

2. Reaktivität von Koordinationsverbindungen V¹⁾

Über die Fe²⁺-katalysierte Autoxydation von 1-Hydrazinophtalazin

von D. WALZ und S. FALLAB

(19. X. 60)

Vor einiger Zeit berichteten wir über das Verhalten der Fe^{II}-Komplexe von 1-Hydrazinophtalazin (Apresolin, APR) in Lösung gegenüber O₂²⁾. Wir fanden, dass O₂ die gelbe Partikel Fe(APR)₂²⁺ zu einem weinroten Fe^{II}-Komplex (Fig. 1, Spektren 1 u. 2) oxydiert. Auf Grund von Redox-titrationen hatten wir angenommen, dass es sich hierbei um einen Fe^{II}-Komplex von 1,4-Diphtalazinyl-(1')-tetrazan handelt.

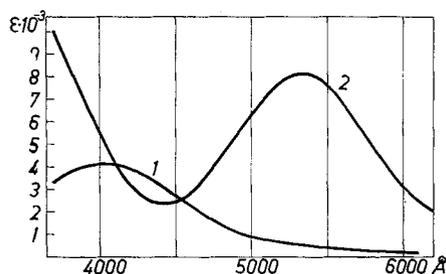
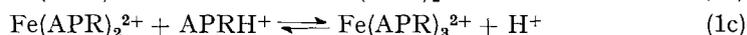


Fig. 1. Spektren von Fe^{II}-Apresolin-Komplexen
(1) unter Ausschluss von O₂, (2) nach beendeter Autoxydation

Die Resultate einer eingehenden Untersuchung der Stöchiometrie und der Kinetik der Reaktion, über die in der vorliegenden Arbeit berichtet wird, stehen im Einklang mit unserer Hypothese und gestatten, den Mechanismus der Oxydation nunmehr im einzelnen zu diskutieren.

Wie bereits früher beschrieben³⁾, bilden sich in Fe²⁺-Lösungen, die Apresolin im Überschuss enthalten, unter Luftausschluss in stufenweiser Reaktion die Partikeln Fe(APR)²⁺, Fe(APR)₂²⁺ und Fe(APR)₃²⁺. In schwach saurer Lösung werden dabei aus der protonierten Base⁴⁾ H⁺ freigesetzt (1a–1c),



die eine potentiometrische Bestimmung der Bildungsfunktion $\bar{n} = f(\text{pAPR})$ ⁵⁾ möglich machen. Die graphische Auswertung von \bar{n} liefert die sukzessiven Komplex-

¹⁾ IV: TH. KADEN, D. WALZ & S. FALLAB, *Helv.* **43**, 1639 (1960).

²⁾ D. WALZ & S. FALLAB, *Helv.* **43**, 540 (1960).

³⁾ S. FALLAB & H. ERLNMEYER, *Helv.* **40**, 364 (1957).

⁴⁾ Der durch Bestimmung des Halbtitrationswertes ermittelte scheinbare pK-Wert beträgt 7,05 in Wasser und 7,20 in 0,1N KCl.

⁵⁾ J. BJERRUM, *Metal Amine Formation in aqueous Solution*, Copenhagen 1941.

bildungskonstanten K_1 , K_2 und K_3 . Wir fanden so für $\log K_1 = 4,45$, $\log K_2 = 4,25$, $\log K_3 = 3,75$ ⁶⁾. Die Komplexbildungsreaktion lässt sich auch an der auftretenden gelben Lösungsfarbe (Spektrum 1, Fig. 1) erkennen. Eine spektrophotometrische Differenzierung der drei Partikeln $\text{Fe}(\text{APR})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{APR})_2^{2+}$ und $\text{Fe}(\text{APR})_3^{2+}$ ist indessen nicht möglich.

Die in Gegenwart von O_2 eintretende Autoxydation führt zu thermodynamisch und kinetisch stabileren Fe^{II} -Komplexen⁷⁾. $\text{Fe}(\text{APR})_2^{2+}$ wird dadurch aus dem Protonierungsgleichgewicht (1b) entfernt und durch Verschiebung von (1a) und (1b) sukzessive nachgeliefert, bis schliesslich das gesamte Fe^{2+} in Form des oxydierten Komplexes vorliegt. Die Reaktion lässt sich daher an Hand der mit der Oxydation eintretenden Verschiebung der Protonierungsgleichgewichte (1a) und (1b) studieren. Wir bedienen uns hierbei einer früher beschriebenen pH-metrischen Methode¹⁾: In einer ungepufferten Fe^{2+} -Lösung, die Apresolin im Überschuss enthält, wird die $[\text{O}_2]$ durch Einleiten von Luft konstant gehalten und die durch die Freisetzung von H^+ entstehende potentiometrisch kontrollierte pH-Erniedrigung kontinuierlich durch Zugabe einer verdünnten NaOH-Lösung auf einen konstanten pH-Wert kompensiert.

Der NaOH-Verbrauch entspricht nach beendeter Oxydation, auf Fe^{2+} bezogen, genau 3 Äquivalenten. Durch eine pH-Titration des überschüssigen, frei gebliebenen Apresolins wird jeweils anschliessend die Anzahl der pro Fe^{2+} gebundenen Apresolinmolekeln ermittelt. Das Verhältnis Fe : APR konnte in einer Reihe von Versuchen mit genügender Genauigkeit zu 1:3 bestimmt werden⁸⁾.

Zur Bestimmung des Oxydationsäquivalents führten wir mit Lösungen, die Apresolin im Überschuss enthalten, nach beendeter Autoxydation reduktometrische Titrationen durch. Es zeigte sich, dass der rote Eisen-Tetrazan-Komplex trotz seiner ungewöhnlichen kinetischen Stabilität mit Dithionit in momentaner Reaktion reduzierbar ist (4)⁹⁾. Dabei werden, auf Fe^{2+} bezogen, stets 2 Reduktionsäquivalente verbraucht. Daraus kann man, in Übereinstimmung mit den Resultaten früherer Versuche zur Bestimmung der Oxydationsstufe der Liganden im roten Komplex²⁾, den Schluss ziehen, dass zwei der Apresolinliganden je 1 Elektron an O_2 abgegeben haben und unter Dimerisierung zu einem Tetrazan zusammengetreten sind¹⁰⁾. Die dritte Apresolinmolekel muss unoxydiert gebunden vorliegen.

⁶⁾ Die in 0,1N KCl ermittelten Konstanten betragen: $\log K_1 = 4,55$, $\log K_2 = 4,25$ und $\log K_3 = 4,0$. Die in der früheren Mitteilung³⁾ angegebenen Werte sind etwas zu hoch, da vermutlich geringe Autoxydation eingetreten ist.

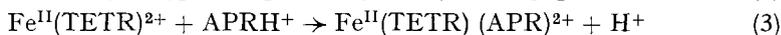
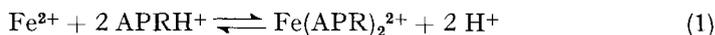
⁷⁾ Der einmal gebildete rote Fe^{II} -Komplex dissoziiert auch in stark saurer Lösung nur äusserst langsam.

⁸⁾ Das gefundene Verhältnis 1:3 steht in Übereinstimmung mit den Resultaten früherer Versuche³⁾, durch eine Job-Reihe die Zusammensetzung des roten Komplexes zu bestimmen.

⁹⁾ Da die Dissoziationsgeschwindigkeit des roten Komplexes äusserst gering ist, die Reduktion mit Dithionit aber praktisch momentan verläuft, muss angenommen werden, dass der Angriff des Dithionits im Koordinationsverband erfolgt.

¹⁰⁾ Die Dimerisierung zu einem Tetrazan kann nicht direkt bewiesen werden. Die enorm hohe Stabilität deutet aber auf eine Zunahme der Zähigkeit und könnte durch die Annahme eines Radikalkomplexes $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{APR}\cdot)_2^{2+}$ nicht erklärt werden.

Die Stöchiometrie der Reaktion lässt sich nun mit den Gleichungen (1)–(3) wiedergeben:



Das im Reaktionsschritt (2) entstehende H_2O_2 wird mit den verschiedenen Fe^{II} -Partikeln Folgereaktionen eingehen¹¹⁾, die aber, da sie vermutlich wesentlich rascher sind als (2), die auf der pH-Änderung basierende Untersuchung der Reaktion (2) nicht stören.

Die Geschwindigkeit der Reaktion (2) lässt sich nun sowohl durch die Messung des zur Neutralisation der in Reaktion (1) und (3) entstehenden H^+ notwendigen NaOH, als auch durch Verfolgung der Extinktionsänderung bei 5350 Å bestimmen. In Fig. 2 ist die in verschiedenen Versuchen – unter Variation von pH und APR_{tot} – ermittelte Anfangsgeschwindigkeit v_0 als Funktion von $[\text{APR}]$ logarithmisch aufgetragen. Unter Annahme der Proportionalität zwischen v_0 und $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{tot}}$ wurde die Geschwindigkeit bei allen Versuchen auf die gleiche $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4}$ bezogen. In einem weiten pAPR-Gebiet ergibt sich die kinetische Beziehung (5),

$$d[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TETR})]/dt = k[\text{Fe}^{2+}][\text{APR}]^2 \quad (5)$$

$$d[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TETR})]/dt = k[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{APR})_2^{2+}]/K_1K_2, \quad (6)$$

die unter Einführung der Stabilitätskonstanten K_1 und K_2 in (6) übergeht. (6) besagt, dass die Autoxydation praktisch ausschliesslich über die Partikel $\text{Fe}(\text{APR})_2^{2+}$ führt. Die bei höherer $[\text{APR}]$ beobachtete Abweichung von der Geraden ist verständlich, da unter diesen Bedingungen bereits auch die nicht reaktive Partikel $\text{Fe}(\text{APR})_3^{2+}$ gebildet wird.

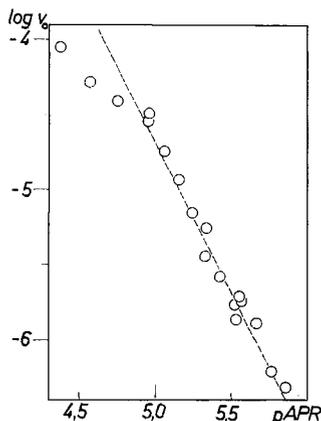
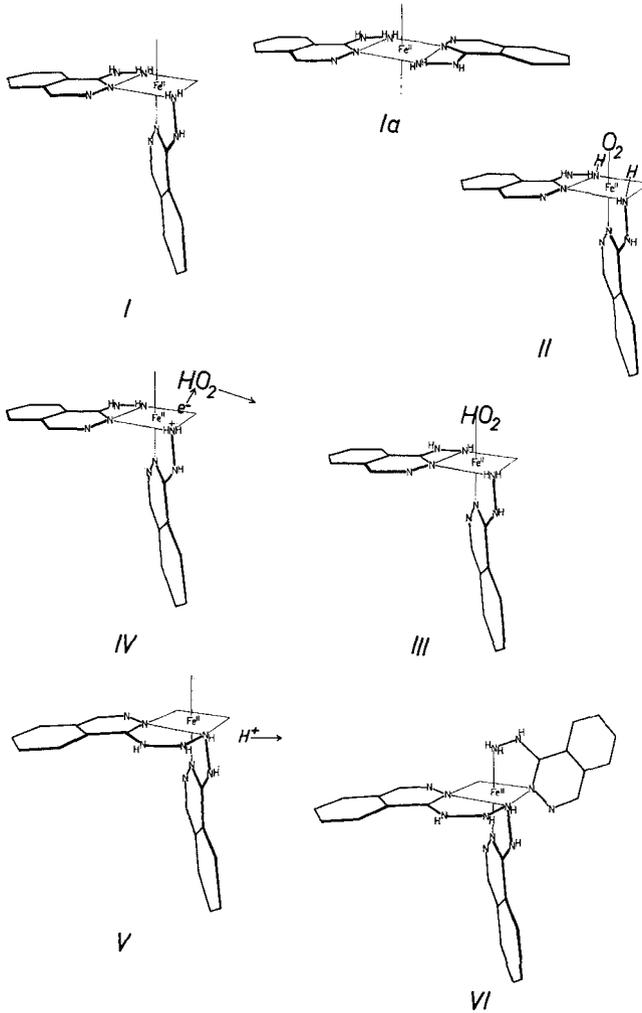


Fig. 2. Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit $d[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TETR})(\text{APR})]/dt$ von der Apresolinkonzentration

Die Geschwindigkeit von (3) kann, wie wir fanden, noch stark von weiteren, nicht direkt am Gleichgewicht (1) beteiligten Lösungsgenossen abhängig sein. In

¹¹⁾ Apresolin zeigt in Abwesenheit von Fe^{2+} nur geringe Reaktivität gegenüber H_2O_2 .



Lösungen, die KCl in einer Konzentration von $8 \cdot 10^{-2}$ enthalten, ist die Reaktion um einen Faktor 1,6 langsamer. Dieser Einfluss lässt sich als Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten K_1 und K_2 sowie der Basizität von Apresolin von der Ionenstärke deuten. Relativ gross ist der Einfluss von Basen wie CH_3COO^- und Pyridin, die, in einer Konzentration von $8 \cdot 10^{-2}$ zugesetzt, die Reaktion um einen Faktor 5,9 bzw. 3,4 verlangsamen. Mit CN^- kann die Reaktion beinahe vollständig gehemmt werden. Das ist ein deutlicher Hinweis dafür, dass Reaktion (2) über einen Mischkomplex $[\text{Fe}(\text{APR})_2 \cdot \text{O}_2]^{2+}$ führt, dessen Ausbildung in Gegenwart potentiell 1-zähliger Komplexbildner zurückgedrängt wird, und dass sich die eigentliche Oxydation innerhalb dieses Koordinationsverbandes abspielt.

Der im folgenden diskutierte Mechanismus der Reaktion (2) lässt sich vorerst im einzelnen nicht beweisen. Aber der mit den räumlichen Formeln I-VI beschrie-

bene Ablauf ergibt sich zwanglos aus unseren Versuchen über das Verhalten von $\text{Fe}(\text{APR})_2^{2+}$ sowie anderer Fe^{II} -Komplexe¹²⁾ gegenüber O_2 . Die Resultate der kinetischen Untersuchung belegen eindeutig, dass der oxydative Angriff an der Partikel $\text{Fe}(\text{APR})_2^{2+}$ erfolgt. Für die räumliche Struktur von $\text{Fe}(\text{APR})_2^{2+}$ bestehen theoretisch verschiedene Möglichkeiten. Da $\text{Fe}(\text{APR})_2^{2+}$ mit grosser Leichtigkeit in $\text{Fe}(\text{APR})_3^{2+}$ übergeht und andererseits auch durch Dissoziation von $\text{Fe}(\text{APR})_3^{2+}$ entsteht, kommt einer Konfiguration wie I grössere statistische Wahrscheinlichkeit zu als einer Anordnung mit zwei freien Koordinationsstellen in trans-Stellung (Ia).

Die Bildung eines der Oxydation vorgelagerten Mischkomplexes II ist – wie oben ausgeführt – durch die Hemmwirkung potentiell 1-zähliger Komplexbildner belegt. Die prinzipielle Frage, ob die eigentliche Oxydation über einen Elektronenaustausch oder über H-Transfer verläuft, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden. Es ist unwahrscheinlich, dass die Fe^{2+} -Wirkung in einer Begünstigung des Elektronenaustausches zwischen Apresolin und O_2 besteht, da durch die koordinative Bindung der Ligand eher elektronenärmer wird. Die Annahme, dass die Autoxydation durch die Verschiebung eines H-Atoms auf O_2 eingeleitet wird ($\text{II} \rightarrow \text{III}$) ist aus zwei Gründen wahrscheinlicher. Einmal wird durch die koordinative Bindung die Verteilung der Elektronendichte im Liganden so verändert, dass eine Labilisierung der N–H-Bindung erfolgen muss. Ferner ist in der Konfiguration II je ein H-Atom der beiden Hydrazinogruppen in nächster Nähe zum O_2 fixiert und somit auch die sterische Voraussetzung für einen H-Transfer gegeben.

Ein gleichzeitiger Übergang von 2 H-Atomen unter direkter Bildung von H_2O_2 ist zwar unwahrscheinlich. Dennoch muss die Oxydation der zweiten koordinativ gebundenen Apresolinmolekel im gleichen Zuge erfolgen, da nur so die kinetische Beziehung (5) zu verstehen ist. Am wahrscheinlichsten scheint uns die Annahme, dass das gebildete HO_2 , das ein stärkeres Oxydationsmittel ist als O_2 ¹³⁾, der zweiten Hydrazinogruppe 1 Elektron entzieht und den Koordinationsverband als HO_2^- verlässt (IV). Unter teilweiser Umlagerung des einen Apresolinradikals und H^+ -Austritt bildet sich alsdann das durch 3-zählige Bindung an das zentrale Fe^{2+} stabilisierte Tetrazan V¹⁴⁾. Schliesslich lagert sich eine dritte intakte Apresolinmolekel in den Koordinationsverband ein (VI).

An sich wäre auch denkbar, dass in der ersten Phase der Reaktion Fe^{II} zu Fe^{III} oxydiert wird (7) und alsdann ein Elektronenaustausch zwischen dem zentralen Fe^{3+} und dem Liganden unter Rückbildung von Fe^{2+} stattfindet. Unsere Untersuchungen über die Reaktionsbedingungen für (7) haben jedoch gezeigt, dass Fe^{2+} in einem N-Ligandenfeld nur geringe Neigung besitzt, ein Elektron abzugeben¹²⁾.



Experimentelles. Zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Partikeln $\text{Fe}(\text{APR})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{APR})_2^{2+}$ und $\text{Fe}(\text{APR})_3^{2+}$ titrierten wir 45 ml einer sauren $8,9 \cdot 10^{-3}\text{M}$ Apresolinlösung in Gegenwart von $5 \cdot 10^{-6}$ Mol Mohr'schem Salz mit 0,1N NaOH. Zur Vermeidung der Autoxydation

¹²⁾ Noch unveröffentlicht.

¹³⁾ M. G. EVANS, N. S. HUSH & N. URI, Quart. Rev. 6, 186 (1952), geben für O_2/HO_2 und $\text{HO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ die Normalpotentiale $-0,74$ bzw. $+2,11$ Volt an.

¹⁴⁾ Eine gewinkelte Struktur ist wahrscheinlicher, da bei ebener Anordnung des Liganden die tetraedrische Hybridisierung des an das zentrale Fe^{2+} gebundenen N-Atoms der Tetrazankette verunmöglicht wird.

wurde die Titrationslösung vor der Zugabe des Metallsalzes und während der Titration durch Einleiten von gereinigtem N_2 sauerstofffrei gehalten. Die Temperatur der Titrationslösungen betrug $22 \pm 1^\circ$. Nach dem von J. BJERRUM⁵⁾ beschriebenen Näherungsverfahren erhielten wir die Stabilitätskonstanten durch graphische Auswertung von $\bar{n} = f(pAPR)$.

Den pK_s -Wert von $APRH^+$ bestimmten wir durch Ermittlung des Halbtitrationswertes zu 7,05. Bei Versuchen, durch Titration einer $10^{-2}M$ Apresolinlösung mit $HClO_4$ die Basizität des Ringstickstoffs im Phtalazinring zu bestimmen, fanden wir, dass eine Partikel $APRH_2^{2+}$ bis hinunter zu pH 2 praktisch nicht gebildet wird und somit der entsprechende $pK \leq 1,5$ ist.

Die Autoxydationsreaktion untersuchten wir an Lösungen, die auf ein Gesamtvolumen von 40–50 ml 10^{-4} bis $3 \cdot 10^{-4}$ Mol Apresolin¹⁵⁾ und 10^{-5} bis $2 \cdot 10^{-6}$ Mol MOHR'sches Salz enthielten. Die Apresolinlösung wird zunächst durch Einleiten von gereinigtem N_2 sauerstofffrei gemacht und alsdann nach der Zugabe des Metallsalzes mit verd. NaOH bzw. $HClO_4$ auf den gewünschten pH-Wert gebracht. Darauf wird anstelle von N_2 Luft eingeleitet und die durch die einsetzende Autoxydation hervorgerufene pH-Erniedrigung durch Zugabe von $10^{-2}N$ NaOH kontinuierlich korrigiert. Der Versuch wird solange fortgesetzt, bis praktisch $\Delta pH/\Delta t = 0$ wird. Der Gesamtverbrauch an NaOH, die nötig ist, um die bei den Reaktionen (1) und (3) freierwerdenden H^+ zu neutralisieren, muss, wenn Gleichungen (1)–(3) zutreffen, $3[Fe^{2+}]_{tot}$ entsprechen. Die Resultate einer grösseren Serie von Versuchen zeigten eine Streuung von $\pm 0,2 [Fe^{2+}]_{tot}$.

Die vollständig oxydierten Lösungen werden anschliessend mit $HClO_4$ angesäuert und schliesslich, um näherungsweise das frei gebliebene $APRH^+$ zu bestimmen, unter N_2 nochmals mit $10^{-2}N$ NaOH versetzt, bis das pH den pK -Wert von $APRH^+$, d. i. 7,05, erreicht. Eine Titration bis zum pH-Sprung ist nicht möglich, da der Komplex $Fe^{II}(TETR)(APR)^{2+}$ über pH 7 unbeständig ist. Von ursprünglich vorhandenen $10 \cdot 10^{-5}$ Mol $APRH^+$ lassen sich auf diese Weise nach beendeter Autoxydation bei Versuchen mit $2 \cdot 10^{-5}$ Mol Fe^{2+} ($3,5 \pm 0,3$) $\cdot 10^{-5}$ Mol unverändert wiederfinden. ($0,5 \pm 0,3$) $\cdot 10^{-5}$ Mol Apresolin werden offenbar in irreversibler Weise zu Phtalazin und N_2 autoxydiert. Geringe N_2 -Entwicklung wird tatsächlich immer während der Autoxydation beobachtet.

Die gleichen Versuche lassen sich, wenn $\Delta NaOH/\Delta t$ gemessen wird, auch zur Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit heranziehen. Die Resultate solcher Versuche sind in Fig. 2 graphisch dargestellt. Die Anfangsgeschwindigkeit $d[Fe^{II}(TETR)(APR)^{2+}]/dt$ wurde direkt aus der Steigung der Nullpunktstangente an $\Delta NaOH/\Delta t$ erhalten und, gemessen in $Mol\ l^{-1}\ min^{-1}$, als Funktion der $[APR]$ logarithmisch aufgetragen. Alle kinetischen Versuche wurden bei $25 \pm 1^\circ$ durchgeführt.

Bei der spektrophotometrischen Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde E_{5350} als Funktion der Zeit aufgetragen. Bei gleichzeitiger pH-metrischer und spektrophotometrischer Verfolgung der Reaktion kann aus dem Quotienten von $\Delta E/\Delta t$ und $\Delta [Fe^{II}(TETR)(APR)^{2+}]/\Delta t$ direkt der molare Extinktionskoeffizient ϵ_{5350} von $Fe^{II}(TETR)(APR)^{2+}$ zu $8,2 \cdot 10^3$ bestimmt werden. ϵ_{5350} erhält man auch aus Endwerten E_{5350} von Lösungen, die in Gegenwart von überschüssigem Apresolin vollständig autoxydiert wurden. Der Mittelwert der aus solchen Versuchen erhaltenen ϵ_{5350} -Werte beträgt $8,1 \cdot 10^3$. Die ausgezeichnete Übereinstimmung ist ein weiterer Beleg für das stöchiometrische Verhältnis Fe: APR = 1:3.

Die reduktometrischen Titrationen führten wir an Lösungen durch, die 10^{-5} Mol MOHR'sches Salz enthielten und in Gegenwart von 10^{-4} Mol Apresolin bei pH 5,5 vollständig autoxydiert wurden. Vor der Titration wird die Lösung mit 5 Tropfen Eisessig auf pH 3 gebracht, damit die bei höheren pH-Werten bei der Reduktion entstehenden gelben Fe^{2+} -APR-Komplexe die Bestimmung des Endpunktes nicht stören. Als Reduktionsmittel verwendeten wir eine $0,02M$ $Na_2S_2O_4$ -Lösung in $0,1M$ NH_3 . Die Reaktion des tief roten $Fe^{II}(TETR)(APR)^{2+}$ mit Dithionit ist praktisch momentan, und der Endpunkt der Titration kann bequem am Verschwinden der roten Farbe von Auge erkannt werden¹⁶⁾. Der Verbrauch an Dithionit beträgt bei solchen Versuchen $(2 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ Val. Zur Vermeidung der Autoxydation des Dithionits muss unter N_2 titriert, und da die

15) Zur Einwaage gelangte Apresolin-hydrochlorid. Für die freundliche Überlassung des Präparates möchten wir auch an dieser Stelle der pharmazeutischen Abteilung der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT bestens danken.

16) Die potentiometrische Indizierung des Endpunktes ist ebenfalls möglich, doch ist es in diesem Falle vorteilhafter, Dithionit vorzulegen und mit dem Oxydans zu titrieren.

Lösung relativ instabil ist, muss der Titer laufend kontrolliert werden. Wir titrierten jeweils anschliessend an einen Versuch mit $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TETR})(\text{APR})^{2+}$ sofort unter genau gleichen Bedingungen eine 0,02M-Lösung von $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (MÉRCK).

Herrn Prof. H. ERLÉNMEYER danken wir für sein stetes Interesse an der Arbeit und für anregende Diskussionen. Der CIBA-STIFTUNG möchten wir auch an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung unseren Dank sagen. Ein grosser Teil der Versuche wurde von Fr. KARIN RAMPP durchgeführt. Ihre exakte und zuverlässige Mitarbeit hat wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen, und wir möchten ihr hierfür bestens danken. Herrn Dr. B. PRIJS danken wir für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

SUMMARY

The reaction of the yellow 1-hydrazinophthalazine-iron(II) complexes with O_2 has been studied. As shown by pH measurements and reductometric titrations the red oxidised complex contains three ligand molecules, two of which have lost one electron. The high kinetic stability suggests dimerisation of the two radicals and thus formation of a 3-dentate ligand with tetrazane structure.

The rate of formation of this red Fe^{II} -tetrazane complex depends on the concentration of the complex formed by Fe^{2+} and two molecules of 1-hydrazinophthalazine. Based on this rate dependance, a detailed reaction mechanism is discussed.

Anstalt für Anorganische Chemie der Universität Basel

3. Zur Kenntnis der Hexaalkylbenzole

2. Mitteilung¹⁾

Seitenkettenhalogenierungen von Hexaäthylbenzol

von H. Hopff und A. K. Wick

(20. X. 60)

Über Seitenkettenreaktionen von Hexaäthylbenzol, welche unter Erhaltung des ursprünglichen Kohlenstoffgerüsts verlaufen, ist im Gegensatz zum Verhalten des Hexamethylbenzols²⁾ bisher nichts bekannt geworden. KOOYMAN & STRANG³⁾ beobachteten in quantitativen Untersuchungen lediglich die durch sterische Hinderung der Resonanz stark geschwächte Reaktivität der α -ständigen Methylengruppen des Hexaäthylbenzols bei Radikalreaktionen.

Während die Chlorierung von Hexaäthylbenzol in Tetrachlorkohlenstoff mit Eisenchlorid als Katalysator bei Zimmertemperatur Hexachlorbenzol liefert, erhielt man unter Belichtung eine schwerlösliche, in hexagonalen Plättchen kristallisierende Substanz (Zers. ab 230°). Ihr UV.-Spektrum zeigte eindeutig aromatischen Charakter und schloss damit die Möglichkeit des Vorliegens eines Kernanlagerungsproduktes aus. Dennoch liess sich anhand der Analysenwerte und des rohen Molekulargewichts

¹⁾ 1. Mitteilung: H. HOPFF & A. K. WICK, *Helv.* **43**, 1473 (1960).

²⁾ M. CHAIGNEAU, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **233**, 692 (1951).

³⁾ E. C. KOOYMAN & A. STRANG, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **72**, 329 (1953).