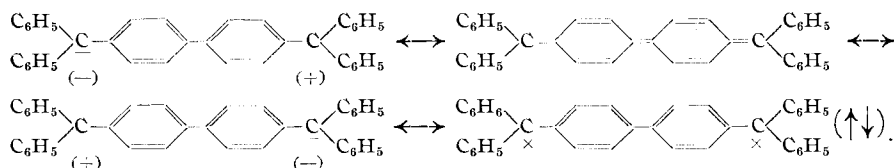


### 349. Eugen Müller und Heinz Neuhoff: Ein echtes Kohlenstoffbiradikal mit *para*-ständigen „freien Valenzen“\*).

[Aus d. organ. Abteil. d. Chem. Instituts d. Friedrich-Schiller-Universität Jena.]  
(Eingegangen am 30. Oktober 1938.)

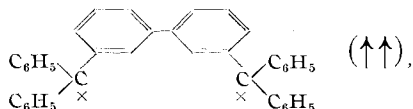
Aus dem früher<sup>1)</sup> mitgeteilten Ergebnis der magnetochemischen Untersuchung des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs und ähnlicher Verbindungen konnte der sichere Schluß gezogen werden, daß alle Stoffe der genannten Art diamagnetisch sind und daher keine wirklichen Biradikale darstellen.

Für die Formulierung<sup>2)</sup> des Tschitschibabinschen KW-Stoffs kommen nur die folgenden, elektromeren Grenzanzordnungen in Betracht, die sämtlich dem beobachteten Diamagnetismus Rechnung tragen:



Unsere magnetischen Befunde wurden von E. Hückel<sup>3)</sup> durch theoretisch-physikalische Überlegungen erhärtet.

Die Frage der Existenz von Kohlenstoffbiradikalen ließ sich auf Grund der vorhandenen magnetochemischen Untersuchungsergebnisse folgendermaßen beantworten: Paramagnetische, wirkliche Kohlenstoffbiradikale sind nur dann existenzfähig, wenn in diesen Verbindungen 1) keine innermolekulare Stabilisierung möglich ist, 2) keine Möglichkeit des Übergangs in ein chinoides „valenztautomer“ System gegeben ist, 3) keine Ausweichreaktionen unter Bildung polymerer Stoffe eintreten können. Die einzige bisher bekannte Verbindung, die diese 3 Bedingungen erfüllt und ein wirkliches Biradikal darstellt, ist der von W. Schlenk<sup>4)</sup> entdeckte KW-Stoff,



dessen 8-proz. Benzol-Lösung bei 75° etwa 6—8% Biradikale im Spaltungsgleichgewicht mit dem dimeren Äthanderivat enthält.

Dieses Biradikal trägt die beiden, magnetisch nicht kompensierten Einzel-Elektronen aber in *meta*-Stellung zur Kernverknüpfung, während die ursprüng-

\*) XVII. Mittel. der Reihe „Magnetochemische Untersuchungen organischer Stoffe“. Als Dissertat. (H. Neuhoff) bei d. mathemat.-naturwissenschaftl. Fakultät d. Universität Jena eingereicht (D 27). XVI. Mittel. Eugen Müller u. Winfried Janke, Ztschr. Elektrochem. **45**, 380 [1939].

<sup>1)</sup> E. Müller u. J. Müller-Rodloff, A. 517, 134 [1935].

<sup>2)</sup> B. Eistert „Tautomerie und Mesomerie“. S. 78, Verlag F. Enke, Stuttgart, 1938.

<sup>3)</sup> E. Hückel, Ztschr. physik. Chem. (B) **34**, 339 [1936], u. Ztschr. Elektrochem. **43**, 834 [1937].

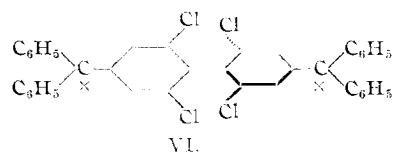
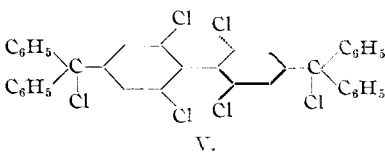
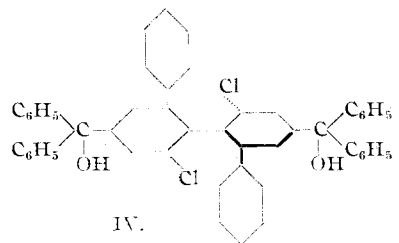
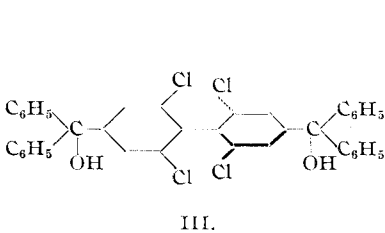
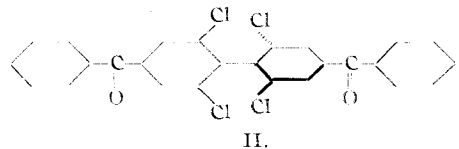
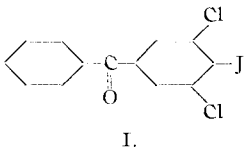
<sup>4)</sup> W. Schlenk u. W. Brauns, B. **48**, 723 [1915].

liche Auffassung vom Wesen der „Valenztautomerie“ sich gerade auf solche Verbindungen erstreckt, welche die Einzelelektronen in *para*-Stellung des Bindungssystems enthalten. Es ist nun sehr reizvoll, der Frage nachzugehen, ob man überhaupt grundsätzlich an Hand der obigen Bedingungen zum Auftreten wahrer Biradikale ein solches von der „Valenztautomerie“ postuliertes Bindungssystem herstellen kann. Betrachten wir hierzu die räumlichen Verhältnisse einer C=C-Doppelbindung.

In jedem Doppelbindungssystem steht nach dem van't Hoff'schen Tetraedermodell des Kohlenstoffatoms die Ebene der Substituenten senkrecht auf der Ebene der Doppelbindung. Versucht man am Modell aus einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung eine Doppelbindung so herzustellen, daß die Substituentenebenen senkrecht aufeinanderstehen und — dies ist besonders wichtig — in dieser Lage festgehalten werden, so sieht man die Unmöglichkeit leicht ein, den „2ten Strich“ der Doppelbindung herzustellen.



Auf den Fall des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs übertragen, heißt das folgendes: Stehen die beiden Phenylkerne des Diphenyls senkrecht aufeinander, dann ist die Herstellung einer Kohlenstoffdoppelbindung zwischen den die mittleren Phenylringe verknüpfenden C-Atomen nicht möglich, es kann sich also in einem solchen Falle keine chinoide Grenzanzordnung ausbilden. Damit entfällt die Möglichkeit, daß ein solches in *para*-Stellung genau so wie der Tschitschibabinsche Kohlenwasserstoff substituiertes System dem Biradikalzustand durch Chinoisierung ausweichen kann. Eine derart aufgebaute Verbindung müßte als wirkliches *para*-Biradikal existenzfähig sein.



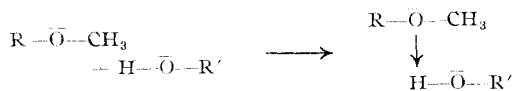
Stoffe dieser Art liegen dem Grundaufbau entsprechend in den atropisomeren Diphenylderivaten vor<sup>5)</sup>). Unsere Aufgabe bestand also darin, ein atropisomeres Diphenylderivat herzustellen, daß in *p,p'*-Stellung durch zur Radikalbildung geeignete Gruppen substituiert ist.

Diesem Versuch standen beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten im Wege, und erst nach langen mühsamen Versuchen gelang es, im 2.6, 2'.6'-Tetrachlor-4.4'-dibenzoyl-diphenyl (II) das geeignete Ausgangsmaterial zu finden.

Die bis dahin noch unbekannte atropisomere Verbindung läßt sich auf folgendem Wege herstellen: Als Vorstufe wird das 3.5-Dichlor-4-jod-benzophenon (I) benötigt, das durch Diazotierung des bekannten 3.5-Dichlor-4-amino-benzophenons und anschließende Sandmeyer-Reaktion zugänglich ist. Durch Behandlung des Jodproduktes mit Kupferpulver nach Ullmann wird dann das 2.6, 2'.6'-Tetrachlor-4.4'-dibenzoyl-diphenyl (II) erhalten. Die Überführung dieses Diketons in das ditertiäre Carbinol (III) gelingt mit Lithiumphenyl, doch ist hierbei zu beachten, daß weder ein 5% übersteigender Überschuß von Lithiumphenyl angewendet wird, noch eine Temperaturerhöhung während der Reaktion eintritt. Wie nämlich besondere Versuche gezeigt haben, erhält man mit einem großen Überschuß von Lithiumphenyl einen Stoff, in dem nicht nur die beiden Ketogruppen reagiert haben, sondern auch eine Wurtz-Fittigsche Synthese zwischen dem Lithiumphenyl und zwei Kernhalogenen stattgefunden hat (IV). Eine besondere Konstitutionsermittlung dieses Stoffes wurde nicht durchgeführt, der Eintritt der beiden Phenylkerne dürfte aber zweifellos symmetrisch erfolgt sein. Aus Modellbetrachtungen folgt, daß auch dieses Carbinol sehr wahrscheinlich ein atropisomeres Diphenylgerüst enthält. Dieses für unsere Zwecke zunächst wenig brauchbare Carbinol zeigt in konzentrierter Schwefelsäure schwarzgrüne Farbe, während das gewünschte Carbinol (III) eine leuchtend rotorange Halochromie aufweist. Im letzteren Stoff erfolgte der Nachweis der beiden tertiären Carbinolgruppen durch Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff. Als Lösungsmittel verwendeten wir zunächst Anisol. Bei oft wiederholten Versuchen wurden aber stets nur etwa 60% des berechneten aktiven Wasserstoffs gefunden. Auch andere tertiäre Carbinole, die wir als Testsubstanzen heranzogen, wie Triphenylmethylcarbinol und Chrysyldiphenylmethylcarbinol zeigten das gleiche Ergebnis. Das verwendete Reagens war einwandfrei, denn bei einem Versuch mit Benzoesäure wurde die einem aktiven Wasserstoff entsprechende Methanmenge entwickelt. Hieraus folgt, daß Anisol als Lösungsmittel bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs von tertiären, aromatischen Carbinolen offenbar nicht geeignet ist. Wird Anisol durch Isoamyläther ersetzt, so findet man in allen Fällen den berechneten Wert<sup>6)</sup>. Der Grund für das auffällige Verhalten der tertiären Carbinole ist möglicherweise in einer Beeinflussung der OH-Gruppen durch das Lösungsmittel zu suchen, wofür in erster Linie ein H-Brückeneffekt verantwortlich zu machen wäre.

<sup>5)</sup> Isomere, deren Existenz auf eine Einschränkung der freien Drehbarkeit einer einfachen Atombindung beruhen, nennt man Atropisomere (ἀτροπισομοί). Vergl. hierzu R. Kuhn, in Stereochemie, von K. Freudenberg, F. Deutsche, Leipzig u. Wien, S. 810 [1933] und H. Hillemann, Angew. Chem. **50**, 435 [1937].

<sup>6)</sup> Das Grignard-Reagens wurde nach der Vorschrift von Pregl-Roth dargestellt.



Die Überführung des ditertiären Carbinols (III) in das Dichlorid (V) bereitete einige Schwierigkeiten. Weder durch Chlorwasserstoff in absolutem Äther, noch durch Kochen mit Acetylchlorid unter verschiedenen Versuchsbedingungen konnte das Halogenid hergestellt werden. Erst die Umsetzung mit Thionylchlorid führte zum gewünschten Ziel.

Aus diesem Dichlorid (V) läßt sich die Abspaltung des Halogens außerordentlich leicht durch Schütteln der Benzol-Lösung mit Quecksilber bei Zimmertemperatur durchführen. Die Lösung nimmt dabei eine dunkelrotbraune Farbe an. Nach der Filtration unter reinstem Stickstoff wird durch Ausfällen mit reinstem Petroläther eine Verbindung isoliert, deren analytische Untersuchung das Vorliegen des gesuchten Stoffes (VI) erweist.

Zum Nachweis des Biradikalzustandes dieser Verbindung benutzten wir das magnetische Verhalten. Wie aus den in Tafel I wiedergegebenen Meßergebnissen hervorgeht, zeigt eine benzolische Lösung dieses Stoffes Paramagnetismus. Damit ist sicher bewiesen, daß die Halogenabspaltung aus dem 2.6, 2'.6'-Tetrachlor-4.4'-bis-[diphenyl-chloromethyl]-diphenyl das gesuchte Biradikal ergeben hat. Aus der magnetischen Messung folgt, daß eine 2.3-proz. Lösung bei Zimmertemperatur etwa 17%, dagegen bei 80° etwa 28% Biradikal enthält.

In höher konzentrierten Lösungen sind die Dissoziationsgrade entsprechend kleiner, wie aus Tafel I ersichtlich ist. Im einzelnen ist zur Auswertung der

Tafel I.

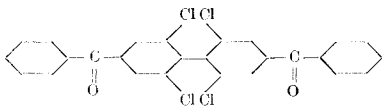
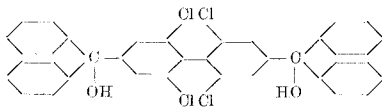
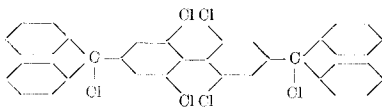
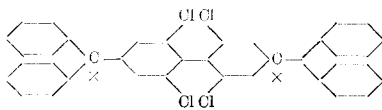
Prozentgehalt	Mol.-Gew.	T.	$-\chi_{\text{gef.}} \times 10^6$	$\chi_{\text{Stbst.}} \times 10^6$	$-\chi_{\text{mol gef.}} \times 10^6$	$-\chi_{\text{mol ber.}} \times 10^6$ aus d. Chlorid	$-\chi_{\text{mol ber.}} \times 10^6$	$\chi_{\text{P/2}}$	% Radikal
2.32.	622	291	-0.6905*)	+0.0905*)	+ 56.3	-370	-426.3	-213	17 ± 1.5
	622	353 **)	-0.6802	+0.3629	+ 225.7	-370	-595.7	-298	28 ± 3
4.00.	622	291	-0.6887	-0.2028	-126.0	-370	-244	-122	10 ± 1.5
	622	353	-0.6749	+0.0475	+ 29.5	-370	-399.5	-199	19 ± 3
4.62.	622	291	-0.6905	-0.3074	-191.3	-370	-178.7	- 89	7 ± 1
	622	353	-0.6764	-0.0862	- 53.6	-370	-316.4	-158	15 ± 2
7.78.	622	291	-0.6911	-0.4778	-297.2	-370	- 72.8	- 36	3 ± 1
	622	353	-0.6757	-0.3278	-204.0	-370	-166.0	- 84	8 ± 2

\*) An sich ist bereits die dritte Stelle nach dem Komma mit einem merklichen Fehler behaftet. Aus rechnerischen Gründen sind aber 4 Dezimalen angegeben, da es bei diesen  $\chi$ -Werten nicht auf die absolute Größe ankommt. Der eigentliche Versuchsfehler erscheint in dieser Darstellung erst in der letzten Spalte bei den hier interessierenden Radikalprozenten.

\*\*) Die Messungen bei höheren Temperaturen wurden mit dem Höppler-Thermostaten durchgeführt. Die Anordnung wird später an anderer Stelle veröffentlicht werden.

magnetischen Messungen auf die Arbeiten von E. Müller und Mitarbb.<sup>7)</sup> hinzuweisen. Auch die Messungen des Ketons, Carbinols, Chlorids und des aus letzterem hergestellten festen Äthanderivats stehen ebenfalls in ausgezeichnete Übereinstimmung mit der oben gegebenen Formulierung dieser Stoffe (siehe Tafel II). Aus der Messung der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten läßt sich an den verdünntesten Lösungen die zum Zerfall des dimeren Äthanderivates (20-Ring) erforderliche Dissoziationswärme abschätzen, die Rechnung ergibt  $12 \pm 2$  Cal.<sup>8)</sup> Dieser Wert ist dem für die Spaltung des Hexaphenyläthans in 2 Trityle ermittelten sehr ähnlich<sup>9)</sup> und zeigt also, daß in diesem Falle grundsätzlich die gleichen Verhältnisse vorliegen. Dafür sprechen auch die übrigen Eigenschaften des neuen Stoffes. So ist dieses Biradikal im festen Zustand farblos und liefert orangefelbe, luftempfindliche Lösungen, deren Farbe sich beim Erwärmen auffällig nach Rotbraun vertieft und beim Erkalten unter Luftabschluß wieder zurückgeht. Durch Einwirkung von Luftsauerstoff erhält man ein Peroxyd. In völliger Übereinstimmung zum Triphenylmethyl läßt sich auch das Schmidlinsche Phänomen beobachten. Durch kurzes Schütteln mit Luftsauerstoff verschwindet die orangefelbe Farbe der Lösung sofort und macht einem ganz schwachen Gelbgrün Platz. Nach kurzem Stehenlassen ist die Lösung wieder orangefelb, die Farbe läßt sich erneut mit Luftsauerstoff ausschütteln. Diesen Versuch kann man so lange wiederholen, bis schließlich das gesamte Biradikal in das Peroxyd übergegangen ist.

Tafel II.

Substanz	Mol.-Gew.	T.	$\chi_{\text{gef.}} \times 10^6$	$\chi_{\text{mol. gef.}} \times 10^6$	$\chi_{\text{mol. ber.}} \times 10^6$
	500	291	$0.566 \pm 0.002$	$283 \pm 3$	283.2
	656	291	$0.615 \pm 0.002$	$404 \pm 3$	407.7
	693	291	$0.592 \pm 0.01$	$410 \pm 10$	433
	622	291	$0.549 \pm 0.05$	$342 \pm 20^*)$	370 Ber. aus $\chi_{\text{mol. gef.}}$ Chlorid

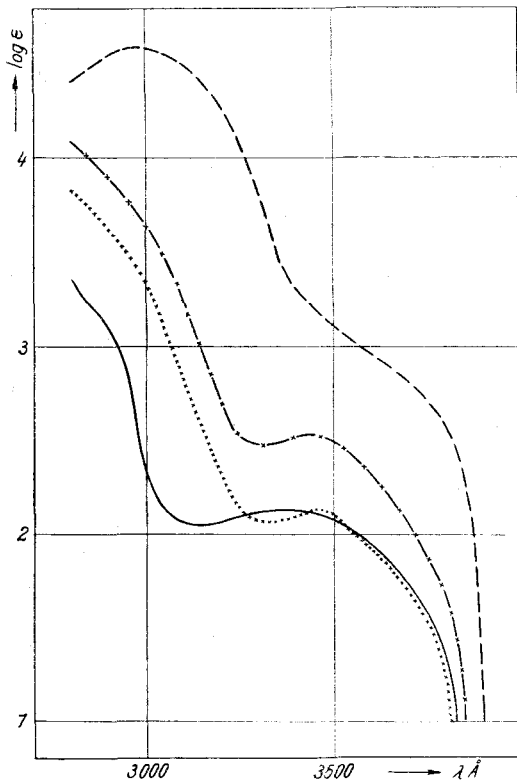
\*) Das Äthanderivat ist in festem Zustand sehr stark elektrisch, so daß die Ablesung der Schichthöhe im Meßröhrchen mit einem größeren Fehler als normalerweise behaftet ist.

<sup>7)</sup> E. Müller u. I. Müller-Rodloff, A. **517**, 134 [1935].

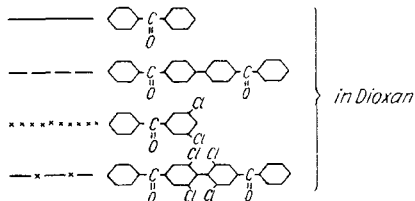
<sup>8)</sup> Für die Spaltung einer Äthanbindung!

<sup>9)</sup> E. Müller u. I. Müller-Rodloff, A. **521**, 89 [1936], u. K. Ziegler, ebenda, **473**, 163 [1929].

Trotzdem der zur Synthese dieses neuen Biradikals eingeschlagene Weg zwangsläufig keine andere Deutung des Reaktionsablaufes zuläßt und dem Stoff die gegebene Formulierung zukommen muß, versuchten wir auf zwei voneinander unabhängigen Wegen die Sicherheit der Konstitution dieser Verbindung zu erhärten. Wesentlich für die genannten Überlegungen und



Ultraviolettabsorptionsspektren von



von Th. Förster<sup>11)</sup>, wonach in diesen Molekülen die sterische Beeinflussung der *ortho*-ständigen Atomgruppen auf die Abweichung der Diphenylkerne von der ebenen Lage groß genug ist, um die völlige optische Unabhängigkeit der beiden Phenylreste herzustellen.

für die Deutung der magnetischen Befunde ist die Annahme, daß die beiden Phenylkerne um 90° gegeneinander verdreht sind. Da bei der Reaktion mit Lithiumphenyl bzw. der Veresterung des ditertiären Carbinols keine Reaktion am sterisch wichtigen Zentrum stattfindet, richtet sich der Konstitutionsbeweis in erster Linie auf den Nachweis der Atropisomerie des Dibenzoyldiphenylderivates.

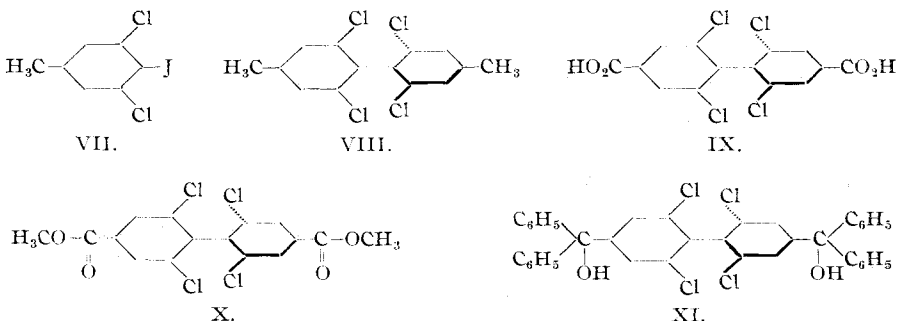
Von amerikanischen Autoren<sup>10)</sup> ist festgestellt worden, daß die U.-V.-Absorptionsspektren atropisomerer Verbindungen sich im Verhältnis zu den Absorptionsspektren der entsprechenden Benzolderivate in charakteristischer Weise unterscheiden. So zeigt z. B. das Mesitylen bei fast gleicher Wellenlänge wie das Dimesitylen ein Absorptionsmaximum mit einem Extinktionskoeffizienten von 280, der die Hälfte von dem des Dimesityls mit  $\epsilon = 560$  darstellt. Die gleichen Verhältnisse treten beim 2.4.6., 2.4.6'-Hexachlorodiphenyl und dem entsprechenden Trichlorbenzol auf. In Übereinstimmung mit diesen experimentellen Ergebnissen stehen auch die Überlegungen

<sup>10)</sup> Pickett, Walter u. France, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2296 [1936].

<sup>11)</sup> Th. Förster, Ztschr. Elektrochem. **45**, 560 [1939].

Die Anwendung dieser Befunde auf das Tetrachlor-4,4'-dibenzoyldiphenyl hat folgendes ergeben: Wie aus dem Absorptionsspektrum dieses Stoffes und dem des entsprechenden 3,5-Dichlor-benzophenons hervorgeht, unterscheiden sich auch diese Substanzen in der Lage ihrer Maxima kaum voneinander entsprechend den vorgenannten atropisomeren Substanzen. Das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten bei  $\lambda = 3420 \text{ \AA}$  beträgt 1:2,5, d. h. also, auch im Falle des 2,6, 2',6'-Tetrachlor-4,4'-dibenzoyldiphenyls ist die fast völlig optische Unabhängigkeit der beiden Molekülhälften gewahrt. Zur Sicherung dieser Ergebnisse wurden noch die Absorptionsspektren von Benzophenon und 4,4'-Dibenzoyldiphenyl unter den gleichen Versuchsbedingungen aufgenommen. Wie auf der Abbild. zu sehen ist, verhalten sich die Extinktionskoeffizienten ungefähr wie 1:10. Die Extinktionskurve hat sich beim Dibenzoyldiphenyl in Vergleich zum Benzophenon, wie zu erwarten, nach längeren Wellen verschoben. Aus der Größe des Extinktionskoeffizienten und dem Habitus der Kurven der beiden Substanzpaare geht klar hervor, daß in dem einen Fall freie Drehbarkeit vorhanden ist, die beiden Kerne des Diphenyls sich also gegenseitig in ihrer Absorption beeinflussen, während im anderen Fall ein atropisomeres System mit voneinander optisch unabhängigen Molekülhälften vorliegt. Damit ist auch auf spektrographischem Weg der Beweis geführt für die Richtigkeit der aus dem Gang der Synthese geschlossenen Konstitution des Biradikals, da, wie schon gesagt, bei den Folgereaktionen keinerlei Umsetzungen am sterisch wichtigen Zentrum vorgenommen werden.

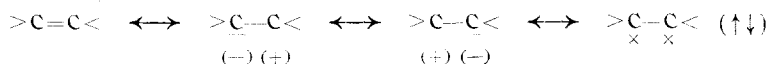
Zur Sicherung der Konstitution des Tetrachlor-bis-[diphenyl-oxy-methyl]-diphenyls (XI) wurde dieser Stoff weiterhin noch auf folgende Weise synthetisiert:



Aus dem 3,5-Dichlor-4-amino-toluol ist das noch unbekannte 3,5-Dichlor-4-jod-toluol (VII) durch Diazotierung und anschließende Sandmeyer-Reaktion erhältlich. Aus dieser Verbindung wird mit Kupferpulver nach Ullmann das 2,6, 2',6'-Tetrachlor-4,4'-dimethyl-diphenyl (VIII) dargestellt. Dieser Stoff kann durch Oxydation der Methylgruppen mit Chromsäure in Eisessig in eine Dicarbonsäure (IX) übergeführt werden, deren Reinigung über den Methylester (X) vorgenommen wird. Der 2,6, 2',6'-Tetrachlor-diphenyl-dicarbonsäure-(4,4')-dimethylester läßt sich mit der berechneten Menge Lithiumphenyl in das 2,6, 2',6'-Tetrachlor-4,4'-bis-[diphenyl-oxy-methyl]-diphenyl (XI) umwandeln, das in allen seinen Eigenschaften und im Schmelzpunkt identisch ist mit dem aus 2,6, 2',6'-Tetrachlor-4,4'-dibenzoyldiphenyl hergestellten bistertiären Carbinol.

Aus diesen Versuchen folgt, daß hier zum erstenmal ein Kohlenstoffbiradikal gefunden ist, daß mit seinen *para*-ständigen „freien Valenzen“ dem ursprünglich als Biradikal angesehenen Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff entspricht. In seinem chemischen und physikalischen Verhalten erscheint es aber im Gegensatz zu jenem als ein doppeltes Triphenylmethyl. Jede Molekülhälfte verhält sich so, als ob die andere nicht vorhanden wäre. Es ist zwar eine Bindung zwischen den Triphenylmethylsystemen vorhanden, sie ist aber für  $\pi$ -Elektronen gesperrt<sup>12)</sup>! Die quantenmechanischen Berechnungen E. Hückels<sup>3)</sup> für den Diamagnetismus des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs sind unter der Voraussetzung durchgeführt, daß die Atomanordnung im Molekül eben ist. Nach den theoretisch-physikalischen Berechnungen muß diese Anordnung die stabile sein, da sowohl beim Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff als auch bei der von Schlenk dargestellten Verbindung zwischen beiden Molekülhälften eine Kopplung durch  $\pi$ -Elektronen möglich ist. Da die nicht koplanare Stellung der Phenylkerne im Tetrachlordiphenylderivat eine Kopplung durch ein Elektronenpaar zweiter Art unmöglich macht, folgt auch aus diesen theoretischen Überlegungen für einen solchen Stoff mit nicht ebener Atomanordnung die Biradikalform als stabiles Bindungssystem<sup>3)</sup>.

Diese Versuche stellen somit einen weiteren, wichtigen Beweis für die Richtigkeit unserer Anschauungen vom Bindungszustand des Kohlenstoffs in normalen chinoiden KW-Stoffen und allgemein in einer C=C-Doppelbindung dar. Die Reaktionen erfolgen nicht aus einer „valenztautomeren“ Biradikalform, sondern die elektromeren, diamagnetischen Grenzanordnungen



stellen die eigentlichen Reaktionsformeln dieser Verbindungen dar. Es erscheint zweifelhaft, ob überhaupt biradikalische Grenzformeln, z. B.  $>C-C< (\uparrow\uparrow)$ , für einige wenige Reaktionen unter besonderen Bedingungen verantwortlich zu machen sind. Ein beweisender Versuch in dieser Richtung liegt nicht vor. Ganz im Gegenteil, alle bisherigen Erfahrungen weisen eindeutig darauf hin, daß in normalen C=C-Doppelbindungen und entsprechenden Bindungssystemen die Biradikalform nicht vorhanden ist. Die Hypothese der „Valenztautomerie“ sollte endgültig zugunsten der Mesomerievorstellung vom Wesen der C=C-Doppelbindung und entsprechender Bindungssysteme, wie z. B. im Tschitschibabinschen KW-Stoff, aufgegeben werden. Es bestätigt sich also, daß für den mesomeren Ausgleich des Bindungssystems in einer konjugierten Anordnung folgende Grundvoraussetzung erfüllt sein muß: Die an den Elektronenverschiebungen beteiligten Atome müssen in einer Ebene liegen können. (Vergl. hierzu Arndt-Eistert, B. **72**, 206 [1939], u. Angew. Chem. **52**, 361

<sup>12)</sup> Die Durchführung dieser Versuche hatte der eine von uns (E. M.) bereits vor 2 Jahren in den Naturwiss. **25**, 545 [1937], angekündigt. Inzwischen ist in einem Vortragsreferat von W. Theilacker, Angew. Chem. **52**, 373 [1939], dasselbe Problem, ausgehend von der Oxydation 4,4'-diamino-substituierter, atropisomerer Diphenyle bearbeitet worden. Es entsteht kein Diphenochinonderivat, da die Bindung der Diphenylkerne infolge Behinderung der freien Drehbarkeit für  $\pi$ -Elektronen unzugänglich ist. Diese Befunde bestätigen somit unsere eigenen Versuchsergebnisse.



[1939].) Ist dies wie bei den obigen Atropisomeren nicht möglich, dann findet kein mesomerer Ausgleich über das gesamte Molekül statt, sondern jede Molekülhälfte verhält sich so, als ob sie allein vorhanden wäre.

Von G. Wittig<sup>13)</sup> waren früher Untersuchungen über den Zusammenhang von Ringspannung und Radikalbildung durchgeführt worden. Durch die magnetischen Untersuchungen dieser Stoffe von E. Müller und Mitarbb.<sup>14)</sup> wurde aber festgestellt, daß die von Wittig gewählten Stoffe vermöge ihrer Chinoidierungsmöglichkeit gar keine echten Biradikale sind. Einen Zusammenhang zwischen Biradikalbildung und Ringspannung kann man aber aus den beiden als wirkliche Biradikale erkannten Stoffen, dem Schlenkschen Kohlenwasserstoff und unserem neuen Atropisomeren herauslesen. Gleichkonzentrierte Lösungen beider Stoffe liefern einen annähernd gleichen Dissoziationsgrad. Daraus geht hervor, daß unter diesen vergleichbaren Bedingungen die „Ringspannung“ der Dimeren beider Stoffe annähernd gleich sein muß; denn es ist zu erwarten, daß durch die größere Ringspannung die Tendenz zur Radikalbildung erhöht wird. Nun liegt aber im Schlenkschen Kohlenwasserstoff ein 16-Ring, im Atropisomeren ein 20-Ring vor, und nach den Arbeiten von Ziegler und von Ruzicka<sup>15)</sup> über den Zusammenhang von Ringspannung und Gliederzahl könnte man schließen, daß die Ringspannung im Atropisomeren als dem Stoff mit größerer Ringweite etwas kleiner ist und somit der Schlenksche Kohlenwasserstoff einen höheren Dissoziationsgrad zeigen müßte. Der Versuch lehrt aber, daß dies nicht der Fall ist. Eine Modellbetrachtung beider Stoffe läßt diese Tatsache auch verständlich werden. Durch die räumlich fixierte Lage der beiden Phenylkerne im Atropisomeren wird der 20-Ring etwas gespannter sein als ein entsprechend „frei drehbarer“ Ring mit gleicher Gliederzahl.

Die Synthese eines wahren Biradikals mit *para*-ständigen Radikalkohlenstoffatomen regt zur Durchführung weiterer Versuche an. So müßte es unter Benutzung dieses aufgefundenen Weges möglich sein, optisch aktive Biradikale herzustellen. Wie R. Kuhn und O. Albrecht<sup>16)</sup> gezeigt haben, ist aus der Racemisierungsgeschwindigkeit optisch aktiver Atropisomere die Bestimmung der Aktivierungswärme möglich, die im Zusammenhang mit der auf magnetischem Wege ermittelten Dissoziationswärme weitere Wege und Möglichkeiten bietet für die Erforschung des Bindungszustandes von Kohlenstoffbiradikalen und des Zusammenhangs von Ringspannung und Radikalbildung. Die Versuchsergebnisse weisen auch den Weg, auf dem man zur Synthese eines im festen Zustand völlig monomeren Kohlenstoffbiradikals gelangen kann. Da die Dissoziationstendenz des Schlenkschen Kohlenwasserstoffs und des Atropisomeren ganz den Verhältnissen in einem doppelten Triphenylmethyl entspricht, so wird man in Anlehnung an die Erfahrungen, die Schlenk an einfachen Radikalen gemacht hat, zur Darstellung eines völlig monomeren Kohlenstoffbiradikals gelangen können.

<sup>13)</sup> G. Wittig u. Leo, B. **61**, 854 [1928]; B. **62**, 1405 [1929]; B. **64**, 2395 [1931]; G. Wittig u. Lupin, B. **61**, 1627 [1928].

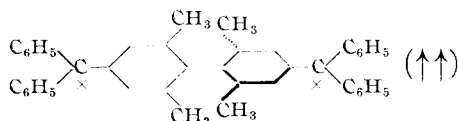
<sup>14)</sup> Angew. Chem. **51**, 662 [1938].

<sup>15)</sup> K. Ziegler, A. **504**, 99 [1933]; Ruzicka, Helv. chim. Acta **9**, 499 [1926]; **11**, 496 [1928]; **13**, 1152 [1930]; **16**, 493 [1933]. Bei Vergleichen zwischen Ringspannung und Ringgliederzahl ist darauf hinzuweisen, daß in unseren Verbindungen aromatische, dagegen bei den von Ziegler und von Ruzicka untersuchten gesättigte Systeme vorliegen!

<sup>16)</sup> R. Kuhn u. O. Albrecht, A. **455**, 272 [1927].

Die erfolgreiche Synthese eines echten Kohlenstoffbiradikals mit *para*-ständigen freien „Valenzen“ legt ferner den Gedanken nahe, auch ein dem Schlenkschen Kohlenwasserstoff entsprechendes atropisomeres Biradikal herzustellen. Die Spannung, die bei diesem 16-Ring auf Grund der räumlich fixierten Lage der Phenylkerne auftreten würde, müßte größer sein als bei dem Stoff von Schlenk. Man hat hier eine weitere Möglichkeit, den Einfluß der Ringspannung auf die Radikalbildung zu erforschen. Über die vor dem Abschluß stehende Synthese eines atropisomeren „*meta*-Stoffs“ werden wir demnächst berichten.

Abschließend sei noch erwähnt, daß auch Versuche zur Synthese eines atropisomeren Biradikals mit *ortho*-ständigen Methylgruppen



ausgeführt wurden. Aus präparativen Gründen bevorzugten wir aber die Synthese des beschriebenen Tetrachlorderivates, um überhaupt erst einmal die Richtigkeit der theoretischen Vorstellungen zu erweisen.

Der Carl-Zeiß-Stiftung danken wir ergebenst für die Gewährung eines Forschungs- und Sachkredits. Ferner sagen wir der Gesellschaft der Freunde der Friedrich-Schiller-Universität in Jena für die Unterstützung dieser Arbeiten unseren besten Dank. Der Reinstickstoff wurde uns von der Osram G. m. b. H., Berlin, wiederum in dankenswerter Weise überlassen.

Der Justus-Liebig-Gesellschaft dankt H. Neuhoff ergebenst für die Erteilung einer Studienbeihilfe.

### Beschreibung der Versuche.

Das als Ausgangsmaterial dienende 3.5-Dichlor-4-amino-benzophenon wurde nach bekannter Literaturangabe<sup>17)</sup> dargestellt.

#### 3.5-Dichlor-4-jod-benzophenon.

Zur Diazotierung werden 14 g Dichloraminobenzophenon in 350 ccm 70-proz. Schwefelsäure gelöst, unter mechanischem Rühren auf etwa 10° abgekühlt und die ber. Menge gepulvertes Natriumnitrit in kleinen Portionen langsam eingetragen. Unter Rühren ist die Diazotierung nach etwa 4 Stdn. quantitativ beendet. Die Diazoniumsalzlösung wird jetzt auf eine größere Menge zerstoßenes Eis gegossen, filtriert und langsam zu einer Kaliumjodidlösung fließen gelassen. Nach kurzem Erwärmen auf 40° wird der Niederschlag abgesaugt, gründlich mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Aceton umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 14.8 g (70% d. Th.). Das 3.5-Dichlor-4-jod-benzophenon krystallisiert aus diesem Medium in farblosen, stark lichtbrechenden schweren Krystallen, die bei 156° (korr.) schmelzen. Zur Analyse wurde der Stoff im Hochvakuum sublimiert.

5.125 mg Sbst.: 7.850 mg CO<sub>2</sub>, 1.000 H<sub>2</sub>O. — 17.520 mg Sbst.: 24.210 mg AgHal.  
C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>OCl<sub>2</sub>J (376.9). Ber. C 41.39, H 1.87, Hal. 52.48. Gef. C 41.55, H 2.17, Hal. 52.42.

<sup>17)</sup> W. A. Waters, Journ. chem. Soc. London **131**, 2106 [1929].

## 2,6,2',6'-Tetrachlor-4,4'-dibenzoyl-diphenyl.

15 g 3,5-Dichlor-4-jod-benzophenon werden mit 30 g Kupferpulver im Bombenrohr 2 Stdn. auf 280° erhitzt. Verwendet wurde Naturkupfer C von Schering, das vorher nochmals im Wasserstoffstrom bei 300° reduziert und so gleichzeitig von den ihm anhaftenden Verunreinigungen befreit wurde.

Das Reaktionsprodukt wird mit Dioxan ausgekocht und mehrmals daraus umkrystallisiert. Ausb. 7.4 g (etwa 75% d. Th.). Das Diketon krystallisiert aus Dioxan in prachvoll glasklaren Platten. Schmp. 243° (korr.).

4.775 mg Sbst.: 10.900 mg CO<sub>2</sub>, 1.290 mg H<sub>2</sub>O. — 12.700 mg Sbst.: 14.573 mg AgCl. C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (499.9). Ber. C 62.41, H 2.82, Cl 28.37. Gef. C 62.26, H 3.02, Cl 28.34.

## 2,6,2',6'-Tetrachlor-4,4'-bis-[diphenyl-oxy-methyl]-diphenyl.

In einer mit Stickstoff gefüllten Schlenkröhre werden 500 mg Diketon in 100 ccm absolut trockenem Benzol gelöst. Unter Umschütteln fügt man hierzu eine nach den Angaben von K. Ziegler und H. Colonius<sup>18)</sup> bereitete ätherische Lithiumphenyl-Lösung in einem Überschuß von etwa 5% über der zur Umsetzung der beiden Ketogruppen berechneten theoretischen Menge. Die Schlenkröhre wird unter Stickstoff abgeschmolzen und 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Zur Aufarbeitung wird mit Eis und Schwefelsäure zersetzt, gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Benzol im Vak. abgesaugt. Der feste, schwach gelbstichige Rückstand wird aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert und bildet weiße, verwachsene Krystalle, die bei 271° (korr.) schmelzen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Die Halochromie in konz. Schwefelsäure ist leuchtend rotorange.

5.008 mg Sbst.: 12.795 mg CO<sub>2</sub>, 1.860 mg H<sub>2</sub>O. — 14.799 mg Sbst.: 12.900 mg AgCl. C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (656). Ber. C 69.51, H 3.99, Cl 21.62. Gef. C 69.69, H 4.15, Cl 21.56.

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff wurde in einer trocknen Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Als Lösungsmittel für Substanz und Grignard-Reagens wurde Isoamyläther verwendet.

0.0756 g Sbst. (22°/756 mm):

Vol. CH<sub>4</sub>. Ber. 5.16 ccm. Gef. 5.06 ccm (red.).

Die Substanz wurde vor der Ausführung der Bestimmung 1 Stde. im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

Um Nebenreaktionen bei der Bildung des Carbinols zu vermeiden, ist es von Wichtigkeit, keinen zu großen Überschuß von Lithiumphenyl zu verwenden und möglichst auch keine Temperatursteigerung während der Reaktion eintreten zu lassen, da das Reagens sonst nicht nur an den beiden Ketogruppen des Moleküls angreift. Nachdem das Lithiumphenyl mit den Ketogruppen reagiert hat, scheint es sich bei vorhandenem Überschuß mit den Halogenatomen in Wurtz-Fittigscher Reaktion umzusetzen. Läßt man auf das Diketon das 5-fache der theoretischen Menge Lithiumphenyl 2 Tage bei Zimmertemperatur einwirken und arbeitet dann den Ansatz auf, so erhält man ein braunes Öl, das in konz. Schwefelsäure schwarzgrüne Halochromie zeigt. Beim Anreiben mit Petroläther wird es fest und stellt dann ein lockeres gelbbraunes Pulver dar, das durch häufigeres Umfällen aus Benzol

<sup>18)</sup> Ziegler u. Colonius, A. **479**, 145 [1930].

mit Petroläther nicht farblos zu erhalten war. Eine Analyse ergab folgende Werte:

5.234 mg Sbst.: 15.320 mg CO<sub>2</sub>, 2.520 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>50</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Gef. C 79.92, H 5.39. Ber. C 81.18, H 4.91.

Weitere Reinigungsversuche wurden mit diesem Carbinol nicht vorgenommen.

### 2.6, 2'.6'-Tetrachlor-4.4'-bis-[diphenyl-chlor-methyl]-diphenyl.

Es bereitet einige Schwierigkeiten, aus dem Carbinol das Chlorid herzustellen. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die äther. Lösung des Carbinols ist keinerlei Reaktion zu beobachten. Der Ausgangsstoff wird unverändert zurückerhalten. Beim Kochen mit Acetylchlorid in Benzol-Lösung tritt eine rotbraune Halochromie auf, es war aber auch hier nicht möglich, das gewünschte Reaktionsprodukt zu isolieren. Erst eine Umsetzung mit ganz reinem Thionylchlorid führt zum gewünschten Ziel. Es werden 2 g Carbinol in 25 ccm trockenem Benzol gelöst, 20 ccm Thionylchlorid zugefügt und diese Lösung unter Feuchtigkeitsausschuß 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die Reaktion setzt nach kurzem Erwärmen unter lebhafter HCl-Abspaltung ein. Benzol und überschüssiges Thionylchlorid werden auf dem Wasserbad in einem trocknen Stickstoffstrom abdestilliert. Es hinterbleibt ein fester, gelblicher Stoff, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther ein weißes, mikrokristallines Pulver darstellt, das bei 256<sup>0</sup> (korr.) schmilzt. Die Ausbeute ist quantitativ.

5.033 mg Sbst.: 12.180 mg CO<sub>2</sub>, 1.760 mg H<sub>2</sub>O. — 8.382 mg Sbst.: 9.935 mg AgCl.

C<sub>38</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>6</sub> (692.9). Ber. C 65.81, H 3.49, Cl 30.70. Gef. C 66.00, H 3.91, Cl 29.32.

### 2.6, 2'.6'-Tetrachlor-bis-[diphenylmethyl]-diphenyl.

Die Umsetzung des Halogenids zum Radikal erfolgt in einer kleinen mit Stickstoff gefüllten Schlenkröhre durch etwa 7 stdg. Schütteln der konz. Benzol-Lösung mit Quecksilber bei Zimmertemperatur. Die Benzol-Lösung ist dunkel-rotbraun. Bei allen diesen Operationen ist auf peinlichsten Ausschluß jeder Spur Sauerstoff zu achten. Dem verwendeten Stickstoff wurde die letzte Spur Sauerstoff durch eine mit einer Ketyl-Lösung gefüllte große Frittenwaschflasche entzogen. Die Radikal-Lösungen sind vor Licht zu schützen. Nach der Filtration durch ein gehärtetes Filter kann durch Ausfällen mit trockenem, tiefsiedendem Petroläther der feste Stoff gewonnen werden. Er wird auf dem Stickstoff-Filter mit Petroläther ausgewaschen und im Stickstoffstrom ohne irgendwelche Temperaturerhöhung getrocknet. Die Substanz stellt dann ein farbloses, ganz schwach gelblich gefärbtes Pulver dar, das bei 178<sup>0</sup> (korr.) schmilzt.

3.054 mg Sbst.: 7.950 mg CO<sub>2</sub>, 1.050 mg H<sub>2</sub>O. — 12.210 mg Sbst.: 10.980 mg AgCl.

C<sub>38</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>4</sub> (622). Ber. C 73.31, H 3.89, Cl 22.80. Gef. C 71.00, H 3.85, Cl 22.24.

Das nicht besonders gute Resultat der Analyse ist auf Spuren von Peroxyd in der Substanz zurückzuführen, deren Bildung sich bei der Handhabung des Stoffes nicht völlig vermeiden ließ.

## 3.5-Dichlor-4-jod-toluol.

Das als Ausgangsmaterial dienende 3.5-Dichlor-4-amino-toluol wurde nach Asinger<sup>19)</sup> dargestellt. 2 g Amin werden in etwa 100 ccm 70-proz. Schwefelsäure gelöst, mit Eis gekühlt und die ber. Menge Natriumnitrit in fester Form in kleinen Portionen eingetragen. Unter mechanischem Rühren ist die Diazotierung nach 2 Stdn. beendet. Die Diazoniumsalzlösung wird auf zerstoßenes Eis gegossen, filtriert und langsam zu einer konz. Kaliumjodidlösung fließen gelassen. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkali erstarrt das ölige Reaktionsprodukt zu einer harten Krystallmasse. Aus Äthanol-Wasser umkrystallisiert, bildet der Stoff farblose Platten, die bei 54° (korr.) schmelzen. Ausbeute an reiner Substanz 1.8 g etwa 56% d. Theorie.

16.291 mg Sbst.: 29.590 mg Ag-Hal.

$C_7H_5Cl_2J$  (286.9). Ber. Hal. 68.96. Gef. Hal. 68.91.

## 2.6, 2'.6' -Tetrachlor-4.4'-dimethyl-diphenyl.

15 g Dichlorjodtoluol werden mit 30 g Kupferpulver im Bombenrohr 2 Stdn. auf 280° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther extrahiert und im Hochvakuum sublimiert. Aus verd. Essigsäure krystallisiert der Stoff in prachtvollen Nadeln, die bei 167° (korr.) schmelzen.

4.34 mg Sbst.: 8.350 mg  $CO_2$ , 1.280 mg  $H_2O$ . — 15.121 mg Sbst.: 26.820 mg AgCl.  
 $C_{14}H_{10}Cl_4$  (319.9). Ber. C 52.52, H 3.15, Cl 44.34. Gef. C 52.47, H 3.30, Cl 43.88.

## 2.6, 2'.6' -Tetrachlor-diphenyl-dicarbon säure-(4.4')-dimethyl-ester.

0.5 g der Methyl-diphenyl-Verbindung wurden in 60 ccm Eisessig gelöst, mit 1 g Chromsäureanhydrid versetzt und unter Rückfluß 4 Stdn. in lebhaftem Sieden gehalten. Bei der Aufarbeitung konnte selbst durch wiederholtes Lösen und Ausfällen mit Säure und Alkali eine Dicarbon säure von genauem Schmelzpunkt nicht erhalten werden. Zur weiteren Reinigung wurde daher die Rohsäure mit Diazomethan verestert, da für die weitere Umsetzung mit Lithiumphenyl nicht die freie Säure sondern ihr Ester verwendet wird. Aus Äthanol umkrystallisiert bildet der Ester farblose Nadeln, die bei 116° (korr.) schmelzen.

4.907 mg Sbst.: 8.655 mg  $CO_2$ , 1.160 mg  $H_2O$ .

$C_{16}H_{10}O_4Cl_4$  (407.9). Ber. C 47.07, H 2.47. Gef. C 47.30, H 2.46.

Mol.-Gew. in Campher: Ber. 408. Gef. 376.

## 2.6, 2'.6' -Tetrachlor-4.4'-bis-[diphenyl-oxy-methyl]-diphenyl.

Die Benzol-Lösung des Esters wird unter Stickstoff mit der ber. Menge einer ätherischen Lithiumphenyllösung versetzt, unter Stickstoff abgeschmolzen und 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Nach der Aufarbeitung erhält man einen festen, bräunlich gefärbten Stoff, der orangerote Carbinolreaktion zeigt. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther liegt die Substanz in kleinen farblosen Krystallnadeln vor, die bei 271° (korr.) schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit dem auf dem anderen Wege dargestellten Carbinol zeigt keine Depression.

4.201 mg Sbst.: 10.745 mg  $CO_2$ , 1.610 mg  $H_2O$ .

$C_{38}H_{26}O_2Cl_4$  (656). Ber. C 69.51, H 3.99. Gef. C 69.76, H 4.20.

<sup>19)</sup> F. Asinger, Journ. prakt. Chem. (NF) **139**, 296 [1934].