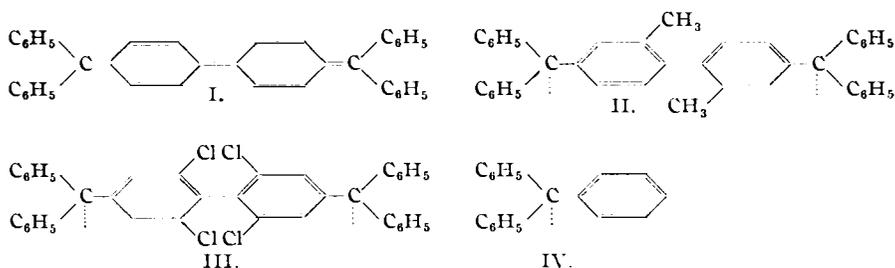


143. Walter Theilacker und Werner Ozegowski: Über ein *p.p'*-Diradikal des Diphenyls vom Typ des Triphenylmethyls (II. Mittelteil.*).

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

(Eingegangen am 24. Juli 1940.)

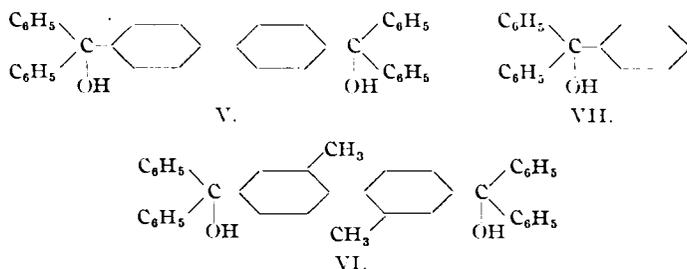
In der ersten Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß ein echtes Diradikal (II) entsteht, wenn man in das Molekül des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs (I) zwei Methylgruppen in *o*-Stellung zur Diphenylbindung einführt, während letzterem selbst auf Grund magnetischer Untersuchungen²⁾ eine chinoide Struktur zuzuweisen ist. An einer ähnlichen Verbindung (III) mit 4 Cl-Atomen in *o*-Stellung zur Diphenylbindung haben E. Müller und



H. Neuhoff³⁾ nachgewiesen, daß sie paramagnetisch ist, also ein echtes Diradikal darstellt. Da die Einführung von Methylgruppen in aromatische Kerne die chemischen wie die physikalischen Eigenschaften einer Verbindung erfahrungsgemäß nur sehr wenig beeinflußt, müssen sich die Verbindung I und II nur dann in ihren Eigenschaften unterscheiden, wenn sie in ihrer Struktur erheblich voneinander abweichen. Daß dies der Fall ist, wurde bereits früher nachgewiesen; in der vorliegenden Mitteilung wird auf die Lichtabsorption und das Verhalten gegen Sauerstoff noch näher eingegangen.

1. Lichtabsorption.

Wenn in der Verbindung II ein Diradikal vorliegt, muß seine Lichtabsorption Ähnlichkeiten mit der des Triphenylmethyls (IV) aufweisen, da II ja gewissermaßen ein doppeltes Triphenylmethyl darstellt. Da aber andererseits beim Übergang von Benzol- zu Diphenyl-Derivaten Anomalien



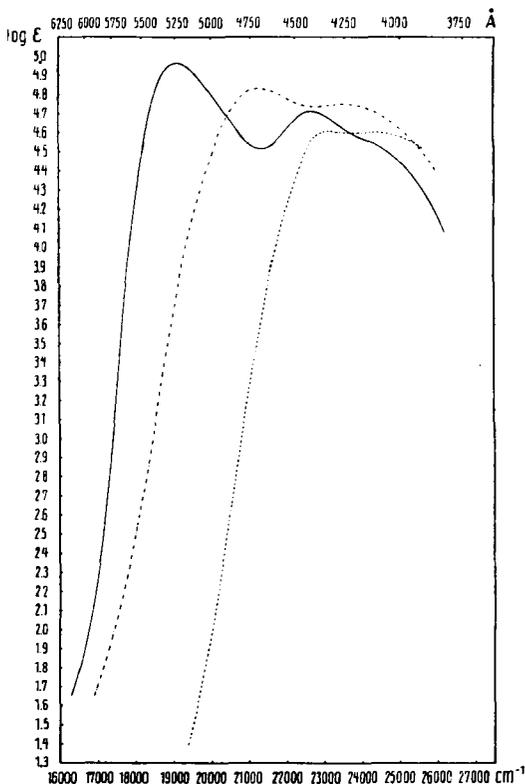
*) Inauguraldissertat. W. Ozegowski, Tübingen 1940 (D 21).

¹⁾ B. **73**, 33 [1940].

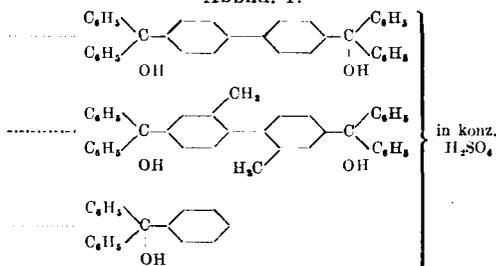
²⁾ E. Müller u. I. Müller-Rodloff, A. **517**, 134 [1935].

³⁾ B. **72**, 2063 [1939].

in der Lichtabsorption ein treten können, war es zunächst notwendig, Verbindungen zu untersuchen, die mit I, II und IV nahe verwandt sind, aber unter sich dieselbe Valenzstruktur besitzen. Wir haben dazu die entsprechenden Carbinole, das 4,4'-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-diphenyl (V), das 2,2'-Dimethyl-4,4'-bis-[diphenyl-oxy-methyl]-diphenyl (VI) und das Triphenylcarbinol (VII) bzw. ihre Carboniumsalze herangezogen und die Lösungen dieser Carbinole in konz. Schwefelsäure untersucht (Abbild. 1). Alle 3 Verbindungen verhalten sich ähnlich, ihre Absorptionskurven weisen zwei Maxima auf⁴⁾, bei V ist noch ein drittes Maximum angedeutet. Von diesen beiden Maxima ist jeweils das langwellige am besten ausgeprägt und für einen Vergleich geeignet⁵⁾. Vergleicht man zunächst die Lage der langwelligen Maxima, dann ist bei VI eine Rotverschiebung gegenüber VII um 1875 cm^{-1} , bei V eine Rotverschiebung gegenüber VI um 2025 cm^{-1} eingetreten⁶⁾. Wären die beiden Carbinolhälften in VI optisch unab-



Abbild. 1.



⁴⁾ Die Absorptionskurve des Triphenylcarbinols in konz. Schwefelsäure stimmt mit der des Triphenylbrommethans in flüssigem SO_2 (L. C. Anderson, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1673 [1935]) überein, die Maxima sind in letzterem Falle gegen Rot verschoben.

⁵⁾ Ein Vergleich ist in diesem Falle natürlich nur möglich, wenn die Hydrolyse des Carboniumsalzes zu Carbinol und Säure keine Rolle spielt. Dies dürfte jedoch ohne weiteres der Fall sein, da die angewandten Konzentrationen nur 10^{-3} bis 10^{-6} Mol/l betragen und die Säure, dadurch, daß sie als Lösungsmittel verwendet wurde, in sehr großem Überschuß vorhanden war.

⁶⁾ Eine derartige Rotverschiebung der Absorptionsbanden findet ganz allgemein beim Ersatz der Phenylgruppen in Triphenylcarboniumsalzen durch Diphenyl(Xenyl)-Reste statt; so löst sich das Triphenylcarbinol in konz. Schwefelsäure mit gelber, das Triphenylcarbinol dagegen mit roter Farbe (A. A. Morton, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1947 [1937]; **61**, 2905 [1939]).

hängig voneinander, so hätte man durch den Eintritt der CH_3 -Gruppen eine Verschiebung um ungefähr 695 cm^{-1} gegenüber VII, wie sie dem Übergang Toluol \rightarrow *m*-Xylol entspricht⁷⁾, zu erwarten. Was die Absorptionsintensität anbelangt, so herrschen hier normale Verhältnisse, die ϵ -Werte der langwelligen Maxima bei V und VI sind ungefähr doppelt so groß ($\log \epsilon = 4.96$ bzw. 4.83) wie bei VII ($\log \epsilon = 4.61$), wie es zu erwarten ist, wenn die Verbindungen V und VI die Triphenylcarbinol-Gruppierung doppelt enthalten.

Der letztere Befund ist deshalb von Wichtigkeit, weil L. W. Pickett, G. F. Walter und H. France⁸⁾ gefunden haben, daß bei 4-fach *o*-substituierten Diphenylderivaten (z. B. Dimesityl) die beiden Molekülhälften optisch unabhängig voneinander sind und die doppelte Absorption besitzen wie die entsprechenden Benzolderivate (z. B. Mesitylen), während nicht *o*-substituierte Diphenylderivate (z. B. *p*.*p'*-Ditolyl) sich in ihrer Absorptionsintensität von den entsprechenden Benzolderivaten (z. B. Toluol) um den Faktor 100 unterscheiden. Der Vergleich zwischen V und VII zeigt aber, daß dies durchaus nicht immer der Fall zu sein braucht und sich daraus auf alle Fälle keine allgemein gültige Regel ableiten läßt⁹⁾, da ohnehin über die für die Absorptionsintensität maßgebende Übergangswahrscheinlichkeit bei solchen Molekülen wenig ausgesagt werden kann. Eigenartigerweise wird die Struktur der Banden beim Übergang von VII zu V ausgeprägter, während die Feinstruktur beim Übergang vom Toluol zum *p*.*p'*-Ditolyl verschwindet. Anders liegen die Verhältnisse in unserem Falle bezügl. der Lage der Absorptionsbanden, es treten hier Frequenzverschiebungen gegen lange Wellen ein, die bei V am größten sind, aber auch bei VI noch außerhalb der durch die Methylgruppen bewirkten Rotverschiebung liegen. Offenbar wird diese Frequenzverschiebung durch eine Resonanzwirkung zwischen beiden Molekülhälften erzeugt, die am größten ist, wenn die beiden Benzolkerne des Diphenylrestes in derselben Ebene liegen (V), aber auch dann noch vorhanden ist, wenn eine Verdrehung der beiden Benzolkerne stattgefunden hat (VI). Aus den Erfahrungen bei der Diphenylisomerie ist bekannt, daß bei Vorhandensein von zwei kleinen Substituenten in *o*-Stellung zur Diphenyl-Isomerie ein Hindurchschwingen durch die komplanare Lage noch möglich ist, wenn auch aus Gründen der Raumerfüllung die ebene Lage energetisch wenig begünstigt ist. Sind 4 Substituenten in *o*-Stellung zur Diphenylbindung vorhanden, dann ist ein derartiges Hindurchschwingen in der Regel nicht mehr möglich; infolge der gegenseitigen Abstoßung der *o*-Substituenten werden die beiden Benzolkerne im Diphenylrest aus der 90° -Stellung gegeneinander nicht mehr viel abweichen können, die gegenseitige optische Beeinflussung wird in diesem Falle sehr gering, bzw. überhaupt nicht mehr vorhanden sein¹⁰⁾.

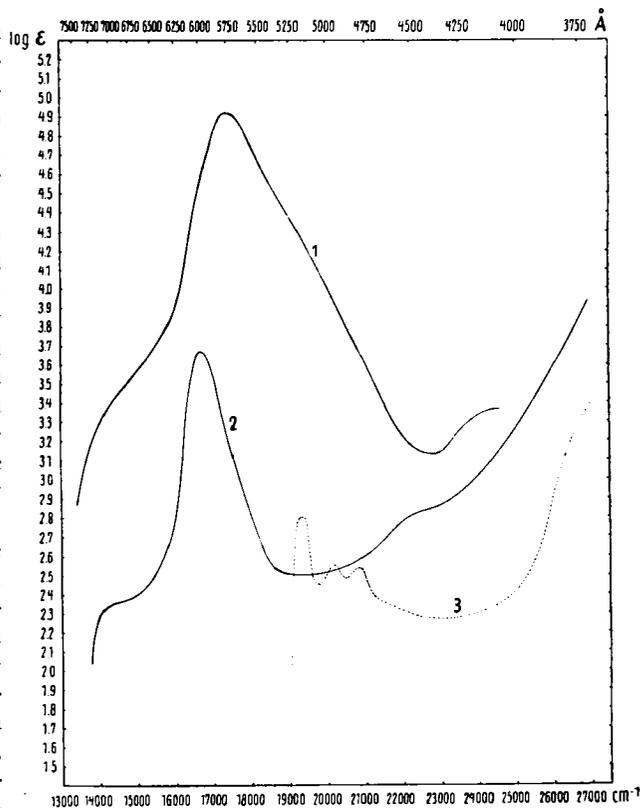
⁷⁾ Nach Th. Förster, Ztschr. Elektrochem. **45**, 558 [1939].

⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2296 [1936].

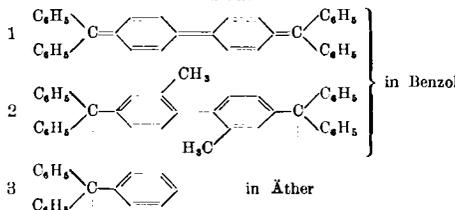
⁹⁾ Auch das von E. Müller u. H. Neuhoff (B. **72**, 2068 [1939]) untersuchte Beispiel 4,4'-Dibenzoyl-diphenyl-Benzophenon bietet für eine derartige Anomalie keinen sicheren Anhaltspunkt, da das in diesem Falle zum Vergleich herangezogene langwellige Maximum bei der ersteren Verbindung durch die kurzwelligere Absorptionsbande, die eine Verschiebung nach langen Wellen erfahren hat, überdeckt wird.

¹⁰⁾ Dies geht auch aus dem von E. Müller u. H. Neuhoff (B. **72**, 2068 [1939]) untersuchten Beispiel 3,5'-Dichlor-benzophenon—2,6,2',6'-Tetrachlor-4,4'-dibenzoyl-diphenyl hervor.

Vergleicht man nun die Lichtabsorption der Verbindungen I, II, und IV¹¹⁾ in Benzol (Abbild. 2), so sieht man, daß die Absorptionskurven von II und IV in ihrem Verlauf ähnlich sind; II zeigt jedoch nicht die Feinstruktur der Radikalbande von IV¹²⁾, obwohl neben dem Hauptmaximum bei 5975 Å noch eine wenig ausgeprägte Bande bei ungefähr 6900 Å vorhanden ist. Vergleicht man die Hauptmaxima, so ist bei II eine Verschiebung nach langen Wellen um 2645 cm⁻¹ gegenüber IV eingetreten, die wiederum wesentlich höher ist, als die, welche lediglich durch die Einführung der Methylgruppen zu erwarten wäre (695 cm⁻¹). Die beiden Molekülhälften in II sind demnach ebenfalls nicht optisch unabhängig



Abbild. 2.



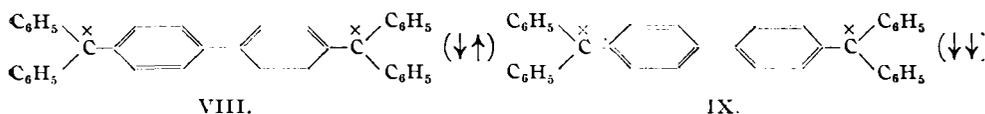
¹¹⁾ Die Absorptionskurve des Triphenylmethyls IV ist einer Untersuchung von L. C. Anderson (Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1673 [1935]) entnommen und nach den Werten von K. Ziegler u. L. Ewald (A. **473**, 188 [1929]) für unendliche Verdünnung korrigiert. Anderson hat IV in Äther, Ziegler und Ewald haben es dagegen in Benzol aufgenommen. Die Hauptbande liegt in beiden Fällen bei 5160 Å (log ε_{max.} = 2.82 bei Ziegler, 1.80 bei Anderson), dagegen besteht hinsichtlich der anderen Banden eine Abweichung, Anderson findet zwei Banden bei ~4950 und 4800 Å (log ε_{max.} = 1.58 bzw. 1.57), Ziegler erwähnt nur eine Bande bei 4840 Å (log ε_{max.} = 2.72); außer der Lage dieser Banden ist auch der Unterschied der ε gegenüber der Hauptbande (0.10 bei Ziegler, 0.22 bzw. 0.23 bei Anderson) verschieden. Es ist unwahrscheinlich, daß diese Abweichung allein vom Lösungsmittel herrührt, eine genaue Bestimmung des quantitativen Absorptionsspektrums des Triphenylmethyls nach dem Verfahren von Ziegler wäre deshalb wünschenswert. In der Abbild. 2 ist lediglich die gesamte Absorptionskurve von Anderson so weit verschoben, daß log ε_{max.} für die Hauptbande bei 2.82 liegt, und für den Vergleich nur diese langwellige Bande benutzt worden.

¹²⁾ Siehe dazu jedoch Anm. 11.

voneinander, in Analogie zu den Carboniumsalzen müßte deshalb bei I eine noch stärkere Verschiebung nach langen Wellen auftreten, falls I und II dieselbe Valenzstruktur besitzen würden. Dies ist jedoch nicht der Fall, das Bandenmaximum bei I (5740 Å) ist gegenüber II sogar um 685cm^{-1} nach kürzeren Wellen verschoben. Auch der ganze Verlauf der Absorptionskurve ist ein anderer, es scheint in diesem Falle noch ein flaches Maximum bei $\sim 4000\text{Å}$ aufzutreten, das sich nicht mehr vermessen ließ¹³). Dies spricht dafür, daß I kein Diradikal ist, sondern eine andere, chinoide Struktur besitzt, wie auch die magnetischen Messungen²) eindeutig beweisen.

Ehe man nun wieder die Absorptionsintensität der Hauptbanden von I, II und IV vergleichen kann, ist abzuschätzen, ob die gemessenen Maxima dieser Banden tatsächlich die richtige Höhe besitzen.

Für I ist dies schwierig, da in diesem Fall ein etwa vorhandenes Gleichgewicht mit einer valenztautomeren Form von der Konzentration unabhängig ist. Als solche valenztautomere Formen kommen neben I in Frage VIII und IX¹⁴) (\times ist ein ungepaartes Elektron), zwei Diradikalformen, die sich nur dadurch unterscheiden, daß in einem Fall



die Spins der beiden ungepaarten Elektronen parallel (IX, Gesamtspin 1), im anderen antiparallel (VIII, Gesamtspin 0) sind. VIII ist demnach diamagnetisch, IX paramagnetisch. Von den beiden Formen VIII und IX ist nur IX valenztautomere zu I, VIII dagegen mesomer, da sie denselben Gesamtspin wie I besitzt¹⁵). Eine Valenztautomerie zwischen I und IX kommt in nennenswerten Mengen nicht in Frage, auf Grund der magnetischen Messungen²) liegt der Gehalt an IX innerhalb der Fehlergrenzen und ist wahrscheinlich überhaupt Null. VIII kann zusammen mit I (und weiteren polaren Strukturen, die hier außer acht gelassen sind) einen mesomeren Zustand $I \leftrightarrow VIII$ bilden, für die Absorption kommt in diesem Falle nur der mesomere Gesamtzustand in Frage. Mit dem Verfahren der *p*-Wasserstoffumwandlung finden nun G. L. Schwab und N. Agliardi¹⁶) bei Lösungen von I in Benzol einen Diradikalgehalt von 10 %, der demnach einer Beteiligung der Form VIII am mesomeren Zustand zuzuschreiben wäre.

Es ist allerdings fraglich, ob der von Schwab und Agliardi gefundene Diradikalgehalt von 10 % reell ist¹⁷). Die Messungen wurden nicht an reinen Lösungen von I, sondern an einer Lösung des Dichlorids, in der durch Schütteln mit molekularem Silber nur 16% I erzeugt wurden, ausgeführt. Da die Bildung von I jedoch über die Stufe des Monoradikals erfolgen muß, ist es lediglich eine Frage der Reaktionsgeschwindig-

¹³) Die ins Auge fallende Ähnlichkeit der Lösungen von I in Benzol mit wäbr. Lösungen von Krystallviolett zeigt sich merkwürdigerweise auch im Verlauf der Absorptionskurve beider Substanzen im Sichtbaren (Krystallviolett, s. Th. Förster, Ztschr. Elektrochem. **45**, 566 [1939]); abgesehen von der Biegung auf der langwelligen Seite der Bande bei I sind Verlauf der Kurve, Lage und Höhe des Maximums und Minimums in beiden Fällen fast gleich.

¹⁴) E. Hückel, Ztschr. Elektrochem. **43**, 834 [1937]; B. Fiestert, B. **69**, 2395 [1936].

¹⁵) E. Hückel, Ztschr. Elektrochem. **43**, 834 [1937].

¹⁶) B. **73**, 95 [1940].

¹⁷) Für die Untersuchungen von G. M. Schwab u. E. Schwab-Agallidis (Naturwiss. **28**, 412 [1940]) am *p,p'*-Bis-(diphenyl-methylen)-stilben gilt das gleiche.

keiten¹⁸⁾, ob es zu einer nennenswerten Anhäufung von Monoradikal während der Reaktion kommt. Ein Gehalt von 3 % Monoradikal in der von Schwab und Agliardi untersuchten Lösung würde genügen, um den beobachteten Effekt hervorzurufen. Auf spektroskopischem Wege gelingt es nicht, Monoradikal nachzuweisen, da die starke Absorption von I alles andere überdeckt. Wie vorsichtig man bei solchen Schlüssen sein muß, zeigt auch die Tatsache, daß Phthalocyanin, das kein Diradikal ist, die *p*-Wasserstoffumwandlung zu katalysieren scheint¹⁹⁾, wobei es sich um keinen paramagnetischen Effekt handelt. Allerdings tritt diese Umwandlung nur bei festem Phthalocyanin auf, so daß sie für Lösungen nicht ohne weiteres in Frage kommt. Dabei ist jedoch zu bedenken, daß I in Benzol schwer löslich ist und deshalb die aus dem Dichlorid hergestellten Lösungen von I in der Regel übersättigt sind²⁰⁾. Nach alledem wäre es sehr wünschenswert, wenn die *p*-Wasserstoff-Umwandlung an reinen Lösungen von I, die sich nach unseren Erfahrungen Tetralin besser eignen dürfte, gemessen würde. Gegen das Vorhandensein größerer Mengen einer Diradikalform in Lösungen von I spricht auch das Verhalten gegen Licht. Lösungen von II²¹⁾, III²²⁾ und IV²³⁾ sind lichtempfindlich, danach sollte man dies auch für I erwarten, wenn in Lösung nennenswerte Mengen Diradikal vorhanden sind. Die Lichtempfindlichkeit ist jedoch in diesem Falle sehr schwach ausgeprägt, zur Entfärbung verdünnter Lösungen von I ist vielstündige intensive Bestrahlung mit direktem Sonnenlicht notwendig.

Bei dem Diradikal II ist das gefundene Maximum sicher zu niedrig, da das monomere Diradikal auch in verdünnter Lösung teilweise unter Absättigung der freien Valenzen in polymere Formen übergeht, also einer Assoziation anheim fällt²⁴⁾. Da diese polymeren Formen nur noch an den Molekülenden Radikalcharakter besitzen, wird die Intensität der Absorption durch sie herabgesetzt. ϵ_{\max} wird also stets zu niedrig gefunden, kann aber richtig ermittelt werden, wenn es gelingt, ϵ_{\max} auf unendliche Verdünnung zu extrapolieren, da ein derartiger Assoziationsvorgang konzentrationsabhängig ist. Eine Extrapolation des Extinktionskoeffizienten auf unendliche Verdünnung ist nun ohne weiteres nicht möglich. Nimmt man aber nach H. Kempfer und R. Mecke²⁵⁾ an, daß bei einem derartigen Assoziationsvorgang die Gleichgewichtskonstante für die einzelnen Assoziationsstufen dieselbe ist²⁶⁾, dann gilt für den gesamten Assoziations-

vorgang die Beziehung $K_c = \frac{\alpha \times c}{1 - \sqrt{\alpha}}$ (α Dissoziationsgrad, c Konzentration an Monomerem).

Wenn man weiter für K_c die Gleichgewichtskonstante für Triphenylmethyl (4.1×10^{-4}

¹⁸⁾ Kompliziert werden die Verhältnisse noch dadurch, daß es sich um ein heterogenes System handelt.

¹⁹⁾ M. Calvin, D. D. Fley u. M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. **32**, 1443 [1936]; nach späteren Angaben (M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. **34**, 1191 [1938]) ist dieser Effekt nicht bei allen Phthalocyaninproben vorhanden.

²⁰⁾ Dies ist auch der Grund, weshalb I aus den 5-proz. Lösungen in Benzol, die E. Müller u. I. Müller-Rodloff (A. **517**, 134 [1935]) angewandt haben, beim Erwärmen auskristallisiert.

²¹⁾ W. Theilacker u. W. Ozegowski, B. **73**, 35 [1940].

²²⁾ E. Müller u. H. Neuhoff, B. **72**, 2074 [1939].

²³⁾ M. Gomberg u. L. H. Cone, B. **37**, 3545 [1904]; H. Wieland u. C. Müller, A. **401**, 235 [1913]; K. Ziegler u. L. Ewald, A. **473**, 187 [1929]; dies gilt jedoch nicht allgemein für Triarylmethyle, s. W. Schlenk u. A. Herzenstein, B. **43**, 3544 [1910].

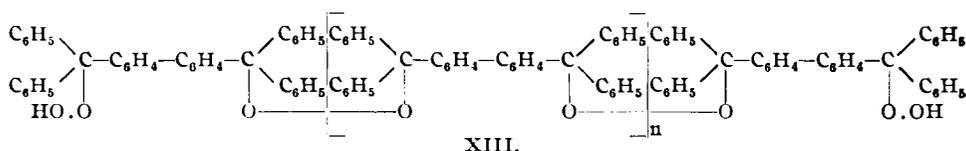
²⁴⁾ Die Bildung eines cyclischen Dimeren ist, wie in der ersten Mitteilung näher ausgeführt wurde, aus sterischen Gründen nicht möglich. Es ist deshalb nicht zulässig, wie dies E. Müller u. H. Neuhoff (B. **72**, 2066 [1939]) und neuerdings E. Müller u. E. Tietz (Naturwiss. **28**, 189 [1940]) tun, unter Annahme eines Gleichgewichts zwischen dem paramagnetischen Diradikal und einem diamagnetischen cyclischen Dimeren den Gehalt einer Lösung an Diradikal aus dem gefundenen Paramagnetismus zu berechnen.

²⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. [B.] **46**, 229 [1940].

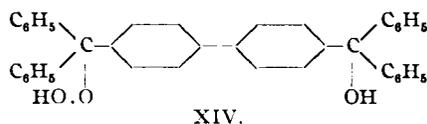
²⁶⁾ Das ist in dem vorliegenden Fall wohl sicher gerechtfertigt.

X erzeugt wird, ist n verschieden groß. Die Substanz ist ein echtes Peroxyd, das aus Jodkaliumlösung Jod abscheidet, mit Methylmagnesiumjodidlösung deutlich Methan entwickelt und bei der Reduktion in *p*-Dibenzhydryl-benzol XI übergeht. Da K. Ziegler²⁹⁾ festgestellt hat, daß bei der Oxydation von Triarylmethylradikalen primär kurzlebige Peroxyde $Ar_3C.O.O.$ mit Radikalcharakter entstehen, die Träger von Kettenreaktionen sind, ist es auch hier äußerst wahrscheinlich, daß primär derartige Peroxydradikale XII entstehen, die zu einer Kettenreaktion Anlaß geben²⁹⁾. Wird die Reaktionskette durch Reaktion der Kettenenden mit Wasser unterbrochen, dann entsteht X.

Ganz analoge Verhältnisse herrschen bei der Verbindung I, es entsteht hier ebenfalls ein polymeres Peroxyd XIII, dessen Kettenlänge je nach den angewandten Bedingungen verschieden ist. Läßt man die grün glänzenden



Krystalle von I an der Luft liegen, so entsteht ein orangerotes Peroxyd vom Schmp. 111—112⁰, das aus saurer Kaliumjodidlösung augenblicklich Jod abscheidet, mit Methylmagnesiumjodidlösung Methan entwickelt und mit konz. Schwefelsäure dieselbe Halochromie gibt wie das Carbinol. Dieses Peroxyd ist leicht löslich und hat die Zusammensetzung $C_{38}H_{30}O_3$ oder $C_{76}H_{58}O_6$. Die letztere Summenformel stimmt mit XIII überein für $n = 0$, die erstere ergibt die Strukturformel XIV; zwischen beiden liefert die Analyse allein keine Entscheidung. Obwohl die Molekulargewichtsbestimmung



(in Cyclopentadekanon) für XIV spricht (gef. 604, ber. 534), halten wir doch XIII ($n = 0$) für wahrscheinlicher, da das Peroxyd sich beim Erwärmen merklich zersetzt.

Leitet man in eine 2—5-proz. Lösung von I in Benzol oder Tetralin trockne Luft ein, dann läßt sich das Ende der Reaktion leicht an einem Farbumschlag erkennen, die Lösung wird nicht farblos, sondern orangerot und ist zunächst vollkommen klar. Nach kurzer Zeit tritt die Abscheidung eines fast farblosen Niederschlags ein, die Lösung entfärbt sich. Das so erhaltene Peroxyd ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich und schmilzt bedeutend höher (zwischen 156⁰ und 171⁰, je nach der Darstellung), scheidet ebenfalls mit saurer Kaliumjodidlösung langsam Jod ab, entwickelt mit Methylmagnesiumjodidlösung Methan und gibt mit konz. Schwefelsäure dieselbe Halochromie wie das Carbinol. Die Analysenwerte nähern sich bereits stark dem Grenzwert der Formel XIII ($n = \infty$), n muß also schon eine Zahl sein, die höher als 10 ist. Auffallend ist, daß das Peroxyd

²⁹⁾ A. 504, 162, 182 [1933].

sich nicht sofort abscheidet³⁰⁾, sondern zunächst eine klare Lösung entsteht, die genau so gefärbt ist, wie eine Lösung des niedermolekularen Peroxyds, das sich aus der festen Substanz bildet. Zweifellos tritt hier in Lösung eine langsame Polymerisation ein³¹⁾. Da die Lösung des niedermolekularen Peroxyds aber kein Polymerisationsprodukt abscheidet, muß man annehmen, daß die bei der Oxydation von I entstehende klare orangerote Lösung nicht das niedermolekulare Peroxyd, sondern wahrscheinlich radikalartige Peroxyde als Zwischenstufe der Polymerisation enthält.

Erhitzt man das schwer lösliche Peroxyd unter Luftausschluß in einem Lösungsmittel, das über 150° siedet (Cyclohexanon, Anisol), dann geht es mit himbeerroter Farbe in Lösung; beim Erkalten verschwindet die Rotfärbung, kehrt aber bei erneutem Erhitzen wieder zurück. Diese Erscheinung, die wahrscheinlich auf einer Radikaldissoziation beruht, läßt sich nicht beliebig oft wiederholen, es tritt bald nur noch ein schmutziges Rot auf, die Substanz fällt bei der hohen Temperatur wahrscheinlich einer weitgehenden Zersetzung anheim. Es wurde zunächst vermutet, daß es sich hierbei um eine ähnliche Isomerisation handelt, wie sie von H. Wieland³²⁾ beim Triphenylmethylperoxyd (XV) beobachtet wurde. Sie führt zur Bildung des Diphenyläthers des Benzpinakons (XVI), der bei höherer Temperatur in Radikale zu dissoziieren vermag. Das



Produkt, das in unserem Falle entstand, war jedoch nicht isomer mit dem Peroxyd, sondern enthielt beträchtlich weniger C und H, es muß also eine andere Reaktion eingetreten sein.

Das Diradikal II liefert, wie in der ersten Mitteilung gezeigt wurde, ebenfalls in Lösung ein Peroxyd, dessen Analysenwerte bei Annahme einer zu XIII analogen Formel zwischen $n = 0$ und $n = \infty$ liegen, I und II verhalten sich demnach gegen Sauerstoff gleich. Da aber alle bisherigen Untersuchungen gegen das Vorliegen eines echten Diradikals bei I sprechen, ist es zweifelhaft, ob die Reaktion mit Sauerstoff ein schlüssiger Beweis³³⁾ für das Vorhandensein eines Diradikals ist.

Der Karl-Landsee-Stiftung danken wir ergebenst für finanzielle Unterstützung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung eines Zeißschen Quarzspektrographen. Für die Gewährung einer Studienbeihilfe ist der eine von uns (O.) der Justus-Liebig-Gesellschaft zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

4.4'-Bis-[diphenyl-methylen]-diphenyl.

Das für die Darstellung des Kohlenwasserstoffs erforderliche 4.4'-Bis-[diphenylchlor-methyl]-diphenyl wurde nach W. Schlenk u. M. Brauns³⁴⁾ hergestellt und durch Umfällen aus Benzollösung mit Eisessig-Chlorwasserstoff gereinigt.

0.6728 g Sbst.: 23.8 ccm $n_{D,10}^2$ -AgNO₃³⁵⁾.

C₃₈H₂₈Cl₂ (553.1). Ber. Cl 12.78. Gef. Cl 12.54.

³⁰⁾ Dasselbe ist bei dem Peroxyd des Tetraphenyl-*p*-xylylens der Fall (G. Wittig u. H. Kröhne, A. **529**, 142 [1937]).

³¹⁾ In festem Zustand ist die Polymerisation dadurch behindert, daß die Moleküle im Kristall feste Plätze einnehmen.

³²⁾ B. **44**, 2550 [1911].

³³⁾ G. Wittig u. W. Wiemer, A. **483**, 144 [1930].

³⁴⁾ B. **43**, 716 [1915].

³⁵⁾ F. Straus u. W. Hüsey, B. **42**, 2167 [1909].

Der Kohlenwasserstoff^{34) 36)} wurde durch 3-tägiges Schütteln einer Benzol-lösung des Dichlorids (2 g auf 50 ccm Benzol) mit trockenem Quecksilber, das wirksamer ist als Kupferbronze und molekulares Silber, bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt. Die feste Substanz schied sich nach Zusatz von Ligroin im Verlauf einiger Stunden ab, es empfiehlt sich jedoch, nicht mehr als das gleiche Volumen Ligroin zuzusetzen, da sonst keine reine Verbindung erhalten wird.

0.2544 g Sbst.: 0.8790 g CO₂, 0.1373 g H₂O.

C₃₈H₂₈ (484.2). Ber. C 94.17, H 5.83. Gef. C 94.23, H 6.04.

Die Substanz besitzt keinen Schmelzpunkt, erhitzt man sie im geschlossenen Röhrchen in CO₂-Atmosphäre, so färbt sie sich von 250° an braun, bei weiterem Erhitzen verläßt die Farbe langsam, gleichzeitig sammelt sich im kalten Teil des Schmelzpunktröhrchens eine farblose Flüssigkeit an.

Der Kohlenwasserstoff ist in kaltem Benzol schwer, in heißem etwas besser löslich, Aceton und Dioxan lösen nicht besser, dagegen gehen in heißem Tetralin (bei ~110°) beträchtliche Mengen in Lösung und krystallisieren auch nach dem Erkalten nicht aus.

Peroxyd aus fester Substanz.

Beim Liegen an der Luft färben sich die cantharidenglänzenden Krystalle langsam rot und zuletzt orangerot. Das Ende der Reaktion ist daran kenntlich, daß keine Gewichtszunahme mehr eintritt. Das orangerote Peroxyd vom Schmp. 111—112° löst sich schwer in Petroläther, leicht in Benzol, Eisessig, Alkohol und Dioxan, die Lösungen in den letzten drei Lösungsmitteln scheiden aus angesäuerter Kaliumjodidlösung augenblicklich Jod ab. Die Substanz entwickelt mit Methylmagnesiumjodidlösung Methan und erteilt konz. Schwefelsäure eine Rotfärbung. Die Verbindung ist amorph und läßt sich nicht umkrystallisieren, sie wurde zur Analyse lediglich im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, da bei 100° schon eine Zersetzung eintrat. Diese Zersetzung war mit einer Gewichtsabnahme verbunden, die größer war als die Gewichtszunahme des Kohlenwasserstoffs an der Luft.

4.700, 5.339 mg Sbst.: 14.690, 16.680 mg CO₂, 2.360, 2.630 mg H₂O.

C₇₆H₅₈O₆ (1066.4). Ber. C 85.52, H 5.48. Gef. C 85.24, 85.21, H 5.62, 5.51.

C₃₈H₃₀O₃ (534.2). Ber. C 85.36, H 5.66.

0.0101 g Sbst. in 0.1018 g Cyclopentadekanon: Δ = 3.5°. Gef. Mol.-Gew. 604.

Peroxyd aus Lösung.

In eine Lösung des Kohlenwasserstoffs in Benzol oder Tetralin leitet man so lange trockne Luft ein, bis die Farbe der Lösung in Orangerot umschlägt und keine weitere Farbänderung mehr eintritt. Nach kurzer Zeit trübt und entfärbt sich die Lösung, es scheidet sich ein fast farbloser, feinflockiger Niederschlag ab, der abfiltriert wird (im Falle der Tetralinlösung nach vorheriger Zugabe von Petroläther). Aus verschiedenen Versuchen wurden auf diese Weise Substanzen erhalten, die bei 156—157°, 161—163°, 164—165° und 171° schmolzen, der Mischschmelzpunkt der Substanz vom Schmp. 171° mit dem Peroxyd aus der festen Substanz lag bei 161°. Die Verbindung ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und läßt sich nicht umkrystallisieren oder umfällen, sie reagiert mit Methylmagnesiumjodidlösung unter schwacher Methanentwicklung, scheidet aus angesäuerter Kaliumjodidlösung langsam Jod ab und färbt konz. Schwefelsäure rot.

³⁶⁾ A. E. Tschitschibabin, B. 40, 1810 [1907].

Zur Analyse wurde das Peroxyd im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4.954 mg Sbst.: 15.975 mg CO₂, 2.540 mg H₂O.

C₃₈H₂₈O₂ (516.2). Ber. C 88.33, H 5.47. Gef. C 87.94, H 5.74.

Umlagerung: Man erhitzt 0.5 g schwer lösliches Peroxyd mit 15 ccm Cyclohexanon in CO₂-Atmosphäre kurz zum Sieden, bis alles mit himbeerroter Farbe in Lösung gegangen ist, fällt mit ungefähr 50 ccm Ligroin und filtriert nach dem Erkalten ab. Man erhält so 0.3 g schwach bräunlich gefärbte Substanz, die ab 140° sintert und bei 145° zusammenklebt. Nach 2-maligem Umfällen aus Benzollösung mit Ligroin sintert die Substanz bei 138° und schmilzt bei 140—141° zu einem zähen Tropfen. In Petroläther, Aceton, Äthyl- und Butylalkohol schwer, in Benzol, Dioxan und Cyclohexanon leicht löslich; die Lösungen in hochsiedenden Lösungsmitteln färben sich in CO₂-Atmosphäre ab 150° himbeerrot, die Farbe geht nach dem Abkühlen wieder zurück. Sauerstoff bewirkt Entfärbung der roten Lösungen, die das Licht vom Orangerot ab nach kurzen Wellen absorbieren.

4.787 mg Sbst.: 15.150 mg CO₂, 2.450 mg H₂O.

C₂₉H₂₃O₂ (403.2). Ber. C 86.34, H 5.75. Gef. C 86.37, H 5.73.

Absorptionsspektren.

Die Aufnahmen wurden nach der Methode von H. v. Halban, G. Kortüm und B. Szigeti³⁷⁾ mit zentralem Sektor und einer 6-Volt-Osram-Kleinkinlampe, die mit konstanter Spannung brannte, gemacht. Als Spektrograph diente ein Zeißscher Quarzspektrograph für Chemiker mit Gitter; die Temperatur der Lösungen betrug 20° (±1°).

Glykole: Für die Aufnahmen wurde ein bestimmter Sektor verwendet und die Schichtdicke mit Hilfe eines Balyrohrs variiert. Als Aufnahmematerial dienten Agfa-Isopan-ISS-Platten. Die angewandten Konzentrationen waren: Triphenylcarbinol 1.0×10^{-3} , 1.0×10^{-4} , 1.0×10^{-5} , 1.0×10^{-6} Mol/l; 2,2'-Dimethyl-4,4'-bis-[diphenyl-oxy-methyl]-diphenyl 4.77×10^{-4} , 4.77×10^{-5} , 4.77×10^{-6} Mol/l; 4,4'-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-diphenyl 5.03×10^{-4} , 5.03×10^{-5} , 5.03×10^{-6} Mol/l.

Kohlenwasserstoffe: Die sauerstoffempfindlichen Kohlenwasserstoffe wurden unter CO₂ in Ampullen abgefüllt und in dieser Form zur Wägung gebracht. Die Ampullen wurden dann in CO₂-Atmosphäre aufgesprengt, die Substanz in einer Schlenkschen Röhre in Benzol gelöst und die Schlenksche Röhre, an deren seitlichem Rohr drei Cüvetten (250, 50 und 10 mm Schichtdicke) angeschmolzen waren, abgeschmolzen. Da die Schichtdicken nicht verändert werden konnten, wurden bei den Aufnahmen die Sektoren variiert. Als Aufnahmematerial kamen Agfa-Spektral-Totalhart- und Agfa-Isopan-ISS-Platten zur Anwendung.

Die Konzentration der angewandten Lösungen betrug: 4,4'-Bis-[diphenyl-methylen]-diphenyl 5.61×10^{-5} , 8.50×10^{-7} Mol/l, 2,2'-Dimethyl-4,4'-bis-[diphenyl-methyl]-diphenyl 2.63×10^{-5} Mol/l.

³⁷⁾ Ztschr. Elektrochem. **42**, 628 [1936]; Hrn. Dozent Dr. G. Kortüm sind wir für die Überlassung der Apparatur und manchen Rat zu Dank verpflichtet.