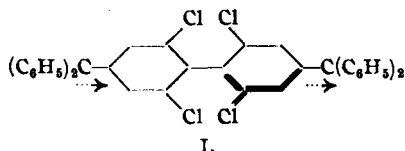


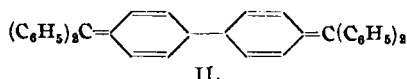
104. Eugen Müller und Eberhard Tietz: Neue echte Kohlenstoffbiradikale mit paraständigen „freien Valenzen“^(*) ^(**).

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Instituts d. Friedrich-Schiller-Universität in Jena.]
(Eingegangen am 24. April 1941.)

Vor einiger Zeit hatten E. Müller und H. Neuhoff¹⁾ das erste echte Kohlenstoffbiradikal (I) mit paraständigen „freien Valenzen“ darstellen können.



Die Existenz dieses echten Biradikals ist durch die 4-fache Substitution der *ortho*-Stellungen des Diphenylsystems gewährleistet, die eine ebene, koplanare Lagerung des Diphenylsystems und damit die Möglichkeit zur Ausbildung einer chinoiden Form vereitelt. Dieses Biradikal stellt aber kein Analogon zum Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff (II) dar,



sondern erscheint in seinem gesamten chemischen und physikalischen Verhalten als ein doppeltes Triphenylmethyl. Jede Molekülhälfte in I ist unabhängig von dem anderen Molekülteil. Zwar hängen beide Phenylkerne durch eine σ -Bindung zusammen, sie ist aber für π -Elektronen infolge der Senkrechtheitsstellung beider Phenylkerne aufeinander gesperrt.

Durch diese Befunde ist zugleich ein Weg gewiesen, auf dem man zur Darstellung eines völlig freien, monomeren Kohlenstoffbiradikals gelangen kann. Die oben genannte atropisomere Verbindung entspricht in ihrem magnetisch gefundenen Spaltungsgrad annähernd dem Triphenylmethyl. Nach den Erfahrungen von Schlenk²⁾ in der Radikalchemie sollte es daher möglich sein, durch Einführung genügend stark dissoziationsfördernder Gruppen in die endständigen Diarylmethylgruppen eine wesentliche Steigerung des Spaltungsgrades zu erzielen und schließlich ein völlig monomeres Kohlenstoffbiradikal herzustellen. Ferner spielen bei diesen weitgehend im Radikalzustand befindlichen freien Radikalen alle durch eine kompliziertere Assoziation gegebenenfalls hervorgerufenen Unsicherheiten in der Berechnung des Magnetismus keine oder nur eine sehr untergeordnete Rolle. Liegen echte, praktisch monomere Biradikale vor, so sollte man auf magnetischem Wege zwei Bohrsche Magnetonen ($2 \cdot \sqrt{3} = 2 \times 1.73$) entsprechend einer Parasuszeptibilität von $\chi_p = 2 \times 1270 \times 10^{-6}$ für $T = 293^\circ$ nachweisen können.

^{*}) XX. Mitteil. der Reihe „Magnetische Untersuchungen organischer Stoffe“. Als XIX. Mitteil. gilt Angew. Chem. **54**, 192 [1941]; XVIII. Mitteil.: Naturwiss. **28**, 189 [1940]. Als Dissertat. (E. Tietz) bei der mathemath.-naturwissenschaftl. Fakultät d. Universität Jena eingereicht (D 27).

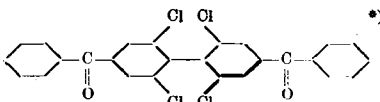
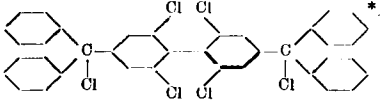
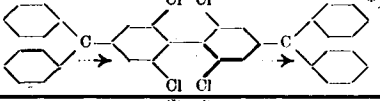
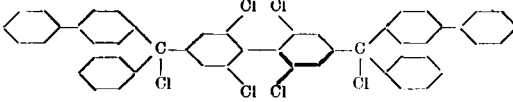
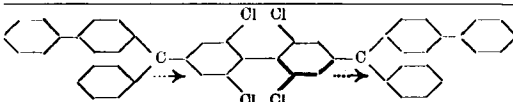
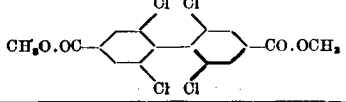
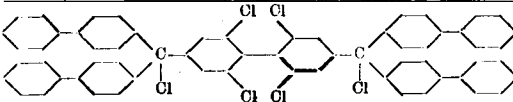
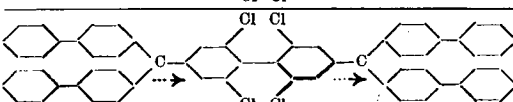
^{**}) Diese und später folgende Mitteilungen umfassen den Inhalt der am 15. Februar 1941 in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft und am 3. März 1941 im Kolloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung, Heidelberg, g. gehaltenen Vorträge.

¹⁾ B. **72**, 2063 [1939].

²⁾ A. **372**, 6 [1910].

lingt durch kurzes Erwärmen der Benzol-Lösung von VII mit Thionylchlorid. Eine Herausnahme der beiden Chloratome der endständigen Diarylmethylgruppen läßt sich mittels Naturkupfers C oder molekularen Silbers durchführen. Die zunächst farblose Benzol-Lösung von VIII färbt sich hierbei tiefdunkelbraun. Diese Lösung ist so intensiv gefärbt, daß eine etwa 3 mm dicke Schicht fast undurchsichtig ist. Der entstehende Stoff ist sehr luftempfindlich. Beim Schütteln mit Luft findet sofort Entfärbung statt, ohne daß man das Schmidlin-Phänomen beobachten kann. Durch Zugabe von Petroläther fällt aus der braunen Benzol-Lösung ein fester Stoff in hell fleischfarbenen Flocken aus. In einem Falle erhielten wir aus einer 2,5-proz. Benzol-Lösung die Verbindung in Form von rotbraunen Kryställchen, die einen metallischen Oberflächenglanz zeigten. Das beim Schütteln mit Luft erhaltene Peroxyd setzt aus angesäuerter Jodkaliumlösung kein Jod in Freiheit.

Tafel 1.

Verbindung	Mol.-Gew	T	$-\chi_{\text{gef.}} \times 10^6$	$-\chi_{\text{Mol gef.}} \times 10^6$	$-\chi_{\text{Mol ber.}} \times 10^6$
	500	291	0.566 ± 0.002	283 ± 3	283
	693	291	0.592 ± 0.01	410 ± 10	433
	622	291	0.549 ± 0.05	340 ± 20	370
	845	293	0.604 ± 0.01	510 ± 10	532
	774	293	0.570 ± 0.02	440 ± 20	470
	408	293	0.540 ± 0.002	220 ± 3	215
	997	293	0.602 ± 0.01	600 ± 20	633
	926	293	0.540 ± 0.02	500 ± 20	560

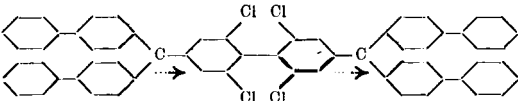
*) E. Müller u. H. Neuhoff, B. 72, 2063 [1939].

Um das Vorliegen eines Biradikals nachzuweisen, untersuchten wir das magnetische Verhalten. Die magnetische Messung des festen Stoffes III liefert einen Diamagnetismuswert (vergl. Tafel 1), der innerhalb einer geringen Abweichung ($60 \pm 20 \times 10^{-6}$) mit dem aus den Pascalschen Inkrementen berechneten Wert übereinstimmt. Auf diese geringe Differenz ist kein allzu großes Gewicht zu legen. Schon das Dichlorid zeigt eine geringe Abweichung ($33 \pm 20 \times 10^{-6}$) der gefundenen von der berechneten Molsusceptibilität. Es ist sehr fraglich, ob bei diesen komplizierten Verbindungen die zur Berechnung verwandten Inkrementwerte von Pascal streng gültig sind. Im Gegensatz zu anderen Autoren⁵⁾ erscheint es uns verfehlt, die geringe Farbigkeit des festen Stoffes zur Deutung eines etwaigen Biradikalgehaltes der festen Substanz heranzuziehen. Es ist nicht ganz einfach, ein völlig farbloses Hexaphenyläthan zu erhalten. Viel größere Schwierigkeiten bieten aber die Reinigungsoperationen der von uns dargestellten atropisomeren Verbindungen, weshalb wir auf diese schwierige und nur mit großen Verlusten durchzuführende Weiterreinigung verzichtet haben.

Aus den mitgeteilten Meßergebnissen folgt, daß die Verbindung III in festem Zustand innerhalb unserer Fehlergrenzen diamagnetisch ist und keinen Biradikalcharakter besitzt.

Das Bild ändert sich aber völlig beim Übergang zur gelösten Verbindung. Die tiefdunkelrotbraune Lösung ist stark paramagnetisch (vergl. Tafel 2). Die Verbindung III ist daher mit Sicherheit als ein echtes

Tafel 2.

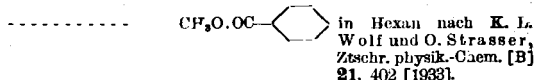
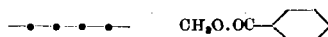
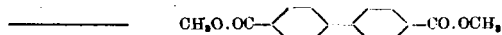
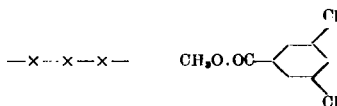
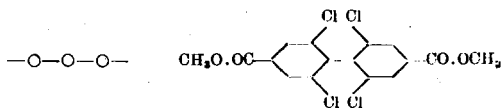
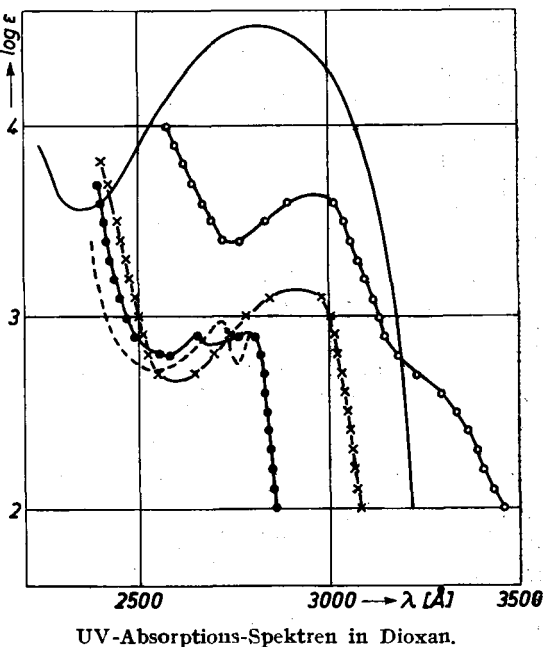
										
% Gehalt	Mol.- Gew.	T	$\chi_{\text{Gef.}}$ $\times 10^6$	$\chi_{\text{Sbst.}}$ $\times 10^6$	$\chi_{\text{Molgef.}}$ $\times 10^6$	$\chi_{\text{Mol ber.}}$ $\times 10^6$	χ_p	$\chi_{p/2}$	% Bi- ra- dikal	% Bi a- dikal im Mittel
1.9	926	293	-0.6736*)	+1.41	+1305	-560	+1865	+ 932	73	73 ± 7
			-0.6684	+1.69	+1560	-560	+2120	+1060	83	
			-0.6732	+1.38	+1280	-560	+1840	+ 920	72	
			-0.6722	+1.44	+1330	-560	+1890	+ 945	74	
		353	-0.6725	+1.10	+1020	-560	+1580	+ 790	75	80 ± 8
			-0.6673	+1.37	+1270	-560	+1830	+ 915	87	
			-0.6706	+1.16	+1070	-560	+1630	+ 815	78	
			-0.6691	+1.24	+1150	-560	+1710	+ 855	81	
2.1	926	293	-0.6704	+1.31	+1210	-560	+1770	+ 885	70	70 ± 8
		353	-0.6684	+1.09	+1010	-560	+1570	+ 785	75	75 ± 8

*) Die Versuchsfehler werden zusammengezogen und erscheinen in der letzten Spalte.

⁵⁾ W. Theilacker u. W. Ozegowski, B. **73**, 39 [1940].

Kohlenstoffbiradikal anzusprechen. Wie aus der Tafel 2 folgt, erreicht der Paramagnetismus einer rund 2-proz. Benzol-Lösung einen Wert von $\chi_p/2 = +1000 \times 10^{-6}$, der dem für ein völlig freies Biradikal zu fordernden $\chi_p/2 = +1270 \times 10^{-6}$ schon sehr nahe kommt. Legt man diesen Stoffen zur Berechnung des Biradikalgehaltes ein Gleichgewicht Dimer(diamagnetisch) $\rightleftharpoons 2$ Biradikale (paramagnetisch) analog dem Hexaphenyläthangleichgewicht zugrunde, so erhält man für Zimmertemperatur einen Spaltungsgrad von rund 75%, für 80° dagegen rund 80%⁶⁾. Das 2.6.2'.6'-Tetrachlor-4.4'-bis-[dixenyl - methyl] - diphenyl liegt daher in seinen verdünnten Benzol-Lösungen weitgehend als freies Biradikal vor. Die Verbindung ist ein völliges Analogon zum Dixenylphenylmethyl von Schlenk. Die hier gefundene Größe der paramagnetischen Suszeptibilität berechtigt bereits zu dem Schluß, daß beim Vorliegen zweier vollkommen unabhängiger Einzelelektronen das Molekül in magnetischer Hinsicht einen Wert von 2 Bohrschen Magnetonen liefert⁷⁾. Echte Kohlenstoffbiradikale haben daher den Gesamtspin $S = 2 \times \frac{1}{2} = 1$. Das magnetische Moment von $\mu_B = 2 \cdot \sqrt{3} = 2 \times 1.73$ Bohrschen Magnetonen entspricht einer Parasuszeptibilität von $\chi_p = +2 \times 1270 \times 10^{-6}$ für $T = 293^\circ \text{K}$.

Zur Sicherstellung der Konstitution unseres atropisomeren Biradikals nahmen wir das U.V.-Absorptionsspektrum des atropisomeren Esters VI auf, da bei den weiteren Behandlungen keine Umsetzungen am sterisch wichtigen Zentrum durch-



⁶⁾ Bei diesem hohen Biradikalgehalt spielen Fragen der Assoziation oder Polymerisation, also Unterschiede zum Hexaphenyläthangleichgewicht, praktisch keine wesentliche Rolle. Siehe auch die späteren Ausführungen.

⁷⁾ Über die Darstellung eines Analogons zum Triphenylmethyl von Schlenk berichten wir zu einem späteren Zeitpunkt.

geführt wurden. Der Ester zeigte ein Maximum bei $\lambda = 2950 \text{ \AA}$, die Höhe der Extinktion beträgt im λ_{max} : $\log \epsilon = 3.64$. Ferner ist gegen das Sichtbare hin bei $\lambda = 3300 \text{ \AA}$ die Schulter einer neuen Bande angedeutet. Für den Nachweis einer atropisomeren Verbindung benutzen wir wieder die von amerikanischen Forschern⁸⁾ aufgefundene Tatsache, daß die U.V.-Absorptionsspektren atropisomerer Verbindungen sich von den Absorptionsspektren der entsprechenden Molekülhälften, also von gleichartig substituierten Benzolderivaten, im wesentlichen nur durch die Höhe der Extinktion unterscheiden. Infolge der Verdrehung beider Benzolkerne im atropisomeren Diphenylsystem findet eine gegenseitige optische Beeinflussung der Molekülhälften nur in ganz untergeordnetem Maße statt. Die atropisomere Verbindung zeigt daher bei fast der gleichen Wellenlänge wie das hälftige Benzolderivat ein Absorptionsmaximum, dessen Extinktionskoeffizient annähernd das Doppelte der Extinktion des einfachen Benzolderivates darstellt. Diese Tatsache konnten wir bei den U.V.-Spektren des 3.5-Dichlor-benzophenons und des 2.6.2'.6'-Tetrachlor-4.4'-dibenzoyldiphenyls bestätigen⁹⁾. Dort ist das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten bei $\lambda = 3420 \text{ \AA}$ etwa 1:2.5.

Die U.V.-Absorption des 3.5-Dichlor-benzoesäuremethylesters zeigt die Abbildung. Die Verbindung liefert eine Absorptionskurve mit dem gleichen Habitus wie die des entsprechenden atropisomeren Stoffes. Im Maximum $\lambda = 2920 \text{ \AA}$ beträgt die Extinktion $\log \epsilon = 3.15$. Die Verschiebung des λ_{max} beim Übergang vom Dichlorbenzoesäureester zum Tetrachlor-diphenyl-dicarbonsäureester beträgt nur 30 \AA . Die Differenz der Extinktionskoeffizienten beider Verbindungen im λ_{max} hat den Wert $\log \epsilon_2 - \log \epsilon_1 = 0.49$, das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten ist daher 1:3.1. Die Lage der Absorptionsmaxima sowie die zugehörige Absorptionsintensität zeigen daher, daß eine gegenseitige, optische Beeinflussung der Phenylkerne in unserem Diphenylderivat nur sehr gering ist, wir es also wirklich mit einem atropisomeren Diphenylderivat zu tun haben. Zum Vergleich sind die Spektren des koplanaren Diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylesters und des Benzoessäuremethylesters aufgenommen worden. Das Diphenylderivat zeigt ein breites Absorptionsband mit einem Maximum bei $\lambda = 2820 \text{ \AA}$, $\log \epsilon = 4.52$. Der Benzoessäuremethylester besitzt hingegen zwei wenig ausgeprägte benachbarte Absorptionsmaxima bei $\lambda = 2650 \text{ \AA}$ und $\lambda = 2790 \text{ \AA}$ ¹⁰⁾, die sich offenbar im Diphenylderivat zu einer breiten Bande übereinandergelagert haben. Die Höhe der Extinktion bei den letztgenannten Absorptionsmaxima ist annähernd gleich, und zwar $\log \epsilon = 2.9 - 2.92$. Die Verschiebung des λ_{max} beträgt daher beim Übergang vom Benzol- zum Diphenylderivat 30 bzw. 170 \AA , je nachdem, welchen Bandenkopf des Benzolderivats man zu der Hauptbande des Diphenylderivates in Beziehung setzt. Die geringe Größe dieser Verschiebung läßt sich möglicherweise mit der schon im Benzoessäureester vorhandenen Mesomeriemöglichkeit in Zusammenhang bringen, die im Diphenylester nicht mehr sehr beträchtlich gesteigert wird. Ganz andere Verhältnisse liegen aber bezüglich der Höhe der Extinktionen beider Verbindungen vor. Hier ist das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten 1:40. Dies bestätigt unser

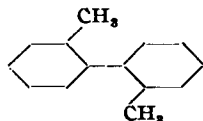
⁸⁾ Pickett, Walter u. France, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2296 [1936].

⁹⁾ E. Müller u. H. Neuhoff, B. **72**, 2068 [1939].

¹⁰⁾ U.V.-Spektrum des Benzoessäuremethylesters in Hexan, vergl. K. L. Wolf u. O. Strasser, Ztschr. physik. Chem. [B] **21**, 402 [1933].

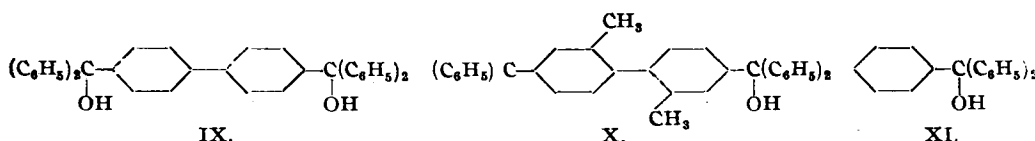
Ergebnis am Tetrachlor-diphenylderivat, das sich auch in den U.V.-Absorptionsspektren als atropisomere Verbindung zu erkennen gibt.

Diese Beziehungen der U.V.-Spektren atropisomerer Verbindungen sind daher bei allen bisher untersuchten in *o,o'*-Stellung 4-fach substituierten Diphenylderivaten vorhanden. Dagegen ist zu erwarten, daß diese optischen Befunde auf Diphenylderivate, die in *ortho*-Stellung nur 2-fach substituiert sind, nicht ohne weiteres übertragen werden können. So können beispielsweise das *o,o'*-Dimethyl-diphenyl und seine *p,p'*-substituierten Derivate bei Schwingungen um die die Phenylkerne verbindende C—C-Bindung als Achse durchaus auch eine koplanare Lagerung einnehmen. Die in dieser Stellung mögliche optische Beeinflussung beider Phenylkerne des Ditolylsystems wird sowohl nach Lage wie Höhe der Absorptionsbanden eine stärkere Verschiebung des λ_{max} bzw. Erhöhung des Extinktionskoeffizienten im Verhältnis zum gleichartig substituierten Benzolderivat hervorrufen als ein in *ortho*-Stellung 4-fach substituiertes Diphenylderivat mit seiner weitgehenden



Beschränkung der freien Drehbarkeit. Für die Richtigkeit dieser Annahme sprechen die von anderer Seite¹¹⁾ aufgenommenen Absorptionsspektren des 2.2'-Dimethyl-4.4'-bis-[diphenylmethyl]-diphenyls. In diesem Zusammenhang wäre die Kenntnis der U.V.-Spektren von *o,o'*-tetramethyl-substituierten Diphenylderivaten von Interesse. Auch ein optischer Vergleich entsprechender ditertiärer Carbinole in Form ihrer Carbeniumsalze mit den U.V.-Spektren 4-fach substituierten, atropisomerer Diphenylderivate dürfte erst beim Vorliegen eines größeren Versuchsmaterials¹²⁾ eindeutig auszuwerten sein¹³⁾.

Der Vergleich der folgenden Carbeniumsalze IX—XI (ditertiäre Carbinole



in konz. H_2SO_4) läßt erkennen, daß auch in dem Ditolylderivat eine gegenseitige, optische Beeinflussung der beiden Carbinolhälften statthat. Die Höhe der Extinktion der langwelligen Maxima der ersten beiden Verbindungen ist annähernd doppelt so groß wie die des einfachen Carbinols. Beim Vergleich der entsprechenden Kohlenwasserstoffe fällt jedoch die erste Verbindung (Tschitschibabinscher KW-Stoff) nach Lage und Höhe der Absorption

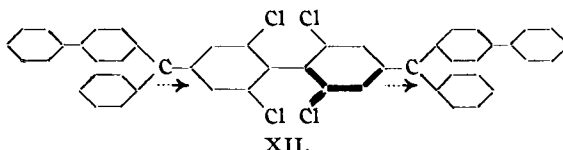
¹¹⁾ W. Theilacker u. W. Ozegowski, B. **73**, 901 [1940].

¹²⁾ Vergl. hierzu die in der nächsten Mitteil. wiedergegebenen U.V.-Spektren von ditertiären Carbinolen.

¹³⁾ Die Extinktionskoeffizienten des 2.2'-Dimethyl-4.4'-bis-[diphenyl-oxy-methyl]-diphenyls und des hiermit auch nicht direkt vergleichbaren Triphenylcarbinols (beide als Carbeniumsalze in konz. H_2SO_4) stehen nach W. Theilacker (l. c.) im Verhältnis 1:1.7. Ein derart kleines Verhältnis haben wir noch nicht einmal bei den in ihrer freien Drehbarkeit völlig behinderten Diphenylderivaten gefunden (1:2.5, 1:3.1).

völlig aus dieser Reihe. Bei den Carbeniumsalzen liegen die optischen Verhältnisse offensichtlich anders und können daher nicht ohne weiteres zu einem Vergleich der Molekülstrukturen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe herangezogen werden. Insgesamt erblicken wir in diesen Versuchen eine Bestätigung unserer Befunde, daß die Konfiguration von in ihrer Drehbarkeit weitgehend beschränkten 4-fach in *ortho*-Stellung substituierten Diphenylderivaten durch den Vergleich der U.V.-Absorptionsspektren entsprechend substituierter Benzolverbindungen klar und eindeutig zum Ausdruck kommt.

Zur Vervollständigung unserer Untersuchungen an atropisomeren Biradikalen stellten wir das 2.6.2'.6'-Tetrachlor-4.4'-bis-[xenyl-phenyl-methyl]-diphenyl dar¹⁴⁾ (XII).



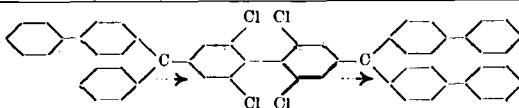
Die Darstellung dieses Stoffes geht von dem schon früher⁹⁾ beschriebenen 2.6.2'.6'-Tetrachlor-4.4'-dibenzoyl-diphenyl aus, das, mit Lithiumbiphenyl umgesetzt, zum gesuchten tertiären Carbinol führt. Dieses zeigt mit konz. H₂SO₄ eine leuchtend rotblaue Halochromie. Das Dichlorid wird aus dem tertiären Carbinol durch Reaktion mit Thionylchlorid erhalten und liefert beim Behandeln seiner Benzol-Lösung mit Quecksilber, Naturkupfer C oder molekularem Silber durch Verlust der beiden Halogenatome der endständigen Diarylmethylgruppen eine dunkel-rotbraune, luftempfindliche Lösung, aus der beim Zusatz von Petroläther ein fester, sehr schwach gelbrötlicher Stoff abgeschieden werden kann. Der feste Stoff gibt wiederum rotbraune Benzol-Lösungen, die deutlich das Schmidlin-Phänomen zeigen. Aus der mit Sauerstoff entfärbten Lösung kann man ein Peroxyd isolieren, das aus angesäuerter Kaliumjodidlösung kein Jod in Freiheit setzt.

Die Ergebnisse der magnetischen Messungen des festen Stoffes und des dazugehörigen Dichlorids zeigt die Tafel I, in die zum Vergleich auch die Werte des entsprechenden Diphenyl-Isomeren von H. Neuhoff aufgenommen sind. Die Abweichung der gefundenen molaren Suszeptibilität $\chi_{\text{mol}} = -440 \pm 20 \times 10^{-6}$ von der aus dem Dichlorid nach Abzug des Pascalschen Wertes für das Inkrement des Chlors (-20×10^{-6}) zu -470×10^{-6} ermittelten beträgt unter Berücksichtigung unserer Fehlergrenze nur $+30 \times 10^{-6}$. Trotzdem auch hier der feste Stoff ganz schwach farbig erscheint, ist die Differenz der gefundenen und berechneten Molsuszeptibilitäten noch kleiner als bei dem Tetraxenylderivat III. Dies zeigt wiederum, daß man auf diese geringen Abweichungen bei den Verbindungen mit relativ hohem Molekulargewicht keinen Wert legen darf. Innerhalb der Fehlergrenzen ist der feste Stoff diamagnetisch. Ein auch geringer Biradikalcharakter ist nicht nachzuweisen.

Die magnetischen Messungen der rotbraunen Benzol-Lösungen des Dixenylderivates XII zeigen dagegen einen beträchtlichen Paramagnetismus (vergl. Tafel 3). Besonders in den verd. Benzol-Lösungen erreicht die Parasuszeptibilität schon recht große Beträge von $\chi_p =$

¹⁴⁾ Vergl. auch die vorläufige Mitteil. von E. Müller u. E. Tietz, Naturwiss. 28, 189 [1940].

Tafel 3.



% Gehalt	Mol.- Gew.	T	$\chi_{\text{Gef.}} \times 10^6 *$	$\chi_{\text{Subst.}} \times 10^6$	$\chi_{\text{Mol. gef.}} \times 10^6$	$\chi_{\text{Mol. ber.}} \times 10^6$	χ_p	$\chi_{p/2}$	% Radikal
1.7	774	290	—0.6759	+1.123	+ 870	—470	+1340	+670	53±8
		353	—0.6670	+1.41	+1093	—470	+1560	+780	74±8
1.8	774	293	—0.6726	+1.31	+1003	—470	+1475	+735	58±6
		353	—0.6665	+1.43	+1110	—470	+1580	+790	75±8
2.7	774	290	—0.6917	—0.141	—109	—470	+ 360	+180	14±2
		353	—0.6684	+0.615	+ 476	—470	+ 945	+490	46±4**)
3.5	774	293	—0.6947	—0.300	— 232	—470	+ 240	+120	9±2
		353	—0.6687	+0.306	+ 237	—470	+ 707	+355	33±3
8.2	774	290	—0.6791	—0.367	— 284	—470	+ 184	+ 92	7±2
		353	—0.6473	—0.012	— 9	—470	+ 460	+230	22±2**)

*) Die angegebenen Werte sind schon in der dritten Stelle ungenau; bei dieser Zusammenstellung wird der Versuchsfehler in der letzten Spalte bei der Angabe der Radikalprozente sichtbar.

**) Die in Naturwiss. 28, 189/190 [1940] veröffentlichten Werte des Biradikalgehalts der Lösungen bei 80° sind durch einen Rechenfehler bei Berücksichtigung der Temperatur zu niedrig angegeben worden.

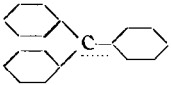
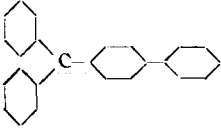
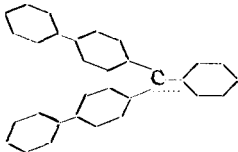
+1600×10⁻⁶. Legt man auch hier den Berechnungen des Biradikalgehaltes das Hexaphenyläthangleichgewicht

Dimeres (diamagnetisch) \rightleftharpoons 2 Biradikale (paramagnetisch)

zugrunde, so ergeben sich die in der letzten Spalte der Tafel 3 aufgeführten Biradikalprozente. In den verd. Benzol-Lösungen ist das Dixenylderivat XII weitgehend als echtes Biradikal vorhanden. Mit steigender Konzentration nimmt dieser Biradikalgehalt stark ab. Die Verbindung XII entspricht daher in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten einem doppelten Xenyl-diphenylmethyl-Radikal. Seine gefundenen Spaltungsgrade ordnen sich entsprechend der Substitution in den endständigen Diarylmethylgruppen in die von Schlenk aufgefundene Reihe entsprechender Diarylmethyle ein, wie Tafel 4 zeigt.

Die Annahme eines den Hexaaryläthanen entsprechenden Zerfallsgleichgewichts der Biradikale führt demnach zu sinnvollen Ergebnissen, die mit der Auffassung als doppelte Triarylmethyle sehr gut übereinstimmen. Es besteht nach den bisherigen Befunden keine zwingende Notwendigkeit, eine andersartige, kompliziertere Assoziation der Biradikale anzunehmen. Auch die bisher an solchen Verbindungen bestimmten Mol-Gewichte lassen die Auffassung einer Dimerisation entsprechend substituierter Biradikale als gerechtfertigt erscheinen.

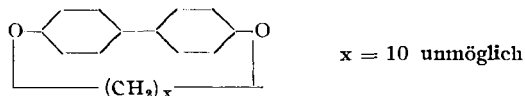
Tafel 4.

Radikalbildende Gruppe	Benzol-Lösung %	T	100 α Mono-radikal	T	100 α atrop-isomeres Biradikal
	2	279 353	2*) 27	291 353	17 28
	2—3	279	15*)	291 353	14 46
	2	279	80**)	293 353	73 80

*) W. Schlenk, A. **394**, 180 [1912].

***) W. Schlenk, B. **43**, 1757 [1910].

Trotzdem ist die Richtigkeit dieser Auffassung von W. Theilacker und W. Ozegowski¹⁵⁾ angezweifelt worden. Auf Grund der zweifellos richtigen Befunde von A. Lüttringhaus¹⁶⁾ über Ringschlußreaktionen am *p.p'*-Dioxydiphenyl zu gemischt aliphatisch-aromatischen Äthern läßt sich zeigen, daß eine Überbrückung des Dioxyphenylsystems unter Ablenkung der beiden Benzolkerne gegen die mittlere C—C-Bindung um je 20° (Bildung eines Dekamethylenäthers) nicht gelingt. Da eine Dimerisation des Biradikals ebenfalls eine derartige Valenzwinkelablenkung erfordert, wird die Bildung



eines solchen cyclischen Dimeren aus einem *p.p'*-Biradikal des Diphenyls für unmöglich gehalten.

Führt man modellmäßig diese Ringbildung mittels der Stuarischen Modelle aus, so gelingt es auch im Falle atropisomerer Diphenylsysteme, einen solchen

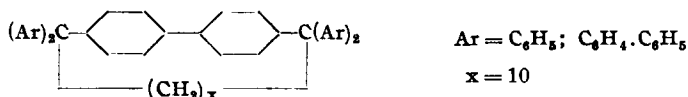
¹⁵⁾ B. **73**, 37 [1940].

¹⁶⁾ A. **528**, 211 [1937].

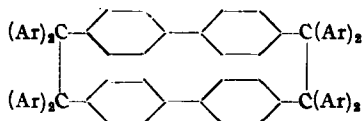
großen Ring zusammenzusetzen. Allerdings ist die Drehbarkeit der Phenylgruppen der Diarylmethyle weitgehend beschränkt.

Der Vergleich eines großen Ringes vom Typus der von Lüttringhaus dargestellten Alkyl-aryl-äther mit den dimeren C-Biradikalringen ist aber nicht zwingend. Zunächst könnte der Winkel am Sauerstoff der Diäther größer als der Tetraederwinkel des Kohlenstoffs sein.

So beträgt der Sauerstoffwinkel in Diaryläthern nach R. Kohlhaas und A. Lüttringhaus¹⁷⁾ sowie nach E. Coop und L. C. Sutton¹⁸⁾ rund $129^\circ \pm 4^\circ$, wodurch im Falle der Ringschlußreaktion von *p,p*-Dioxydiphenylalkyl-äthern eine größere CH_2 -Kette eingeschaltet werden müßte als bei entsprechenden C-Derivaten. Zum besseren Vergleich müßte daher die Ringschlußreaktion an folgenden Derivaten bekannt sein:



Selbst bei Kenntnis dieser Ringschlußreaktionen ist aber eine sichere Übertragung auf die Verhältnisse in den Biradikalringen



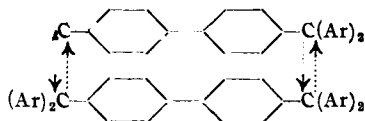
auch nicht ohne weiteres möglich. Im Prinzip handelt es sich hier um die Bildung eines „Vierring“-Systems. Solche Vierringverbindungen sind mittels der üblichen Modellvorstellungen aber nur als stark gespannte Ringe denkbar. Trotzdem kennt man Vierringverbindungen, die je nach Art der Substituenten sehr stabil oder auch instabil sind. Die Substituenten, in unserem Falle die seitlichen Arylgruppen, können fernerhin die Valenzwinkel des Methyl-C-Atoms im Sinne einer Verengung beeinflussen, so daß die zur Ringbildung erforderliche Winkelablenkung nicht mehr 20° betragen muß. Auch die Mesomeriemöglichkeit in diesen Biradikalringen vermögen das Ihrige zur Valenzwinkelablenkung beizutragen. Gerade aus den Untersuchungen von A. Lüttringhaus folgt¹⁹⁾, daß mit der Möglichkeit von Valenzwinkeldeformationen kleineren Umfangs auch am C-Atom durch gegebene Mesomerie wie auch abstoßende Kräfte der Substituenten untereinander gerechnet werden muß. Wenn auch, wie schon betont, die Valenzwinkelablenkung gerade beim C-Atom meist recht klein ist, so lassen sich aus den bisher an anderen größeren Ringverbindungen gefundenen Tatsachen keine sicheren Schlüsse auf den Bau und damit die Assoziationsart der Biradikale ziehen. Schließlich ist gerade bei den Biradikalen eine besondere Verknüpfung der beiden Molekülteile zu einem großen Ring denkbar. Es genügt, daß sich lockere Additions-

¹⁷⁾ B. 72, 887, 897, 907 [1939].

¹⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **1938**, 1869.

¹⁹⁾ Vergl. E. Müller, Neuere Anschauungen d. organ. Chemie, Verlag Springer, 1940, S. 24.

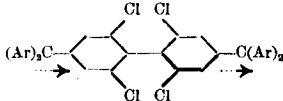
komplexe aus den beiden biradikalischen Anteilen bilden, in denen zwar eine Kompensation der Spinnmomente der vier an den beiden Bindungen beteiligten Elektronen stattgefunden hat, ohne aber zur Ausbildung normaler, stabiler σ -Bindungen zu führen:



In diesem Zusammenhang war die Kenntnis der Spaltungswärmen von Bedeutung.

Die von uns aus der Temperaturabhängigkeit der Spaltungsgrade abgeschätzten Spaltungswärmen sind in der Tafel 5 zusammengestellt. Da keine große Zahl von Versuchen durchgeführt wurde, können diese Werte nur recht grob geschätzt werden. Man ersieht aber aus der Tafel 5, daß mit steigender Substitution durch Xenylreste die Spaltungswärmen schließlich beträchtlich kleiner werden als sie den quantenmechanischen Abschätzungen von E. Hückel²⁰⁾ entsprechen. Um einen besseren Vergleich zu haben, werden wir auch die Spaltungswärmen der Schlenkschen Triarylmethyle magnetisch untersuchen und in einiger Zeit darüber berichten.

Tafel 5.

	—D Cal	(Ar) ₃ C:	—D Cal
Ar = C ₆ H ₅	12 ± 2	Ar = C ₆ H ₅	11.6 ± 1.7*) ber. ~10 ⁺⁺)
Ar ₁ = C ₆ H ₅ Ar ₂ = C ₆ H ₄ ·C ₆ H ₅	8 ± 2**)	Ar ₁ = Ar ₂ = C ₆ H ₅ Ar ₃ = C ₆ H ₄ ·C ₆ H ₅	~9.2 [†])
Ar = C ₆ H ₄ ·C ₆ H ₅	3 ± 2**)	Ar ₁ = C ₆ H ₅ Ar ₂ = C ₆ H ₄ ·C ₆ H ₅ Ar ₃ = Ar ₂	~8.4 [†])
		Ar = C ₆ H ₄ ·C ₆ H ₅	~7.6 ^{††})

*) E. Müller u. J. Müller-Rodloff, A. **521**, 94 [1935]; ferner K. Ziegler, ebenda **479**, 116 [1930].

**) Diese Angaben stellen nur vorläufige Werte dar und müssen noch einmal eingehend überprüft werden.

†) Geschätzt nach Angaben von E. Hückel für das Hexabiphenyläthan, Ztschr. Elektrochem. **45**, 828 [1937].

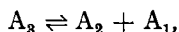
††) Vergl. E. Hückel, l. c.

Insgesamt stehen unsere bisherigen Kenntnisse von C-Biradikalen in Übereinstimmung mit der Auffassung, daß auch in diesen Fällen Assoziationsgleichgewichte nach Art der Triarylmethyle vorliegen.

²⁰⁾ Ztschr. Elektrochem. **43**, 828 [1937].

Unser Versuchsmaterial gibt uns jedoch schon jetzt einen sicheren Hinweis darauf, ob diese Biradikale sich kettenförmig oder ringförmig polymerisieren bzw. ob eine gemischte Ring-Ketten-Polymerisation vorliegt. Wie wir in einer späteren Arbeit zeigen werden, lassen sich die an unseren Biradikalen bestimmten Molekulargewichte zusammen mit den an solchen Lösungen bei der gleichen Temperatur ermittelten spezifischen Parasuszeptibilitäten — also voraussetzungslosen Versuchdaten! — zur Bestimmung der Polymerisationsart verwenden. Die bisher an anderen Biradikalen gewonnenen Ergebnisse schließen eine kettenförmige Polymerisation aus. Es bleibt also nur noch die Assoziation unter Ringbildung übrig.

Unsere Versuchsergebnisse lassen weiterhin eine gewisse Einschränkung der Assoziationsmöglichkeiten bei der Ringbildung zu. Nimmt man beispielsweise an, daß das Tetraxenylderivat III einen trimeren Ring bildet, der in Lösung in ein Dimeres und ein Monomeres zerfällt:



so berechnet sich unter Verwendung der gefundenen spezifischen Suszeptibilität ein Spaltungsgrad von ungefähr 110%, der sich bei Annahme höhergliedriger Ringe noch erhöht. Bei gleichbleibendem χ_p sinkt die Zahl der „freien Radikalstellen“! Die Größe der gefundenen spezifischen Parasuszeptibilität weist daher schon auf das Vorliegen des kleinsten Ringes, eines dimeren Gebildes, hin.

Zur Sicherstellung dieser Ergebnisse sind wir mit entsprechenden Versuchen beschäftigt, die wegen der erforderlichen Genauigkeit der Molgewichts-Bestimmungen der sehr schwierig zugänglichen Stoffe erst in einiger Zeit gegeben werden können. Grundsätzlich müßte es möglich sein, die hier zu gewinnende Kenntnis der Polymerisationsart auf andere geeignete Verbindungen zu übertragen. Die Durchführung solcher Versuche bitten wir uns für einige Zeit zu überlassen.

Diese Erörterungen über die Assoziation bzw. Polymerisationsart und -grad unserer Biradikale gelten selbstverständlich nur für den gelösten Zustand. In welcher Art eine Zusammenlagerung der Biradikalmoleküle im festen Zustand eintritt, wissen wir nicht. Für die oben wiedergegebenen Befunde spielt dies auch keine Rolle. Wie wir früher dargelegt haben, dürfte das Vorhandensein von „freien Valenzen“ in den festen Stoffen sehr unwahrscheinlich sein.

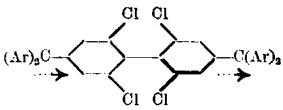
Nach der Ansicht von Theilacker⁵⁾ sind im festen Zustand wahrscheinlich ausschließlich polymere Kettenmoleküle vorhanden, deren Enden Radikalcharakter tragen. Aus den gefundenen spezifischen Suszeptibilitäten läßt sich in folgender Weise ein Rückschluß auf das durchschnittliche Mol.-Gew. und damit auf die mittlere Kettenlänge ziehen: Multipliziert man die gefundenen $\chi_{sp, z}$ Werte mit dem durchschnittlichen Mol.-Gew. des Polymeren, so müßte die Differenz

$$\chi_{Mol. gef.} - \chi_{Mol. ber.} = \chi_p = + 2540 \times 10^{-6} \text{ für } T = 293^\circ \text{ K}$$

sein. Legt man die bei den drei atropisomeren, festen Verbindungen gefundenen paramagnetischen Abweichungen der Berechnung der Kettenlänge zugrunde, so erhält man die in Tafel 6 wiedergegebenen Werte.

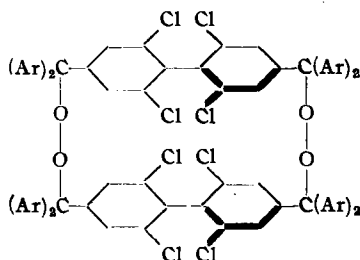
Bei kürzerer Kettenlänge der linear polymerisierten Stoffe müßte weiterhin eine recht beachtliche paramagnetische Abweichung vom berechneten

Tafel 6.

	Mol.-Gew. ber.	Kettenlänge, in Zahl der Bausteine
Ar = C ₆ H ₅	55 000	85
Ar ₁ = C ₆ H ₅	65 000	85
Ar ₂ = C ₆ H ₄ · C ₆ H ₅		
Ar = C ₆ H ₄ · C ₆ H ₅	37 000	40

$\chi_{\text{Mol.}}$ -Wert auftreten. Gegen das Vorliegen von Stoffen mit derartig hohen Mol.-Gewichten und großen Kettenlängen sprechen aber alle Eigenschaften unserer Biradikale. Es bliebe somit nur noch die Annahme übrig, daß die überwiegende Zahl der linear polymerisierten Biradikale an den Enden unter Spinkompensation abgesättigt ist und nur sehr wenige, relativ kurze Ketten mit Biradikalcharakter in festem Zustand vorhanden sind. Praktisch dürften sie keine wesentliche Rolle spielen.

Im übrigen zeigen auch die Peroxyde dieser Biradikale keine Reaktion mit angesäuerter Kaliumjodidlösung. Daher ist es denkbar, daß auch sie ringförmig zusammengesetzt sind.



Zusammenfassend können wir sagen, daß echte Kohlenstoffbiradikale ein magnetisches Moment von 2 Bohrschen Magnetonen besitzen und im gesamten chemischen und physikalischen Verhalten — auch im Hinblick auf die Assoziationserscheinungen — doppelten Triarylmethylen entsprechen.

Über weitere Versuche an Biradikalen berichten wir im folgenden Heft der Berichte.

Der Carl-Zeiss-Stiftung, Jena, danken wir ergebenst für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten. Hrn. Direktor Dr. O. Bayer, Leverkusen, I. G. Farbenindustrie A.-G., sowie der Osram G. m. b. H., Berlin, sind wir wiederum für die Überlassung von Material zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

3.5-Dichlor-4-amino-benzoesäure (IV).

28g *p*-Amino-benzoesäure ($\frac{1}{5}$ Mol), 28g Natriumacetat und 16.4g KClO₃ werden in 350ccm Eisessig gelöst. Die Lösung wird auf etwa 5° abgekühlt

und unter Rühren tropfenweise mit 100 ccm konz. Salzsäure versetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich Krystalle ab; beim weiteren Verlauf der Reaktion tritt eine Erwärmung auf etwa 50° und Wiederauflösung der Erstausscheidung ein. Nach Zugabe aller Salzsäure rührt man einige Zeit weiter, filtriert, wäscht gut mit Wasser und krystallisiert aus Alkohol um. Das durch einmaliges Umkrystallisieren erhaltene Produkt ist recht rein. Schmp. 291°. Ausb. 15% d. Theorie.

3.5-Dichlor-4-amino-benzoesäure-methylester (IV).

20.6 g Dichloraminobenzoesäure ($\frac{1}{10}$ Mol) werden in 200 ccm Aceton suspendiert und mit überschüssigem Diazomethan verestert. Die Reaktion setzt sofort unter N₂-Entwicklung und geringer Erwärmung ein. Das Lösungsmittel wird abdestilliert; das zurückgebliebene Öl erstarrt krystallinisch und wird aus Ligroin oder Methanol umkrystallisiert: Feine, farblose Nadeln, die im Hochvak. bei 90—100° sublimieren. Schmp. 82°. Ausb. 95% d. Theorie.

4.954 mg Sbst.: 7.955 mg CO₂, 1.470 mg H₂O. — 36.8 mg Sbst.: 2.06 ccm N₂ (23°, 746 mm). — 12.801 mg Sbst.: 16.880 mg AgCl.

C₈H₇O₂NCl₂ (220.1). Ber. C 43.66, H 3.21, N 6.37, Cl 32.23.

Gef. „ 43.79, „ 3.32, „ 6.32, „ 32.62.

3.5-Dichlor-4-jod-benzoesäure-methylester (V).

5.5 g Amin ($\frac{1}{40}$ Mol) werden in ein Gemisch von 150 ccm H₂O und 175 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Man kühlt auf etwa 5° und diazotiert mit 2 g fein zerriebenem Natriumnitrit. Nach 1 Stde. ist die Diazotierung beendet. Man gießt auf Eis, filtriert und läßt zu einer Lösung von 6 g KJ fließen. Zum Schluß erwärmt man auf etwa 50°, entfärbt mit Bisulfit und krystallisiert aus Ligroin oder Methanol um: Farblose, derbe Krystalle, die im Hochvak. bei 100—110° sublimieren. Schmp. 98°. Ausb. 64% d. Theorie.

4.953 mg Sbst.: 5.310 mg CO₂, 0.750 mg H₂O.

C₈H₄O₂Cl₂J (330.96). Ber. C 29.03, H 1.52. Gef. C 29.24, H 1.69.

2,6,2',6'-Tetrachlor-diphenyl-dicarbonssäure-(4,4')-dimethylester (VI).

15 g Jodprodukt ($\frac{1}{20}$ Mol) werden im Bombenrohr mit 35 g Kupferpulver (Schering, Naturkupfer C im N₂-Strom gereinigt) 2 Stdn. auf 280° erhitzt. Das Reaktionsgut kocht man oftmals mit absol. Äthanol oder trockenem Benzol aus, verdampft das Lösungsmittel und krystallisiert aus Ligroin oder Methanol um: Farblose Nadeln, die im Hochvak. bei etwa 130° sublimieren. Schmp. 152°. Ausb. 40% d. Theorie.

4.897 mg Sbst.: 8.490 mg CO₂, 1.110 mg H₂O. — 0.1086 g Sbst.: 0.1571 g AgCl. C₁₆H₁₀O₄Cl₄ (408.03). Ber. C 47.08, H 2.47, Cl 34.76. Gef. C 47.28, H 2.53, Cl 34.65.

2,6,2',6'-Tetrachlor-4,4'-bis-[dixenyl-oxy-methyl]-diphenyl (VII).

4.1 g des Diesters ($\frac{1}{100}$ Mol), gelöst in 350 ccm reinem trockenem Benzol, werden mit der ber. Menge Lithiumbiphenyl bei Zimmertemperatur in einem Schmidlin-Kolben unter peinlichem Ausschluß von Luft versetzt. Zuerst treten weißlich-grünliche Fällungen auf, die bei weiterem Zusatz von Lithiumbiphenyl verschwinden. Die Lösung wird handwarm. Nach 12-stdg. Stehenlassen wird mit verd. Schwefelsäure zersetzt, gut mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Benzol abgezogen. Es hinterbleibt ein honiggelber, glasiger Körper, der mit konz. H₂SO₄ tiefblaue Halochromie zeigt.

Umkristallisieren: Das Rohcarbinol ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer Ligroin und Petroläther, sehr leicht löslich, war aber aus keinem derselben durch die mannigfaltigsten Behandlungen zum Krystallisieren zu bringen. Erst nach vielen Wochen erhielten wir aus einer Mischung Benzol/Ligroin 1.5 g analysenreine Substanz an Stelle der theoret. Ausbeute von etwa 9 g. Aus der Mutterlauge fiel zusammen mit dem Carbinol eine gelbliche, harzige Masse aus, die sich nicht abtrennen ließ. Die Verunreinigungen werden durch alle möglichen Lithium-Additionsprodukte gebildet, da die Umsetzung $\text{Li} + \text{Chlordiphenyl}$ nicht quantitativ Lithiumbiphenyl liefert. Um eine Bildung dieser Additionsprodukte zu vermeiden, wurde der Diester mit Jod-Diphenyl nach Grignard umgesetzt. Beim Aufarbeiten erhielten wir ein ähnliches Rohprodukt, wie bereits beschrieben, das aber mit Schwefelsäure eine dunkel-kirschrote Halochromie zeigte. Wir schließen daraus, daß die Umsetzung nach Grignard für unsere Zwecke nicht geeignet ist und auf keinen Fall das gewünschte Diol liefert. Schmp. 248—249°.

4.482 mg Sbst.: 12.74 mg CO_2 , 1.86 mg H_2O .

$\text{C}_{62}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Cl}_4$ (960.8). Ber. C 77.50, H 4.41. Gef. C 77.50, H 4.64.

2.6,2'.6'-Tetrachlor-4.4'-bis-[dixenyl-chlor-methyl]-diphenyl (VIII).

1 g des Diols wurde in 40 ccm trockenem Benzol gelöst, mit 10 ccm reinstem Thionylchlorid versetzt und 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abdampfen des Benzols und des überschüssigen Thionylchlorids im trocknen Luftstrom hinterblieb ein farbloses, krystallines Pulver, das sich aus Benzol/Ligroin umkrystallisieren ließ. Schmp. 295—296°. Ausb. fast quantitativ.

16.95 mg Sbst.: 14.55 mg AgCl .

$\text{C}_{62}\text{H}_{40}\text{Cl}_6$ (997.7). Ber. Cl 21.32. Gef. Cl 21.23.

2.6,2'.6'-Tetrachlor-4.4'-bis-[dixenyl-methyl]-diphenyl (III).

Das Biradikal wurde in einer geschlossenen, mit völlig sauerstoff-freiem Stickstoff gefüllten Apparatur²¹⁾ wie folgt dargestellt: Eine genau abgewogene Menge des Dichlorids wurde mit 10 ccm sorgfältig gereinigtem Benzol und Naturkupfer „C“ (zur Reinigung im Stickstoffstrom bei 200° erhitzt) oder mit molekularem Silber $\frac{3}{4}$ Stdn. im Wasserbad erhitzt. Die Radikallösung zeigt tiefdunkelbraune Färbung und ist in 3 mm starker Schicht undurchsichtig. Luftsauerstoff entfärbt die Lösung, das Schmidlin-Phänomen ist nicht zu beobachten; die so erhaltene Lösung des Peroxyds ist hellgelb.

Bei der Fällung mit Petroläther scheidet sich das feste Radikal in schwach fleischfarbenen Flocken aus, während es aus einer übersättigten Lösung in dunkelbraunen Krystallen mit metallischem Oberflächenglanz erscheint.

Da uns nur sehr geringe Mengen Substanz zur Verfügung standen, haben wir auf eine Mikroanalyse des festen Stoffes verzichten müssen. Schmp. 180—182°.

Peroxyd des 2.6,2'.6'-Tetrachlor-4.4'-bis-[dixenyl-methyl]-diphenyls.

Aus der durch Sauerstoff entfärbten Lösung des Radikals kann man durch Petroläther das Peroxyd als hellgelben Stoff abscheiden. Aus einer angesäuerten Kaliumjodid-Lösung wird durch das Peroxyd kein Jod abgeschieden. S l mp. 155—156°.

6.104 mg Sbst.: 17.39 mg CO_2 , 2.49 mg H_2O .

$\text{C}_{124}\text{H}_{80}\text{O}_4\text{Cl}_8$ (1917.5). Ber. C 77.66, H 4.21. Gef. C 77.70, H 4.56.

²¹⁾ Die Beschreibung der Apparatur wird in einer späteren Arbeit gegeben.

3.5-Dichlor-benzoesäure-methylester.

5.5 g 3.5-Dichlor-4-amino-benzoesäure-methylester wurden, wie bereits beschrieben, diazotiert und langsam zu 200 ccm siedendem, absol. Alkohol, in dem etwas Na aufgelöst war, zugetropft. Nach 1-stdg. Kochen am Rückflußkühler wurde die Lösung eingeengt. Der nach dem Versetzen mit Wasser anfallende Stoff wurde verseift und erwies sich als 3.5-Dichlor-benzoesäure. Diese wurde mit überschüssigem Diazomethan verestert. Der Ester wurde aus Methanol umkrystallisiert und im Hochvak. bei 35° sublimiert. Farblose Nadeln. Schmp. 58°. Ausb. 3.0 g (60% d. Th.).

5.029 mg Sbst.: 8.650 mg CO₂, 1.360 mg H₂O.

C₈H₆O₃Cl₂ (205.04). Ber. C 46.86, H 2.59. Gef. C 46.91, H 3.03.

2.6,2'.6'-Tetrachlor-4.4'-bis-[phenyl-xenyl-oxy-methyl]-diphenyl.

2.6,2'.6'-Tetrachlor-4.4'-dibenzoyl-diphenyl, das als Ausgangsmaterial diente, wurde nach den Angaben von E. Müller und H. Neuhoff²²⁾ dargestellt.

1.5 g Diketon werden in 300 ccm trockenem, thiophenfreiem Benzol gelöst. Unter strömendem Stickstoff gibt man eine frisch hergestellte Lösung von Lithium-biphenyl⁴⁾ in etwa 5-proz. Überschuß hinzu. Es tritt sofort ein schwach gelber Niederschlag auf. Nach 6-stdg. Stehenlassen unter Stickstoff wird das Reaktionsgemisch mit Eis und Schwefelsäure zersetzt, mit Wasser gut gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Benzols hinterbleibt ein hellgelber, glasiger Stoff, der mit konz. Schwefelsäure eine leuchtend blaurote Halochromie zeigt. Mit Hilfe der üblichen Lösungsmittel ist das Carbinol nicht durch Umkrystallisieren zu reinigen. Es wird deshalb sofort mit Thionylchlorid verestert.

2.6,2'.6'-Tetrachlor-4.4'-bis-[phenyl-xenyl-chlor-methyl]-diphenyl.

Das Rohcarbinol wird in wenig Benzol gelöst und nach Zugabe von 15 ccm Thionylchlorid 1 Stde. am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsausschluß gekocht. Man versetzt mit trockenem Ligroin und destilliert die Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab, bis das Chlorid zu krystallisieren beginnt. Nach 2-maligem Wiederholen liegt der Stoff analysenrein als farbloses krystallines Pulver vor. Schmp. 272—273°. Ausb. 60%, bezogen auf das Diketon.

5.423 mg Sbst.: 14.20 mg CO₂, 1.91 mg H₂O.

C₅₀H₃₂Cl₆ (845.5). Ber. C 71.03, H 3.81. Gef. C 71.41, H 3.94.

2.6,2'.6'-Tetrachlor-4.4'-bis-[phenyl-xenyl-methyl]-diphenyl.

Die Benzol-Lösung des Chlorids wird in einer mit Reinstickstoff gefüllten Apparatur entweder mit Quecksilber 10 Stdn. geschüttelt oder mit gereinigtem Naturkupfer C bzw. mit molekularem Silber 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Aus der rotbraunen Lösung fällt das feste Radikal in schwach gelben Flocken. Der Niederschlag wird filtriert, mit Petroläther gewaschen und bei Zimmertemperatur im Stickstoffstrom 2 Stdn. getrocknet.

Die rotbraune Lösung färbt sich beim Erhitzen auf 80° so tief dunkelbraun, daß sie in 3 mm starker Schicht fast undurchsichtig ist. Beim Schütteln mit Luft ist das Schmidlin-Phänomen mehrmals zu beobachten.

²²⁾ B. 72, 2073 [1939].

4.882 mg Subst.: 13.585 mg CO₂, 1.68 mg H₂O.

C₅₀H₃₂Cl₄ (774.5). Ber. C 77.51, H 4.16. Gef. C 75.89, H 4.26.

Die Mikroanalyse mußte ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt werden. Das Biradikal war daher schon weitgehend in das Peroxyd übergegangen, wodurch sich die zu niedrigen C-Werte erklären.

Aus der entfärbten Lösung kann man mit Petroläther das Peroxyd als hellgelben Stoff isolieren. Aus Kaliumjodid-Lösung scheidet dieser kein Jod ab. Schmp. 177—179°.

105. Yasuhiko Asahina, Masaru Aoki und Fukuziro Fuzikawa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XCVI. Mitteil.: Über ein neues Depsid „Hypothamnolsäure“.

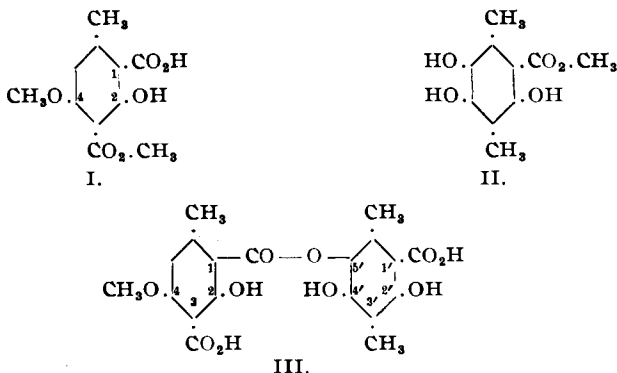
[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokio und der Pharmazeut.

Fachschule zu Kyoto.]

(Eingegangen am 7. April 1941.)

Früher haben Asahina und Yanagita¹⁾ in *Cladonia uncialis* aus Süd-Sachalin Usninsäure und Squamatsäure nachgewiesen. Auf hohen Bergen von Mittel-Hondo sowie von Hokkaido wächst eine Flechte, die man bisher *Cladonia uncialis* f. *obtusata* zu nennen pflegte. Bei der mikrochemischen Untersuchung²⁾ wurde erkannt, daß diese Flechte zwar Usninsäure, aber keine Spur Squamatsäure enthält. Um den Sachverhalt näher kennen zu lernen, haben wir eine größere Menge der betreffenden Flechte extrahiert, wobei wir neben Usninsäure eine kleine Menge eines neuen Depsids isolieren konnten.

Dieses hat die Zusammensetzung C₁₉H₁₈O₁₀ und ist auf Grund der Bildung eines Dimethylesters als eine Dicarbonsäure anzusprechen. Durch hydrolytische Spaltung des Dimethylesters wurden 4-Methyläther-orcin-dicarbonsäure-(1.3)-monomethylester-(3)³⁾ (I) und Oxy-β-orcin-carbonsäure-methyl-



ester (II) erhalten. Wäre die Depsidbindung in *p*-Stellung zur Carboxyl-Gruppe der zweiten Komponente eingetreten, so handelte es sich hier um Oxy-squamatsäure. Berücksichtigt man aber die Tatsache, daß sich die neue

¹⁾ B. 66, 36 [1933].

²⁾ Fortschr. Chem. org. Naturstoffe 1939, II, 53.

³⁾ Fujii u. Osumi, Journ. Pharmac. Soc. Japan 57, 139 [1937].