

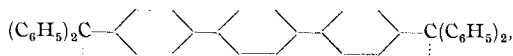
344. Eugen Müller und Guido Sok: Synthesen von Biradikalen: Über das *p,p'*-Triphenylen-bis-diphenylmethyl¹⁾.

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Jena und d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 26. August 1937.)

Die Ergebnisse unserer magnetochemischen Untersuchungen an Biradikalen²⁾ führten zur Entdeckung eines kennzeichnenden Unterschiedes in dem Verhalten der bisher aus dieser Stoffklasse bekannt gewordenen Verbindungen. Alle Substanzen, die die beiden „freien“ Kohlenstoffbindungen an *para*-ständigen Stellen im Molekül enthalten, sind in Lösung und im festen Zustand diamagnetisch. Befinden sich die beiden „freien“ Bindungen aber in *meta*-Stellung zueinander, so ist der Stoff paramagnetisch und zeigt damit dasselbe Verhalten wie Radikale mit nur einer freien Kohlenstoffbindung. Die von mehreren Seiten³⁾ aufgegriffene theoretische Deutung dieser Befunde hat unter anderem auch zu einer quantentheoretischen Begründung unserer Versuchsergebnisse geführt, die eine weitere Kenntnis des Bindungszustandes des Kohlenstoffs in organischen Verbindungen erhoffen lassen.

Bei dieser Sachlage erschien es uns wichtig, neue Typen von Biradikalen aufzusuchen und ihr magnetisches Verhalten kennenzulernen. So erhebt sich die Frage, ob nicht nur die Stellung der beiden freien Bindungen zueinander, sondern auch ihre gegenseitige Entfernung eine nachweisbare Rolle im Hinblick auf das magnetische Verhalten spielt. Ein geeignetes Untersuchungsobjekt ist das *p,p'*-Triphenylen-bis-diphenylmethyl:



das Phenylenhomologe des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs, in dem die beiden radikalischen Stellen im Molekül um mindestens 4 Å weiter voneinander entfernt sein müssen als in dem bekannten Diphenylderivat⁴⁾. Wir berichten im folgenden über die Synthese dieses Stoffes.

Bei der Untersuchung⁵⁾ des von Schlenk dargestellten Tetraphenyl-*m*-xylylens hatte sich gezeigt, daß zur einwandfreien Darstellung solcher Radikale völlig reines, einheitliches Ausgangsmaterial erforderlich ist. Da sich das als Ausgangsmaterial zur Darstellung des *p,p'*-Triphenylen-bis-diphenylmethyls erforderliche käufliche Terphenyl nur sehr unvollständig von geringen Mengen an Fremdstoffen reinigen läßt, stellten wir das Terphenyl auf einem neuen und zuverlässigen Wege rein dar.

Aus Succinylbernsteinsäure-ester stellen wir das leicht erhältliche Cyclohexan-dion-(1.4) her, das bei der Umsetzung mit Lithiumphenyl glatt in das 1.4-Diphenyl-cyclohexan-diol-(1.4) übergeht. Die Wasserabspal-

¹⁾ vergl. E. Müller u. W. Bunge, B. **69**, 2164 [1936].

²⁾ vergl. die zusammenfassende Darst. in den Naturwiss. **25**, 545 [1937].

³⁾ Erich Hückel, Ztschr. physik. Chem. (B) **34**, 339 [1936] u. B. Hüstert, B. **69**, 2393 [1936].

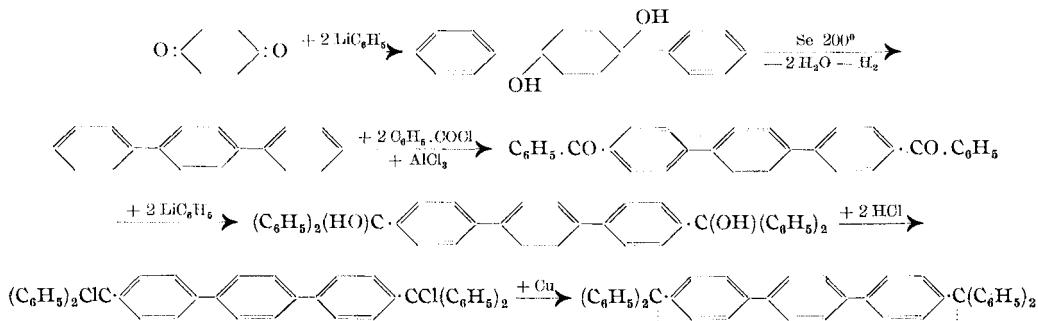
⁴⁾ vergl. z. B. L. W. Pickett, Nature [London] **131**, 513 [1933]; E. Hertel u. G. H. Römer, Ztschr. physik. Chem. (B) **21**, 292 [1933] u. H. Stuart, Molekülstruktur, S. 76, 161, Verlag Springer, 1934.

⁵⁾ E. Müller u. W. Bunge, B. **69**, 2164 [1936]; vergl. auch M. Leo, B. **70**, 1693 [1937].

tung aus dem Carbinol und Aromatisierung des ganzen Systems gelingt leicht in einer Reaktion durch Erhitzen des Diols mit Selen auf 200°. Das zum Teil in den Luftkühler sublimierende Terphenyl wird vom Selen getrennt und durch mehrfache Hochvakuumdestillation und Umkrystallisieren gereinigt. Auch chromatographische Reinigung dürfte sich empfehlen.

Beim Durchsehen der Literatur fanden wir eine kurze Angabe von F. Mayer und R. Schiffner⁶⁾, die auf einem ähnlichen Wege mittels Grignard-Verbindungen das Terphenyl darstellten. Nähere Angaben, insbesondere über Isolierung von Zwischenstufen und Ausbeuten, haben die Verfasser nicht gemacht. Wir halten unser Verfahren wegen des übersichtlichen Reaktionsverlaufs und der guten Ausbeuten, die sich noch erhöhen lassen werden, für das empfehlenswertere.

Das reine Terphenyl wird nun mit Benzoylchlorid und AlCl_3 in das *p,p'*-Dibenzoyl-terphenyl übergeführt. Eine eingehende Strukturbestimmung konnte noch nicht ausgeführt werden, jedoch dürfte der Eintritt der Benzoylgruppen in *p,p'*-Stellung sehr wahrscheinlich sein. Das Dibenzoylterphenyl wird nun mit 2 Mol. Lithiumphenyl behandelt, wobei das *p,p'*-Tetraphenyl-terphenylendiol entsteht. Die Umwandlung in das entsprechende Chlorid läßt sich durch Acetylchlorid und HCl in Äther erzielen. Aus dem farblosen, kristallinen Chlorid spaltet Kupferbronze das Halogen ab. Die geschilderten Umsetzungen verdeutlichen folgende Formeln:



Beim Kochen der Benzol-Lösung des Chlorids mit Kupferbronze entsteht eine tief dunkelrote, äußerst luftempfindliche Lösung, die zweifelsohne den gesuchten Stoff enthält. Dessen weitere Bearbeitung kann aus äußeren Gründen erst im Laufe dieses Winters erfolgen. Wir sehen uns aber durch eine von anderer Seite erfolgte Mitteilung⁷⁾ über Biradikalsynthesen veranlaßt, unsere vorläufigen Ergebnisse schon jetzt mitzuteilen.

Durch sinngemäße Übertragung unserer Methode zur Darstellung des Terphenyls müssen auch reines Quater-, Quinqui- und Sexiphenyl leichter zugänglich werden. Wir bitten, uns dieses Arbeitsgebiet für einige Zeit zu überlassen.

Beschreibung der Versuche.

1.4-Diphenyl-cyclohexan-diol-(1.4).

Zu einer aus 1.75 g Lithium wie üblich bereiteten Lithiumphenyl-Lösung wird die ätherische Lösung von 5g Cyclohexan-dion-(1.4) tropfenweise unter Rühren hinzugegeben (N_2). Dabei scheidet sich sofort ein Nieder-

⁶⁾ B. **65**, 1337 [1932].

⁷⁾ M. Leo, B. **70**, 1691 [1937].

schlag ab. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird die Lösung auf die Siedetemperatur des Äthers erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Eiswasser versetzt, mit verd. H_2SO_4 angesäuert und das Carbinol ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Äthers und Entfernen des Lösungsmittels im Vak. hinterbleibt ein farbloser Stoff, der aus Benzol umkrystallisiert wird. Schmp. 225° . Ausb. 60% d. Th.

5.165 mg Sbst.: 15.25 mg CO_2 , 3.45 mg H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Ber. C 80.60, H 7.48. Gef. C 80.52, H 7.47.

Terphenyl.

Das gereinigte Dicarbinol wird mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge seines Gewichts an Selen gut vermischt und in einem Kölbchen mit Steigrohr 12 Stdn. auf 200° erhitzt. Ein Teil des Terphenyls sublimiert hierbei in das Steigrohr. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch mit heißem Benzol behandelt, vom Selen abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Es hinterbleibt fast farbloses Terphenyl, das noch mehrfach im Hochvakuum sublimiert wird. Schmp. 210° . Ausb. 70—80% d. Th. Mischschmp. mit anderem Terphenyl ergibt keine Depression.

p,p'-Dibenzoyl-terphenyl.

Zu einer Mischung von 8 g AlCl_3 und 10 g Benzoylchlorid werden in kleinen Anteilen 3 g Terphenyl hinzugegeben. Nach kurzem Anwärmen auf dem Wasserbade setzt die Reaktion unter HCl -Entwicklung ein. Sobald diese nachläßt, wird noch 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Die beim Erkalten erstarrende Mischung wird mit Eiswasser bearbeitet, filtriert und zur Entfernung überschüssigen, noch unveränderten Benzoylchlorids mit Alkohol ausgekocht. Der Rückstand wird zunächst aus Nitrobenzol, dann aus Dioxan umkrystallisiert. Schmp. 294° . Ausb. 70% d. Th.

5.309 mg Sbst.: 17.01 mg CO_2 , 2.42 mg H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Ber. C 87.67, H 5.02. Gef. C 87.38, H 5.10.

p,p'-Tetraphenyl-terphenylen-diol-(*p,p'*).

0.5 g Dibenzoyl-terphenyl werden in etwa 300 ccm Dekalin in der Hitze gelöst. Die noch warme Lösung gibt man tropfenweise unter Rühren zu der ätherischen Lithiumphenyl-Lösung, wobei sofort ein farbloser Niederschlag entsteht. Nach beendeter Zugabe wird einige Zeit erwärmt und dann, wie beim Cyclohexandiol beschrieben, aufgearbeitet. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vak. hinterbleibende Rückstand wird mit Benzol aufgenommen, filtriert und mit Petroläther das Carbinol ausgefällt. Nach mehrfachem Umlösen aus Benzol zeigt das Carbinol den Schmp. 162° . Ausb. $\approx 90\%$ d. Th. Gibt violettblaue Halochromie in Eisessig + konz. H_2SO_4 .

27.4 mg Sbst.: 89.5 mg CO_2 , 14.4 mg H_2O .

$\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{O}_2$. Ber. C 88.89, H 5.72. Gef. C 89.08, H 5.9.

Über das aus dem Diol hergestellte Chlorid, das bei 236° schmilzt, sowie über dessen Umsetzung mit Kupferpulver berichten wir in einer späteren Mitteilung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir ergebenst für Überlassung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeiten. Der Osram-Gesellschaft, Berlin, sind wir für Überlassung von Reinstickstoff zu besonderem Dank verpflichtet.