kann. Die Enthalogenieierung wurde in der üblichen Weise mit Naturkupfer C unter Stickstoff durchgeführt, wobei eine Lösung von hellbrauner Farbe entstand, die nicht im entferntesten an die satten Farben der bereits beschriebenen Radikale erinnerte.

Als man die Radikal-Lösung der Einwirkung von trockenem Sauerstoff überließ, trat eine auffallend langsame Entfärbung ein, die schließlich bei einer schwach gelben Farbe stehen blieb. Auch in diesem Falle wurde weder das Radikal noch dessen Oxydationsprodukt in krystallisierter Form erhalten.

Die Darstellung des folgenden Biradikals mit einer Tetramethylen-Brücke bereitete keine sonderlichen Schwierigkeiten, da sich die Kondensation des α , δ -Diphenyl-butans mit Benzoylchlorid nach Friedel-Crafts in glatter Reaktion vollzog. Aus dem gebildeten Bis-[*p*-benzoylphenyl]-butan wurde das zugehörige Glykol und hieraus das schön



krystallisierende Dichlorid gewonnen, das wie die bereits beschriebenen Salze in heißer Eisessig-Lösung eine grünstichig gelbe Verfärbung zeigte, die beim Abkühlen der Lösung mit der zurückgehenden Dissoziation wieder verschwand. Die Herausnahme der beiden Chloratome mit Naturkupfer C führte zu einem Biradikal, das in Lösung eine gelbe Farbe und grünliche Fluoreszenz zeigte. Die Radikal-Dissoziation muß bei den beschriebenen Diradikalen unabhängig von der Konzentration sein, da bei diesen intramolekularen Vorgängen die Molekelzahl konstant bleibt. Infolgedessen zeigen diese Lösungen keine Abweichungen vom Beerschen Gesetz. Weder das Radikal noch sein Oxydationsprodukt, das beim Durchschütteln der Lösung mit Sauerstoff unter allmählicher Aufhellung der Farbe entstand, konnten in krystallisierter Form gewonnen werden.

Während die zur Ermittlung des Dissoziationsgrades üblichen Molekulargewichts-Bestimmungen für diese intramolekularen Vorgänge

ausscheiden, läßt sich die Lage des Gleichgewichts zwischen dem geschlossenen Ringsystem und dem Biradikal aus seiner Temperatur-Abhängigkeit im Verein mit colorimetrischen Messungen prinzipiell bestimmen, sofern keine zwischenmolekularen Assoziationen nebenher gehen; die Bestimmung der Molekulargewichte zeigte in allen Beispielen, daß starke assoziierende Kräfte zwischen den Molekülen der dargestellten Biradikale wirksam sind, vermöge derer selbst die tiefgefärbten Radikale bei ihrer Ausfällung farblose Polymerisationsprodukte liefern, die in Lösung die Radikale wieder zurückbilden.

Die flockige, wahrscheinlich unkrystalline Abscheidung, für deren Aufbau die Faserstruktur in Betracht zu ziehen ist, und andererseits der zu geringe Sauerstoff-Gehalt der Oxydationsprodukte, der nicht den theoretischen der Peroxyde erreicht, lassen die Möglichkeit zu, daß die Radikal-Lösungen von chinoiden Umlagerungsprodukten durchsetzt sind. Da die tiefgefärbten Lösungen im Dunkeln auf Jahre hin haltbar sind, so müßten solche Chinone bereits bei der Dehalogenierung nebenher entstanden sein.

Die Gesamtheit der an den vier homologen Biradikalen angestellten Versuche, denen eine mehr orientierende Bedeutung⁶⁾ beizumessen ist, führt zu folgendem Ergebnis: Bei den ersten beiden Homologen entspricht die Lage des (sehr breiten) Absorptionsstreifens im Spektrum der des monomeren Tris-biphenyl-methyls, bei dem dritten und vierten Radikal entspricht sie der des mäßig dissoziierenden Hexaphenyl-äthans. Der deutliche Schnitt, der die untersuchten Biradikale in ihrem optischen Verhalten in zwei Reihen spaltet, kommt auch in den Modell-Betrachtungen zum Ausdruck. Denn während die intramolekulare Bindung der freien Radikal-Enden für die ersten beiden Beispiele absolut unmöglich ist, erlaubt die Ringspannung eine solche für die Biradikale mit einer längeren Methylen-Brücke.

Beschreibung der Versuche.

A. Reihe des α, γ -Diphenyl-propans.

p-Benzoyl-benzylbromid: Aus einem Gramm-mol (98 g) frisch destilliertem *p*-Methyl-benzophenon⁷⁾ erhält man nach dem Eintropfenlassen von 1 Mol. Brom (26 ccm) in die auf 150° erhitzte Schmelze und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol glänzend weiße Spieße vom Schmp. 112°.

0.1107 g Sbst.: 0.2480 g CO₂, 0.0410 g H₂O. — 0.2002 g Sbst.: 7.34 ccm n_{10}^2 -AgNO₃, 0.1362 g AgBr.

C₁₄H₁₀OBr. Ber. C 61.1, H 4.0, Br 29.1. Gef. C 61.3, H 4.1, Br 29.3, 29.0.

Bis-[*p*-benzoyl-benzyl]-malonsäure-diäthylester.

Zu einer Natriumäthylat-Lösung, die 3.1 g Natrium in 50 ccm absol. Alkohol enthält, gibt man 10.7 g Malonsäure-diäthylester und befreit das neugebildete Natriumsalz von dem Alkohol durch Erwärmen im Vakuum. Nach der Zugabe von 40 g *p*-Benzoyl-benzylbromid in 120 ccm trockenem Benzol wird das Gemisch bis zur neutralen Reaktion auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt, wozu etwa 2 Stdn. erforderlich sind.

⁶⁾ Die Versuche werden fortgesetzt.

⁷⁾ Elbs, Journ. prakt. Chem. [2] 35, 466 [1887].

Dann schüttelt man den Kolbeninhalt mit Wasser zur Entfernung des entstandenen Natriumbromides durch und erhält nach dem Verjagen des Benzols und dem Umkrystallisieren des Esters aus Methylalkohol bei langsamer Krystallisation Nadelchen vom Schmp. 103–104⁰, bei rascher gestörter Krystallisation dagegen Blättchen vom Schmp. 108–109⁰. Bei längerem Stehen unter dem Lösungsmittel wandelt sich die niedrigschmelzende in die andere Form um. Aus den gesättigten Lösungen kann man durch Animpfen die eine oder die andere Modifikation erhalten. Ausbeute 25 g.

0.0948 g Sbst.: 0.2657 g CO₂, 0.0518 g H₂O.

C₃₅H₃₂O₆. Ber. C 76.6, H 5.9. Gef. C 76.5, H 6.1.

Verseifungs-Versuche mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge, ferner mit Salzsäure in Eisessig führten je nach den Bedingungen zu uneinheitlichen Produkten oder zum Ausgangskörper zurück.

Bis-[*p*-(diphenyl-oxy-methyl)-benzyl]-malonsäure-diäthylester.

10 g des vorstehenden Esters in 20 ccm Dioxan und 40 ccm absol. Äther läßt man zu einer aus 20 g Brom-benzol, 3 g Magnesium und 60 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung unter Umschütteln zutropfen und erhitzt das Reaktionsgemisch noch 1 Stde. auf dem Wasserbade. Nach dem Durchschütteln mit Salmiak-Lösung vertreibt man den Äther und läßt das zähflüssige Reaktionsprodukt 24 Stdn. stehen. Die jetzt mit Krystallen durchsetzte Masse liefert nach dem Verreiben mit warmem Alkohol und dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig verfilzte Nadeln vom Schmp. 173.5 bis 174.5⁰. Ausbeute 2.6 g. In konz. Schwefelsäure tief orangefarbene Lösung.

0.1037 g Sbst.: 0.3047 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 5.095 mg Sbst.: 14.945 mg CO₂, 2.83 mg H₂O, 0.007 mg Rest.

C₄₇H₄₄O₆. Ber. C 80.1, H 6.3. Gef. C 80.2, 80.1, H 6.4, 6.2.

Bis-[*p*-(diphenyl-chlor-methyl)-benzyl]-malonsäure-diäthylester.

Man suspendiert den beschriebenen Ester in absol. Äther, dem etwas Acetylchlorid beigelegt ist, und leitet so lange HCl-Gas in die Suspension, bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum — unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit — verbleibt eine feste Masse, die wiederholt mit Äther aufgenommen und in der gleichen Weise wie beschrieben behandelt wird. Zur Analyse verreibt man eine Probe des nichtkrystallisierenden Dichlorides mit *n*/₁₀-NaOH und titriert den Überschuß zurück.

0.3607 g Sbst.: 9.80 ccm *n*/₁₀-NaOH. — C₄₇H₄₂O₄Cl₂. Ber. Cl 10.2. Gef. Cl 9.6.

Schon beim Stehen an der feuchten Luft bildet sich das zugehörige Glykol zurück.

Bis-[*p*-(diphenyl-methyl)-benzyl]-malonsäure-diäthylester.

Das vorstehende Dichlorid liefert in absolut-benzolischer Lösung bei 3-tägigem Schütteln unter Stickstoff mit Naturkupfer C das halogenfreie Biradikal, das eine braungelbe Farbe zeigt. Beim Einleiten von trockenem Sauerstoff wird die Farbe heller und bleibt bei einem schwachgrünstichigen Hellgelb stehen.

B. Reihe des α, δ -Diphenyl-butans. α, δ -Bis-[*p*-benzoyl-phenyl]-butan.

Zu einer Mischung von 40 ccm Benzoylchlorid und 40 g Aluminiumchlorid fügt man nach und nach 20 g α, δ -Diphenyl-butan⁸⁾ und erhitzt die Schmelze auf dem Wasserbade, bis die Salzsäure-Entwicklung nach etwa 1 Stde. nachgelassen hat. Nach dem Zersetzen der braunen Schmelze mit eisgekühlter verd. Salzsäure und dem Auskochen des Rohketons mit Natronlauge krystallisiert man es aus Eisessig und dann aus Benzol um, wobei sich farblose Nadelchen vom Schmp. 150° bilden. Ausbeute 50% der Theorie.

0.1100 g Sbst.: 0.3472 g CO₂, 0.0632 g H₂O.

C₃₀H₂₆O₂. Ber. C 86.1, H 6.3. Gef. C 86.1, H 6.4.

 α, δ -Bis-[*p*-(diphenyl-oxy-methyl)-phenyl]-butan.

Zu einer Grignard-Lösung von 5 g Brom-benzol und 0.6 g Magnesium in 15 ccm Äther und 15 ccm Benzol gibt man 2 g des Diketons und erhitzt das Ganze 4 Stdn. unter Rückfluß. Nach der Zersetzung des Reaktionsgemisches und dem Verjagen der Lösungsmittel verbleibt ein allmählich krystallinisch erstarrendes Harz, das nach dem Reinigen aus Benzol und Benzin ein Krystallpulver vom Schmp. 140–145° liefert. Ausbeute 1.6 g. Rote Halochromie mit konz. Schwefelsäure.

 α, δ -Bis-[*p*-(diphenyl-chlor-methyl)-phenyl]-butan.

Beim Einleiten von HCl-Gas in eine Lösung des vorstehenden Carbinols in absol. Äther, dem etwas Acetylchlorid zugesetzt ist, fällt das Dichlorid in farblosen Nadelchen vom Schmp. 159–161°.

Zur Analyse erwärmt man die Substanz einige Zeit im Vakuum.

0.1125 g Sbst.: 3.74 ccm n_{10}^2 -AgNO₃.

C₄₂H₃₆Cl₂. Ber. Cl 11.6. Gef. Cl 11.8.

In heißer Eisessig-Lösung tritt eine grünlichgelbe Farbe auf, die beim Abkühlen der Lösung wieder verschwindet.

 α, δ -Bis-[*p*-(diphenyl-methyl)-phenyl]-butan.

Man schüttelt unter Stickstoff 1 g des Dichlorides mit 1.5–2 g Naturkupfer C in 40 ccm über Natrium getrocknetem Benzol, und zwar 6 Stdn. bei Wasserbad-Temperatur. Nach dem Filtrieren der Lösung unter Stickstoff beobachtet man die gelbe Farbe mit grünlicher Fluorescenz.

Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch): 0.6816 g Dichlorid, nach beendeter Umsetzung mit Naturkupfer C in 17.6 g Benzol: $\Delta = 0.144^\circ$. — C₄₂H₃₆. M.-G. ber. 540.5, gef. 1209.

Nach dem Umschütteln der Radikal-Lösung mit Sauerstoff und dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt eine gelbliche, feste Masse zurück, die nach dem Umfällen aus Benzol-Benzin unscharf bei 150–160° schmilzt.

0.1136 g Sbst.: 0.3837 g CO₂, 0.0747 g H₂O.

C₄₂H₃₆. Ber. C 93.3, H 6.7. — C₄₂H₃₆O. Ber. C 90.6, H 6.5. — Gef. C 92.1, H 7.4.

Marburg, Chemisches Institut.

⁸⁾ Turner, Journ. chem. Soc. London **123**, 2489 [1923].