

Versuch mit *o*-Carbomethoxyphenyl-diazonium-Salz: 20 g ($o\text{-CH}_3\text{OOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\text{Cl}$)₂, SnCl₄ (Schmp. 102—104°) wurden in 100 ccm siedendem Essigester mit 12 g Zinnpulver zersetzt. Hierbei wurden 0.15 g zinnorganische Substanz erhalten (Schmp. 200°), die sich als zum Teil verestertes Carbomethoxyphenyl-trichlor-stannan erwies. Diese Substanz wurde mit wenig konz. HCl zerrieben, dann mit Benzol extrahiert und nach Vertreiben des Lösungsmittels aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 164°.

0.2568 g Sbst.: 0.1060 g SnO₂. — 0.1859 g Sbst.: 0.2196 g AgCl.

CH₃OOC·C₆H₄·SnCl₃. Ber. Sn 33.06, Cl 29.6. Gef. Sn 32.53, Cl 29.1.

Die Substanz ist farblos, krystallinisch; in Kohlenwasserstoffen löst sie sich viel weniger, als die einfacheren Aryl-trichlor-stannane. Besonders wenig löslich ist sie in Petroläther; in Benzol und Alkohol ist sie mäßig, in Aceton und Äthylacetat leicht löslich.

(Experimentell von N. K. Gipp bearbeitet.)

Die Zersetzung von Diazonium-Bleihalogenid-Doppelsalzen wurde analog wie bei den Zinn-Doppelsalzen durchgeführt. Aus der Reaktionslösung haben wir, falls die Zersetzung des (C₆H₅·N₂Cl)₂, PbCl₄ in Äther mittels Zinkstaubs vorgenommen wurde, eine geringe Menge (0.25 g aus 10 g des Salzes) (C₆H₅)₃Pb·Cl isoliert, das nach Umlösen aus Benzol den Schmp. 205° zeigte. Durch Ausfällen einer Phenyl-diazoniumchlorid-Lösung mit Bleiacetat wurde ein Gemisch von 25% C₆H₅·N₂Cl, PbCl₂ und PbCl₄ gewonnen; 10 g davon lieferten bei der Zersetzung mit Kupferpulver Diphenyl-dichlorblei, das als (C₆H₅)₂PbO (0.2 g) isoliert wurde.

0.1367 g Sbst.: 0.1081 g PbSO₄. — (C₆H₅)₂PbO. Ber. Pb 54.96. Gef. Pb 54.03.

Das Salz C₆H₅·N₂Br, PbBr₂, das in reinem Zustande aus in HBr diazotiertem Anilin und PbBr₂-HBr-Lösung entsteht und gelbe Krystalle vom Zers.-Pkt. 85° darstellt, lieferte kein besseres Resultat.

369. Eugen Müller: Magnetochemische Untersuchungen organischer Stoffe, III. Mitteil.¹⁾: Über das tiefgefärbte dimere Keten von W. Langenbeck.

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

(Eingegangen am 17. August 1935.)

Die bislang ausgeführten magnetochemischen Untersuchungen an Stoffen, denen man eine Biradikal-Struktur auf Grund ihrer Farbigkeit und ihres chemischen Verhaltens zugeschrieben hat, ergaben, daß nur das *m,m'*-Diphenylen-bis-[diphenyl-methyl]²⁾ von W. Schlenk und das Porphyrindin³⁾ von O. Piloty als wahre Biradikale zu formulieren sind. In allen anderen magnetisch untersuchten Fällen entzieht sich ein evtl. vorhandener Anteil an Biradikalen infolge seiner Kleinheit dem magnetochemischen Nachweis, d. h. es sind sicher weniger als 2% Biradikale in den betreffenden Verbindungen vorhanden.

Auf der Suche nach anderen Biradikalen haben wir auf Anregung von W. Langenbeck auch das von ihm dargestellte, tiefgefärbte dimere Diphenyl-keten⁴⁾ (I) in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Auf Grund

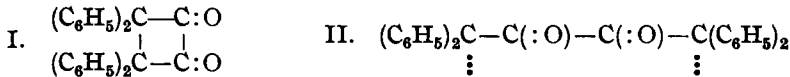
¹⁾ II. Mitteil.: B. 68, 1276 [1935].

²⁾ A. 517, 134 [1935].

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

⁴⁾ B. 61, 938 [1928].

von Analogie-Schlüssen haben G. Wittig⁵⁾ und Frhr. v. Lupin die Vermutung ausgesprochen, daß ein solcher Vierring unbeständig ist, und daß daher dem Stoff von Langenbeck die ring-offene Formel eines Biradikals II zukommen könnte.



Eine Entscheidung zu gunsten einer der beiden zur Diskussion stehenden Formeln ließ sich mit Hilfe der bisher gebräuchlichen chemischen oder physikalischen Methoden nicht geben.

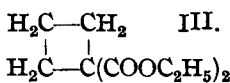
Die magnetochemischen Untersuchungen des nach der Vorschrift von Langenbeck dargestellten und sorgfältigst gereinigten, festen Stoffes ergaben (vergl. Tabelle) ein χ_{mol} von $-246 \pm 5^6)$. Eine 4.03-proz. Lösung dieser Verbindung in Chloroform lieferte im Mittel ein χ_{mol} für den festen Stoff von -245 ± 15 . Die Messungen der Lösung wurden bei 21⁰ durchgeführt. Berechnet man das χ_{mol} von I aus den Inkrementen nach Pascal, so erhält man einen Wert von -231 .

Ta-

Nr.	Substanz	Summenformel	t ⁰
1	Dimeres Keten	C ₂₈ H ₂₀ O ₂	21
2	desgleichen	C ₂₈ H ₂₀ O ₂	21
3	Dimeres Keten, 4.03-proz. Lsg. in Chloroform ...	C ₂₈ H ₂₀ O ₂	21
4	desgleichen	C ₂₈ H ₂₀ O ₂	21
5	Cyclobutan-1.1-dicarbon säure-ester	C ₁₀ H ₁₆ O ₄	23.5
6	desgleichen	C ₁₀ H ₁₆ O ₄	24

In der Berechnung nach Pascal liegt allerdings noch eine geringe Unsicherheit, da man zunächst über das eventuell vorhandene Inkrement des Vierrings nichts aussagen kann. In der Berechnung ist es mit 0 eingesetzt. Damit begeht man sicherlich keinen großen Fehler. Schätzt man das Inkrement des Vierrings aus den bekannten Inkrementen höhergliedriger Ringe ab, so zeigt sich, daß das Vierring-Inkrement nur einen geringen diamagnetischen Wert haben wird.

Um diese Unsicherheit etwas auszuschalten, haben wir den leicht zugänglichen Cyclobutan-1.1-dicarbon säure-diäthylester (III) dargestellt und untersucht. Zur Messung kam ein durch häufige fraktionierte Destillation weitgehend gereinigtes Produkt vom Sdp.₇₆₀ 220—223⁰. Die Messung ergab ein χ_{mol} von -118 ± 2 , in guter Übereinstimmung mit



⁵⁾ B. 61, 1627 [1928] u. W. Langenbeck, B. 62, 962 [1929].

⁶⁾ Hier und in der Folge ist der Faktor 10⁻⁶ fortgelassen.

dem nach Pascal berechneten Wert von -119 . Das eventuell vorhandene Vierring-Inkrement wird also nach vorsichtiger Abschätzung sicher kleiner als -5 , aber auch nicht größer als $+5$ sein. Es läßt sich also für die Entscheidung zwischen den Formeln I und II folgendes sagen: Gilt I, so ist ein χ_{mol} von $\sim -232 \pm 5$ zu erwarten; ist dagegen II richtig, dann sollte die molare Suszeptibilität $-232 + 2.1270^7) = +2308$ betragen. Da ein χ_{mol} von ~ -245 gefunden worden ist, scheidet die Formulierung II als ring-offenes Biradikal sicher aus.

Danach kommt also von den beiden diskutierten Formeln nur I für die Verbindung $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2$ ernsthaft in Betracht. Gegen diese Formulierung sprechen aber einige Bedenken, die ja letzten Endes auch Wittig zur vorläufigen Aufstellung einer anderen Formel veranlaßten.

Da die Wittigsche Formulierung aber magnetochemisch als unzutreffend erwiesen ist, entsteht hier erneut die Frage, wie diesen Bedenken Rechnung getragen werden kann. Vielleicht ist daran zu denken, daß in der Verbindung $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2$ außer dem Benzolkern noch ein kondensiertes Ringsystem vorhanden ist. Dafür würde sprechen, daß die Oxydations-

belle.

$-\chi_{\text{gef.}} \cdot 10^6$	$-\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6$	$-\chi_{\text{mol}}$ ber. für I $\cdot 10^6$	$-\chi_{\text{mol}}$ ber. für II $\cdot 10^6$	χ_{mol} ber. für I $-\chi_{\text{mol gef.}}$	Mol.- Gew.	Bemerkungen:
0.631 ± 0.001	245 ± 5	231	-2308	-14	388	Schmp. 168°
0.639 ± 0.001	248 ± 5	231	-2308	-17	388	$\chi_{21^\circ}^{\text{OCHCl}_3} =$ -0.501 ± 0.001
0.639 ± 0.01	248 ± 15	231	-2308	-17	388	
0.617 ± 0.01	240 ± 15	231	-2308	-9	388	
0.589 ± 0.001	118 ± 2	119		-1	200	
0.594 ± 0.001	119 ± 2	119		0	200	

versuche von Langenbeck nie mehr als 57% d. Th. an Benzophenon ergeben haben. Hier muß es der weiteren chemischen Untersuchung vorbehalten bleiben, eine allen experimentellen Tatsachen gerechte Formulierung aufzustellen.

Für die Überlassung der magnetischen Waage danke ich Hrn. Prof. Klemm herzlich.

Die Untersuchung wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert, wofür ich meinen ergebenen Dank sage.

⁷⁾ Bei der Ableitung der χ -Werte für freie Radikale ist bisher stillschweigend die Voraussetzung gemacht worden, daß ein 100-proz. freies Radikal einen χ -Wert von $+1270$ bei 293°K zeigt. Es wird an anderer Stelle demnächst ausführlich berichtet, daß diese grundlegende Forderung der Theorie experimentell erfüllt ist.