

trans-Homocaronsäure.

3.5 g des Esters wurden mit 50 ccm 10-proz. KOH auf dem Wasserbade verseift. Das Reaktionsprodukt ergab beim Ansäuern und Extrahieren mit Äther schöne Krystalle, die nach dem Umlösen aus Wasser bei 191—192⁰ schmolzen; *trans*-Homocaronsäure schmilzt ebenso¹⁰⁾.

0.1445 g Sbst.: 0.2935 g CO₂, 0.09 g H₂O.

C₈H₁₂O₄. Ber. C 55.81, H 6.9. Gef. C 55.6, H 6.92.

cis-Homocaronsäure.

Die *trans*-Säure wurde mit 3-Tln. frisch destillierten Acetanhydrids 6 Stdn. im Rohr auf 220⁰ erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Anhydrids wurde der Rückstand in siedendem Wasser gelöst, mit Tierkohle digeriert und auf ein kleines Volumen eingengt, aus dem sich beim Erkalten farblose Krystalle von *cis*-Homocaronsäure abschieden. Schmp. 135—136⁰ 11).

0.1146 g Sbst.: 0.2342 g CO₂, 0.0719 g H₂O.

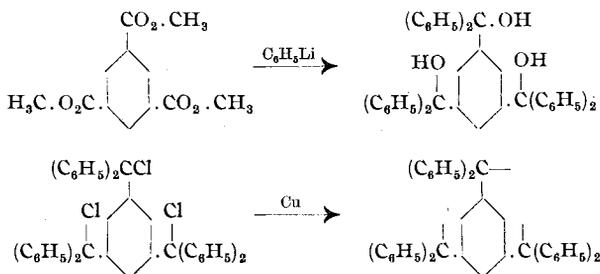
C₈H₁₂O₄. Ber. C 55.81, H 6.9. Gef. C 55.7, H 7.1.

292. Martin Leo: Über Radikale mit mehreren dreiwertigen Kohlenstoffatomen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 3. Juli 1937.)

Zur Klärung der Frage, welche Eigenschaften Verbindungen zeigen, die in einem Molekül mehrere dreiwertige Kohlenstoffatome enthalten, stellte ich das 1.3.5-Tris-[diphenyl-methyl]-benzol dar, indem ich Trimesinsäure-ester mit Lithiumphenyl umsetzte, das entstandene Tricarbinol in das entsprechende Trichlorid überführte und diesem mit Naturkupfer C in Benzol-Lösung das Halogen entzog:



Lösungen, die 2% des Chlorids in Benzol enthalten, sind vollkommen farblos. Die bei der vollständigen Enthalogenisierung mit Naturkupfer C erhaltenen Radikal-Lösungen waren überraschenderweise nur durchsichtig braun. Eine tiefe, charakteristische Färbung, verbunden mit der Ausbildung deutlicher Absorptionsbanden im Spektrum, wie sie bei den Radikalen mit

¹⁰⁾ Simonsen, Journ. chem. Soc. London 1933, 1225.

¹¹⁾ vergl. Journ. chem. Soc. London 1933, 1225.

einem 3-wertigen Kohlenstoffatom beobachtet wird, trat nicht auf. Beim Schütteln der Radikal-Lösung mit Luft erfolgte nur teilweise Entfärbung. Verdampfte man das Lösungsmittel im Vakuum unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und unter Vermeidung unnötiger Temperaturerhöhung, so blieb ein gelbbrauner Lack zurück, der in auffallend wenig Benzol wieder in Lösung ging. Diese Lösung zeigte beim Kochen unter Luftzutritt eine deutliche Farbaufhellung. Die große Löslichkeit des Radikals verhinderte seine Gewinnung in kristallisierter Form. Bei der Molekulargewichtsbestimmung eines völlig enthalogenisierten Ansatzes in Benzol nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung ergab sich, daß ein großer Teil des Triradikals in monomolekularer Form vorliegt (vergl. die Tabelle). Da es jedoch in seinem Verhalten von demjenigen anderer ausgesprochener Radikale abweicht, scheinen sich die freien Valenzen innerhalb des Moleküls selber, wenigstens teilweise abzusättigen. Hierbei wird die außerordentliche Symmetrie des Moleküls eine Rolle spielen, obwohl die räumlichen Verhältnisse einen vollständigen Ausgleich im Sinne einer normalen C—C-Bindung unmöglich machen.

Da das zur Darstellung des Trimesinsäure-esters benötigte Mesitylen durch Kondensation von Aceton gewonnen worden war¹⁾, war die Beimengung von Isomeren ausgeschlossen. Die dreifache Besetzung des Benzols in *m*-Stellung verhinderte jede Störung durch unerwünschte Ringschlüsse sowie durch die Bildung chinoider Systeme²⁾.

Die außergewöhnlichen Eigenschaften des untersuchten Triradikals veranlaßten mich, die Beobachtungen an Diradikalen, bei denen die Ausbildung chinoider Systeme verhindert ist, auf einen neuen Stoff dieser Klasse auszudehnen. Besonders geeignet hierfür ist das 2,7-Bis-[diphenylmethyl]-naphthalin, das gleichzeitig eine Gelegenheit zum Vergleich mit dem Triradikal und mit den bereits bekannten *m*-Diradikalen des Benzols³⁾ und des Diphenyls⁴⁾ bietet:



Das entsprechende Dicarbinol, das aus 2,7-Dibenzoyl-naphthalin⁵⁾ mit Hilfe von Lithiumphenyl gewonnen wird, ist nur schwer zur Kristallisation zu bringen. Ein Präparat, das nach dem lackartigen Eintrocknen aufbewahrt wurde, kristallisierte erst nach 7 Jahren und lieferte die Impfkristalle, mit denen auch frische Ansätze kristallisierten. Aus dem Dicarbinol ist mit Acetylchlorid leicht das Dichlorid zu erhalten, das in 2-proz. Benzol-Lösung mit Naturkupfer C zum Diradikal enthalogenisiert wird. Die Lösungen des Radikals sind auch bei Wasserbadtemperatur ähnlich wie die des oben beschriebenen Triradikals nur braun. Ein charakteristisches Absorptionsband

¹⁾ Mitteil. der Fa. Schering-Kahlbaum A.-G.

²⁾ G. Wittig u. M. Leo, B. **64**, 2395 [1931]; G. Wittig u. H. Petri, A. **505**, 17 [1933]; G. Wittig, M. Leo u. W. Wiemer, B. **64**, 2405 [1931]; F. Müller u. I. Müller-Rodloff, A. **517**, 134 [1935]; E. Müller u. W. Bunge, B. **69**, 2164 [1936].

³⁾ W. Schlenk u. M. Brauns, B. **48**, 661 [1915]; E. Müller u. W. Bunge, B. **69**, 2166 [1936].

⁴⁾ W. Schlenk u. M. Brauns, B. **48**, 716 [1915].

⁵⁾ G. Wittig u. W. Wiemer, A. **483**, 152 [1930].

wurde auch hier nicht beobachtet. Beim Schütteln an der Luft tritt Farbaufhellung ein, wobei ein weißes Pulver ausfällt (Peroxyd?), das nicht näher untersucht wurde. Eine Farbvertiefung der aufgehellten Lösung wie bei dem bekannten Schmidlinschen Versuch wurde nicht beobachtet. Magnetische Untersuchungen konnten leider nicht durchgeführt werden.

Aus der nachstehenden tabellarischen Übersicht über die Eigenschaften der beiden neuen Radikale und der bereits bekannten *m*-Radikale geht hervor, daß sie sich ähnlich verhalten, wenn man die neuesten Beobachtungen von E. Müller über das 1.3-Bis-[diphenyl-methyl]-benzol berücksichtigt. Die Beobachtung von W. Schlenk⁶⁾, daß bei diesem Diradikal eine Violettfärbung auftritt, scheint auf eine geringfügige Verunreinigung des Ausgangsmaterials zurückzuführen zu sein.

Radikal	Farbe	Molekulargröße			Konz.
		ber.		gef.	
		mono- mer	dimer		
1.3-Bis-[diphenyl-methyl]-benzol	braun	wahrscheinlich dimer ⁶⁾		---	
1.3.5-Tris-[diphenyl-methyl]-benzol	braun	573	1146	659	2%
3.3'-Bis-[diphenyl-methyl]-diphenyl	orangerot	484	968	880 ⁷⁾	3%
2.7-Bis-[diphenyl-methyl]-naphthalin	braun	458	916	832	1.5%

Beschreibung der Versuche.

1.3.5-Tris-[diphenyl-oxy-methyl]-benzol.

Zu 130 ccm einer Lithiumphenyl-Lösung, von der 2.5 ccm 16 ccm n_{10}^D -HCl zur Neutralisation verbrauchen, fügt man unter Eiskühlung und sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in kleinen Anteilen die Suspension von 2 g Trimesinsäure-trimethylester⁸⁾ in wenig absol. Äther. Die Reaktion ist von einer starken grünen Fluoreszenz begleitet. Man schmilzt das Reaktionsgefäß zu und schüttelt 12 Stdn. Hierbei geht der Ester vollständig in Lösung. Beim vorsichtigen Zersetzen mit Wasser und etwas verd. Schwefelsäure erhält man eine Lösung des Tricarbinols, aus der man es durch Abdestillieren des Äthers und Umkrystallisieren aus Benzol in reiner Form gewinnt. Schmp. 188—189°. Ausb. 2—2.5 g.

0.1224 g Sbst. : 0.3883 g CO₂, 0.0643 g H₂O.

C₄₅H₃₆O₃. Ber. C 86.50, H 5.81. Gef. C 86.55, H 5.88.

1.3.5-Tris-[diphenyl-chlor-methyl]-benzol.

Das Tricarbinol wird auf dem Wasserbade in der 10-fachen Menge siedenden Acetylchlorids gelöst. In 1/2 Stde. ist die Umsetzung beendet. Man kühlt mit Eis, saugt das in kleinen glitzernden, farblosen Prismen auskrystallisierte Trichlorid unter Feuchtigkeitsausschluß ab und wäscht mit

⁶⁾ W. Schlenk u. M. Brauns, B. **48**, 669 [1915]; E. Müller u. J. Müller-Rodloff, A. **517**, 149 [1935]; E. Müller u. W. Bunge, B. **69**, 2166 [1936].

⁷⁾ W. Schlenk u. M. Brauns, B. **48**, 726 [1915]; E. Müller u. J. Müller-Rodloff, A. **517**, 138 [1935].

⁸⁾ F. Ullmann u. J. B. Uzbachian, B. **36**, 1799 [1903]; H. v. Pechmann, A. **264**, 296 [1896].

kaltem Petroläther nach. Schmp. 203—204°. Ausbeute nahezu quantitativ. Zur Chlorbestimmung wird das Chlorid mit 0.4 g Silbernitrat und 10 ccm wasserhaltigem Aceton 3 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt und der ausgefallene Niederschlag von Chlorsilber gewogen. Bequemer zum Ziele führt die Titration benzolisch- oder acetonisch-methylalkoholischer Lösungen mit n_{10} -Kalilauge und Phenolphthalein.

0.09375 g Subst.: 0.0592 g AgCl.

$C_{45}H_{33}Cl_3$. Ber. Cl 15.65. Gef. Cl 15.63.

1.3.5-Tris-[diphenyl-methyl]-benzol.

0.3 g Trichlorid wurden mit 15 ccm Molekulargewichtsbenzol im Schlenk-Rohr mit 1 g Naturkupfer C eingeschmolzen und 1 Stde. unter häufigem Umschütteln im siedenden Wasserbade erwärmt. Die vom Kupfer abgessene braune Lösung erwies sich als halogenfrei.

0.3079 g Trichlorid, nach beendeter Umsetzung mit Naturkupfer C in 13.2 g Benzol: $\Delta = 0.152^\circ$ (kryoskop.).

$C_{40}H_{32}$. Ber. Mol.-Gew. 573. Gef. Mol.-Gew. 659.

2.7-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-naphthalin.

5 g 2.7-Dibenzoyl-naphthalin wurden unter Stickstoff allmählich in 200 ccm gut gekühlte Lithiumphenyl-Lösung (2.5 ccm verbrauchten 20 ccm n_{10} -HCl zur Neutralisation) eingetragen. Nach 24-stdg. Schütteln bei Zimmertemperatur war die Umsetzung beendet. Durch vorsichtiges Zersetzen der homogenen Lösung mit Eiswasser und verd. Schwefelsäure erhielt man neben wenig schwarzem Harz die ätherische Lösung des Dicarbinols, die nochmals mit verdünnter Sodalösung und Wasser durchgeschüttelt wurde. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein zähes Öl zurück, das beim Animpfen langsam kristallisierte. Es wurde zur Reinigung aus Benzol umkristallisiert. Weißes Pulver vom Schmp. 141—145°. Ausb. 6 g. Das Dicarbinol wurde sofort in das Dichlorid durch Kochen mit der 10-fachen Menge Acetylchlorid übergeführt.

2.7-Bis-[diphenyl-chlor-methyl]-naphthalin.

Farblose Nadeln vom Schmp. 176—178°. Zur Bestimmung des Chlorgehalts wurde eine Lösung in Methylalkohol-Benzol mit n_{10} -Natronlauge und Phenolphthalein titriert.

0.0432 g Subst. verbraucht. 1.64 ccm n_{10} -NaOH.

$C_{36}H_{26}Cl_2$. Ber. Cl 13.4. Gef. Cl 13.45.

Enthalogenisierung: 0.3 g Dichlorid wurden mit 15 ccm Molekulargewichtsbenzol und 1 g Naturkupfer C unter Stickstoff eingeschmolzen und 1 Stde. im siedenden Wasserbade unter häufigem Schütteln erhitzt. Hierbei trat die braune Farbe des Diradikals auf.

0.2510 g Dichlorid, nach beendeter Umsetzung mit Naturkupfer C in 13.2 g Benzol: $\Delta = 0.101^\circ$ (kryoskop.).

$(C_{36}H_{26})_2$. Ber. Mol.-Gew. 916. Gef. Mol.-Gew. 832.

Hrn. Prof. Meerwein möchte ich für die Förderung der Arbeit durch Bereitstellen von Institutsmitteln und der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Höchst a. M., für die Überlassung von Ausgangsmaterial meinen verbindlichsten Dank auch an dieser Stelle aussprechen.