

Konfigurationen ohne Spiegelbild-Isomerie erhalten worden, und es ist nichts darüber bekannt, wie sich die Inaktivierungs-Geschwindigkeiten dieser Formen zueinander verhalten.

Die von Backer für die α -Sulfon-dipropionsäure gefundene Konstante der Umlagerungs-Geschwindigkeit beträgt bei ungefähr 20° $k = 0.36$ (Zeit in Std.), und würde für 25° vielleicht etwa $0.55 - 0.60$ sein⁸⁾.

Ich schließe diese kurze Mitteilung mit einer Zusammenstellung der Zeiten ab, die für jede Säure in etwa 0.2-molarer wäßriger Lösung bei etwa 25° nötig sind, um eine Verminderung des Drehungsbetrages bis auf die Hälfte zu bewirken.

Halbzeit in Std.

α -Sulfon-dipropionsäure	1.3
α -Äthyl- α , α' -sulfon-dipropionsäure	2.3
α -Sulfon-di-n-buttersäure	2.75
α -Sulfon-diisovaleriansäure	50

Örebro, Chem. Laborat. d. Techn. Schule, Januar 1928.

128. Stefan Goldschmidt, gemeinsam mit Alfred Sadler, Erich Gelber, Herbert Schüßler und Adolf Vogt: Eine neue Klasse von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Chem. Instituts d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]
(Eingegangen am 2. März 1928.)

Die Analogie von Äthan und Hydrazin findet einen über die formale Natur hinausgehenden Ausdruck besonders in den aromatischen Substitutionsprodukten dieser Verbindungs-Typen. Es ist das Verdienst von H. Wieland gewesen, zuerst für diese Annahme experimentelle Stützen beigebracht zu haben. Der Dissoziation z. B. des Hexaphenyl-äthans in Triphenyl-methyl entspricht die des Tetraphenyl-hydrazins¹⁾ in Diphenyl-stickstoff. Dem Triphenyl-hydrazyl²⁾ tritt das monomolekulare Pentaphenyl-äthyl³⁾ zur Seite. Qualitativ unterscheiden sich beide Reihen in der durchweg geringeren Dissoziation der Stickstoffverbindungen gegenüber gleichartigen des Kohlenstoffs. Es erschien nun von besonderem Interesse, ob diese Analogie sich in weiteren Verbindungs-Typen würde vertiefen lassen.

Durch die Untersuchungen von Goldschmidt und Mitarbeitern sind die $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetraphenyl- β, β' -diacyl-tetraazane (I)⁴⁾, sowie die isomeren $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -Tetraphenyl- α, α' -diacyl-tetraazane (II)⁵⁾ bekannt ge-

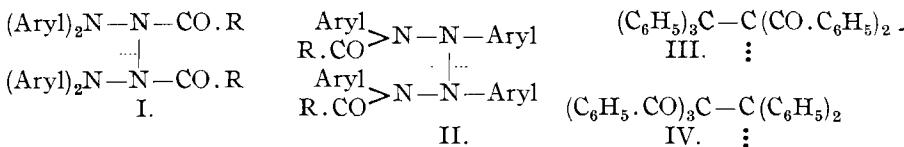
⁸⁾ Der Einfluß der Temperatur auf die Reaktions-Geschwindigkeit wurde aus einer Angabe der Umlagerungs-Geschwindigkeit bei 0° $k = 0.052$ und der oben angeführten berechnet, doch sind nur ungefähre Temperaturen angegeben worden.

¹⁾ B. 45, 2600 [1912]. ²⁾ Goldschmidt, B. 53, 44 [1920].

³⁾ Schlenk und Mark, B. 55, 2285 [1922].

⁴⁾ B. 55, 616 [1922]. ⁵⁾ A. 437, 198 [1924].

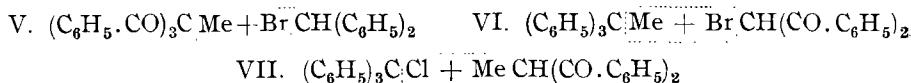
worden, von denen sich besonders die ersteren durch weitgehende Dissoziation in die entsprechenden Hydrazyle auszeichnen. Man konnte also



versuchen, die entsprechenden Radikale in der Kohlenstofffreie (bzw. ihre Dimeren) (III und IV) durch die Synthese zugänglich zu machen. Besonders von den Dimeren der α, α, α -Triphenyl- β, β -diacyl-äthyle (III) war weitgehende, wenn nicht vollständige Dissoziation in Radikale zu erwarten.

Aber auch unter anderen Gesichtspunkten bestand für diese neuartige Klasse von Radikalen ein besonderes Interesse, denn sie stellen Keto-methyle dar, die zufolge der Untersuchungen von Pummerer⁶⁾ wegen der Tautomerie-Möglichkeit mit Aroxylen in der Frage der Existenz von Radikalen mit einwertigem Sauerstoff eine besondere Rolle gespielt haben^{7).}

Die Synthese von Radikalen der gegebenen Zusammensetzung — als erstes Beispiel haben wir die Benzoylgruppe gewählt — mußte ihren Ausgang von den entsprechenden Äthanen nehmen, die aber noch unbekannt waren. Wir versuchten, sie z. B. durch folgende Umsatz-Reaktionen zu gewinnen:



Aber in keinem Fall trat die erwünschte Umsetzung ein. Besseren Erfolg hatten wir, wenigstens bei der Bildung des Äthans VIII, als wir, der Kondensation von Benzoylchlorid und Acetophenon mit Natrium-amid⁸⁾ folgend, Triphenyl-chlor-methan und Dibenzoyl-methan mit dem gleichen Reagens umsetzten. So konnten wir sehr kleine Mengen einer Verbindung gewinnen, die nach vielfacher Reinigung sich als ein Kohlenwasserstoff der gesuchten Zusammensetzung erwies. Die Hauptprodukte der Darstellung aber waren [Triphenyl-methyl]-amin und [Triphenyl-methyl]-peroxyd neben großen Mengen unerfreulicher Schmieren. Die schlechten und unzuverlässigen Ausbeuten waren Veranlassung, nach einem anderen, geeigneteren Kondensationsmittel zu suchen; als solches erwies sich schließlich das Kalium. Nach zahlreichen Versuchen mit mannigfacher Abänderung der Versuchs-Bedingungen gewinnen wir nun den Kohlenwasserstoff durch Kondensation in sehr konzentrierter Benzol-Lösung bei peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff. Neben dem vermeintlichen Äthan, dessen Ausbeute auch so nur etwa 30% erreicht, entstehen sehr viele Schmieren und mehr oder weniger erhebliche Mengen von Triphenyl-methan. Im Verlauf der Reaktion tritt eine tiefrote Färbung ein, die aber schließlich wieder verschwindet; über sie wird noch zu reden sein.

⁶⁾ B. 47, 1472 [1914], 52, 1392, 1416 [1917].

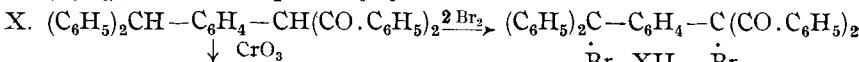
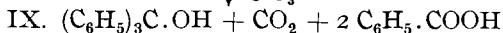
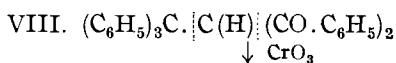
⁷⁾ Goldschmidt und Schmidt, B. 55, 3204 [1922].

⁸⁾ Claisen, B. 38, 698 [1905].

Die Formulierung des Kohlenwasserstoffs und seine Entstehung.

Die Synthese des neuen Kohlenwasserstoffs, seine Analysen und Molekulargewichts-Bestimmungen schienen zunächst eindeutig für die Formel eines α, α, α -Triphenyl- β, β -dibenzoyl-äthans zu sprechen. Im Verlauf der weiteren Untersuchung sind aber Bedenken gegen diese Formulierung aufgetreten. Durch kräftige Einwirkung von Brom entsteht nämlich ein Dibromprodukt $C_{34}H_{24}O_2Br_2$; beide Bromatome sind sehr locker gebunden und unterliegen durch Kochen mit Methylalkohol mit verschiedener Geschwindigkeit — über ein Brom-carbinol $C_{34}H_{24}O_2Br(OH)$, das isoliert werden kann — völlig der Hydrolyse unter Bildung von Bromwasserstoff, dessen Menge sich durch Titration leicht ermitteln lässt. Dieses Verhalten lässt sich auf Grund der angenommenen Formulierung schwer verstehen; denn in der Formel ist nur ein tertiar gebundenes aliphatisches Wasserstoffatom enthalten; ein aromatisch gebundenes Bromatom lässt sich aber durch Einwirkung von Methylalkohol kaum hydrolytisch abspalten.

Wir haben daher, um die Konstitution des neuen Kohlenwasserstoffs ganz sicher zu stellen, seine Aufspaltung durch mehrstündigtes Kochen mit Chromsäure in Eisessig unternommen. α, α, α -Triphenyl- β, β -dibenzoyl-äthan (VIII) hätte dabei als Spaltstücke Triphenyl-carbinol und Benzoesäure (IX) liefern sollen. Die Oxydation ergab aber kein Triphenyl-carbinol, sondern nur Benzoesäure und *p*-Benzoyl-benzoesäure; diese Reaktionsprodukte schließen die angenommene Konstitution mit Sicherheit aus; als einzige Formulierung, die die Entstehungsweise, Eigenschaften und Aufspaltung der Verbindung zum Ausdruck bringt, kommt die eines ω, ω -Diphenyl- ω, ω -dibenzoyl-*p*-xylols (X) in Betracht⁹⁾.



Die Entstehung dieses Diphenyl-dibenzoyl-*p*-xylols kann man sich so vorstellen, daß das wohl zuerst entstehende α, α, α -Triphenyl- β, β -dibenzoyl-äthan (VIII) unter Wanderung des Dibenzoyl-methyl-Restes (X) sich umlagert. Eine solche Umlagerung ist durchaus nicht analogielos; sie entspricht der Isomerisierung des Hexaphenyl-äthans zum Benzhydryl-tetraphenyl-methan¹⁰⁾; sie ist auch bekannt bei der Bildung von Anlagerungsprodukten aus Triphenyl-methyl und Hydrazylen¹¹⁾.

Nach Einwirkung von Brom geht das Diphenyl-dibenzoyl-xylol in das Dibromid (XII) über, das 2 tertiar-aliphatisch gebundene Bromatome enthält; den Beweis hierfür erblicken wir einerseits darin, daß auch die

⁹⁾ Es müssen also aus 1 Mol. der Verbindung (X) mindestens 2 Mol. Benzoesäure entstehen; aus 2 g wurden 1.2 g Benzoesäure gewonnen (ber. 1.05 g). Die Menge isolierter Benzoyl-benzoesäure bleibt hinter der errechneten zurück; sie wird offenbar teilweise noch zu Benzoesäure abgebaut.

¹⁰⁾ z. B. bei der Einwirkung von Zink auf Triphenyl-chlor-methan in Eisessig (Ullmann und Borsum, B. **35**, 2878 [1902]).

¹¹⁾ Goldschmidt und E. Wolffhardt, A. **437**, 206, Anm. 1, 217 [1924].

Oxydation des Dibromids wieder nur Benzoësäure und *p*-Benzoylbenzoësäure, aber keine bromierten Produkte liefert; andererseits unterliegen die Bromatome, wie schon erwähnt, außerordentlich leicht der Hydrolyse¹²⁾, z. B. auch durch konz. Schwefelsäure, in der das Dibromid tiefbraunrote Lösungen bildet.

Der Nachweis, daß die Kondensation von Triphenyl-chlor-methan und Dibenzoyl-methan zum Diphenyl-dibenzoyl-*p*-xylol führt, bedingt, daß die Produkte dieser Reaktion und ihre Umwandlungskörper aus dem Bereich der in der Einleitung angedeuteten Probleme ausscheiden.

Der neue Kohlenwasserstoff (X) tritt vielmehr in Analogie zum Tetraphenyl-*p*-xylol (XIII, X = H); seine Bromierung entspricht dem Übergang des Tetraphenyl-*p*-xylols zum Tetraphenyl-*p*-xylylenbromid (XIII, X = Br).



Radikal-Bildung aus ω,ω' -Diphenyl- ω,ω' -dibenzoyl-*p*-xylylenbromid.

Aus Tetraphenyl-xylylendibromid entsteht durch Einwirkung von Metallen, z. B. Silber¹³⁾ das Tetraphenyl-chinodimethan (XIV; R = R' = C₆H₅). Man konnte also beim Umsatz des neuen Dibromids (XII) mit Metallen eine analoge Reaktion erwarten (XIV, R = C₆H₅, R' = CO.C₆H₅). Aber die Reaktion verläuft unerwartet anders. Es ist uns bei Einwirkung der verschiedensten Metalle auf das Dibromid niemals gelungen, daraus zum Diphenyl-dibenzoyl-chinodimethan (XIV, R = C₆H₅, R' = CO.C₆H₅) zu gelangen. Mit Kupfer oder Silber (Kahlbaum) läßt sich nur eines der beiden Bromatome¹⁴⁾ entfernen; es entstehen so tief braunrote Lösungen eines Methyls, das sich aber nicht in krystallisierbarer Form gewinnen läßt; doch kann man die Eigenschaften in befriedigender Weise an den Lösungen selbst studieren. Das Radikal ist in Lösung völlig frei von dem Dimeren, wie Prüfung des Beerschen Gesetzes und Molekulargewichts-Bestimmung ergeben. Gegenüber Sauerstoff ist es äußerst reaktionsfähig, ein wahrnehmbarer Umsatz tritt auch in Tagen nicht ein; mit anderen Radikalen wie Stickoxyd, Triphenyl-methyl, Diphenyl-stickstoff, Diphenyl-trinitrophenyl-hydrazyl reagiert es nicht. Empfindlich ist es nur gegen die Einwirkung von Stickdioxyd, die keine krystallisierten Produkte liefert, sowie gegen Halogen und Halogenwasserstoff; durch Brom z. B. wird es in das Dibromid zurückverwandelt; die Menge Brom, die dazu benötigt wird, entspricht einem Atom Brom pro Molekül angewandten Dibromids.

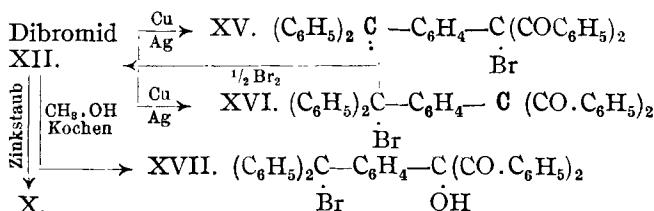
¹²⁾ Bemerkenswert bleibt dabei die leichte Hydrolyse des in Nachbarstellung zu den Benzoylgruppen befindlichen Broms; denn A. Werner, B. 39, 1289 [1906], hat gezeigt, daß weder im Diphenyl-benzoyl-methylbromid, noch im Tribenzoyl-methylbromid das Halogen durch Kochen mit Methylalkohol hydrolysiert wird.

¹³⁾ Thiele und Balhorn, B. 37, 1463 [1904].

¹⁴⁾ Mit anderen Sorten Silberpulver (Merck) kann der Umsatz anders verlaufen; möglicherweise führt die Reaktion zu einem anderen Radikal, dessen Vorhandensein an verschiedenartiger Färbung in der Hitze und Kälte zu erkennen ist; die experimentellen Befunde reichen aber zum Beweis nicht aus; bemerkenswert ist auch, daß das Brom-carbinol (XVII) mit Metallen nicht mehr zur Reaktion zu bringen ist.

Eine Ausnahmestellung unter den Metallen nimmt nur Zink in Form von Zinkstaub ein; man erhält auch hier kein Chino-methan, aber halogen-freie Reaktionsprodukte; diese sind — über das wohl als Zwischenstufe auftretende Radikal — Diphenyl-dibenzoyl-*p*-xylol und eine um 2 Sauerstoffatome reichere, durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnete Verbindung, in der mit großer Wahrscheinlichkeit ein Peroxyd-Carbinol, $(C_{34}H_{25}O_4)_2 = C_{34}H_{24}(OH).O.O.C_{34}H_{24}.OH$, vorliegt.

Für die Formulierung des Radikals¹⁵⁾ bestehen, da zwei verschiedene Bromatome zur Umsetzung gelangen können, die beiden Möglichkeiten XV und XVI. Ein Entscheid zwischen ihnen läßt sich auf Grund folgender Überlegungen treffen: Das Radikal XV ist ein Substitutionsprodukt des Triphenyl-methyls; es müßte also alle Eigenschaften dieser Körperklasse, wie besonders Sauerstoff-Empfindlichkeit, auch Reaktionen mit Derivaten des zweiwertigen Stickstoffs usw. aufweisen; diese Eigenschaften fehlen aber gerade bei dem neuen Radikal völlig. Das Radikal XVI dagegen gehört zu den Keto-methylen, die bis jetzt nur bei ringförmigen Verbindungen als Tautomere von Aroxylen (Pummerer) bekannt geworden sind. An diesen Beispielen ist jedenfalls sichergestellt, daß die Sauerstoff-Empfindlichkeit der Keto-methyle weitgehend herabgemindert sein kann. Man wird also geneigt sein, dem neuen Radikal die zweite Formulierung (XVI) zu geben. Die geringe Reaktionsfähigkeit bekannter Keto-methyle gegenüber Sauerstoff ist hier zur völligen Reaktions-Trägheit gesteigert; die Sauerstoff-Empfindlichkeit, die im allgemeinen für Methyle als charakteristisch gilt, ist also bei dem neuen Radikal verschwunden; die Eigenschaften des dreiwertigen Kohlenstoffs im Triphenyl-methyl und im neuen Keto-methyl variieren wie die zweier Elemente verschiedenen Charakters. Die Existenz des untersuchten Radikals ist zugleich ein Beispiel dafür, daß nicht überall da, wo man die Bildung chinoider Verbindungen erwarten kann¹⁶⁾, sich diese auch vollziehen muß. Wir sehen die Begründung für die vergeblichen Versuche zur Bildung des Dibenzoyl-diphenyl-chino-dimethans in dem verschiedenen elektrochemischen Verhalten der beiden umsetzungs-befähigten Methyl-Kohlenstoffatome.



¹⁵⁾ Eine Beobachtung, die uns ganz besonders zur Durchführung der Untersuchungen anregte, war die, daß im Verlauf der Synthese des Diphenyl-dibenzoyl-*p*-xylols ein tief gefärbter Körper von radikal-artigen Eigenschaften entsteht, der in seinem Verhalten völlig dem isolierten Radikal gleicht (Entfärbung durch Halogen, Rückkehr der Farbe mit Cu-Pulver; er besitzt vielleicht die Formel $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C(CO \cdot C_6H_5)_2$; ob er Zwischenprodukt oder Nebenprodukt der Synthese ist, erscheint nicht sicher.

¹⁶⁾ vergl. hierzu die Existenz des *p,p'*-Biphenylen-bis-diphenylmethyls von A. E. Tschiatschibabin, B. 40, 1818 [1907]; ferner W. Schlenk und M. Brauns, „Bis-tritylmethyl der Biphenyl-Reihe“, B. 48, 717 [1915]; „Zur Frage der Metachinoide“, B. 48, 661 [1915].

Beschreibung der Versuche.

ω,ω' -Diphenyl- ω,ω' -dibenzoyl-*p*-xylool (X).

Bildung mit Natrium-amid: 1 g Dibenzoyl-methan und 3,4 g Triphenyl-chlor-methan werden in einer Pulverflasche im mehrfachen Volumen Äther oder Benzol gelöst und portionsweise mit 1,5 g Natrium-amid versetzt. Die Reaktion verläuft unter starker Ammoniak-Entwicklung und Abscheidung eines voluminösen, farblosen Niederschlags (Natriumsalz des Dibenzoyl-methans?). Man läßt unter wiederholtem Umschütteln mehrere Tage stehen. Dabei nimmt die Lösung unter Verschwinden des Niederschlages allmählich eine tiefrote Farbe an, die aber schließlich wieder hellgelb wird. Man filtriert von den anorganischen Bestandteilen ab und schüttelt mit verd. Schwefelsäure durch. Der dabei ausfallende Niederschlag erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff durch Schmp. und Misch-Schmp. als [Triphenyl-methyl]-peroxyd. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Trocknen und Abdunsten gelbe Schmieren, die beim Verreiben mit Äther allmählich eistarren und nur zum Teil in Lösung gingen. Die krystalline Masse wurde nach dem Filtrieren so lange mit viel Alkohol ausgekocht, als noch etwas in Lösung ging. Das Ungleiche war [Triphenyl-methyl]-peroxyd. Aus der alkoholischen Lösung schied sich beim Abkühlen eine geringe Menge gelblicher Krystalle ab, die durch mehrmaliges Umlösen aus Alkohol allmählich rein weiß wurden und dann nicht ganz scharf bei 161—163° schmolzen. Zur Analyse sind sie noch nicht rein genug.

Führt man den Versuch in Wasserstoff-Atmosphäre aus, so erhält sich die unbeständige, bei der Darstellung auftretende, rote Farbe bis zur Aufarbeitung.

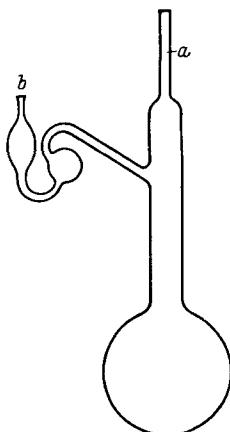
Darstellung mit Kalium: Nach vielfachen Versuchen¹⁷⁾ erwies sich folgende Darstellungsmethode als die beste; peinliche Trockenheit von Gefäßen und Lösungsmitteln ist dabei unerlässliche Bedingung: Man trocknet

einen Rundkolben von nebenstehender Form und 500 ccm Inhalt durch mehrstündiges Erhitzen im Hochvakuum auf etwa 100°. Man füllt 100 ccm Benzol ein und verdrängt die Luft durch trocknen Stickstoff. Dann zerquetscht man unter handwarmem Benzin 14 g Kalium zu langen Stangen und führt diese bei a in den Kolben ein, in dem sie durch kräftiges Schütteln bei der Siedetemperatur des Benzols gepulvert werden. Nach dem Abkühlen läßt man eine Lösung von 35 g Triphenyl-chlor-methan und 14 g Dibenzoyl-methan in 200—250 ccm Benzol zulaufen und spült nach einiger Zeit mit Stickstoff durch. Schließlich schmilzt man bei a zu oder verschließt durch Gummischlauch und Glasstopfen und füllt dann in das Ventil b einen Tropfen Quecksilber. Mit schwacher Gasentwicklung und mäßiger Erwärmung geht die Reaktion vor sich,

deren Fortschreiten sich durch allmählich sich immer mehr vertiefende Rotfärbung zu erkennen gibt. Unter öfterem Umschütteln läßt man bei ca. 50° 5—6 Tage stehen. Dabei wird die Flüssigkeit im Verlauf der ersten 2—3 Tage tief braunrot, dann verschwindet diese Farbe wieder, und aus der nun braungelben Lösung scheidet sich ein fester Niederschlag¹⁸⁾ am Boden des

¹⁷⁾ Die Einzelheiten davon ersehe man aus der Doktor-Arbeit von Alfred Sadler, Würzburg 1923, und Diplom-Arbeit Erich Gelber, Karlsruhe 1924.

¹⁸⁾ In einem Versuch wurde dieser krystalline Niederschlag getrennt verarbeitet. Er lieferte erhebliche Mengen des Kohlenwasserstoffs (1,5 g); (Kaliumverbindung des Kohlenwasserstoffs).



Gefäßes ab. Nach dem Öffnen der Flasche zerstört man das unverbrauchte Kalium durch vorsichtiges Eintropfen von Alkohol-Benzol 1:5 sorgfältig (Brandgefahr!); dabei werden etwa noch braunrot gefärbte Lösungen hellgelb (Reduktion des Radikals!). Das Benzol wird mit viel Wasser, dann mit verd. Schwefelsäure, hiernach wieder mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Im Vakuum wird nun der größte Teil des Benzols abdestilliert und die verbleibende gelbe Schmiede mit Äther aufgenommen. Beim langsam Verdunsten der Äther-Lösung scheiden sich allmählich weiße, prismatische Krystalle ab, die abgesaugt und mit viel Äther gewaschen werden. Etwa mit ausgefallenes, oft nebenher entstehendes Triphenyl-methan geht dadurch wieder in Lösung. Das ätherische Filtrat liefert bei mehrmaliger Wiederholung der gleichen Prozedur noch weitere, erhebliche Mengen des ω,ω' -Diphenyl- ω,ω' -dibenzoyl-*p*-xylols. Die einzelnen Fraktionen schmelzen je nach Reinheit von 145—165°. Die Ausbeute beträgt im allgemeinen 10—12 g, selten bleibt sie jedoch aus unbekannten Gründen sehr erheblich hinter der angegebenen zurück.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt mehrmals aus sehr wenig Eisessig umkrystallisiert; es schmilzt dann scharf bei 165—166°. Der in prismatischen Tafeln krystallisierende Körper löst sich leicht in Chloroform, Tetrachlor-kohlenstoff und Benzol, schwerer in kaltem Eisessig, in Alkohol, Ligroin und Äther ist er fast unlöslich. Seine Lösung in siedendem Alkohol färbt sich durch Zusatz von etwas Lauge tief gelb, die Reaktion ist sehr charakteristisch. In konz. Schwefelsäure wird er fast farblos aufgenommen.

0.2987 g Sbst.: 0.9587 g CO₂, 0.1552 g H₂O. — Molekulargew.-Best. (kryoskop.): 0.2478 g Sbst. in 16.16 g Benzol: $\Delta = 0.178^0$.

C₆₄H₂₆O₂. Ber. C 87.6, H 5.6, M.-G. 466. Gef. C 87.55, H 5.81, M.-G. 431.

Oxydation des ω,ω' -Diphenyl- ω,ω' -dibenzoyl-*p*-xylols: 2 g des Kohlenwasserstoffs, in möglichst wenig Eisessig gelöst, wurden allmählich mit 10 g Chromsäure in 150 ccm Eisessig versetzt. Man vervollständigt die von selbst eintretende Reaktion durch 2-stdg. Kochen am Rückflußkühler. Dann gießt man auf Eis und filtriert nach einiger Zeit den entstandenen Niederschlag ab. Zur Befreiung von Benzoësäure wird er mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die nadelförmigen Krystalle schmelzen dann bei 194—195°. Ausbeute: 0.3 g (Rohprodukt 0.45 g). Aus der Eisessig-Mutterlauge kann man nach dem Abstumpfen der Essigsäure durch Ausziehen mit Äther noch Benzoësäure gewinnen (1.2 g insgesamt). Die Nadeln lösen sich farblos in konz. Schwefelsäure, ebenso in wäßriger Natronlauge, durch Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure werden sie nicht verändert.

4.655 mg Sbst.: 12.660 mg CO₂, 1.915 mg H₂O.

C₁₄H₁₀O₃. Ber. C 74.34, H 4.43. Gef. C 74.19, H 4.60.

Titration: 0.1034 g Sbst. wurden in verd. Alkohol gelöst und mit *n*₁₀-Natronlauge titriert; verbraucht 4.38 ccm, für C₁₄H₁₀O₃ ber. 4.56 ccm.

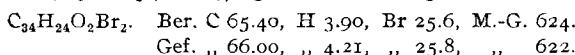
Der Misch-Schmp. der Substanz mit *p*-Benzoyl-benzoësäure veränderte sich nicht.

ω,ω' -Diphenyl- ω,ω' -dibenzoyl-*p*-xylylenbromid (XII).

3 g Kohlenwasserstoff (Schmp. 157—158°) wurden in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und nach Zugabe von 4.2 g Brom (Mol.-Verhältn. 1:4)

2 Tage¹⁹⁾ am Rückflußkühler gekocht; dabei trat nach einiger Zeit kräftige Entwicklung von Bromwasserstoff auf. Der Tetrachlorkohlenstoff wurde dann im Vakuum im trocknen Kohlensäure-Strom fast vollständig abdestilliert, die hinterbliebenen Schmieren wurden in Äther unter Erwärmung aufgenommen und in eine Krystallisierschale gespült. Aus der Lösung schieden sich beim kurzen Stehen im Exsiccator, eventuell erst beim Reiben mit dem Glasstab, derbe, nur leicht gefärbte Krystalle ab, die bei 171—173° schmolzen. Durch Einengen der Äther-Lösung (Exsiccator!) konnte man eine zweite Krystallisation erhalten (Ausbeute 3.5 g). Zur Reinigung wurde in möglichst wenig Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit Äther versetzt. Der Körper löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelb- bis braunroter Farbe²⁰⁾. Die prismatischen Tafeln sind sehr schwer löslich in Äther und Petroläther, leicht in Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösungen färben sich beim Erhitzen rotgelb (beginnende Dissoziation in Radikal XVI und Brom!).

0.1663 g Sbst.: 0.4023 g CO₂, 0.0627 g H₂O. — 0.1693 g Sbst.: 0.1026 g AgBr. — Molekulargew.-Best. (kryoskop.): 0.2478 g Sbst. in 12.23 g Benzol: Δ = 0.163°.



Oxydation des Dibromproduktes: 2.5 g Sbst. wurden wie oben mit 8 g Chromsäure in 150 ccm Eisessig mehrere Stunden oxydiert; bei analoger Aufarbeitung wie dort erhielt man neben Benzoësäure wieder *p*-Benzoyl-benzoësäure vom Schmp. 193—194°.

Bildung eines Radikals (XVI) aus Diphenyl-dibenzoyl-xylylenbromid (XII).

Einwirkung von Kupferpulver: 0.5 g Dibromverbindung, 5 g Kupferpulver und 60 ccm Benzol wurden in Kohlensäure-Atmosphäre 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Die nun tief braunrote Lösung wurde unter Luft-Abschluß vom Kupfer filtriert und damit die weiter unten beschriebenen Versuche angestellt.

Bestimmung der Molekulargröße: Die Dibromverbindung wurde im Molekulargewichts-Bestimmungs-Apparat längere Zeit mit Kupferpulver erwärmt und dann die Depression abgelesen: 0.4338 g Sbst. in 13.9 g Naphthalin: Δ = 0.29°. Mol.-Gew. ber. 624, gef. 742. Lösungen des Radikals zeigten beim Verdünnen keine Abweichung vom Beerschen Gesetz.

Einwirkung von Silberpulver: 1 g Dibromid wurde in 50 ccm trocknem Benzol mit 4 g Silberpulver²¹⁾ (Kahlbaum) 1/2—1 Stde. rück-

¹⁹⁾ Eine kurze Bromierung (1 Stde.) lieferte ein Gemenge von Dibromprodukt und Ausgangsmaterial, aber kein Monobromprodukt.

²⁰⁾ unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure.

²¹⁾ Bei der Einwirkung eines von Merck bezogenen Silberpulvers verlief die Reaktion anders und weitergehend. Durch 6—30-stdg. Erhitzen in Kohlendioxyd-Atmosphäre erhielt man eine in der Hitze braunrote Lösung, deren Farbe sich beim Abkühlen aufhellte; beim Eindampfen und Ausflocken mit Petroläther unter Luft-Abschluß bildeten sich Flocken, die sich in der Kälte in Benzol gelblich, in der Hitze rotbraun lösten; beim Abkühlen verschwand die Farbe wieder, ebenso durch Spuren von Feuchtigkeit. Aus Lösungen dieser Art ließ sich mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff kein Dibromid zurückgewinnen. Krystallisierte Produkte konnten bei mannigfacher Aufarbeitung der Lösungen nicht erhalten werden.

fließend in sorgfältig getrockneten Gefäßen gekocht. Dabei färbte sich die Lösung allmählich tiefrot. Sie gab die gleichen Reaktionen wie die mit Kupfer erhaltene. Alle Versuche, durch Eindampfen, Fällen usw., das Radikal in krystallisierter Form zu erhalten, schlugen fehl; man kann zwar durch Einengen im CO_2 -Strom und Fällen mit Petroläther braunrote Flocken erhalten, aber diese verbrauchen nach dem Filtrieren, Trocknen und Wiederauflösen nur noch einen Bruchteil der berechneten Menge Brom²²⁾ zur Entfärbung (Zersetzung!).

Einwirkung von Zinkstaub: Man trocknet einen Kolben durch mehrstündigtes Erhitzen im Hochvakuum auf 100°, gibt 2 g Dibromprodukt in 80–100 ccm trocknem Benzol zu und erhitzt mit 8 g über Schwefelsäure getrocknetem Zinkstaub 2 Stdn. am Rückflußkühler. Die in der Hitze tief braunrote Lösung, die sich in der Kälte bei längerem Stehen aufhellte, wird abfiltriert und im Vakuum fast zur Trockne eingedampft. Der ca. 10 ccm betragende Rückstand wird ausgegossen und mit Äther verrieben; bleibt die meist nach einigem Stehen eintretende Krystallisation aus, so läßt man völlig abdunsten und verreibt nach einigen Tagen wieder mit Äther. Das Gemisch der ausgeschiedenen Krystalle wird entweder mit Äther im Extraktionsapparat behandelt oder mit wenig Aceton verrieben. Ungelöst bleibt ein Körper, der durch Auflösen in möglichst wenig Chloroform und Verdünnen der Lösung mit Äther gereinigt wird. Nach 2–3-maliger Krystallisation schmelzen die erhaltenen Nadelchen bei 195–196°. Diese sind in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich²³⁾.

3.960 mg Sbst.: 11.85 mg CO_2 , 1.87 mg H_2O . — 4.505 mg Sbst.: 13.48 mg CO_2 , 2.11 mg H_2O .

$(\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{O}_4)_2$.	Ber. C 82.1,	H 5.1.
$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_4$.	„ „ 81.9,	„ 5.2.
Gef.	„ 81.63, 81.63,	„ 5.28, 5.24.

Die oben erhaltene Aceton-Lösung dampft man ein und verreibt dann mit Äther; nach einigem Stehen erhält man — eventuell durch Reiben mit dem Glasstab — Krystalle, die bei 165–166° schmelzen. Hat man mit Äther extrahiert, so scheiden sich diese direkt beim Einengen der Äther-Lösung aus. Misch-Schmp. mit ω,ω' -Diphenyl- ω',ω' -dibenzoyl-*p*-xylool unverändert.

4.270 mg Sbst.: 13.74 mg CO_2 , 2.10 mg H_2O .
 $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_4$. Ber. C 87.6, H 5.6. Gef. C 87.70, H 5.50.

Brom-carbinol (XVIII).

0.635 g Dibromprodukt wurden mit 50 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser $1\frac{1}{2}$ Stde. rückfließend gekocht und dann der gebildete Bromwasserstoff mit Natronlauge titriert. Verbr. 11.03 ccm $n/10$ -Natronlauge; ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{Br}(\text{OH})$ 10.2 ccm. Die so erhaltene Lösung wird im Vakuum-Exsiccator eingeengt und nach mehreren Tagen vom Ausgeschiedenen abfiltriert. Nach dem Trocknen wurde mit Äther verrieben und vom Ungelösten abgesaugt. Die verbleibenden Nadeln sind in Äther, Petroläther und Alkohol fast unlöslich; in Benzol lösen sie sich schwer. Die Lösung in konz. Schwefelsäure

²²⁾ siehe S. 832 unten.

²³⁾ Die Schwerlöslichkeit hat verhindert, eine Molekulargewichts-Bestimmung — auch nach Barger-Rast in Pyridin — durchzuführen. Die höchst erreichbare Konzentration ist hier etwa $n/100$.

ist tief gelbrot. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol schmelzen die tafelförmigen Krystalle bei 181°. Durch mehrstündigem Kochen mit Metallen, z. B. Kupfer, Silberpulver oder Zinkstaub, in Benzol wird das Brom-carbinol nicht verändert.

0.1483 g Sbst.: 0.3936 g CO₂, 0.0602 g H₂O. — 16.374 mg Sbst.: 5.303 mg AgBr. C₃₄H₂₄O₃Br. Ber. C 72.73, H 4.45, Br 14.26. Gef. C 72.41, H 4.54, Br 13.78.

Bei mehrstündigem Kochen mit wäßrigem Alkohol wird auch das zweite Bromatom in Form von Bromwasserstoff größtenteils abgespalten.

0.1016 g Sbst. verbr. nach 2 Std. 2.7 ccm n/10-Natronlauge; ber. (2 Brom) 3.3 ccm.

Reaktionen des Radikals.

Einwirkung von Stickdioxyd: Beim Einleiten von Stickdioxyd, nicht aber von reinem Stickoxyd, entfärbte sich die durch Einwirkung von Kupfer- oder Silber-Pulver erhaltene rote Lösung; beim Erwärmern der nun hellgelben Flüssigkeit kehrte die rote Farbe nicht mehr zurück. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels im Kohlensäure-Strom im Vakuum hinterblieben gelbe Schmieren, die nicht zur Kristallisation zu bringen waren.

Einwirkung von Sauerstoff: Ein Teil der Lösung wurde unter Durchleiten von trocknem Sauerstoff 2 Tage geschüttelt; eine Aufhellung trat nicht ein.

Einwirkung von anderen Radikalen: Beim Mischen mit einer benzolischen Lösung von Diphenyl-trinitrophenyl-hydrazyl oder beim Kochen mit einer gleichartigen Lösung von Tetraphenyl-hydrazin trat keine Veränderung ein; ebenso beim Mischen und Stehen mit einer Lösung von Hexaphenyl-äthan unter Luft-Abschluß.

Einwirkung von Halogen und Halogenwasserstoff: Aus 1.0 g Dibromverbindung in 100 ccm Benzol wurde mit Kupferpulver wie oben eine Radikal-Lösung hergestellt. Hiervon wurden 20 ccm entnommen und mit einer Lösung von Halogen in Tetrachlorkohlenstoff bis zur Gelbfärbung titriert. Gegen Ende der Reaktion ist das Halogen langsam zuzusetzen, da die Umsetzung nicht augenblicklich verläuft. Nach dem Eindampfen resultierten bei Verwendung von Brom, Schmieren, die durch Verreiben mit Äther krystallin erstarrten. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther erwiesen sich die Krystalle durch Schmp. und Misch-Schmp. als identisch mit Diphenyl-dibenzoyl-p-xylylenbromid. Halogenwasserstoff ruft qualitativ die gleiche Erscheinung hervor; die Produkte wurden nicht untersucht.

Zur quantitativen Bestimmung des verbrauchten Halogens wurde eine mit Silber-Pulver wie oben bereitete Lösung des Radikals verwendet. 20 ccm davon (entspr. 0.2 g Dibromid) wurden mit etwas überschüssiger n/10-Brom-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff versetzt; dann wurde in angesäuerte alkoholische Kaliumjodid-Lösung eingetragen und das Jod mit Thio-sulfat entfärbt. Es waren verbraucht 3.17, 3.03 ccm n/10-Brom-Lösung; ber. 3.2 ccm.

Arbeitet man mit Radikal-Lösungen, die mit Kupfer erhalten sind, so sind die quantitativen Bestimmungen nicht ganz so genau; die Lösungen enthalten nämlich auch nach dem Filtrieren noch Spuren von Kupfer, wie sich bei der Aufarbeitung ergeben hat.