

# Aufteilung der Bildungswärmen organischer Moleküle auf Bindungsinkremente

## III. Freie Radikale von Triphenylmethyltypus

Von

M. REBEK

Aus dem Laboratorium für organische Chemie der kgl. Universität Lubiana,  
Italien

(Eingegangen am 18. 3. 1943. Vorgelegt in der Sitzung am 18. 3. 1943)

In der ersten Mitteilung dieser Serie<sup>1</sup> wurde ein Rechenverfahren angegeben, mit dessen Hilfe die relative Verteilung der Kohlenstoffelektronen auf die Liganden einer Kohlenstoffkette näherungsweise ermittelt werden sollte. Die Resultate, die sich aus seiner Anwendung auf die einfachsten organischen Verbindungen, die Paraffine, ergaben, konnten zu den molaren Bildungswärmen in Beziehung gesetzt werden und gestatteten so die Berechnung der Energie einer Kohlenstoff-Wasserstoffbindung in den gradzahligen Alkanen. Die ungesättigten Verbindungen fügen sich zwanglos in das System ein, wenn jede einen für ihre Doppel-, bzw. Dreifachbindung charakteristischen Reduktionsfaktor ( $\eta$ ) erhält, der die der Bindung zugeordneten Postulate auf jene Beträge herabsetzt, die in die Bindung tatsächlich eingehen; die restlichen Beträge sind nicht engagiert und sind infolgedessen keine Bestandteile der Bildungswärmen.

Auf verschiedenen Gebieten der organischen Chemie wurde dieses Prinzip einer Prüfung unterzogen und ergab eine gute qualitative Deutung der Erscheinungen. In einigen Fällen konnten auch halbquantitative Aussagen gemacht werden und Verbindungsreihen nach bestimmten Eigenschaften aufgestellt werden. So zeigte die Anordnung verschiedener Hexa-aryläthane auf Grund der relativen Energie ihrer Äthanbindung, die nach dem oben angedeuteten Rechenverfahren ermittelt wurde, gute Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die Rechnung ergab ferner im Einklang mit dem Experiment, daß die Äthanbindung im monomeren Pentaphenyl-äthyl durchaus normal sein müsse, daß im

<sup>1</sup> M. REBEK, Mh. Chem. 73 (1940) 57—81, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 149 (1940) 1—25.

Tetraphenylmethan die Bindungen zwischen den Phenyle und dem Methankohlenstoffatom etwa gleich einer gewöhnlichen (C—C)-Bindung seien, daß Hexabenzoyläthan keinerlei Dissoziationstendenz zeigen dürfe usf. Für die p-alkylierten Hexaphenyläthane, deren Dissoziationstendenz zur Zeit noch unbekannt war, konnte eine gegenüber dem Stammkörper beträchtlich erhöhte Neigung zur Monomerisation vorhergesagt werden.

Die an den experimentellen Ergebnissen kontrollierten günstigen Rechenresultate ermutigten zu weiteren Anwendungen des Verfahrens. Hier soll eine Beschreibung der neueren Erfahrungen auf dem Gebiete der freien Methyle versucht werden. Zum Vergleich der Dissoziationsfähigkeit verschieden belasteter Äthane wird die gleiche Rechenmethode angewandt, wie sie in der ersten Mitteilung im Abschnitt „Freie Radikale“ beschrieben worden ist. Man berechnet den Reduktionsfaktor  $\eta$  der betreffenden Verbindungen unter der Annahme, daß die Äthanbindung gleich Null ist. Je näher nun  $\eta$  an die Einheit herankommt, um so größer muß die Dissoziationstendenz des Kohlenwasserstoffs sein. Ordnet man dann die substituierten Äthane nach fallenden Reduktionsfaktoren, wie sie für den Fall Äthanbindung = 0 errechnet worden sind, so erhält man eine Verbindungsreihe mit fallender Monomerisierungstendenz. Sie kann mit derjenigen verglichen werden, die sich auf Grund der experimentell bestimmten Dissoziationsgrade aufstellen läßt.

Beispiel:  $(C_6H_5)_3C—C(C_6H_5)_3$ . Die der Bindung zwischen den Äthan-C zugeordneten Postulate sind  $2a_2$ , wobei  $a_2 = 36\eta + 6w - 32 - 9w/\eta$  wird, wenn  $w$  = Postulat des Wasserstoffatoms,  $4$  = Postulatsumme des Kohlenstoffatoms und  $\eta$  der Reduktionsfaktor der ungesättigten Phenyle ist. Für  $\eta = 1$  wird  $a_2 = 4 - 3w$ , die Postulatsumme — P. S. — der Bindung somit  $2(4 - 3w)$  und ihre Bildungsenergie  $2(4 - 3w)A/2w$ , wenn  $A$  die Bildungsenergie einer (CH)-Bindung in einem gradzahligen Alkan bedeutet. Demnach wäre bei  $\eta = 1$  die Bildungsenergie für die Äthanbindung im Hexaphenyläthan  $(4 - 3w)A/w$  und, da  $w \sim 1$ , etwa gleich einer (CH)-Bindung in den Paraffinen. Sinkt aber der Reduktionsfaktor unter die Einheit, so wird  $a_2$  sofort sehr klein. Beim Aufhören jeglicher Bindung zwischen den Äthan-C ist  $a_2$  gleich 0, wofür sich ein  $\eta$  ausrechnen läßt. Setzen wir  $w = 1$ , so erhalten wir  $\eta = 0.978$ . Führen wir die Rechnung für das Hexa-(p-butylphenyl)äthan durch, so resultiert  $\eta = 0.991$ . Die Bedingungen für vollkommenen Zerfall sind somit im letzteren Falle schon bei einem größeren  $\eta$  bzw. bei geringerer Spannung der aromatischen Bindung erfüllt. Für unsubstituiertes Benzol ist  $\eta = 0.96$ .

Vollkommene, quantitative Übereinstimmung zwischen den beiden Reihen, der errechneten und der auf Grund der verschiedenen Dissoziationsgrade aufgestellten, würde allerdings voll-

kommene Proportionalität zwischen der Monomerisierungstendenz der Verbindungen und ihrem Dissoziationsgrad fordern. Nun ist aber der letztere nicht bloß von der Monomerisierungstendenz der Verbindung abhängig, vielmehr sind hier noch andere Einflüsse mit im Spiel, wie z. B. die Löslichkeit der monomeren Form und die Temperatur. Immerhin darf angenommen werden, daß größere Unterschiede in der Dissoziationsfähigkeit auf Grund dieser Eigenschaft verglichen werden können.

Um zu zeigen, wie sich die Reduktionsfaktoren bei  $a_2=0$  an weniger hoch arylierten Äthanen einstellen, seien die Postulate der Äthanbindungen und die  $\eta^{a_2=0}$  für 1, 2-Diphenyl- und 1, 1, 2, 2-Tetraphenyläthan mit jenen des Hexaphenyläthans verglichen:

	Postulat der Äthanbindung *an einem Kohlenstoff, $a_2$	$\eta$ für $w=1$ und $a_2=0$
1, 2-Diphenyläthan	$12\eta - 8 - 3w/\eta$	0'9148
1, 1, 2, 2-Tetraphenyläthan	$24\eta + 3w - 20 - 6w/\eta$	0'9668
Hexaphenyläthan	$36\eta + 6w - 32 - 9w/\eta$	0'978

Im folgenden sind die Postulate der dissoziierenden Bindung immer mit  $a_2$  bezeichnet.

### Alkylierte Hexaaryl- und Tetraaryläthane.

Wie schon eingangs erwähnt, machten wir in der ersten Mitteilung darauf aufmerksam, daß die p-alkylierten Hexaaryläthane eine gesteigerte Monomerisierbarkeit aufweisen müßten. Experimentaluntersuchungen von C. S. MARVEL und Mitarbeitern brachten eine Bestätigung dieser Vorhersage<sup>2</sup>. Es wurde der Dissoziationsgrad von Verbindungen des Typus  $(p-R-C_6H_4)_3C-C(p-R-C_6H_4)_3$  in benzolischer Lösung nach der magnetischen Methode gemessen, wobei R eine Alkylgruppe (Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl und ihre Isomeren) bedeutet. Für Hexa-p-toluyläthan ergab sich in 0'08 molarer Lösung ein Dissoziationsgrad von  $16 \pm 2\%$ ; die Lösungen der höher alkylierten Verbindungen zeigten durchweg höheren Gehalt an monomerer Form, nämlich je nach Art des Alkyls von 17—33%. Unsere Rechnungen liefern folgende Zahlen<sup>3</sup>:

<sup>2</sup> J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 2769—71; **61** (1939) 2771—75.

<sup>3</sup> In diesen und in den folgenden Ausdrücken für die Postulate ist  $C_1$  die Postulatsumme des Methylkohlenstoffs: Vgl. Mh. Chem. **73** (1941) 259—68, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **150** (1941) 29—38.

R	Postulat der Äthanbindung $\alpha_2$ für $w=1$	$\eta^{a_2=0}$
$\text{CH}_3$	$45\eta - 26 - 3C_1/\eta - 6/\eta$	0'985
$\text{C}_2\text{H}_5$	$3C_1\eta + 42\eta - 26 - 27/\eta$	0'986
n- $\text{C}_3\text{H}_7$	$63\eta - 26 - 3C_1/\eta - 24/\eta$	0'991
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	$6C_1\eta + 21\eta - 26 - 18/\eta$	0'985
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	$9C_1\eta + 36\eta - 26 - 45/\eta$	0'990
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2$	$72\eta - 26 - 6C_1/\eta - 21/\eta$	0'993
$(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{CH}$	$3C_1\eta + 60\eta - 26 - 3C_1/\eta - 33/\eta$	0'991
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$	$3C_1\eta + 60\eta - 26 - 45/\eta$	0'991

MARVEL<sup>4</sup> hat drei cyclohexyl-substituierte Hexaphenyläthane dargestellt und ihren Gehalt an monomerer Form bestimmt:

- I.  $(\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\text{J}_2$  in 0'1 mol. benzolischer  
Lösung bei 28° 9 $\pm$ 1 %
- II.  $(\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}-\text{J}_2$  in 0'1 mol. benzolischer  
Lösung bei 28° 10 $\pm$ 1 %
- III.  $(\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}-\text{J}_2$  in 0'01 mol. benzolischer  
Lösung 50 $\pm$ 7 %

Für die Verbindungen errechnen sich die Ausdrücke ( $w=1$ ):

	$\eta^{a_2=0}$
I. $a_2 = 53\eta - 26 - 26/\eta$	0'987
II. $a_2 = 70\eta - 26 - 43/\eta$	0'991
III. $a_2 = 87\eta - 26 - 60/\eta$	0'993

J. COOPS, W. TH. NAUTA und Mitarbeiter<sup>5</sup> haben den Einfluß des Substitutionsortes auf die Dissoziierbarkeit der Tetraphenyläthane untersucht. Obwohl die Stammsubstanz, das Tetraphenyläthan, keine Neigung zur Spaltung in zwei Diphenylmethylene zeigt, konnte angenommen werden, daß Ersatz seiner Wasserstoffe durch Methylgruppen zu Verbindungen führen wird, die einen gewissen Grad von Spaltbarkeit aufweisen würden. Tatsächlich gelang der Nachweis, daß o- und p-ständige Methylgruppen die Äthanbindung schwächen, während Metasubstitution ohne Einfluß ist. Der Radikalcharakter wurde an der reversiblen Änderung der Lösungsfarbe und an der Peroxydbildung erkannt. 2, 4, 6, 2', 4', 6'-Hexamethyl-diphenylmethylchlorid vergleichen die Verfasser mit dem Triphenylchlormethan. Beim Entchloren trat

<sup>4</sup> J. Amer. chem. Soc. **62** (1940) 1550—53.

<sup>5</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **59** (1940) 1109—16.

starke Färbung auf, doch konnte wegen rascher Disproportionierung kein Äthan gewonnen werden. Ferner wurde festgestellt, daß ein Diarylchlormethan mit vier o-ständigen Methylgruppen beim Halogenentzug zu einem dissoziierbaren Äthan führt und daß der weitere Ersatz der m-Wasserstoffatome durch Methyl die Monomerisierbarkeit nicht beeinträchtigt. Der Austausch einer o-ständigen Gruppe durch eine p-ständige schwächt die Spaltungstendenz. Nachdem keine magnetischen Messungen angestellt worden sind, kann ein Ordnen der einzelnen Verbindungen etwa nach steigender Dissoziierbarkeit nur ganz beiläufig vorgenommen werden, da ja die bei Temperaturerhöhung eintretende Färbung der Lösung noch kein Maß für den Umfang der Spaltung darstellt. Vergleichen wir die experimentellen Resultate mit den Ergebnissen unserer Rechnungen, so zeigt sich jedenfalls ganz klar der Gegensatz zwischen o- und p-Substitution einerseits und m-Substitution andererseits. Die stärkere Beeinflussung der Spaltungstendenz durch o-ständige Methylgruppen im Vergleich zu den p-ständigen läßt sich allerdings aus den Ausdrücken für  $a_2$  nicht herauslesen, da diese für das dissoziierende Bis-[2, 2', 6, 6'-Tetramethyl-diphenylmethyl] und das beständige Bis-[2, 2', 4, 4'-Tetramethyl-diphenylmethyl] identisch sind.

Anzahl und Stellung der Methylgruppen	$a_2$ für $w=1$	Experimenteller Befund bezüglich der Spaltungstendenz
I. 2, 4, 6, 2', 4', 6'	$42\eta - 17 - 6C_1/\eta$ $\eta^{a_2=0} = 0.989$	Dissoziation und sofortige Disproportionierung
II. 2, 6, 2', 6'	$36\eta - 17 - 4C_1/\eta - 2/\eta$ $\eta^{a_2=0} = 0.984$	Dissoziation, Empfindlichkeit für $O_2$ , Gelbfärbung in Lösung
III. 3, 5, 3', 5'	$24\eta + 4C_1 - 33 - 6/\eta$ $\eta^{a_2=0} = 0.964$	Keinerlei Anzeichen einer Dissoziation
IV. 2, 3, 5, 6, 2', 3', 5', 6'	$36\eta + 4C_1 - 33 - 4C_1/\eta - 2/\eta$ $\eta^{a_2=0} = 0.982$	Dissoziation wie bei II.
V. 2, 6, 2'	$33\eta - 17 - 3C_1/\eta - 3/\eta$ $\eta^{a_2=0} = 0.981$	Rosafärbung der Lösung während der Bildung des Äthans
VI. 2, 2' und 4, 4' (zwei Verbindungen)	$30\eta - 17 - 2C_1/\eta - 4/\eta$ $\eta^{a_2=0} = 0.978$	Wie III.
II. 2, 4, 2', 4'	$36\eta - 17 - 4C_1/\eta - 2/\eta$ $\eta^{a_2=0} = 0.984$	Wie III.

Wie schon erwähnt, wird das Bild durch den Unterschied zwischen o-bedingter und p-bedingter Beeinflussung gestört. Dies ist bei einem Näherungsverfahren, das für alle Ringbindungen ein konstantes  $\eta$  annimmt, nicht sehr überraschend. Man kann sich sehr wohl denken, daß 1, 2, 2'-Substitution im Benzolring stärkere Spannungen verursacht als 1, 2, 4-Substitution und daher im ersteren Falle mit einem kleinern Reduktionsfaktor gerechnet werden muß als im zweiten. Genaue Zahlen für die Verbrennungswärmen isomerer Benzolhomologen könnten in dieser Richtung aufschlußreich sein.

p-Benzoyltriphenylmethyl und Dibenzoyl-tetra-  
phenyläthan.

G. WITTIG, W. KAIRIES und W. HOPF<sup>6</sup> vermuteten, daß p-Benzoyltriphenylmethyl Ähnlichkeit mit dem in dimerer Form auftretenden Benzoyl-diphenylmethyl haben müßte. Sie fanden jedoch, daß es vielmehr dem Triphenylmethyl nahesteht, da es glatt ein Peroxyd bildet, während das dimere Benzoyldiphenylmethyl vom Sauerstoff gar nicht angegriffen wird.

$$\begin{array}{ll} (\text{p-C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\text{J}_2 & a_2 = 48\eta + (\text{O})\eta - 35 - 14/\eta \\ & \eta^{\alpha_2=0} = 0.987 \\ (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\text{J}_2 & a_2 = 12\eta + (\text{O}) - 10 - 3/\eta \\ & \eta^{\alpha_2=0} = 0.953 \end{array}$$

Für die Postulatsumme des Ketonsauerstoffs läßt sich aus den Verbrennungswärmen der Ketone der Wert  $(\text{O}) = 1.8w$  er rechnen.

Die Rechnung ergibt somit in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen, daß von den zwei Verbindungen nur die erste Radikalcharakter aufweisen kann.

Ungesättigte Gruppen und Aryle als Substituenten  
an den Benzolringen des Hexaphenyläthans.

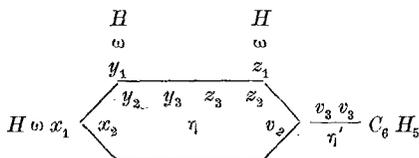
Vertritt eine ungesättigte Gruppe oder ein Aryl ein Wasserstoffatom des Benzols, so kann man die Rechnung zur Ermittlung der Bindungspostulate von zwei verschiedenen Gesichtspunkten aus führen: die dazwischen liegende Bindung wird entweder als Einfachbindung ohne Reduktionsfaktor oder aber als Bindung mit (gleichem oder verschiedenem)  $\eta$  gewertet. Wie ver-

<sup>6</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 65 (1932) 767—76.

schieden sich die Ausdrücke bei Beobachtung des einen oder des anderen Gesichtspunktes stellen, läßt sich am einfachen Beispiel des Diphenyls aufzeigen:

$x_1, y_1$  und  $z_1$  sind die Postulate der (CH)-Bindungen an den C-Atomen  $C_x, C_y$  und  $C_z$

$x_2, y_2, y_3, z_3, z_2$  und  $v_2$  sind die Postulate der Ringbindungen, wobei je zwei Postulate mit dem gleichen Index zusammen einer Ringbindung zugeordnet sind.



$v_2$  und  $v_3$  Postulate der Zwischenringbindung.

Nach obigem allgemeinen Schema ermitteln sich folgende, den einzelnen Bindungen zugeordnete Postulatpaare:

$$\begin{cases} w \\ x_1 = w\eta'/\eta^2 \end{cases} \begin{cases} w \\ y_1 = w/\eta' \end{cases} \begin{cases} w \\ z_1 = w\eta'/\eta^2 \end{cases} \begin{cases} x_2 \\ y_2 = x_2\eta'/\eta' \end{cases} \begin{cases} y_3 \\ z_3 = y_3\eta'/\eta \end{cases} \\ \begin{cases} z_2 \\ v_2 = z_2\eta'/\eta' \end{cases} \begin{cases} v_3 \\ v_3 = 12 + 3/\eta - 12\eta/\eta' - 2/\eta' \end{cases}$$

Wertet man die interanellare Bindung als Einfachbindung, dann ist  $\eta' = 1$ , setzt man sie dagegen gleich einer aromatischen Ringbindung, ist  $\eta' = \eta$ . Den tatsächlichen Verhältnissen dürfte man am nächsten kommen mit der Annahme einer Zwischenstufe, d. h. einer Bindung mit  $1 > \eta' > \eta$ .

In Verbindung damit ist die Feststellung von Interesse, daß nach röntgenographischen Untersuchungen [JAGATTARAN DHAR, Indian J. Physics 7 (1932)] die (C—C)-Bindung, die die Benzolringe verknüpft, von diesen hinsichtlich ihres Abstandes beeinflußt wird und weder aliphatischer noch aromatischer Natur ist.

Bei  $\eta' = 1$  sind die Unterschiede zwischen den Postulaten der einzelnen Postulatpaare viel größer als bei  $\eta' = \eta$ . In der Sprache der Elektronentheorie hieße dies, daß bei  $\eta' = 1$  die Bindungen im Molekül polarer sind als bei  $\eta' = \eta$ .

### Di-m-biphenyl-tetraphenyläthan und Hexa-m-biphenyläthan.

Der große Einfluß der Diphenylgruppe auf die Zerfallstendenz der damit belasteten Äthane ist hinlänglich bekannt. Die klassischen Untersuchungen betrafen mit Phenylradikalen p-substituierte Hexaphenyläthane. Nun haben MARVEL und Mit-

arbeiter<sup>7</sup> gezeigt, daß auch m-ständige Phenylgruppen eine ähnliche, wenn auch etwas schwächere Wirkung auszuüben vermögen: sie fanden, daß Di-m-biphenyl-tetraphenyläthan in 3'6 % benzolischer Lösung bei 25° zu 11—12 %, Hexa-m-biphenyl-äthan in 2'5 % benzolischer Lösung bei 25° dagegen zu 59—60 % in freie Radikale zerfallen. Die entsprechenden p-Isomeren zeigen unter den gleichen Bedingungen 13—14 % bzw. 100 % Dissoziation.

Führen wir die Analyse der Moleküle im Sinne der eben gemachten Überlegungen durch, d. h. charakterisieren wir die Zwischenringbindung mit  $\eta'$ , so ergeben sich für die einzelnen  $a_2$  der m- und p-Isomeren die Ausdrücke:

$$\begin{array}{l} (\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\text{J}_2 \\ \text{p- } a_2 = 36\eta + 12\eta^2/\eta' + 2\eta/\eta' - 26 - 8/\eta - 3\eta'/\eta^2 - 12\eta'/\eta \quad \text{I.} \\ \text{m- } a_2 = 36\eta + 12\eta' - 27 + 3\eta'/\eta - 12\eta/\eta' - 9/\eta - 2/\eta' \quad \text{Ia.} \\ (\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}-\text{J}_2 \\ \text{p- } a_2 = 36\eta + 36\eta^2/\eta' + 6\eta/\eta' - 26 - 36\eta'/\eta - 9\eta'/\eta^2 - 6/\eta \quad \text{II.} \\ \text{m- } a_2 = 36\eta + 36\eta' + 9\eta'/\eta - 29 - 36\eta/\eta' - 9/\eta - 6/\eta' \quad \text{IIa.} \end{array}$$

Für  $\eta' = \eta$  wird I. = Ia. und II. = IIa. d. h. p- und m-Isomere sollten sich gleich verhalten; für  $\eta' = 1$  wird  $a_2$ :

$$\begin{array}{l} \text{I. } 12\eta^2 + 38\eta - 26 - 20/\eta - 3/\eta^2 \\ \text{Ia. } 24\eta - 17 - 6/\eta \\ \text{II. } 36\eta^2 + 42\eta - 26 - 42/\eta - 9/\eta^2 \\ \text{IIa. } 1 \end{array}$$

Hier wäre der Zerfallsunterschied zwischen I. (p-) und Ia. (m-) groß, während IIa. (m-) überhaupt nicht dissoziieren dürfte, da sein  $a_2$  für  $\eta' = 1$  gleich 1 ist. Die von MARVEL aufgefundenen Zerfallsverhältnisse werden am besten beschrieben, wenn  $\eta'$  nahe an  $\eta$ , doch etwas größer als dieses angenommen wird: dann ist  $a_2$  für die Verbindung I. etwas kleiner als jenes für Ia. und  $a_2$  für II. kleiner als jenes für IIa., d. h. Verbindung I. dissoziiert etwas stärker als Ia. bzw. II. stärker als IIa.

#### Äthane mit phenylierten Styrylgruppen.

G. WITTIG und H. KOSACK<sup>8</sup> haben vier Äthane mit wechselnder Zahl von Styrylgruppen synthetisiert und auf ihre Mono-

<sup>7</sup> J. Amer. chem. Soc. **61** 77—78; **61** (1939) 2008—10.

<sup>8</sup> LIEBIGS Ann. Chem. **529** (1937) 167—84.

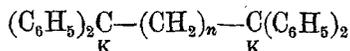
merisierungsfähigkeit untersucht. Dabei ergab sich steigende Zerfallstendenz in der Reihe:

	$w=1$	$\eta^{a_2=0}$	
steigende Zerfallstendenz	$(C_6H_5)_2C=CH(C_6H_5)_2C-1/2$	$a_2 = 48\eta - 35 - 12/\eta$	0'983
	$\{(C_6H_5)_2C=CH\}_2CH-1/2$	$56\eta - 43 - 12/\eta$	0'985
	$\{(C_6H_5)_2C=CH\}_2(C_6H_5)C-1/2$	$60\eta - 44 - 15/\eta$	0'987
	$\{(C_6H_5)_2C=CH\}_3C-1/2$	$84\eta - 65 - 18/\eta$	0'990

Die Ausdrücke für  $a_2$  wurden mit demselben Reduktionsfaktor für die Benzolringbindungen wie für die Doppelbindungen erhalten; außerdem wurden die zwischen der Doppelbindung und den Benzolringen vermittelnden Bindungen ebenfalls mit dem gleichen  $\eta$  gerechnet. Diese Vereinfachung ist wohl ebensowenig gestattet als die analoge an den Diphenyläthanen, doch dürfte sie den Vergleich der obigen, ähnlich gebauten Verbindungen nicht allzusehr stören. Tatsächlich bewegen sich die Ausdrücke für  $a_2$  und die Zahlen für  $\eta^{a_2=0}$  ganz im Sinne der Dissoziationsreihe.

### 1, 1, 2, 2-Tetraphenylcycloalkane.

G. WITTIG und Mitarbeiter<sup>9</sup> haben den Einfluß von Phenylgruppen auf die Bildungsmöglichkeit und Beständigkeit von Cycloparaffinen untersucht und gefunden, daß mit Ausnahme des Dreiringes die 1, 1, 2, 2-tetraphenylsubstituierten Ringe als nicht existenzfähig betrachtet werden müßten. Der Beweis wurde dadurch erbracht, daß Metallentzug bei Verbindungen vom Typus

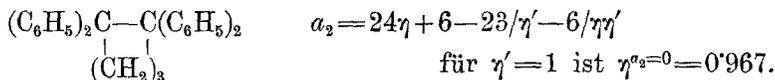
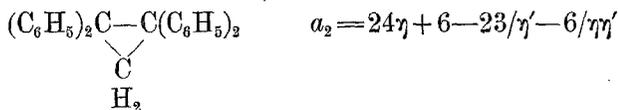


nur bei  $n=1$  zum Ringschluß führte. Das so entstehende 1, 1, 2, 2-Tetraphenylcyclopropan erwies sich überraschenderweise als gut beständig, selbst unter Bedingungen, unter denen Tetraphenyl-dimethyläthan in *as*-Diphenyläthan und *as*-Diphenyläthylen zerfällt.

Die Untersuchung der Stabilitätsverhältnisse durch die Ermittlung der Bindungspostulate ergab folgendes: Das 1, 1, 2, 2-Tetraphenylcyclobutan läßt sich nicht geschlossen auflösen. Ein Vergleich der Ausdrücke für  $a_2$  (Postulat der Ringbindung zwischen den zwei phenylsubstituierten Kohlenstoffatomen) im Drei- und Fünfring unter Verwendung von  $\eta$  für die Benzol-

<sup>9</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 67 (1934) 2053—60.

ringe und  $\eta'$  für die Ringe der Cycloalkane läßt den Fünfring als beständiger erscheinen:



Die Ausdrücke für  $a_2$  sind zwar gleich, doch gilt zu bedenken, daß der Dreiring viel gespannter ist und daher sein  $\eta'$  kleiner sein muß als jenes des Fünfringes, der praktisch — zumindest im unsubstituierten Zustande — als spannungslos angesehen werden darf. Daß sich Tetraphenylcyclobutan, -pentan und -hexan im Sinne der obigen Reaktion nicht bilden, kann allerdings auch andere Gründe haben, z. B. den, daß die beiden reaktionsfähigen Kohlenstoffatome durch die Substituenten verhindert werden, sich soweit zu nähern, daß Ringschluß eintritt, ein Umstand, der für die Dreierkette natürlich nicht so sehr in Betracht kommt. Ein Versuch, die Verbindungen auf andere Weise herzustellen, etwa über ein 2, 2, 3, 3-Tetraphenyl-butanderivat, so daß Ringschluß zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 4 der Butankette angestrebt würde, könnte vielleicht hier Klarheit schaffen.

Damit ist allerdings die Frage nach der Beständigkeit des Tetraphenylcyclopropans noch nicht beantwortet. Den wahren Grund seiner Stabilität hat wohl WITTIG erkannt, indem er Konjugation der Dreiringelektronen mit jenen der Phenylringe annahm: solcherart entsteht ein System ähnlich demjenigen des Tetraphenyläthylens, das ja auch weit beständiger ist als das analoge Paraffinderivat. Wollen wir diese Annahme in der Sprache der Postulate ausdrücken, dann müssen wir die Bindung zwischen den Phenylen und den Cyclopropankohlenstoffen ebenfalls mit einem Reduktionsfaktor versehen. Mit der Vereinfachung, daß die Reduktionsfaktoren der Phenyle, des Dreiringes und der Zwischenbindungen untereinander gleich sind, ergibt sich als Postulat der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 an einem derselben

$$a_2 = 2 - 1/\eta \quad \text{und} \quad \eta^{a_2=0} = 0.5,$$

was nach den bisherigen Ausführungen nur im Sinne ihrer großen Festigkeit interpretiert werden kann. Ein Vergleich der Charakteristiken dieser Bindung mit denen der Äthan-, Äthylen- und Acetylenbindung in den analogen Molekülen ergibt:

	$a_2$	$\gamma^{a_2=0}$
s-Tetraphenyläthan	$24\eta - 17 - 6/\eta$	0'967
1, 1, 2, 2-Tetraphenylcyclopropan	$2 - 1/\eta$	0'5
Tetraphenyläthylen	$4 - 2/\eta$	0'5
Diphenylacetylen	$4 - 1/\eta$	0'25

Die Werte stimmen mit dem Erfahrungsbild insoferne gut überein, als die zugehörigen Bindungen auch tatsächlich in der Richtung von oben nach unten an Festigkeit zunehmen.

1, 4-Dikalium-1, 1, 4, 4-tetraphenylbutan liefert beim Metallentzug zwei Mol as-Diphenyläthylen: die Reaktion ist ein Sonderfall der CRIGGEESEN Regel, denn das entstehende 1, 4-Diradikal zerfällt an der 2, 3-Bindung. Bei der Überlegung, daß die beiden einsamen Elektronen der Radikalkohlenstoffatome mit den Phenylene in Wechselwirkung treten<sup>10</sup>, ergibt sich für das Postulat der 2, 3-Bindung:

$$a_2 = 24\eta - 20 - 4/\eta \sim 0 \qquad \gamma^{a_2=0} = 1$$

Die Bindungsmöglichkeit fällt zu Null ab und Zerfall tritt ein.

### Zusammenfassung.

Das in der ersten Mitteilung auch für die freien Radikale entwickelte System wurde an den neueren Erfahrungen auf diesem Gebiete erprobt. Die Ausdrücke für die Postulate der Äthanbindung in den durch Alkyl- und Arylgruppen substituierten Tetra- und Hexaaryläthanen zeigten meistens parallelen Gang mit dem Dissoziationsumfang. In einigen Fällen mangelnder Übereinstimmung konnte diese durch eine Verfeinerung des Ansatzes erreicht werden.

<sup>10</sup> Messungen von G. KARAGUNIS und TH. JANNAKOPOULOS [Z. physik. Chem. Abt. B. 47 (1940) 343—56] ergaben, daß Triphenylmethyl und Tri-biphenylmethyl dipollos sind. Die Verfasser erklären diesen Umstand damit, daß das ungepaarte Elektron nicht lokalisiert, sondern über das ganze Molekül verteilt ist.

Interessant ist, daß der mit der Kettenlänge wachsende radikalfördernde Einfluß p-ständiger Alkyle, der theoretischen Deutungen schwer zugänglich ist, im Sinne der Postulattheorie leicht beschrieben werden kann. Effekte, die durch die Stellung der Benzoylgruppe oder durch p- bzw. m-ständige Phenyle verursacht werden, ferner die Zerfallstendenz styrylsubstituierter Äthane lassen sich richtig angeben.

Endlich wurde eine Deutung der Verhältnisse an den arylierten Cycloparaffinen versucht und der Zerfall des 1, 4-Dikalium-1, 1, 4, 4-tetraphenylbutans bei Metallenzug als Sonderfall der CRIGGEEschen Regel dargestellt.