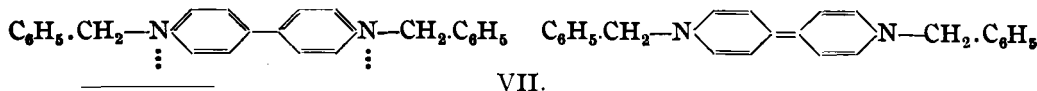
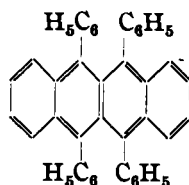
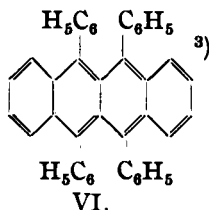
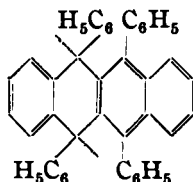
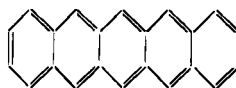
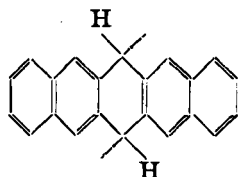
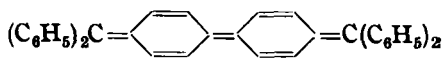
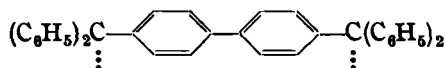
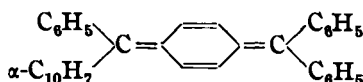
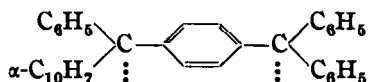
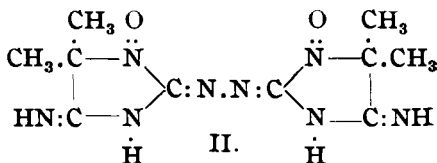
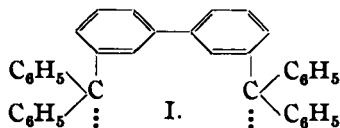


**395. Eugen Müller und Wilhelm Bunge: Magnetochemische Untersuchungen organischer Stoffe, X. Mitteil.<sup>1)</sup>: Versuche zur Synthese von Kohlenstoff-Biradikalen; weitere Beiträge zur Frage der Existenz von Biradikalen.**

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 3. August 1936.)

In früheren Mitteilungen<sup>2)</sup> haben wir über das magnetische Verhalten von Kohlenstoff- und Stickstoff-Biradikalen berichtet. Als wesentliches Versuchsergebnis erscheint die Tatsache, daß von den untersuchten Biradikalen nur das *m,m'*-Biphenylen-bis-(diphenylmethyl) (I) und das Porphyrindin (II) paramagnetisch, alle übrigen Stoffe (III—VII) aber diamagnetisch sind:



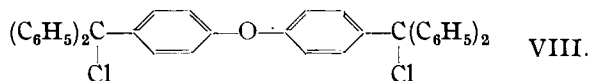
<sup>1)</sup> IX. Mitteil. voranstehend.

<sup>2)</sup> vergl. I. Mitteil., A. **517**, 134 [1935]; V. Mitteil., ebenda **521**, 81 [1936] u. II. Mitteil., B. **68**, 1276 [1935].

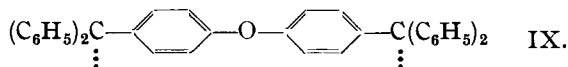
<sup>3)</sup> vergl. Ch. Dufraisse u. L. Velluz, Compt. rend. Acad. Sciences **201**, 1394 [1935] u. C. F. H. Allen u. L. Gilman, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 937 [1936].

Es ist auffällig, daß an diesen Verbindungen (III—VII) stets der Übergang des Biradikals in einen chinoiden, diamagnetischen Stoff durch Valenztautomerie formulierbar ist.

Auf Grund dieser Befunde stellten wir uns die Aufgabe, neue paramagnetische Kohlenstoff-Biradikale zu synthetisieren. Ein geeignetes Ausgangsmaterial schien uns in einem Stoff der Formel VIII

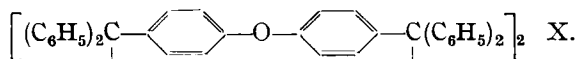


vorzuliegen; denn nach der Fortnahme des Halogens kann ein wahres Biradikal IX



entstehen. Dieser Stoff erfüllt die von uns früher<sup>4)</sup> aufgefundenen Existenzbedingungen paramagnetischer Biradikale; denn einmal ist keine innermolekulare Stabilisierung unter Bildung neuer Ringe wie bei Verbindungen mit zwei *ortho*-ständigen freien Valenzen möglich, andererseits durch die Sauerstoffbrücke auch kein Übergang in ein valenztautomer chinoides System.

Versuche zur Herausnahme des Halogens aus dem Chlorid (VIII) sind bereits vor einiger Zeit von Dilthey<sup>5)</sup> in Angriff genommen worden, ohne daß es ihm gelang, eine definierte Verbindung zu erhalten. Es sei hier das Ergebnis unserer Versuche zur Darstellung des Biradikals (IX) vorweggenommen. Auch in diesem Fall konnten wir nicht die Bildung eines Biradikals erzwingen, sondern das sicher intermediär entstehende Biradikal unterliegt der letzten möglichen Stabilisierung durch Polymerisation. Zur Herausnahme des zweiten Chloratoms ist Kochen der benzolischen Lösung des Chlorids mit Kupferpulver notwendig. Dabei ist das Auftreten einer Radikalfärbung nicht zu beobachten. Bei der Aufarbeitung entsteht ein gelblicher, amorpher Stoff, dessen Analysen und Mol.-Gew.-Bestimmungen auf das Vorliegen einer dimeren Substanz hinweisen. Der neue Stoff ist recht beständig gegen kochendes  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , mit dem wir eine Ringaufspaltung zu erzielen hofften. Von K-Na-Legierung wird er aber unter Bildung kleinerer Bruchstücke aufgespalten, ein Verhalten, das nach eigenen Versuchen am Diphenyläther (vergl. den Versuchsteil) mit dem Vorliegen der Diphenyläther-Gruppierung in Übereinstimmung steht. Wir möchten daher dem Stoff die vorläufige Formel X



<sup>4)</sup> A. 517, 149 [1935].

<sup>5)</sup> W. Dilthey, E. Bach, H. Grütering u. E. Hausdörfer, Journ. prakt. Chem [2] 117, 337 [1927].

Ta-

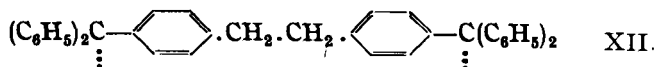
a	b	c	d	e
Nr.	Substanz	Summenformel	T	$-\chi_{\text{gef.}} \cdot 10^6$
1	4,4'-Di-(chlor-diphenylmethyl)-diphenyläther . . .	$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{OCl}_2$	294	$0.605 \pm 0.005$
2	Großer Ring, vergl. Text ..	$[\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}]_2$	294	$0.671 \pm 0.005$
3	desgl., 5,9,% Lsg. in Benzol .	$[\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}]_2$	292	$0.70_2 \pm 0.03^*)$
4	„	$[\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}]_2$	290	$0.75_4 \pm 0.03$
5	„	$[\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}]_2$	347	$0.74_0 \pm 0.03$
6	Carbinol von Schlenk . . .	$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_2$	293	$0.612 \pm 0.002$
7	„	$\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{O}_2$	291	$0.615 \pm 0.002$

zuerteilen. Aus den in der Tabelle 1 wiedergegebenen Messungen der magnetischen Suszeptibilität geht hervor, daß der Stoff in Benzol-Lösung sowohl bei Zimmertemperatur wie auch bei  $74^\circ$  völlig diamagnetisch ist. Das Auftreten eines merklichen Radikalgehaltes ist nicht zu beobachten. Da die eingehende Bearbeitung dieser Verbindung über den Rahmen unserer Untersuchungen hinausgeht, haben wir von einer weitergehenden Konstitutionsaufklärung abgesehen. Denn für uns ist in erster Linie das Ergebnis wichtig, daß auch in solchen Fällen, in denen die beiden oben genannten Existenzbedingungen paramagnetischer Biradikale erfüllt sind, die allein noch mögliche Ausweichreaktion durch Polymerisation bevorzugt wird.

Das einfachste Biradikal sollte das von Schlenk<sup>7)</sup> nur in Lösung erhaltene Tetraphenyl-*m*-xylylen XI sein.

Trotz vieler Mühe, die wir auf die Darstellung dieses Stoffes verwandten, konnten wir ihn nicht in Substanz erhalten. Die von Schlenk beschriebene, bei der Herausnahme des zweiten Chloratoms auftretende Violettfärbung des Biradikals beobachteten wir nicht, sondern erhielten sofort das schon bekannte farblose Umlagerungsprodukt des vermutlich intermediär auftretenden Biradikals. Auch zahlreiche andere Versuche, durch Einführung von schweren Resten in den Schlenkschen *meta*-Stoff (z. B. durch Umsetzung des *p*-Anisyl-lithiums mit Diphenyl-*m-m'*-dicarbonsäure-ester) zu stärker dissoziierten Biradikalen zu gelangen, führten nicht zum Ziel.

Da uns die Darstellung paramagnetischer Kohlenstoff-Biradikale nicht gelang, gingen wir dazu über, einen von Wittig hergestellten und als Biradikal angesehenen Stoff, das Dibenzyl-*p-p'*-bis-(diphenylmethyl) (XII) hinsichtlich seines magnetischen Verhaltens zu prüfen.



Bei der in Anlehnung an die Wittigsche<sup>8)</sup> Vorschrift ausgeführten Darstellung von XII erhielten wir neben Spuren eines tiefvioletten, in Benzol

<sup>8)</sup> Nr. 3—5, Spalte e, aus der Mischungsregel gewonnen.

<sup>7)</sup> B. 48, 661 [1915].

<sup>6)</sup> B. 61, 860 [1928].

Tabelle 1.

f	g	h	i	k
$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{mol ber.}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{mol ber.}} - \chi_{\text{mol gef.}}$	Mol.-Gew.	Bemerkungen
345 $\pm$ 20	367	+22 $\pm$ 20	571	Sbst. wird b. Pulv. stark elektr.
671 $\pm$ 20	655 <sup>9)</sup>	—16 $\pm$ 20	1000	
702 $\pm$ 50	655	—47 $\pm$ 50	1000	
754 $\pm$ 50	655	—99 $\pm$ 50	1000	
740 $\pm$ 50	655	—85 $\pm$ 50	1000	
271 $\pm$ 2	287	+16 $\pm$ 2	442	
272 $\pm$ 2	287	+15 $\pm$ 2	442	

schwer löslichen Stoffes, eine fast farblose Verbindung, deren analytische Zusammensetzung mit der obigen Formulierung übereinstimmt. Beim Lösen des festen Stoffes in Benzol trat in unseren Versuchen keine Rotfärbung auf, falls bei der Darstellung der Verbindung jede Erwärmung vermieden wurde. Erst beim Erwärmen der benzolischen Lösung unter  $N_2$  erhielten wir eine rein dunkelrote, außerordentlich luftempfindliche Lösung.

Die Ergebnisse der magnetischen Messungen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Aus ihnen geht hervor, daß auch die rote benzolische Lösung diamagnetisch ist. Wir finden für die Lösungen bei Zimmertemperatur und 74° nur den Diamagnetismus-Wert der festen farblosen Substanz. Eine paramagnetische Abweichung, die einem merklichen Radikalgehalt entspricht (>2%), liegt mit Sicherheit hier nicht vor.

Da uns eine weitere systematische Bearbeitung der Synthese von paramagnetischen Kohlenstoff-Biradikalen wenig aussichtsreich erschien, haben wir diese Versuche abgebrochen.

Aus dem vorliegenden Versuchsmaterial geht hervor, daß nur dann paramagnetische Kohlenstoff-Biradikale existenzfähig sind, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

a) wenn es keine Möglichkeit zur innermolekularen Stabilisierung gibt; b) keine Möglichkeit zum Übergang in ein valenztautomerer chinoides System vorhanden ist; c) Ausweichreaktionen unter Bildung polymerer Stoffe nicht eintreten (Bildung großer Ringe).

Diese Bedingungen erfüllt zum größten Teil nur das schon früher untersuchte „doppelte Triphenylmethyl“ (I) von Schlenk (*meta*-Stoff), das somit das einzige bis jetzt mit Sicherheit bekannte paramagnetische Kohlenstoff-Biradikal ist. Der *meta*-Stoff findet sein Gegenstück im Porphyrindin von O. Piloty, dessen Übergang in ein valenztautomerer, diamagnetisches System infolge der Eigenart des „4-wertigen“ Stickstoffs erst bei tiefen Temperaturen merkbar wird. Das Versuchsmaterial zeigt eindeutig, daß es sich bei Biradikalen um sehr energiereiche Verbindungen handeln muß, die ihren Energieüberschuß auf jede nur mögliche Weise abzugeben trachten.

Das magnetochemische Ergebnis der vorliegenden Untersuchung steht in Übereinstimmung mit unseren früheren Befunden an ähnlichen Kohlenstoff- und Stickstoff-Radikalen. Immer dann, wenn eine chinoides For-

<sup>9)</sup> Ohne Inkrement eines großen Ringes berechnet.

Ta-

a	b	c	d	e
Nr.	Substanz	Summenformel	T	$-\chi_{\text{gef.}} \cdot 10^6$
8	Wittigs Kohlenwasserstoff	$\text{C}_{80}\text{H}_{64}$	295	$0.599 \pm 0.009$
9	"	$\text{C}_{80}\text{H}_{64}$	295	$0.584 \pm 0.009$
10	"	$\text{C}_{80}\text{H}_{64}$	295	$0.594 \pm 0.009$
11	"	$\text{C}_{80}\text{H}_{64}$	295	$0.572 \pm 0.009$
12	"	$\text{C}_{80}\text{H}_{64}$	294	$0.568 \pm 0.009$
13	desgl., 7.9% Lsg. in Benzol	$\text{C}_{40}\text{H}_{32}$	294	$0.60_3 \pm 0.01^{10)}$
14	"	$\text{C}_{40}\text{H}_{32}$	294	$0.61_6 \pm 0.01$
15	"	$\text{C}_{40}\text{H}_{32}$	348	$0.58_2 \pm 0.01$
16	"	$\text{C}_{40}\text{H}_{32}$	348	$0.60_6 \pm 0.01$
17	"	$\text{C}_{40}\text{H}_{32}$	348	$0.59_2 \pm 0.01$
18	"	$\text{C}_{40}\text{H}_{32}$	294	$0.65_5 \pm 0.01$
19	desgl., 7.5% Lsg. in Benzol	$\text{C}_{40}\text{H}_{32}$	294	$0.58_2 \pm 0.01$
20	"	$\text{C}_{40}\text{H}_{32}$	348	$0.54 \pm 0.01$
21	Dichlorid von Wittig .....	$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{Cl}_2$	294	$0.653 \pm 0.002$

mulierung des Biradikals durch Valenztautomerie möglich erscheint, finden wir Diamagnetismus. Dieser Diamagnetismus steht zwar durchaus im Einklang mit der chinoiden Form dieser Stoffe. Wir haben aber bereits in unserer ersten Mitteilung zum Ausdruck gebracht, daß die eminente Reaktionsfähigkeit sowie die meist sehr tiefe Farbigkeit dieser Verbindung als außerordentlich auffällige Tatsache bestehen bleiben<sup>11)</sup>.

Um eine Grundlage für weitere Erörterungen über diesen Gegenstand zu haben, erinnern wir daran, daß wir als Kriterium für das Vorliegen freier organischer Radikale das magnetische Verhalten dieser Stoffe ansehen. Freie organische Radikale liegen nur dann vor, wenn die Stoffe Paramagnetismus zeigen.

In Verbindungen mit einem freien Elektron, also Monoradikalen, liegt der Fall klar. Der von der Theorie für ein freies Elektron geforderte Suszeptibilitätswert wird erreicht und entspricht einem Spinnmoment. Das Auftreten eines Bahnmomentes ist an organischen Stoffen bisher nicht beobachtet worden<sup>12)</sup>.

Bei Stoffen mit zwei freien Elektronen (Biradikale!) gibt es folgende Möglichkeiten, auf die wir bereits in einer vorläufigen Mitteilung<sup>13)</sup> aufmerksam gemacht haben:

1) Gibt die Biradikal-Schreibweise tatsächlich den ausschlaggebenden Anteil an der quantenmechanischen Beschreibung des Grundzustandes wieder, so müssen zwei unabhängige Elektronenspins vorhanden sein, die sich im äußeren Feld jedes für sich einstellen. Ein solches Molekül ist paramagnetisch und muß daher den für zwei freie Elektronen zu fordernden Suszeptibilitätswert erreichen<sup>14)</sup>.

<sup>10)</sup> Die  $\chi$ -Werte 13—20, Spalte e, sind aus der Mischungsregel berechnet.

<sup>11)</sup> vergl. auch die Ausführungen von Wittig, B. **69**, 471 [1936], zu dem genannten Problem.

<sup>12)</sup> vergl. dazu B. **69**, 665 [1936].

<sup>13)</sup> Naturwiss. **22**, 335 [1934].

<sup>14)</sup> Wir sind Hrn. Prof. Hund, Leipzig, zu besonderem Dank für seine Auskunft über das diskutierte Problem verpflichtet.

belle 2.

f	g	h	i	k
$-\chi_{\text{mol.}} \cdot 10^6$	$-\chi_{\text{mol. ber.}} \cdot 10^6$	$-\chi_{\text{mol. ber.}} - \chi_{\text{mol. gef.}}$	Mol.-Gew.	Bemerkungen
614 $\pm$ 20	682 $\pm$ 10 <sup>15)</sup>	+68 $\pm$ 20	1024	feines, gelbliches Pulver Sbst. wird b. Reiben elektr.
598 $\pm$ 20	682 $\pm$ 10	+84 $\pm$ 20	1024	
608 $\pm$ 20	682 $\pm$ 10	+74 $\pm$ 20	1024	
586 $\pm$ 20	682 $\pm$ 10	+96 $\pm$ 20	1024	
582 $\pm$ 20	682 $\pm$ 10	+100 $\pm$ 20	1024	
309 $\pm$ 20	341 $\pm$ 5 <sup>16)</sup>	+32 $\pm$ 20	512	gelbe Lösung
315 $\pm$ 20	341 $\pm$ 5	+26 $\pm$ 20	512	
298 $\pm$ 20	341 $\pm$ 5	+43 $\pm$ 20	512	
309 $\pm$ 20	341 $\pm$ 5	+32 $\pm$ 20	512	
303 $\pm$ 20	341 $\pm$ 5	+38 $\pm$ 20	512	
334 $\pm$ 20	341 $\pm$ 5	+7 $\pm$ 20	512	nach 90' } gemessen. nach 165' } bordeaux- nach 285' } rote Lösung Nach Erkalten von Nr. 17 12 h später gemessen.
298 $\pm$ 20	341 $\pm$ 5	+43 $\pm$ 20	512	
276 $\pm$ 20	341 $\pm$ 5	+65 $\pm$ 20	512	
381 $\pm$ 5	386	+5 $\pm$ 5	582.9	

2) Die beiden ungeraden Elektronen bilden irgendwie ein solches zusammenhängendes System, daß die beiden Spinmomente sich gegenseitig kompensieren. Da aber zweifellos diese Kompensation nicht einer normalen Atombindung entspricht, führt diese Auffassung dazu, anzunehmen, daß es außer der normalen chemischen Bindung noch eine andere Art der Wechselwirkung zwischen den Elektronen verschiedener Atome gibt, die zur Antiparallelstellung der Spinmomente und damit zu Diamagnetismus führt. Die Spin-Absättigung muß hier ohne tiefgreifende chemische Folgen stattfinden.

Der Fall 1) ist bisher nur an zwei Stoffen, eben dem *meta*-Stoff von Schlenk und dem Porphyrindin von O. Piloty verwirklicht. Der Fall 2) könnte an sich für die meisten der von uns untersuchten „Biradikale“ zutreffen, da er ebenso wie das chinoides System zu Diamagnetismus führt. Eine Entscheidung hierüber kann mit Hilfe des magnetischen Verhaltens nicht gegeben werden. Grundsätzlich läge hier der Fall einer neuen Art der chemischen Bindung vor, für die eine quantenmechanische Deutung noch unbekannt ist. Entsprechend unseren Befunden kann diese neue Art der Bindung offenbar nur bei zwei *p*-ständigen Valenzen auftreten, nicht aber, wenn sich die freien Elektronen in *m*-Stellung zueinander befinden. Es ist ferner darauf hinzuweisen, daß die an den *p*-„Biradikalen“ gefundenen paramagnetischen Abweichungen eine ähnliche Ursache haben werden, wie der Paramagnetismus jeder Doppelbindung. Eine quantenmechanische Deutung des Falles 2) wird daher zugleich eine Erklärung dieser paramagnetischen Doppelbindungsanteile zu berücksichtigen haben.

Für den Fall 2), also das Vorliegen einer neuen Bindungsart bei Stoffen mit zwei in *p*-Stellung befindlichen ungeraden Elektronen scheinen die Versuche von E. Clar über die Ultraviolettabsorptions-Spektren aromatischer

<sup>15)</sup> Berechnet aus Nr. 21, Spalte f, nach Abzug der Halogenatome. Ein evtl. vorhandenes Inkrement des großen Ringes ist nicht eingesetzt.

<sup>16)</sup> Aus Nr. 8, Spalte g, ohne Einsatz eines evtl. vorhandenen Chinonring-Inkrementes, für dessen Vorliegen die Differenzen in Spalte h sprechen, berechnet.

Kohlenwasserstoffe zu sprechen. Nachdem Clar<sup>17)</sup> die Hypothese vom Diylzustand als tatsächlich zutreffenden Formelausdruck der in Betracht kommenden Verbindungen aufgegeben hat, ist „als feststehend anzunehmen, daß zwischen den zwei C-Atomen eines Zustandes eine Bindung besteht“, die durch Elektronen in Molekülbahnen (quantenmechanisches Austauschphänomen) zustande kommen soll. Zieht man aber die Ergebnisse von K. Lauer<sup>18)</sup> in Betracht, so scheint diese Deutung der Spektren kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe noch nicht so sicher begründet zu sein. Letzten Endes würde die Clarsche Formulierung doch nur dasselbe bedeuten, was E. Weitz<sup>19)</sup> schon vor einer Reihe von Jahren auf Grund seiner Untersuchungen an Dipyridinium-Verbindungen nur in anderer Form ausgesprochen hat. Das Vorhandensein irgend einer Art von Bindung zwischen den in Betracht kommenden C-Atomen schließt aber die Existenz von zwei freien Valenzen (Biradikal) aus.

Die Messungen der Absorptions-Spektren aromatischer Kohlenwasserstoffe ergeben ferner, daß auch neben den in *p*-Stellung befindlichen „freien“ Valenzen (*p*-Zustand) in allen Fällen ein *o*-Zustand vorhanden ist<sup>20)</sup>. Es fragt sich daher, ob eine einzige Formulierung allen aufgefundenen Tatsachen gerecht werden kann oder ob man nicht besser in den vorliegenden Fällen mit der Schreibweise eines chinoiden Valenzsystems den Begriff eines besonders ungesättigten Zustandes verbinden soll, ähnlich wie man mit der Kekulé'schen Benzolformel den Begriff des aromatischen Charakters oder mit der Schreibweise einer Doppelbindung nicht eine doppelte Bindung, sondern im Gegenteil den Begriff erhöhter Reaktionsfähigkeit verbindet.

Ganz abgesehen von diesen mehr spekulativen Erörterungen bleibt der experimentelle Befund bestehen, daß in Stoffen, in denen man bisher das Vorhandensein von zwei *p*-ständigen freien Valenzen angenommen hat, diamagnetische Verbindungen vorliegen, die entsprechend der Definition der freien organischen Radikale nicht als Biradikale bezeichnet werden dürfen. Der Begriff des Biradikals muß den paramagnetischen Verbindungen vorbehalten bleiben.

Der Osram-Gesellschaft Berlin sind wir für die kostenlose Überlassung von Reinstickstoff zu Dank verpflichtet. Der Justus-Liebig-Gesellschaft dankt W. Bunge ergebenst für die Erteilung eines Stipendiums. Schließlich danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft ganz besonders für ihre Unterstützung der vorliegenden Arbeiten.

### Beschreibung der Versuche.

#### 4.4'-Di-(chlor-diphenyl-methyl)-diphenyläther.

Die Darstellung dieses Stoffes wurde nach der von W. Dilthey<sup>21)</sup> angegebenen Methode durchgeführt. Es sei hierzu folgendes bemerkt: Das zum Dichlorid zugehörige Dicarbinol, das als harzige Masse nach der Aufarbeitung der Grignard-Umsetzung von 4.4'-Di-(benzoyl-phenyl)-äther mit Phenylmagnesiumbromid hinterbleibt, läßt sich sehr gut aus Eisessig kristallisiert

<sup>17)</sup> B. **69**, 1674 [1936].

<sup>18)</sup> vergl. z. B. B. **69**, 992 [1936].

<sup>19)</sup> vergl. die Zitate der vorangehenden Arbeit.

<sup>20)</sup> Clar, I. c.

<sup>21)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **117**, 337 [1927].

erhalten. Schmp. 97—98<sup>0</sup><sup>22)</sup>. Das durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in die ätherische Lösung erhaltene Dichlorid schmilzt bei 171<sup>0</sup>. Ein Sintern bei 120<sup>0</sup> wurde nicht beobachtet.

8.673 mg Sbst.: 4.190 mg AgCl.

$C_{36}H_{28}OCl_2$ . Ber. Cl 12.4. Gef. Cl 12.0.

Beim Schütteln des Chlorids unter  $N_2$  mit Kupferpulver oder Quecksilber bei Zimmertemperatur schied sich ein farbloser Stoff aus; die Lösung war schwach gelb gefärbt, aber halogenhaltig. Ein vollkommener Halogen-Entzug wurde erst durch Kochen der Benzol-Lösung mit Metallen erreicht. Die Lösung nahm sofort eine dunkelrote Farbe an, die nach dem Abkühlen bestehen blieb; sie enthielt keinen luftempfindlichen Stoff. Der feste Stoff konnte durch Einfiltrieren der Benzol-Lösung in einen großen Überschuß von Petroläther in Form gelber, an der Luft beständiger Flocken erhalten werden. Schmp. unscharf 140<sup>0</sup>.

5.038 mg Sbst.: 16.730 mg  $CO_2$ , 2.630 mg  $H_2O$ .

$C_{76}H_{86}O_2$ . Ber. C 91.2, H 5.6. Gef. C 90.6, H 5.8.

Die Versuche, das Mol.-Gew. dieses Stoffes auf kryoskop. Wege in Benzol zu bestimmen, ergaben viel zu niedrige Werte. Erst bei der Wahl anderer Lösungsmittel wie Äthylbromid oder durch Siedepunkterhöhung in Benzol wurden Werte erhalten, die der angenommenen Konstitution unserer Verbindung entsprachen.

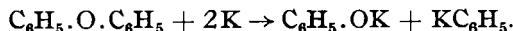
a) 0.2633, 0.2829 g Sbst. in 21.65, 32.47 g Äthylbromid:  $\Delta = 0.180^0, 0.135^0$  (kryoskop.). b) 0.2275 g Sbst. in 11.8 g Benzol:  $\Delta = 0.046^0$  (ebullioskop.).

Ber. Mol.-Gew. 1000. Gef. Mol.-Gew. a) 845, 806, b) 1110.

### Spaltung des Diphenyläthers.

Wie im theor. Teil dargelegt wurde, versuchten wir eine Konstitutionsermittlung des aus 4,4'-Di-(chlor-diphenyl-methyl)-diphenyläther nach Halogen-Entzug entstehenden Stoffes durch Spaltung mit K-Na-Legierung auszuführen. Dabei erhielten wir nach mehrtägigem Schütteln auch eine rot gefärbte, luftempfindliche Lösung. Die Aufarbeitung ergab jedoch keine eindeutigen Resultate, so daß diese Methode der Konstitutionsaufklärung ausscheiden mußte.

Um zu prüfen, ob Stoffe mit einer Diphenyläther-Gruppierung überhaupt mit K-Na-Legierung angreifbar und spaltbar sind, haben wir die Spaltung des Diphenyläthers in Benzol untersucht. Die Spaltung des Diphenyläthers setzt rasch ein und man erhält nach der Aufarbeitung mit  $CO_2$  Benzoesäure und Phenol. Die Phenol-Ausbeute entspricht einer 95-proz. Spaltung des Diphenyläthers entsprechend der Gleichung:



3.27 g ( $\frac{2}{100}$ -Mol) Diphenyläther wurden in Benzol gelöst und mit einer Legierung von 1.8 g Kalium und 0.3 g Natrium 10 Tage auf der Maschine geschüttelt. Beim Anschütteln entstand eine olivgrüne Lösung. Der später schwarz gewordene undurchsichtige Inhalt der Schlenk-Röhre entfärbte sich beim Zersetzen mit  $CO_2$ . Der Überschuß der Legierung wurde

<sup>22)</sup> 4.435 mg Sbst.: 13.010 mg  $CO_2$ , 2.310 mg  $H_2O$ .

$C_{38}H_{30}O_2 + 2H_2O$ . Ber. C 80.0, H 5.96. Gef. C 80.0, H 5.8.

Die Substanz verliert bei 90<sup>0</sup> im Hochvakuum 2 Mol.  $H_2O$ .



durch Alkohol zerstört. Der alkalische Ätherauszug lieferte 0.45 g eines leichtflüssigen Öls, das offenbar unverändertes Ausgangsmaterial darstellte. Aus der mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerten und dann mit Natriumbicarbonat neutralisierten Lösung konnten durch Extraktion mit Äther 1.80 g Substanz isoliert werden, die als Tribromphenol-Brom (1.72 g Phenol) bestimmt wurde. Der Äther-Rückstand aus der angesäuerten Lösung ergab bei der Destillation im Hochvakuum 0.80 g Sublimat vom Schmp. 117—118°; nach dem Umkrystallisieren aus Wasser Schmp. 121°, Mischprobe mit Benzoesäure 121° bis 122°. Bei höherer Temperatur sublimierten wenige mg eines in Äther schwer löslichen Stoffes über, der sehr unscharf bei 185—200° schmolz und nicht identifiziert werden konnte.

#### Wittigscher Kohlenwasserstoff.

Als Ausgangsmaterial diente das nach Angaben von Wittig dargestellte Carbinol vom Schmp. 176—178°. Durch Einleiten von  $\text{HCl}$ -Gas in die ätherische Lösung bei 0° erfolgte leicht vollständige Umwandlung in das Dichlorid, das sich schon nach kurzem Einleiten in farblosen Nadeln abschied. Schmp. 190.5—191°.

4.498 mg Sbst.: 13.580 mg  $\text{CO}_2$ , 2.35 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 5.138 mg Sbst.: 2.46 mg  $\text{AgCl}$ .  
 $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{Cl}_2$ . Ber. C 82.33, H 5.5, Cl 12.18.  
Gef. „ 82.35, „ 5.85, „ 11.85.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffes war es nicht erforderlich, die Benzol-Lösung auf 90° zu erwärmen. Nach 4-tägigem Schütteln mit Kupferpulver bei Zimmertemperatur waren die Lösungen völlig halogenfrei. Die rotviolette Lösung wurde unter  $\text{N}_2$  durch ein sehr feines Glasfilter in einen Überschuß von auf 0° gekühltem Petroläther filtriert. Die flockige Abscheidung war nach dem Trocknen unter Stickstoff schwach gelb bis grünlich gefärbt und verschmierte trotz nachweisbarer Veränderung (Oxydation) auch nach vieltägigem Liegen im Exsiccator oder an der Luft nicht. Der feste Stoff löste sich zunächst bei Zimmertemperatur mit schwach gelber Farbe in Benzol ( $\text{N}_2$ !), erst nach dem Erwärmen auf 75—80° trat die tief bordeauxrote Farbe wieder auf, die aber dann auch beim Erkalten erhalten blieb.

4.420, 5.203, 5.326 mg Sbst.: 14.885, 17.455, 18.000 mg  $\text{CO}_2$ , 2.500, 2.940, 2.990 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{40}\text{H}_{32}$ . Ber. C 93.7, H 6.3.  
Gef. „ 91.9, 91.5, 92.2, „ 6.3, 6.3, 6.3.

Bei der  $\text{N}_2$ -Filtration beobachtete man auf dem Glasfilter neben dem Kupferpulver geringe Mengen eines blauvioletten Kohlenwasserstoffes.