

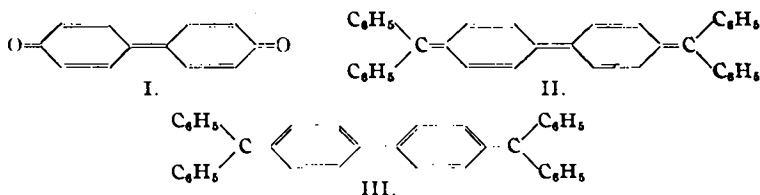
7. Walter Theilacker und Werner Ozegowski: Über ein p,p' -Diradikal des Diphenyls vom Typ des Triphenylmethyls. 1. Mitteil.)*

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

(Eingegangen am 19. Dezember 1939.)

Bei substituierten Benzindinen ist von W. Theilacker¹⁾ festgestellt worden, daß die Bildung von stickstoffhaltigen Derivaten des Diphenochinons (I) dann ausbleibt, wenn die Substituenten sich in *o*-Stellung zur Diphenylbindung befinden. In allen solchen Fällen ist offenbar die komplanare Einstellung der beiden Benzolringe im Diphenylmolekül durch die räumliche Wirkung der Substituenten in Analogie zur Diphenylisomerie gestört. Dadurch ist eine ebene Anordnung der Substituenten um die C=C-Doppelbindung, die die beiden Kerne im Diphenochinon verknüpft, nicht möglich, es kommt nicht zur Ausbildung dieser Doppelbindung. Um die Bildung der Diphenochinongruppierung zu verhindern, ist es nicht notwendig, 4. Substituenten in *o*-Stellung zur Diphenylbindung einzuführen, es genügen dazu bereits 2 relativ kleine Substituenten, z. B. 2 CH₃-Gruppen²⁾. Da die Darstellung 2,2',6,6'-substituierter Diphenylderivate experimentell schwierig ist, bieten die relativ leicht zugänglichen 2,2'-Disubstitutionsprodukte einen einfachen Weg, für eine Reihe von Problemen, bei denen die Frage chinoid oder nichtchinoid im Vordergrund steht, auf chemischem Wege eine Entscheidung zu treffen.

Ein interessantes Beispiel hierfür ist der Tschitschibabinsche Kohlenwasserstoff³⁾, für den eine chinoide Formulierung möglich ist (II), der jedoch auf Grund seiner Empfindlichkeit gegen Sauerstoff häufig als Diradikal (III) angesehen wurde^{3) 4)}. E. Müller und I. Müller-Rodloff⁵⁾ haben indessen



durch die magnetische Untersuchung eindeutig festgestellt, daß der Tschitschibabinsche Kohlenwasserstoff diamagnetisch ist, also die Konstitution II besitzt; und H. E. Bent und R. G. Gould jr.⁶⁾ sind zu demselben Schluß auf Grund der hohen Elektronenaffinität dieses Kohlenwasserstoffs (22.6 kcal, Radikale vom Triphenylmethyl-Typ 17—18 kcal) gekommen. Führt man nun in das Molekül des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs

*) Eingereicht als Dissertat. (W. Ozegowski) bei der Naturwissenschaftl. Fakultät der Universität Tübingen (D 21).

¹⁾ Vorgetragen auf der Südwestdeutschen Chemiedozententagung in Frankfurt a. M. am 28.—30. April 1939, s. *Angew. Chem.* **52**, 373 [1939].

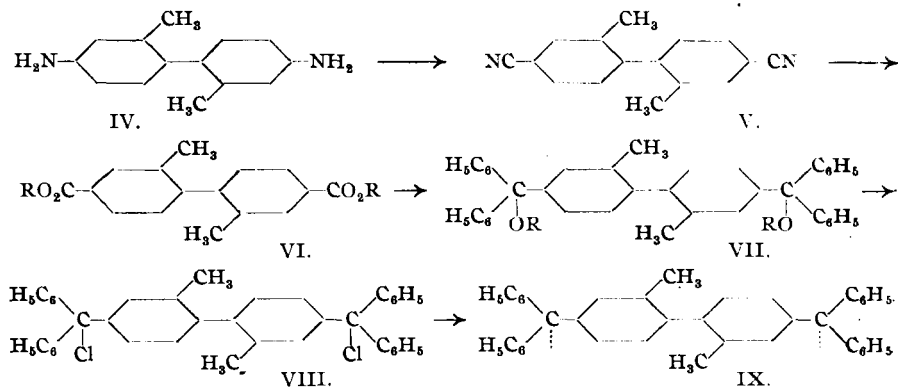
²⁾ Eine ausführliche Veröffentlichung ist bisher unterblieben, da die Reihe der 2,2'-substituierten Benzidine noch nicht völlig durchgeprüft ist, es steht noch das Difluor-derivat mit dem kleinsten Substituenten aus.

^{*)} A. E. Tschitschibabin, B. **40**, 1810 [1907]; s. a. W. Schlenk, B. **48**, 716 [1915]. ^{*)} G. Wittig u. W. Wiemer, A. **483**, 144 [1930].

⁵) A. 517, 134 [1935]. ⁶) Journ. Amer. chem. Soc. 57, 1217 [1935].

Substituenten in *o*-Stellung zur Diphenylbindung ein, so wird dadurch die chinoide Struktur II unmöglich, es muß in diesem Fall gelingen, das echte Diradikal III zu isolieren.

Um einen möglichst genauen Vergleich der physikalischen und chemischen Eigenschaften des zu erwartenden Diradikals mit denen des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs zu ermöglichen, wählten wir als Substituenten 2 Methylgruppen in 2.2'-Stellung, da erfahrungsgemäß die Einführung einer CH_3 -Gruppe in den Kern einer aromatischen Verbindung die Eigenschaften der letzteren kaum verändert. Als Ausgangssubstanz diente *m*-Tolidin (IV), das sich durch Diazotieren und Umsetzen mit CuCN nach Sandmeyer in das 2.2'-Dimethyl-4.4'-dicyandiphenyl (V) überführen läßt. Im Gegensatz zu der analogen Reaktion des *o*-Tolidins⁷⁾ ist die Ausbeute relativ schlecht (21%), doch fällt dies bei der leichten Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials nicht ins Gewicht. Aus dem Dinitril erhält man durch Verseifen mit Schwefelsäure leicht die 2.2'-Dimethyl-diphenyl-dicarbon säure-(4.4') (VI, $\text{R}=\text{H}$), die in ihren Diäthylester (VI, $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$)



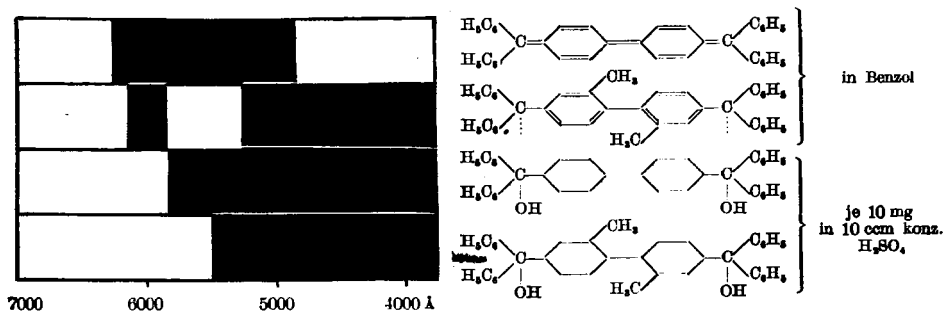
übergeführt wird. Aus letzterem wird mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid das 2.2'-Dimethyl-4.4'-bis-[diphenyl-oxymethyl]-diphenyl (VII, $\text{R}=\text{H}$) gewonnen, dessen Reinigung einige Schwierigkeiten bereitet. Sie gelingt am besten durch Überführen in den Diäthyläther (VII, $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$). Das Glykol VII ($\text{R}=\text{H}$) bildet eine Essigsäureverbindung im Verhältnis 1 : 1 und eine Essigesterverbindung im Verhältnis 2 : 1, es zeigt wie das 4.4'-Bis-[diphenyl-oxymethyl]-diphenyl mit Zinntetrachlorid, Antimonpentachlorid und Zinkchlorid die typischen Halochromieerscheinungen der Triarylcarbinole. Aus dem Glykol, wie aus seinem Diäthyläther erhält man mit Chlorwasserstoff in Eisessig glatt das Dichlorid (VIII). Schüttelt man nun eine 4-proz. Lösung des Dichlorids in Benzol unter Kohlendioxyd mit Quecksilber⁸⁾ bei Zimmertemperatur, so reagiert das Metall leicht unter Herausnahme des Halogens, man erhält nach dem Abfiltrieren eine tief rotbraune Lösung, die die charakteristischen Eigenschaften einer Radikallösung zeigt. Durch Zusatz von viel Petroläther fällt eine grünlich-gelbe

⁷⁾ R. Löwenherz, B. 25, 1036 [1892].

⁸⁾ Quecksilber ist nach unseren Erfahrungen für die Darstellung des Diradikals, wie auch des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs besser geeignet als Naturkupfer C.

Substanz, die abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und bei etwa 50° im luftfreien CO₂-Strom getrocknet wird. In diesem Zustand ist die Substanz noch nicht rein, eine Reinigung gelingt jedoch durch mehrfaches Umfällen aus Benzollösung mit Petroläther.

Das auf diese Weise dargestellte Diradikal, das 2,2'-Dimethyl-4,4'-bis-[diphenylmethyl]-diphenyl (IX), bildet kein farbloses, sondern ein schwach gelblich-grün gefärbtes, stark reibungselektrisches Pulver, das auffallende Lösungsfarben zeigt. Eine sehr stark verdünnte (0.01-proz.) Lösung des Diradikals in Benzol ist bläulich-grün gefärbt, bei Erhöhung der Konzentration geht die Farbe zunächst in ein Gelbgrün über, dann wird die Lösung dichroitisch, in der Durchsicht grün, in der Aufsicht rotbraun, bei höheren Konzentrationen (etwa 5%) tritt eine tiefe Braunrotfärbung auf⁹⁾. Etwas anders sind die Farberscheinungen in einem Benzol-Ligroin-Gemisch (1 : 5), in dem die Substanz nur wenig löslich ist. Sehr verdünnte Lösungen sind in diesem Falle dichroitisch, in der Durchsicht schwach grün mit rötlichem Schimmer, in der Aufsicht bräunlich-lila. Alle Lösungen sind lichtempfindlich und zeigen braungelbe Fluoreszenz im UV-Licht. Vergleicht man verd. Lösungen des Radikals und des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs, so zeigt sich schon mit dem bloßen Auge ein starker Unterschied, die Lösung des ersteren ist grün, die des letzteren violett. Noch deutlicher sind diese Unterschiede im Spektroskop¹⁰⁾ zu beobachten (s. Abbild. 1), die Lösung des Diradikals zeigt eine verhältnismäßig schmale Absorptionsbande im Gelb und absorbiert dann vom Blaugrün ab nach kürzeren Wellen, die Lösung des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs dagegen besitzt lediglich eine breite Bande, die vom Orangerot bis zum Blau reicht. Vergleicht man die Lösungen der den beiden Kohlenwasserstoffen zugrunde liegenden Glykole in konzentrierter Schwefelsäure, so zeigt sich hier eine außerordentliche Ähnlichkeit, ein Beweis dafür, daß das unterschiedliche Verhalten der beiden Kohlenwasserstoffe nicht auf den Einfluß der beiden



Abbild. 1.

Absorptionsspektren.

⁹⁾ Ähnliche Farbänderungen sind schon bei Lösungen des Tribiphenyl-methyls (blaugrün — violettrot — violettschwarz) beobachtet worden, s. W. Schlenk, B. 46, 1480 [1913].

¹⁰⁾ Für die Überlassung eines Spektroskops mit Wellenlängenteilung sind wir Hrn. Prof. Back vom Physikal. Institut d. Universität Tübingen zu Dank verpflichtet.

Methylgruppen zurückgeführt werden kann. Die Diradikalstruktur unseres Kohlenwasserstoffs wird damit wahrscheinlich¹¹⁾.

Da uns die magnetische Methode, die einen einwandfreien Nachweis des Radikalzustands erlaubt, nicht zur Verfügung stand, mußten wir diesen Nachweis mit Hilfe anderer Eigenschaften führen. Zunächst ist das Diradikal sowohl in Lösung, wie auch im festen Zustand äußerst sauerstoffempfindlich; bringt man die schwach gelbgrün gefärbte Substanz an die Luft, so geht die Farbe augenblicklich in ein schwaches Gelb über, es hat sich ein Peroxyd gebildet. In Lösung läßt sich mit dem Diradikal der Schmidli'sche Versuch durchführen, eine tief rotbraune, etwa 5-proz. Benzollösung färbt sich nach kurzem Durchleiten von Luft hellgelb, doch bilden sich rasch rotbraune Schlieren, und die Flüssigkeit färbt sich wieder rotbraun; der Versuch läßt sich ungefähr 8–10-mal wiederholen, bis das Diradikal vollständig oxydiert ist. Parallel damit geht das Verhalten der Absorptionsbande im Gelb; sie ist verschwunden, wenn die Benzollösung hellgelb geworden ist und kehrt in demselben Maße wieder, wie sich die Lösung rotbraun färbt. Das entstandene Peroxyd bildet ein amorphes, ganz schwach gelb gefärbtes Pulver, das sich in Benzol wieder mit hellgelber Farbe löst. Damit ist erwiesen, daß in der Benzollösung in Analogie zum Triphenylmethyl ein Radikalgleichgewicht vorhanden ist. Die gleiche Schlußfolgerung läßt das Verhalten der Diradikallösungen beim Erwärmen bzw. Abkühlen zu:

Eine stark verdünnte gelbgrüne Lösung in Benzol, die die Absorptionsbande im Gelb deutlich zeigt, färbt sich beim Abkühlen auf ungefähr 6° schwächer, die Bande im Gelb ist kaum mehr angedeutet, beim Erwärmen auf 50–60° vertieft sich die Farbe in der Durchsicht in ein bläuliches Grün, in der Aufsicht sieht die Lösung braun aus, die Bande im Gelb ist stark ausgeprägt. Ähnlich sind die Verhältnisse in einer verd., dichroitischen Benzol-Ligroin-Lösung; beim Abkühlen auf 0° ist die Lösung in der Durchsicht wie in der Aufsicht schwach grünlich-gelb, die Bande im Gelb ist schwach vorhanden, beim Erwärmen auf 50–60° ist die Lösung in der Durchsicht wie in der Aufsicht rotviolett, die Bande im Gelb ist sehr stark und breit. Die Farbunterschiede sind in Benzol-Ligroinlösung bedeutend größer als in Benzollösung, die Radikaldissoziation scheint im letzteren Falle bei niederen Temperaturen wesentlich größer zu sein. Dieselben Erscheinungen treten auch in konzentrierteren Lösungen auf. Eine ungefähr 5-proz. Lösung des Diradikals in Benzol-Chloroform, die bei Zimmertemperatur rotbraune Farbe zeigt, ist bei –10° noch rotstichig gelb, bei ungefähr 60° dagegen so intensiv dunkelbraunrot gefärbt, daß sie nicht mehr durchsichtig ist.

Damit ist zur Genüge bewiesen, daß es sich bei unserer Substanz tatsächlich um ein echtes Diradikal handelt¹²⁾, die

¹¹⁾ Noch eindeutiger zeigen dies die quantitativen Absorptionsspektren, die in der II. Mitteil. veröffentlicht werden.

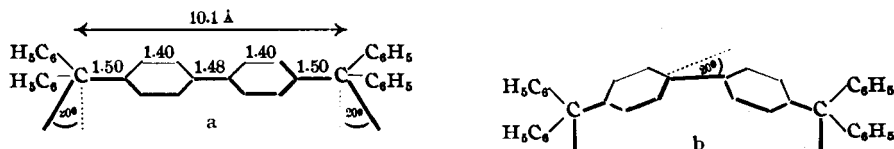
¹²⁾ E. Müller u. H. Neuhoß haben im letzten Heft dieser Berichte (B. 72, 2063 [1939]) ein analoges Diradikal, das 4 Cl-Atome in *o*-Stellung zur Diphenylbindung trägt, beschrieben und durch die magnet. Methode bewiesen, daß es sich um ein echtes Radikal handelt. Die Eigenschaften dieser Substanz stimmen weitgehend mit der unseren überein, es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß auch unsere Substanz ein echtes Diradikal darstellt. In der theoret. Deutung der experimentellen Ergebnisse sind wir allerdings etwas anderer Ansicht als E. Müller (s. die folgenden Abschnitte).

E. Müller führt weiterhin an, daß er seine Versuche über dieses Problem bereits im Jahre 1937 angekündigt habe, ehe unsere Mitteil. (Angew. Chem. 52, 373 [1939]) über die Struktur der Doppelbindung erschienen sei. Wir möchten dazu bemerken, daß dieses Problem von uns schon seit längerer Zeit bearbeitet wird und die ersten Versuchsergebnisse über die Oxydation von 2.2'.6.6'-Tetrachlor- und Tetrabrom-benzidin bereits in der Dissertat. G. Stöckdorph, Tübingen 1937 (D 21), niedergelegt sind.

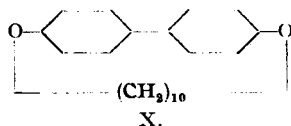
beiden Methylgruppen in *o*-Stellung zur Diphenylbindung genügen, um die Ausbildung der chinoiden Struktur zu vereiteln, es entsteht kein Homologes des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs.

Obwohl aus der Bildungsweise des Diradikals seine Konstitution ohne weiteres hervorgeht — eine Ausweichreaktion ist in diesem Falle nicht gut denkbar —, suchten wir das Diradikal mit Phenyljodidchlorid nach G. Wittig und W. Wiemer¹³⁾ wieder in das Dichlorid zurückzuverwandeln. Die Reaktion verlief jedoch nicht in dem gewünschten Sinne, es entstand ein stark uneinheitliches Reaktionsprodukt, aus dem kein reines Dichlorid isoliert werden konnte. Diese Umsetzung scheint demnach auf echte Radikale nicht anwendbar zu sein. Aber auch beim Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff gelang es uns nicht, mit Phenyljodidchlorid das Dichlorid in reiner Form quantitativ zu isolieren, es erscheint uns deshalb zweifelhaft, ob die Gehaltsbestimmung von Lösungen durch Titration mit Phenyljodidchlorid nach E. Müller und I. Müller-Rodloff¹⁴⁾ genaue Werte liefert.

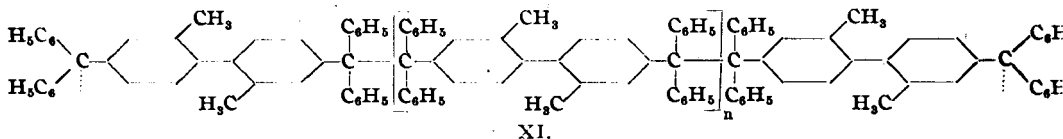
Die Assoziation der Triarylmethyle erfolgt, soweit sie nicht überhaupt keine Tendenz hierzu besitzen, dadurch, daß sich 2 Mol. unter gegenseitiger Absättigung ihrer freien Valenzen zu einem Dimeren, dem Hexaaryläthan, aneinander lagern. Bei Diradikalen kann die Absättigung der freien Valenzen entweder intramolekular, oder, wenn dies aus räumlichen Gründen nicht möglich ist, unter Beteiligung mehrerer Moleküle intermolekular erfolgen. Der einfachste Weg für den letzteren Fall ist die Zusammenlagerung von 2 Mol. des Diradikals zu einem Ringsystem. Die räumlichen Verhältnisse für die Bildung eines derartigen Dimeren sind in unserem Falle ähnlich denen eines Vierrings, mit dem Unterschied, daß die Äthanbindung durch die Einschiebung des linear gebauten Diphenylmoleküls auf 10.1 Å verlängert ist (Abbild. 2a). Die Valenzablenkung bei der Bildung des Dimeren ist, wenn man das Diphenylmolekül als starr linear annimmt, für jede der beiden Radikalvalenzen 20°, oder, wenn man sich die Ablenkung an der zentralen Bindung des Diphenyls denkt, für jeden der beiden Benzolringe ebenfalls 20° gegenüber dieser Bindung (Abbild. 2b). Nun hat aber A. Lüttringhaus¹⁵⁾ gezeigt, daß es nicht gelingt, das *p, p'*-Dioxydiphenyl mit einer Dekamethylenbrücke zu einem



Abbild. 2.



X.



XI.

¹³⁾ A. 483, 148 [1930].¹⁴⁾ A. 517, 138 [1935].¹⁵⁾ A. 528, 211 [1937].

cyclischen Äther (X) zu überbrücken. Nach den Erfahrungen am Hydrochinon müßte bei einem starren, gestreckten Modell ein cyclischer Äther erst mit einer Undeka- oder Dodekamethylenbrücke möglich sein. Für die Überbrückung mit einer Dekamethylenbrücke wäre eine Ablenkung der beiden Benzolkkerne gegen die zentrale Bindung um je 20° , also genau wie im obigen Falle, notwendig. Die Tatsache, daß sich aber der cyclische Dekamethylenäther überhaupt nicht bildet, beweist, daß ein derartiges Ringsystem eine erhebliche Ringspannung besitzt. Danach dürfte auch die Bildung eines cyclischen Dimeren aus einem *p,p'*-Diradikal des Diphenyls unmöglich sein. Man kann dagegen einwenden, daß zwischen den beiden Beispielen ein Unterschied insofern besteht, als das eine Mal ein aromatisches Ringsystem, im anderen Falle aber eine Polymethylenkette angelagert wird. Doch fällt dies kaum ins Gewicht, wenn man berücksichtigt, daß bei dem 2,2'-Dimethyl-4,4'-bis-[diphenylmethyl]-diphenyl (IX) die beiden Benzolkkerne des Diphenylmoleküls unter dem Einfluß der *o*-ständigen Substituenten quer gestellt sind, was sich für die Aneinanderlagerung der beiden Diradikalmoleküle noch nachteiliger auswirkt. Der kleinste Ring, der sich aus einem solchen Diradikal ohne Spannung aufbauen läßt, besteht aus 3 Molekülen, für ihn gelten, wenn man starr lineare Diphenylmoleküle annimmt, dieselben räumlichen Beziehungen wie für das Cyclohexanmolekül. Nun zeigt sich aber ganz allgemein, daß die Bildung derartiger vielgliedriger Ringsysteme nie quantitativ verläuft¹⁶⁾, es entstehen stets nebenbei polymere Verbindungen, die zum Hauptprodukt werden können, wenn die Reaktion nicht in extremer Verdünnung durchgeführt wird. Das Gleiche gilt nun auch für unser Diradikal. Da die Assoziation des Radikals mit steigender Konzentration größer wird, andererseits aber das Radikalgleichgewicht auch in konzentrierteren Lösungen noch bestehen bleibt, ist es viel wahrscheinlicher, daß, selbst wenn sich in ganz verdünnten Lösungen Ringsysteme bilden sollten, diese über das Gleichgewicht bei Zunahme der Konzentration durch kettenförmige Aneinanderlagerung in Polymere umgewandelt werden. Diese kettenförmigen Polymerisationsprodukte (z. B. XI) sind ebenfalls noch Radikale, jedes derartige Kettenmolekül enthält an den beiden Enden der Kette 2 freie Valenzen. Es besteht durchaus die Möglichkeit, daß sich diese beiden freien Valenzen unter Ringschluß absättigen, doch ist die Wahrscheinlichkeit hierfür schon beim Trimeren gering und wird mit steigender Kettenlänge immer geringer.

Daß die Assoziation des Diradikals nicht unter Dimerisation sondern unter Polymerisation verläuft, dafür bietet auch die feste Substanz einen Anhaltspunkt. Fällt man das Diradikal aus seiner Lösung aus, so entsteht eine Substanz, die im petrolätherfeuchten Zustand kanariengelb ist. Entfernt man das Lösungsmittel im CO_2 -Strom bei 50° , so wird die Farbe weniger intensiv und macht zuletzt einem schwachen Gelbgrün Platz. Diese schwache Färbung läßt sich auch durch wiederholtes Umfällen nicht entfernen¹⁷⁾, sie ist charakteristisch für die Substanz und dürfte davon herrühren, daß in der festen Verbindung die Enden der Kettenmoleküle Radikalcharakter tragen, die Substanz also gewissermaßen eine ganz verdünnte feste Lösung eines Radikals ist. Entfernt man den Petroläther bei etwa 70° , so ist die so getrocknete Substanz noch etwas intensiver (resedagrün) gefärbt und zeigt in der Aufsicht eine ganz schwache, verwaschene Ab-

¹⁶⁾ K. Ziegler, H. Eberle u. H. Ohlinger, A. 504, 96 [1933], dort auch weitere Literaturangaben.

¹⁷⁾ Auch das Diradikal von E. Müller ist nicht farblos.

sorptionsbande, die gegenüber der des Diradikals verbreitert und gegen längere Wellen verschoben ist. Es tritt offenbar während der Trocknung bei höheren Temperaturen bereits eine leichte Cracking ein, die zu kürzeren Ketten und damit zu einer Erhöhung der „Radikalkonzentration“ in der festen Substanz führt.

Betrachtet man das 3,3'-Bis-[diphenyl-methyl]-diphenyl, den Schlenkschen Kohlenwasserstoff¹⁸⁾, so zeigt sich bei diesem *m, m'*-Diradikal, daß die Dimerisation unter Bildung eines Ringsystems modellmäßig möglich ist, allerdings ergibt sich aus dem Modell ganz deutlich, daß die C_6H_5 -Gruppen sich in diesem Ringsystem gegenseitig schon erheblich behindern. Man muß aber auch in diesem Falle annehmen, daß polymere Kettenmoleküle mit der Ringstruktur gleichberechtigt und in der festen Form wahrscheinlich ausschließlich vorhanden sind. Dafür spricht auch wieder, daß es E. Müller und I. Müller-Rodloff¹⁴⁾ nicht gelang, den Schlenkschen Kohlenwasserstoff farblos zu erhalten, er war stets schwach gelb gefärbt¹⁹⁾.

Die Verhältnisse bei der Radikalassoziation sind auf jeden Fall bei den Diradikalen viel verwickelter²⁰⁾ als bei einfachen Radikalen der Triarylmethylreihe. Während es bei den letzteren möglich ist, den Gehalt an monomerem Radikal in einer Lösung des Dimeren durch eine Molekulargewichtsbestimmung zu ermitteln, gibt diese Methode bei den Diradikalen lediglich einen Durchschnittswert zwischen Monomerem, Dimerem, Trimerem und Polymerem. Ein Rückschluß auf den Gehalt an Monomerem ist hier nicht mehr möglich. Dasselbe gilt für das magnet. Verfahren. Sowohl das Monomere, wie das Dimere, Trimere . . . und Polymere besitzen je 2 „Radikalstellen“ im Molekül, der gemessene Wert für den Paramagnetismus ergibt lediglich die Zahl der freien Valenzen, aber nicht den Gehalt an monomerem Radikal.

Interessant ist noch die Frage, ob bei den in dieser Abhandlung beschriebenen Diphenylderivaten mit 2 CH_3 -Gruppen in *o*-Stellung zur Diphenylbindung die beiden Molekülhälften im Gegensatz zu den nicht substituierten Derivaten optisch unabhängig voneinander sind, wie L. W. Pickett, G. F. Walter und H. France²¹⁾ an 4-fach *o*-substituierten Diphenylderivaten festgestellt haben. Vergleicht man 0.1-proz. Lösungen von 4,4'-Bis-[diphenyl-oxymethyl]-diphenyl, 2,2'-Dimethyl-4,4'-bis-[diphenyl-oxymethyl]-diphenyl und Triphenylcarbinol in konzentrierter Schwefelsäure, die stark gefärbt sind, so absorbiert unter denselben Verhältnissen (s. Abbild. 1) das unsubstituierte Glykol vom Gelbgrün, das substituierte Glykol vom Grün und das Triphenylcarbinol vom Blau ab nach kürzeren Wellen. Die Absorption des substituierten Glykols scheint also nicht mit der des Triphenylcarbinols übereinzustimmen, sie liegt zwischen der des letzteren und der des unsubstituierten Glykols. Noch eindeutiger geht das aus dem Vergleich unseres Diradikals mit dem Triphenylmethyl hervor; das erstere besitzt eine Absorptionsbande bei ungefähr 6000 Å, die langwelligste Bande des letzteren liegt bei ungefähr 5200 Å. Diese Rotverschiebung um ungefähr 800 Å liegt bei weitem über der,

¹⁸⁾ W. Schlenk, B. 48, 718 [1915].

¹⁹⁾ Sowohl das *m, m'*-Diradikal von Schlenk, wie auch das *p, p'*-Diradikal von Müller sollten in der polymerisierten, festen Form noch einen geringen Paramagnetismus zeigen. Dies scheint auch aus den Messungen Müllers (A. 517, 144 [1935]; B. 72, 2067 [1939]) hervorzugehen, allerdings liegen die beobachteten Abweichungen vom theoret. Wert für den Diamagnetismus an der Grenze der Genauigkeit des magnet. Verfahrens. Wäre dieses genauer, so könnte man auf diese Weise einen Rückschluß auf die durchschnittliche Kettenlänge in der festen Substanz ziehen.

²⁰⁾ Die Überlegungen von E. Müller über Biradikalbildung und Ringspannung werden hinfällig, wenn man die Möglichkeit zur Bildung von Kettenmolekülen berücksichtigt.

²¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 58, 2296 [1936].

die bei der Einführung einer Methylgruppe in den aromatischen Kern hervorgerufen wird. Exakt läßt sich diese Frage aber erst entscheiden, wenn die quantitativen Absorptionsspektren vorliegen.

Der Tübinger Jubiläumstiftung 1927 und der Karl Landsee-Stiftung danken wir ergebenst für finanzielle Unterstützung, der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen, insbesondere den HHrn. Dr. Kunz und Dr. Reppe, für die Überlassung einer größeren Menge *m*-Tolidin und anderer Chemikalien und Hrn. Dr. W. Schmid für mannigfache Hilfeleistung. Für die Gewährung einer Studienbeihilfe ist der eine von uns (O.) der Justus Liebig-Gesellschaft zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

2.2'-Dimethyl-4.4'-dicyan-diphenyl (V).

72.5 g gereinigtes *m*-Tolidinsulfat werden in 400 ccm Wasser heiß gelöst, die Lösung wird mit 95 g 65-proz. Schwefelsäure versetzt und unter energischem Rühren rasch abgekühlt. Man erhält so eine Suspension von fein verteiltem *m*-Tolidinsulfat, die sich leicht bei 0—5° mit einer Lösung von 35 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser diazotieren läßt. Man trägt hierauf in eine auf 75° erwärmte Lösung von 125 g krystallisiertem Kupfersulfat in 750 ccm Wasser langsam 140 g 96-proz. Kaliumcyanid ein, kühlt die entstandene Lösung auf 35° ab und setzt die Diazoniumsalzlösung in kleinen Mengen zu. Dabei schäumt die Kupfercyanidlösung auf; der entstandene Schaum muß vor der Zugabe einer neuen Menge Diazoniumsalzlösung durch kurzes Erwärmen auf 55—60° beseitigt werden. Wenn die Diazoniumsalzlösung vollkommen zugesetzt ist, wird das Gemisch noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf 70° erwärmt, dann abgekühlt und filtriert. Man wäscht das entstandene Produkt mit verd. Schwefelsäure auf der Nutsche aus, trocknet auf Ton und extrahiert mit Alkohol im Soxhlet. Der alkoholische Extrakt wird mit viel Wasser versetzt und dann ausgeäthert, die äther. Lösung mit verd. Natronlauge, verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und verdampft. Der ölige Rückstand erstarrt beim Reiben zu einem Krystallbrei, der mit wenig Äther verrieben und dann abgesaugt wird. Aus der äther. Mutterlauge wird durch erneutes Abdampfen, Anreiben mit Äther und Absaugen eine weitere Menge von Krystallen isoliert. Dieses Verfahren wird so lange fortgesetzt, bis sich aus dem öligen Rückstand der äther. Mutterlauge keine Krystalle mehr abscheiden. Ausb. 11.5 g rohes Dinitril (21% d. Th.) vom Schmp. 106—108°. Man destilliert einmal im Hochvakuum (Sdp.₂ 176°), krystallisiert dann 2-mal aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um und erhält so grünlich schimmernde Krystalle vom Schmp. 113°.

4.685 mg Sbst.: 14.160 mg CO₂, 2.309 mg H₂O. — 6.596 mg Sbst.: 0.704 ccm trockn. N (23°, 753 mm).

C₁₆H₁₂N₂ (232.1). Ber. C 82.71, H 5.21, N 12.07. Gef. C 82.43, H 5.51, N 12.19.

Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig, Essigester, Dioxan, Aceton und heißem Alkohol, mäßig in Petroläther und schwer in kaltem Alkohol.

2.2'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonensäure-(4.4') (VI, R=H).

Man kocht 86 g Dinitril $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler mit 250 ccm mäßig verd. Schwefelsäure (3 Vol. konz. Schwefelsäure + 2 Vol. Wasser), gießt

das Reaktionsprodukt in Wasser, saugt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet auf Ton. Zur Reinigung wird die Lösung der Säure in verd. Natronlauge mehrere Male mit Tierkohle gekocht. Die aus dieser Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure isolierte Säure schmilzt nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf Ton bei 326°. Ausb. 94 g (94% d. Th.). Da sich die Säure nur sehr schlecht umkrystallisieren ließ — eine Probe schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 330—332° — wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet. Die Substanz ist leicht löslich in Eisessig, Dioxan und verd. Natronlauge.

Der Diäthylester wird auf die übliche Art und Weise durch Sättigen einer Suspension der Säure in absol. Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoff und Erwärmen auf dem Wasserbad dargestellt. Aus 94 g Säure werden 90 g (79% d. Th.) roher, öligler Ester erhalten, der beim Reiben erstarrt und dann bei 60° schmilzt. Man destilliert das Rohprodukt im Hochvakuum (Sdp. 220°), krystallisiert dann 2-mal aus Alkohol um und erhält so farblose Krystalle vom Schmp. 70°.

44.81 mg Sbst.: 120.84 mg CO₂, 26.85 mg H₂O.

C₃₀H₂₂O₄ (362.2). Ber. C 73.58, H 6.80. Gef. C 73.55, H 6.70.

Die Substanz ist in Essigester, Ligroin, Äther und heißem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich.

2.2'-Dimethyl-4.4'-bis-[diphenyl-oxymethyl]-diphenyl (VII, R=H).

Eine Lösung von 13.2 g (1 Mol.) Diäthylester in 60 ccm absol. Äther wird tropfenweise zu einer mit Eis gekühlten Grignard-Lösung aus 50.4 g Brombenzol (8 Mol.) und 8.8 g Magnesiumspänen in 200 ccm absol. Äther gegeben. Das Gemisch wird zur vollkommenen Umsetzung noch 4 Stdn. zum Sieden erhitzt, dann abgekühlt, mit Eis und Salzsäure (1 : 1) versetzt und ausgeäthert. Die äther. Lösung hinterläßt nach dem Trocknen mit Natriumsulfat ein schwach gelbes Öl, das glasig erstarrt und nicht zur Krystallisation gebracht werden kann. Ausb. 21 g (96% d. Th.) rohes Glykol. Das Rohprodukt wird entweder sofort in das Dichlorid übergeführt und als solches gereinigt oder in den Diäthyläther verwandelt, der sich durch Krystallisation reinigen läßt. Der zweite Weg ist der empfehlenswertere, obwohl in beiden Fällen die Reinigung mit erheblichen Verlusten an Material verbunden ist.

Löst man den weiter unten beschriebenen Glykol-diäthyläther in wenig Eisessig, so wird er sofort verseift, es fällt ein weißes Krystallpulver aus, das eine Glykol-Eisessigverbindung darstellt und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt werden kann. Die Verbindung schmilzt bei raschem Erhitzen bei 121°, wird dann wieder fest und schmilzt erneut bei 173°. Sie ist leicht löslich in Äther, Benzol, heißem Xylol und heißem Eisessig, schwer in kaltem Xylol und kaltem Eisessig.

0.6406 g Sbst. wurden bei 100° und 12 mm 3 Stdn. getrocknet, Gewichtsverlust 0.0595 g.

C₄₀H₃₄O₂, C₂H₄O₂ (606.3). Ber. Essigsäure 9.90. Gef. Essigsäure 9.29.

38.10 mg getrocknete Sbst.: 122.70 mg CO₂, 21.57 mg H₂O.

C₄₀H₃₄O₂ (546.3). Ber. C 87.87, H 6.27. Gef. C 87.83, H 6.33.

Das getrocknete Glykol bildet ein farbloses Krystallpulver vom Schmp. 174°.

Diäthyläther. Das aus 39.6 g Diäthylester erhaltene rohe Glykol wird in 100 ccm absol. Alkohol gelöst und die Lösung heiß mit 100 ccm 6-proz.

alkohol. Salzsäure versetzt. Es fällt ein Öl aus, das in der Kälte zu einem Krystallkuchen erstarrt. Das Rohprodukt wird abgesaugt, zerrieben und getrocknet, es schmilzt bei 171° trübe, 175° klar; Ausb. 60 g (82% d. Th., bezogen auf Diäthylester). Die weitere Reinigung durch mehrfache Krystallisation aus trockenem Essigester ist ziemlich verlustreich, da der Äther gegen Feuchtigkeit in Lösung sehr empfindlich ist und langsam verseift wird. Der reine Diäthyläther schmilzt bei 199–200° und ist in Benzol, heißem Aceton und heißem Essigester leicht, in kaltem Aceton und kaltem Essigester schwer löslich, in Äther unlöslich.

4.786 mg Sbst.: 15.390 mg CO₂, 2.970 mg H₂O.

C₄₄H₄₂O₂ (602.3). Ber. C 87.66, H 7.03. Gef. C 87.70, H 6.94.

Erwärmt man eine Essigesterlösung des Diäthyläthers mit einigen Tropfen verd. Salzsäure, so fallen beim Erkalten Krystalle aus, die abfiltriert und mit Essigester gewaschen werden. Die Substanz schmilzt bei 136°, wird dann wieder fest und schmilzt erneut bei 172°, sie stellt eine Essigester Verbindung des Glykols dar.

0.1066 g wurden bei 100° und 12 mm 3 Stdn. getrocknet, Gewichtsverlust 0.0073 g.

2C₄₀H₃₄O₂, C₄H₈O₂ (1180.6). Ber. Essigester 7.46. Gef. Essigester 6.85.

2.2'-Dimethyl-4.4'-bis-[diphenyl-chlormethyl]-diphenyl (VIII).

In eine 50–60° warme Lösung von 4.7 g Diäthyläther in 30–40 ccm Eisessig wird trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung färbt sich dabei gelbstichig rot, trübt sich und scheidet ein Öl ab, das beim Erkalten zu einem Krystallkuchen erstarrt. Man filtriert die Substanz ab, zerreibt sie, trägt sie wieder in die Mutterlauge ein, kocht auf und sättigt erneut mit Chlorwasserstoff. Die so behandelte Substanz wird abfiltriert, mit Eisessig-Chlorwasserstoff gewaschen und über Kaliumhydroxyd getrocknet. Ausb. 4.4 g (97% d. Th.) vom Schmp. 207° trübe, 210° klar. Zur Analyse wird das Dichlorid noch 2-mal aus seiner Benzollösung mit Eisessig-Chlorwasserstoff umgefällt, der Schmelzpunkt wird dadurch nicht mehr verändert.

0.4435, 0.4110 g Sbst.: 14.65, 13.56 ccm n_D²⁰/10-AgNO₃²³).

C₄₀H₃₂Cl₂ (583.2). Ber. Cl 12.16. Gef. Cl 11.71, 11.70.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff und heißem Eisessig, mäßig in Petroläther, schwer in Äther und kaltem Eisessig.

Die Darstellung des Dichlorids aus dem rohen Glykol erfolgt ähnlich, nur ist es in diesem Fall notwendig, die Behandlung des zerkleinerten Krystallkuchens mit der Mutterlauge und das Umfällen aus Benzollösung mit Eisessig-Chlorwasserstoff öfters zu wiederholen.

2.2'-Dimethyl-4.4'-bis-[diphenylmethyl]-diphenyl (IX).

Man bringt in eine Schlenksche Röhre 30 g trocknes Quecksilber, verdrängt die Luft durch luftfreies Kohlendioxyd²³), füllt eine heiße Lösung

²³) Nach F. Straus u. W. Hüsey, B. 42, 2167 [1909].

²³) Aus Marmor und Salzsäure entwickeltes Kohlendioxyd wird zunächst mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und mit konz. Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet, dann über Kupfer, das zur beginnenden Rotglut erhitzt ist, geleitet und zum Schluß mit Kieselgel getrocknet.

von 2 g Dichlorid in 50 ccm trockenem Benzol ein, schmilzt zu, schüttelt die Röhre 2—3 Tage auf der Maschine und öffnet sie dann unter Kohlendioxyd. Der Röhreninhalt wird im Kohlendioxydstrom durch 2 hintereinandergeschaltete Jenaer Glasfilternutschen (3G3 und 3G4) in eine zweite Schlenksche Röhre filtriert und die blanke, rotbraune Lösung unter ständigem Umschütteln mit der 3—4-fachen Menge trockenem Petroläther (75—95°)²⁴⁾ gefällt. Man schmilzt dann die Röhre ab, schüttelt 2—3 Stdn., öffnet wieder unter Kohlendioxyd, filtriert den grüngelben, feinflockigen Niederschlag ab, wäscht mit einem trocknen Benzol-Ligroingemisch (1 : 3) und anschließend mit Petroläther (40—60°), trocknet im Kohlendioxydstrom 1—2 Stdn. bei 50°, löst die getrocknete Substanz in wenig Benzol und fällt wieder mit Petroläther. Man wiederholt das Umfällen nach jeweiliger Trocknung des Niederschlags²⁵⁾ noch 2-mal und erhält dann eine Substanz, die in petrolätherfeuchtem Zustand kanariengelb, nach dem Trocknen bei 50° im Kohlendioxydstrom schwach gelbgrün gefärbt ist. Sie schmilzt bei 176—178° zu zähen, rotbraunen Tröpfchen, die aber erst über 200° zu fließen beginnen. Zur Analyse wird die trockne Verbindung mit einer spinnenartigen Vorrichtung unter Kohlendioxyd in Glasröhren von 7—8 mm Durchmesser abgefüllt und diese auf eine Länge von ungefähr 6 cm abgeschmolzen. Der Wägefehler, der durch die Füllung mit Kohlendioxyd entsteht, wurde durch Blindversuche mit leeren Ampullen ermittelt, er beträgt bei den angegebenen Dimensionen der Ampullen 0.1 mg mit einer Genauigkeit von ± 0.1 mg. Diese Korrektur ist jeweils von dem Gewicht der abgeschmolzenen Ampulle in Abzug zu bringen²⁶⁾.

0.1336 g Subst.: 0.4574 g CO₂, 0.0755 g H₂O.

C₄₀H₃₂ (512.3). Ber. C 93.71, H 6.29. Gef. C 93.37, H 6.32.

Peroxyd. In eine etwa 4-proz. Lösung des Diradikals wird ein trockner Luftstrom so lange eingeleitet, bis die hellgelbe Lösung sich nicht wieder dunkler färbt. Man scheidet aus dieser Lösung das Peroxyd durch Zusatz von Petroläther ab und fällt es mehrmals aus Benzol mit Petroläther um. Die so erhaltene schwach gelb gefärbte, amorphe Substanz ist wie das Radikal stark reibungselektrisch, sie erweicht bei 152—153° und zersetzt sich dann bei weiterem Erwärmen.

3.458 mg Subst.: 17.460 mg CO₂, 3.000 mg H₂O.

C₄₀H₃₂O₂ (544.3). Ber. C 88.19, H 5.93. Gef. C 87.24, H 6.15.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Essigester, unlöslich in Petroläther und Eisessig. Konz. Schwefelsäure löst das Peroxyd mit gelbstichig roter Farbe.

²⁴⁾ Die Lösungsmittel (Benzol und Petroläther) wurden jeweils kurz vor ihrer Verwendung mit Kohlendioxyd gesättigt.

²⁵⁾ In petrolätherfeuchtem Zustand wird die Substanz vom Benzol nur schwer gelöst.

²⁶⁾ Die geringe Korrektur rührt daher, daß das Kohlendioxyd durch das Abschmelzen sich erwärmt und nach dem Abkühlen in der Ampulle unter vermindertem Druck steht.