

2.5 g Brenzschleimsäure-ester. Der gereinigte Ester wurde durch Mischprobe identifiziert.

5) Umsetzung von Benzfuryl⁸⁾ mit Nitro-methan: Die Arbeitsweise war ganz ähnlich wie beim Furyl, doch wurden, da sich Benzfuryl etwas leichter in Pyridin löst. 6 g des Diketons in 30 ccm Pyridin aufgenommen und die Lösung mit einer alkohol. Lösung von Natriumäthylat (0.7 g Na) und Nitro-methan (1.8 g) versetzt. Aus dem Natriumsalz erhielten wir 3 g rohe Nitroverbindungen, die bei der Destillation mit Wasserdampf teilweise zersetzt wurden, wobei viel schwarzes Harz im Kolben zurückblieb. Aus dem Destillat gewannen wir 1.4 g ω -Nitro-styrol, konnten aber kein Furyl-nitro-äthylen isolieren. Das Filtrat vom Natriumsalz lieferte 3.5 g Ester-Gemisch, das im Vakuum rektifiziert wurde; durch Kühlung des Destillats und anschließendes Umkrystallisieren erhielten wir 0.8 g reinen Brenzschleimsäure-äthylester. Die Ausbeute an reinem Benzoesäure-ester betrug 1.3 g.

256. Eugen Müller und Ilse Müller-Rodloff: Magnetochemische Untersuchungen organischer Stoffe, II. Mitteil.: Weitere Beiträge zur Frage der Existenz von Biradikalen.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 27. Mai 1935.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ haben wir versucht, die Frage der Existenz von Biradikalen auf Grund folgender Überlegung zu einer Entscheidung zu bringen: Freie Radikale weisen einen erheblichen Paramagnetismus auf, da sie ein magnetisch nicht kompensiertes Elektron besitzen. Dieses unabgesättigte Spin-Moment führt bei Zimmer-Temperatur zu einer paramagnetischen Suszeptibilität von etwa 1260×10^{-6} , entsprechend einem Bohrschen Magneton²⁾. Besitzt ein Molekül Biradikal-Struktur, d. h. sind zwei freie Valenzen vorhanden, so wäre demnach ein Suszeptibilitätswert von etwa 2520×10^{-6} zu erwarten³⁾, falls nicht durch eine unbekannte Wechselwirkung sich die Spin-Momente der beiden freien Elektronen kompensieren.

Die von uns in der ersten Mitteilung ausführlich wiedergegebenen Untersuchungen haben zu dem Ergebnis geführt, daß eine Reihe von bisher als Biradikale angesprochenen Verbindungen keine Biradikale sind. Der im Temperatur-Gleichgewicht eventuell vorhandene Anteil an Biradikalen ist im extremsten Falle auf etwa 2% zu beschränken. Wir bringen im folgenden zwei weitere Beiträge zu diesem Problem.

⁸⁾ Darstellung vergl. Fußnote 7).

¹⁾ A. 517, 134 [1935], vergl. a. Naturwiss. 22, 335 [1934] u. Ztschr. Elektrochem. 1934, Nr. 7b.

²⁾ vergl. hierzu S. Sugden, Transact. Faraday Soc. 30, 18 [1934].

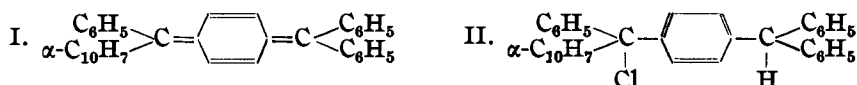
³⁾ s. R. Kuhn, Naturwiss. 22, 808 [1934].

A) Triphenyl- α -naphthyl-chinodimethan.

Bei den früheren Untersuchungen hatten wir uns unter anderem mit dem Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff beschäftigt, der ja als typischer Vertreter der Biradikale gilt, und zum Vergleich das strukturell sehr ähnliche *p, p'*-Tetraphenyl-chinodimethan gemessen. Es ergab sich, daß beide Stoffe nur eine geringe paramagnetische Abweichung (ungefähr $+40 \times 10^{-6}$) vom berechneten Wert zeigten, und wir hatten geschlossen, daß hier sicher weniger als 2% Biradikale vorhanden sein können. Eine genauere Messung ist aus den früher dargelegten Gründen zur Zeit noch nicht möglich.

Im Gegensatz zu unseren Befunden steht das Ergebnis einer Untersuchung des Triphenyl- α -naphthyl-chinodimethans (I) von Simonne Allard⁴⁾. Die französische Forscherin findet für dieses Chinodimethan-Derivat einen Suszeptibilitätswert von $+0.1 \times 10^{-6}$, was einem χ_{mol} von $+45.6 \times 10^{-6}$ entsprechen würde.

Die Korrektur des Diamagnetismus ergibt sich aus dem für das *p*-Benzhydryl-diphenyl- α -naphthyl-chlor-methan (II) gefundenen Wert ($\chi = -0.55 \times 10^{-6}$, $\chi_{\text{mol}} = -272 \times 10^{-6}$, im Original steht hierfür irrtümlich -248×10^{-6}) zu -248×10^{-6} ⁵⁾. Somit beträgt die von Simonne Allard gefundene paramagnetische Abweichung des Chinodimethan-Derivates etwa $+294 \times 10^{-6}$, was einem Gehalt von 10—12% Biradikal entspricht.



Da dieser Befund mit unseren Ergebnissen unvereinbar erscheint, haben wir das Chinodimethan-Derivat (I) ebenfalls untersucht. Wir haben zunächst das als Ausgangsmaterial dienende Chlorid (II)⁶⁾ gemessen und ein χ_{mol} von -335×10^{-6} (vergl. Tabelle I) gefunden, in bester Übereinstimmung mit dem nach Pascal aus den Inkrementen berechneten Wert von $\chi_{\text{mol}} = -333 \times 10^{-6}$; S. Allard findet dagegen einen wesentlich niederen Wert von -272×10^{-6} .

Die Messung des Chinodimethan-Derivates (I)⁷⁾ selbst ergab sowohl für den festen Zustand wie für 5—5.5% benzolische Lösungen bei 18° und 74° eine paramagnetische Abweichung von maximal $+31 \times 10^{-6}$. Dabei ist jedoch für den Chinonring kein Inkrement eingesetzt (vergl. Tabelle I). Unter Berücksichtigung dieses zur Zeit nicht genau angebbaren, aber sicher paramagnetischen Inkrements wird die gemessene Abweichung noch geringer. Abgesehen davon ist die Abweichung durchaus innerhalb unserer Fehler-

⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **199**, 423 [1934].

⁵⁾ Dabei sind für H und Cl die üblichen Inkremente eingesetzt und in Abzug gebracht.

⁶⁾ Dargestellt nach Tschitschibabin, B. **41**, 2774 [1908]; das Chlorid wurde durch Einleiten von HCl in die getrocknete ätherische Lösung des Carbinols hergestellt und schmilzt bei 154°. Ber. C 87.36, H 5.46; gef. C 87.3, H 5.7.

⁷⁾ Der Reinheitsgrad sämtlicher gemessener Verbindungen wurde durch Schmp. Analyse und Prüfung auf Feldstärken-Unabhängigkeit (ferromagnetische Verunreinigungen!) kontrolliert. Methodisches und Präparatives s. A. **517**, 136 [1935]. Dort ist auch die einschlägige Literatur angegeben.

Ta-

a	b	c	d	e	f
Nr.	Substanz	Summenformel	t°	—χ _{gef.} × 10 ⁶	—χ _{mol} × 10 ⁶
1	<i>p</i> -Benzhydryl-diphenyl- α -naphthyl-chlor-methan	C ₃₆ H ₂₇ Cl	18°	0.678 ± 0.01	335 ± 5
2	Triphenyl- α -naphthyl-chinodimethan	C ₃₆ H ₂₆	18°	0.620 ± 0.005	284 ± 5
3	desgl.	C ₃₆ H ₂₆	18°	0.622 ± 0.005	285 ± 5
4	desgl.	C ₃₆ H ₂₆	18°	0.623 ± 0.005	286 ± 5
5	„ 5.0 _g -proz. Lsg. in C ₆ H ₆	C ₃₆ H ₂₆	18/19°	0.61 ± 0.01**)	281 ± 10
6	„ desgl.	C ₃₆ H ₂₆	74/75°	0.61 ± 0.01	281 ± 10
7	desgl. 5.4 _g -proz. Lsg. in C ₆ H ₆ .	C ₃₆ H ₂₆	19°	0.62 ± 0.01	284 ± 10
8	desgl.	C ₃₆ H ₂₆	74/75°	0.62 ± 0.01	284 ± 15

*) vergl. hierzu A. 517, 141, Tabelle I, Nr. 14 [1935].

**) Nr. 5—8, Spalte e gibt die aus der Mischungs-Regel für den festen Stoff berechneten Werte.

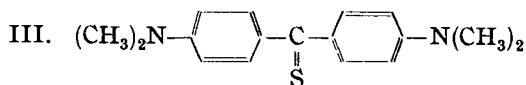
Spalte h gibt die aus den Pascalschen Inkrementen abgeleiteten Werte, Spalte g die aus eigenen Messungen gewonnenen Werte an. Wegen der Berechnungsweise sei auf unsere I. Mitteil. verwiesen.

grenze und liegt sogar noch unter dem für das Tetraphenyl-chinodimethan gefundenen Wert von $+40 \times 10^{-6}$. Das Ergebnis unserer Untersuchung des Triphenyl- α -naphthyl-chinodimethans zeigt also, daß dieser Stoff in festem Zustande und in etwa 5% benzolischer Lösung bei 18° und 74° ganz überwiegend im chinoiden Valenz-Zustand vorhanden ist. Wenn überhaupt im Wärme-Gleichgewicht Biradikale vorhanden sind, dann ist ihre Konzentration sicher geringer als 2%. Das Chinodimethan-Derivat reiht sich somit in die Klasse der bisher untersuchten strukturell sehr ähnlichen Verbindungen zwangslos ein, und zeigt wiederum, daß das chinoide Valenz-System entschieden bevorzugt ist.

Die von der französischen Forscherin gefundene paramagnetische Abweichung beruht offenbar auf einem experimentellen Irrtum. Ihre Arbeit ist ein Beweis dafür, wie vorsichtig man bei der magnetischen Untersuchung organischer Verbindungen vorgehen muß.

belle I.

g	h	i	k	l
$-\chi_{\text{mol ber.}} \times 10^6$	$-\chi_{\text{mol ber.}} \times 10^6$	$\chi_{\text{mol ber.}} - \chi_{\text{mol gef.}}$	Mol.-Gew.	Bemerkungen
—	333	-2 ± 5	494.5	{ Inkrement des Naphthalin-Ringes = -12×10^{-6} , entspr. dem des Benzol-Ringes = -3.3×10^{-6} *
312 ± 5	307	$+28 \pm 5$	458	{ Schmp. unter CO_2 : $236/7^\circ$, enthält < 2% Biradikal
312 ± 5	307	$+27 \pm 5$	458	{ Nr. 2 erneut umkristallisiert, < 2% Biradikal
312 ± 5	307	$+26 \pm 5$	458	{ Messung von W. Bunge. < 2% Biradikal
312 ± 5	307	$+31 \pm 10$	458	{ als Benzolwert wurde aus mehreren eigenen Messungen eingesetzt: bei $18^\circ \chi = -0.708 \pm 0.001$. < 2% Biradikal
312 ± 5	307	$+31 \pm 10$	458	{ Benzol bei $74^\circ \chi = -0.703 \pm 0.001$. < 2% Biradikal
312 ± 5	307	$+28 \pm 10$	458	{ $\chi^{18^\circ}_{\text{Benzol}} = -0.708 \pm 0.001$. < 2% Biradikal
312 ± 5	307	$+28 \pm 15$	458	{ $\chi^{74^\circ}_{\text{Benzol}} = -0.703 \pm 0.001$. < 2% Biradikal

B) *p, p'*-Tetramethyl-diamino-thiobenzophenon,

Zu der Untersuchung dieses Thiobenzophenon-Derivates wurden wir angeregt durch Arbeiten von Burawoy⁸⁾. Dieser Forscher hat auf Grund von optischen Untersuchungen geschlossen, daß in allen Verbindungen mit Doppelbindungen neben dem normalen Valenz-Zustand im thermischen Gleichgewicht in geringer Menge auch angeregte Zustände vorhanden sind, die gegebenenfalls konjugierten Doppelbindungen, zum Teil aber auch Diradikal-Zuständen entsprechen. Diese Auffassung steht im Einklang mit dem, was wir in unserer ersten Mitteilung auch schon auf Grund des magnetischen Verhaltens geschlossen hatten. Nach Pascal ist nämlich für eine Doppelbindung, sei es C:C oder C:O, ein paramagnetisches Inkrement einzusetzen, während man in Analogie zu der Refraktion mit einer Vergrößerung des diamagnetischen Inkrements hätte rechnen müssen.

⁸⁾ B. **63**, 3155 [1930], **64**, 462, 1636 [1931], **65**, 941, 947 [1932], **66**, 228 [1933]; Ztschr. physikal. Chem. (A) **164**, 1, **166**, 393 [1933]; Ztschr. wiss. Photogr. **32**, 289 [1934]; Journ. prakt. Chem. [2] **135**, 149 [1932].

Dieses paramagnetische Inkrement für die Doppelbindungen ist am leichtesten mit der Annahme zu erklären, daß im thermischen Gleichgewicht ein mit der Temperatur steigender Gehalt an paramagnetischen Zuständen, also wohl Biradikalen, vorhanden ist⁹⁾ (Äthen \rightleftharpoons Äthandiyli). Der Größen-Ordnung nach kann freilich dieser Gehalt bei Zimmer-Temperatur einige Zehntelprozent nicht übersteigen.

Größenordnungs-mäßig steht dieser Gehalt durchaus in Übereinstimmung mit den optischen Ergebnissen von Burawoy, der ebenfalls zu sehr kleinen Anteilen von Biradikalen, 1% bis herunter zu 10^{-5} %, gelangt¹⁰⁾.

Zur Sicherung der optischen Befunde wäre es natürlich erwünscht, Stoffe zu finden, bei denen der Biradikal-Gehalt größer ist, also bei Zimmer-Temperatur einige Prozent beträgt, so daß man ihn mit Sicherheit magnetisch nachweisen könnte. Burawoy schätzt, daß das Thio-keton (III) mehr Biradikale enthält, als alle andern, von ihm untersuchten Stoffe, nämlich 1—2%¹¹⁾. Bei dem verhältnismäßig geringen Molekulargewicht dieser Verbindung würde die dadurch bedingte paramagnetische Abweichung von $\sim +50 \times 10^{-6}$ gegenüber -180×10^{-6} für den normalen Stoff sicher nachgewiesen werden können. Wir haben daher die Messung sowohl im festen Zustand wie in Lösung durchgeführt.

T a -

a	b	c	d	e	f
Nr.	Substanz	Summenformel	t°	$-\chi_{\text{gef.}} \times 10^6$	$-\chi_{\text{mol}} \times 10^6$
1	<i>p,p'</i> -Tetramethyl-diaminobenzophenon	C ₁₇ H ₂₀ ON ₂	19°	0.647 ± 0.001	173 ± 3
2	<i>p,p'</i> -Tetramethyl-diaminobenzophenon-imid-Chlorhydrat ...	C ₁₇ H ₂₂ N ₃ Cl	18°	0.61 ± 0.01	185 ± 10
3	<i>p,p'</i> -Tetramethyl-diaminothiobenzophenon	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ S	18°	0.626 ± 0.005	178 ± 5
4	desgl. 2.8 ₆ -proz. Lsg. in CHCl ₃ .	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ S	19°	0.59 ± 0.02	169 ± 10
5	desgl. 6.1 ₅ -proz. Lsg. in CHCl ₃ .	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ S	18°	0.65 ± 0.01	185 ± 10
6	desgl. 5.1 ₂ -proz. Lsg. in CHCl ₃ .	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ S	18°	0.606 ± 0.005	172 ± 10
7	desgl. 4.6 ₁ -proz. Lsg. in CHCl ₃ .	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ S	18°	0.651 ± 0.005	185 ± 10

*) Berechnet aus Pascalschen Werten.

**) Hierbei ist aus den Pascalschen Werten für O:C + 1.73, — O — —4.6 und — S — —15, für S ; C —5.6 eingesetzt.

⁹⁾ vergl. hierzu S. B. Hendricks u. G. E. Hilbert, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 4284 [1931].

¹⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) **166**, 396 [1933]; dort auch weitere Literatur-Angaben über Biradikale, S. 399, vergl. auch die Literatur-Angaben unserer 1. Mitteil., I. c., S. 150, Anm. 1.

¹¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) **164**, 17, Anm. 9 [1933].

Für den festen Stoff¹²⁾ finden wir ein χ_{mol} von -178×10^{-6} (vergl. Tabelle II) in Übereinstimmung mit dem nach Pascal berechneten Wert von -180×10^{-6} bzw. -180×10^{-6} aus eigenen Messungen am Michlerschen Keton. Die paramagnetischen Abweichungen, die sich bei den Messungen chloroformischer Lösungen verschiedener Konzentration am Thio-keton (III) ergaben, betragen etwa $+15 \times 10^{-6}$. Die magnetochemische Untersuchung des Thio-ketons ergibt somit, daß in 2,8, 4,6, 5,1 und 6,1-proz. Chloroform-Lösungen bei 18° sicher weniger als 2%, sehr wahrscheinlich aber auch weniger als 1%, Biradikale im thermischen Gleichgewicht vorhanden sein müssen.

Die Abschätzung des Radikalgehalts des Thio-ketons (III) von Burawoy dürfte daher sicher zu hoch sein. Da es sich jedoch nur um größenordnungsmäßig geschätzte Werte handelt, ergibt sich kein Widerspruch zu unseren Messungen.

Es ist sehr bedauerlich, daß es zur Zeit noch nicht möglich ist, auf magnetischem Wege Unterschiede im Biradikal-Gehalt verschiedener Stoffe zwischen etwa 0,1 und 1% zu erfassen, da man dann für die Auffassung der Bindungszustände an Doppelbindungen sicher wertvolle Ergebnisse erhalten würde. An sich ist die Messung eines Stoffes mit der hierfür erforderlichen Genauigkeit

Tabelle II.

g	h	i	k	l
$-\chi_{\text{mol ber.}} \times 10^6$	$-\chi_{\text{mol ber.}} \times 10^6$	$\chi_{\text{mol ber.}} - \chi_{\text{mol gef.}}$	Mol.-Gew.	Bemerkungen
—	173	$+0 \pm 3$	268	—
197 ± 5	197*)	$+12 \pm 10$	303,5	Messung diente nur zur Prüfung auf Abwesenheit ferromagn. Stoffe
180 ± 5	180**)	$+2 \pm 5$	284	
180 ± 5	180	$+11 \pm 10$	284	$\left\{ \begin{array}{l} < 1\% \text{ Biradikal} \\ \text{für } \chi^{18^\circ}_{\text{CHCl}_3} = -0.501 \pm 0.001 \\ \text{aus eigenen Messungen} \end{array} \right.$
180 ± 5	180	-5 ± 10	284	
180 ± 5	180	$+8 \pm 10$	284	< 1% Biradikal
180 ± 5	180	-5 ± 10	284	< 1% Biradikal

möglich; aber es treten, wie bereits früher auseinandergesetzt, bei festen Stoffen eine Reihe von Komplikationen ein, die eine so subtile Auswertung der Ergebnisse nicht gestatten. Vorteilhafter wären Schmelzen. Doch die meisten der in Frage kommenden Stoffe schmelzen unter geringer Zersetzung. Bei Lösungen, die nur einen relativ geringen Gehalt an dem interessierenden Stoff besitzen, müßte man die Meßgenauigkeit auf mehr als 1⁰/₁₀₀ steigern,

¹²⁾ Der nach Angaben der Literatur (B. 20, 3266 [1887]) hergestellte Stoff enthielt eine geringe ferromagnetische Verunreinigung, die sich durch vielfaches Umkrystallisieren aus Benzol entfernen ließ. Schmp. des analysenreinen Stoffes 202/4°.

was zur Zeit nur in Ausnahme-Fällen möglich ist. Außerdem ist auch dann nicht sicher zu übersehen, ob nicht Wechselwirkungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel eintreten, die kleine Änderungen des Magnetismus bedingen. Der magnetische Nachweis von ungebundenen Elektronen ist daher zur Zeit noch auf solche Fälle beschränkt, bei denen der Gehalt an Radikalen oder Diradikalen mindestens einige Prozent beträgt¹³⁾.

Über weitere Ergebnisse berichten wir demnächst an anderer Stelle.

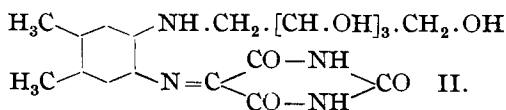
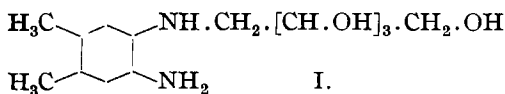
Hrn. Prof. Klemm danken wir wiederum herzlichst für sein Interesse und die Überlassung seiner magnetischen Einrichtung. Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft danken wir für die Überlassung von Mitteln zur Durchführung dieser Untersuchungen.

257. Richard Kuhn und Friedrich Weygand: Verbesserung der Flavin-Synthese; Borsäure-Verfahren.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 29. Mai 1935.)

Die Ausbeuten bei der Flavin-Synthese¹⁾ sind stark abhängig von den Substituenten am aromatischen Kern und am N-Atom der *N*-monosubstituierten *o*-Diamine, die der Kondensation mit Alloxan in saurer Lösung unterworfen werden. Bei der Synthese des Lumi-lactoflavins²⁾ (6.7.9-Trimethyl-flavins), die das Photoderivat des Vitamins B₂ in einer Ausbeute von 94% d. Th. lieferte³⁾, trat noch keine Störung durch die 6.7-ständigen Methylgruppen auf. Wird aber gleichzeitig noch die 9-ständige Methylgruppe durch die zucker-ähnliche Seitenkette eines Pentits ersetzt, so fallen die Ausbeuten auf etwa 5—10% d. Th. Die Methyl- in 6.7-Stellung sind hier für die schlechten Ausbeuten noch mehr verantwortlich als die Pentit-Kette, denn *d*- und *l*-9-Arabo-flavin konnten immerhin noch in einer Ausbeute von über 50% d. Th. erhalten werden⁴⁾.

Die Ursache der schlechten Ausbeuten, mit denen das Lactoflavin (Vitamin B₂) und seine Isomeren in der letzten Reaktionsstufe nach unserem ursprünglichen Verfahren zugänglich waren, ist bereits erkannt worden. Bei Anwesenheit der genannten Substituenten liefern die *o*-Diamine (I) mit Alloxan auch in saurer Lösung ganz überwiegend hellgelbe, schön krystallisierende Kondensationsprodukte, die um 1 Mol. H₂O reicher sind als die gesuchten Flavine⁵⁾. Die einfachsten Analoga dieser Verbindungen, denen vermutlich die Konstitution II zukommt, hat schon O. Kühling⁶⁾



¹³⁾ s. dazu auch S. Sugden, Transact. Faraday Soc. **30**, 18 [1934].

¹⁾ R. Kuhn u. F. Weygand, B. **67**, 1409, 1459 [1934].

²⁾ R. Kuhn, K. Reinemund u. F. Weygand, B. **67**, 1460 [1934].

³⁾ R. Kuhn u. K. Reinemund, B. **67**, 1932 [1934].

⁴⁾ R. Kuhn u. F. Weygand, B. **68**, 1001 [1934].

⁵⁾ R. Kuhn, H. Rudy u. F. Weygand, B. **68**, 625 [1935].

⁶⁾ O. Kühling, B. **39**, 1324 [1906].