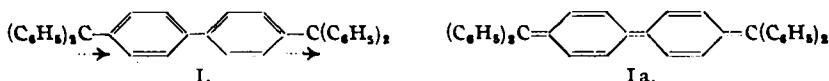


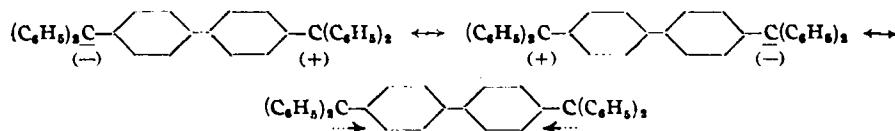
### 143. Eugen Müller und Hermann Pfanz: Über biradikaloide Terphenylderivate\*).

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Instituts d. Friedrich-Schiller-Universität, Jena.]  
(Eingegangen am 13. Mai 1941.)

Frühere Untersuchungen zur Frage der Existenz von Biradikalen<sup>1)</sup> hatten das überraschende Ergebnis geliefert, daß der als typischer Vertreter dieser Stoffklasse angesehene Kohlenwasserstoff von Tschitschibabin (I) in Benzol-Lösung wie auch in festem Zustand diamagnetisch ist. Zum Grundzustand des Moleküls gehört daher der Gesamtspin Null, die Verbindung ist kein echtes Biradikal<sup>2)</sup>. Infogedessen bleibt vom Standpunkt der klassischen Strukturlehre aus für die Formulierung dieses Stoffes nur die chinoide Bindungsart (Ia) übrig.



Diese chinoide Bindungsanordnung wird aber dem auffälligen, hochreaktiven Verhalten der Verbindung nicht gerecht. Zur Deutung der chemischen und physikalischen Befunde wurde daher von B. Eistert<sup>3)</sup> angenommen, daß die beiden Elektronen der „radikalischen“ C-Atome nicht einzeln vorliegen, sondern zu einem Paar zusammengeschlossen sind. Neben diesen Grenzformeln kommen für die Mesomerie noch Anordnungen mit weitgehend „entkoppelten“  $\pi$ -Elektronen, aber mit antiparallelen Spins in Betracht.



Ebenso wie der Tschitschibabinsche Kohlenwasserstoff erwiesen sich die bisher von E. Müller und Mitarbeitern<sup>4)</sup> untersuchten Verbindungen analoger Zusammensetzung als diamagnetisch.

Die vor einiger Zeit gelungene Darstellung von neuen echten Kohlenstoffbiradikalen<sup>5)</sup> gab uns Anlaß, die Synthese solcher Biradikale wieder auf-

\* ) XXI. Mitteilung der Reihe: „Magnetische Untersuchungen organischer Stoffe“. Als Dissertation (H. Pfanz) bei der math.-naturwiss. Fakultät der Universität Jena eingereicht (D 27). Diese, die XX. Mitteil. (B. 74, 807 [1941]), die folgende und spätere Mitteilungen umfassen den Inhalt der am 15. 2. 1941 in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft und am 3. 3. 1941 im Kolloquium des Kaiser-Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung, Heidelberg, gehaltenen Vorträge.

<sup>1)</sup> A. 517, 144 [1935].

<sup>2)</sup> Vergl. E. Hückel, Ztschr. physik. Chem. [B] 84, 339 [1936]; kurze Zusammenfassung der Ergebnisse: Ztschr. Elektrochem. 43, 834 [1937]. Für die liebenswürdige Durchsicht dieser Arbeit sage ich Hrn. Prof. Dr. E. Hückel, Marburg, auch an dieser Stelle meinen besten Dank. Müller.

<sup>3)</sup> B. 69, 2393 [1936]; vergl. auch E. Müller, Neuere Anschauungen d. organ. Chemie, Verlag Springer, 1940, S. 296 usw.

<sup>4)</sup> Vergl. E. Müller u. W. Bunge, B. 69, 2164 [1936].

<sup>5)</sup> Vergl. die XX. Mitteil., I. c.

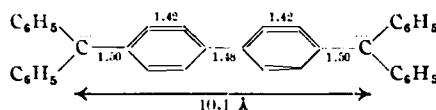
zunehmen, die in ihrer Konstitution weitgehend dem Tschitschibabschen Kohlenwasserstoff entsprechen. Über die von Erfolg begleiteten Versuche berichten wir in dieser und in einigen folgenden Arbeiten.

Bei der Darstellung solcher Verbindungen ließen wir uns von folgenden Überlegungen leiten:

1) Spielt die Entfernung der beiden „radikalischen“ C-Atome eine Rolle?

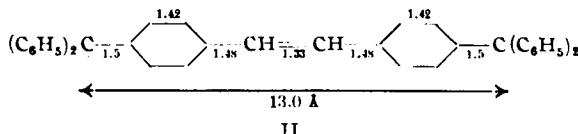
2) Lassen sich Schwierigkeiten bei der Auswertung der magnetischen Befunde infolge möglicher, verwickelter Assoziationserscheinungen durch geeignete Maßnahmen vermeiden?

In dem Diphenylsystem des Tschitschibabschen Kohlenwasserstoffes sind die  $\pi$ -Elektronen der beiden endständigen C-Atome etwa 10.1 Å voneinander entfernt<sup>6)</sup>.



Wie aus dem Diamagnetismus dieser Verbindung folgt, ist die Wechselwirkung der beiden endständig gezeichneten Elektronen noch kräftig genug, um eine freie Drehbarkeit der Diphenylmethyl-Gruppen um die die mittleren Phenylkerne verbindende Achse zu verhindern. Würde die ebene Anordnung gestört sein, so vermindert sich die Kopplung der beiden Molekülhälften durch das letzte Elektronenpaar. Dann entsprechen aber die Verhältnisse den magnetischen Eigenschaften des *meta*-Stoffes von Schlenk, d. h., es müßte ein paramagnetischer Zustand nachweisbar sein<sup>7)</sup>. Es ist nun denkbar, daß mit zunehmender Entfernung der beiden  $\pi$ -Elektronen eine weitere Schwächung der Kopplung der beiden Molekülhälften durch dieses Elektronenpaar hervorgerufen wird. Damit muß eine Störung der ebenen Anordnung bis zur Herstellung einer völlig freien Drehbarkeit der beiden Diarylmethylgruppen um die Diphenylachse verbunden sein und Paramagnetismus auftreten.

Die beiden „radikalischen“ C-Atome lassen sich auf verschiedene Weise „auseinanderziehen“. Ein Versuch in dieser Richtung ist schon früher von G. Wittig<sup>8)</sup> unternommen worden. In dem von ihm dargestellten tiefblauen und äußerst lufempfindlichen Kohlenwasserstoff II

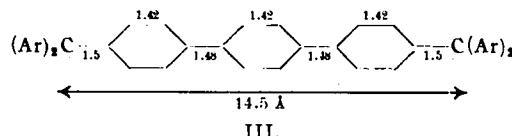


<sup>6)</sup> Dhar, Indian. Journ. Physics 7, 43 [1932]; Pickett, Proceed. Roy. Soc. [London], Ser. A., 142, 333 [1933].

<sup>7)</sup> E. Müller u. I. Müller-Rodloff, A. 517, 144 [1935]; ferner E. Hückel, Ztschr. Elektrochem., 1. c.

<sup>8)</sup> A. 488, 144 [1930].

sind die  $\pi$ -Elektronen der beiden endständigen C-Atome bereits  $\sim 13.0 \text{ \AA}$  voneinander entfernt<sup>9)</sup>. Der Diamagnetismus<sup>10)</sup> dieses Stoffes zeigt aber, daß auch diese Entfernung noch nicht zu einer merklichen Entkopplung beider Molekülhälften ausreicht. Wir gingen daher noch einen Schritt weiter und wandten uns der Synthese von *p*-Terphenylverbindungen (III) zu.

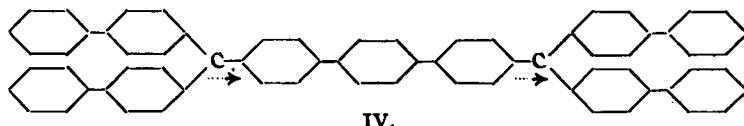


In ihnen ist die Entfernung der beiden  $\pi$ -Elektronen schon auf  $14.5 \text{ \AA}$  gestiegen<sup>6)</sup>. Weiterhin besitzt die Verbindung gegenüber dem Stoff von G. Wittig durch das Dazwischenschlieben eines Benzolkernes statt einer Äthylenbrücke zwischen die Diphenylkerne eine gesteigerte „Konjugationsmöglichkeit“. Dies läßt sich auch an der Zahl der in einer chinoiden Anordnung vorhandenen Doppelbindungen in den genannten Verbindungen erkennen:

	Zahl der
$(Ar)_2C = \text{C}_6H_4 - \text{C}_6H_4 = C(Ar)_2$	7
$(Ar)_2C = \text{C}_6H_4 - \text{CH} - \text{CH} = \text{C}_6H_4 = C(Ar)_2$	8
$(Ar)_2C = \text{C}_6H_4 - \text{C}_6H_4 - \text{C}_6H_4 = C(Ar)_2$	10

die beim Terphenylderivat am größten ist.

Die indirekte Beantwortung der zweiten Frage kann so erfolgen, daß man die „radikalischen“ C-Atome analog zu den echten, atropisomeren Biradikalen der *p*-Diphenylreihe durch stark dissoziationsfördernde Gruppen „belastet“. Hierfür wählten wir wieder Xenygruppen, so daß unser Ziel die Gewinnung des 4,4''-Bis-[dixenyl-methyl]-terphenyls (IV) war.



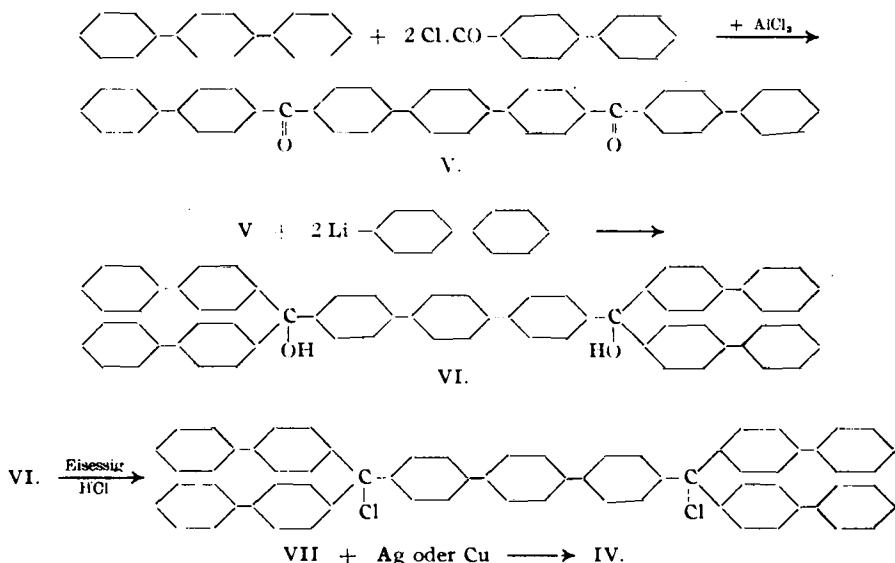
IV.

Über Vorarbeiten in dieser Richtung hatten E. Müller und G. Sok<sup>11)</sup> vor einiger Zeit berichtet. Im Verlauf der neuen Untersuchungen zeigte es sich, daß eine umständliche Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden *p*-Terphenyls nicht erforderlich ist, sondern das käufliche *p*-Terphenyl auf einfache Weise in reinstem Zustand gewonnen werden kann. Die Darstellung von IV führt über folgende Zwischenstufen:

<sup>9)</sup> In II sind die wahrscheinlichsten Entfernungen der einzelnen C-Atome eingesetzt, da eine Abstandsmessung dieses Stoffes noch nicht bekannt ist.

<sup>10)</sup> E. Müller, Angew. Chem. 51, 662 [1938].

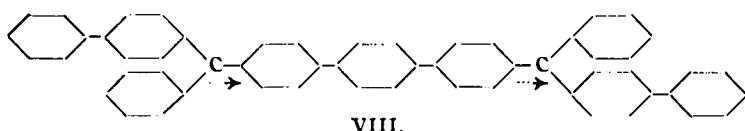
<sup>11)</sup> B. 70, 1990 [1937].



Das Diketon V wird aus *p*-Terphenyl, *p*-Phenyl-benzoylchlorid und Aluminiumchlorid durch Schmelzen im Ölbad bei 190—200° und Zersetzen des Schmelzgutes mit verd. Salzsäure erhalten. Dabei entstehen beträchtliche Mengen von Nebenprodukten, die durch fraktionierte Hochvakuum-Sublimation in einem geeigneten Quarzgefäß bei 335° entfernt werden. Bei 395 bis 400° Bad-Temperatur sublimiert das Diketon. Es ist in den meisten Lösungsmitteln praktisch unlöslich (in siedendem 1,2,4-Trichlor-benzol zu etwa 0,3% löslich) und schmilzt bei 406—408°. Die Umsetzung des Diketons mit Lithiumbiphenyl verläuft wegen der sehr beträchtlichen Schwerlöslichkeit des Diketons sehr schlecht. Durch Anwendung eines Kunstgriffs lässt sich aber die Ausbeute an ditertiärem Carbinol auf über 40% erhöhen. Zu diesem Zweck trägt man das feinst gepulverte Diketon in eine Schmelze von Naphthalin ein, röhrt einige Zeit, setzt dann etwas Benzol und anschließend unter sehr kräftigem Rühren die ätherische Lithiumbiphenyllösung zu. Die besten Ausbeuten erhält man, wenn nach dem Zugeben des Benzols die Temperatur der Suspension auf etwa 25—30° gefallen ist. Man kann zwar auch bei der Temperatur des schmelzenden Naphthalins arbeiten, dann sinkt aber die Ausbeute wegen der Bildung von Quaterphenyl (aus Lithiumbiphenyl) beträchtlich. Nach der Zersetzung mit Wasser werden alle Lösungsmittel mit Wasserdampf abdestilliert. Das auf diesem Wege erhaltene Dicarbinol VI liefert mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine tiefviolettblaue Halochromie. Die Reindarstellung des Dichlorids VII bereitete zunächst beträchtliche Schwierigkeiten. Das aus einer Lösung von VI in Benzol und Eisessig nach längerem Einleiten von HCl erhaltene Produkt wird abfiltriert, zerrieben und in der Mutterlauge wieder aufgekocht. Nach weiterem 12-stdg. Einleiten von HCl erhält man schließlich ein farbloses, reines Chlorid. Die Herausnahme der beiden Cl-Atome aus VII zu IV gelingt leicht beim Behandeln der Benzol-Lösung mit Silber oder Kupferpulver. Man erhält eine auch bei Zimmertemperatur in der Durchsicht intensiv dunkelrote Lösung, die sehr stark dichroitsch ist. In sehr dünner Schicht und in der Aufsicht ist die Lösung dunkelgrün. Die

weiteren Untersuchungen dieses Stoffes wurden durch die äußerst geringe Löslichkeit des Kohlenwasserstoffs in Benzol sehr behindert. Schon eine 1.8-proz. Lösung ist stark übersättigt und läßt in den meisten Fällen den Stoff beim Erkalten sofort ausfallen. Trotzdem gelang es uns durch geeignete und rasche Arbeitsweise doch solche Ansätze durchzuführen, die bei den später erörterten magnetischen Messungen erst nach 1—2 Stdn. den festen Kohlenwasserstoff in dunkelgrünen Krystallen abschieden. Durch Zugabe von Petroläther zur Benzol-Lösung von IV erhält man ein intensiv grasgrünes Pulver. Der einmal aus der Lösung abgeschiedene Stoff ist jetzt sehr schwer löslich geworden. Die dunkelrote bzw. grüne Lösung des Kohlenwasserstoffs ist äußerst empfindlich gegen Luftsauerstoff, womit sofort vollständige Entfärbung eintritt. Das Schmidlin-Phänomen konnten wir nicht beobachten<sup>12)</sup>.

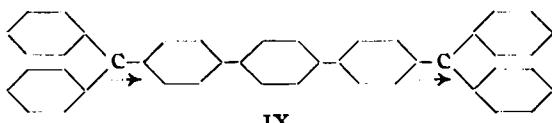
In ganz entsprechender Weise stellten wir das 4.4''-Bis-[xenyl-phenylmethyl]-terphenyl (VIII) her.



Hierzu gingen wir von dem 4.4''-Dibenzoyl-p-terphenyl aus, das nach der Vorschrift von E. Müller und G. Sok<sup>11)</sup> gewonnen wurde. Die Umsetzung des Diketons mit Lithiumbiphenyl wird analog der oben beschriebenen Reaktion ausgeführt. Das entstandene ditertiäre Carbinol gibt mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blaue Halochromie mit einem grünen Ton. Aus dem Carbinol wird über das Chlorid schließlich der Kohlenwasserstoff durch Halogenentzug mittels molekularen Silbers hergestellt.

Die Benzol-Lösung dieses Kohlenwasserstoffs ist ebenfalls stark dichroitisch, ähnlich dem entsprechenden Tetraxylylderivat. In dünner Schicht ist die Lösung wieder grün. An der Luft tritt sofort Entfärbung ein, doch läßt sich das Schmidlin-Phänomen noch beobachten. Der feste Kohlenwasserstoff ist grün.

Schließlich stellten wir noch das 4.4''-Bis-[diphenyl-methyl]-terphenyl IX auf analogem Wege dar.



Das ditertiäre Carbinol — aus dem Dibenzoylterphenyl mit Lithiumphenyl erhalten — gibt mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine tiefrotviolette Halochromie. Der Kohlenwasserstoff IX zeigt am deutlichsten von allen drei Verbindungen dieser Art den Dichroismus rot-grün, so daß die genaue Beschreibung der Lösungsfarbe fast nicht zu geben ist. Nur in sehr dicker Schicht ist die Lösung tiefrot, während in sehr dünner Schicht und in der Aufsicht der grüne Farbton vorherrscht. Beim Erwärmen vertieft sich die Farbe sehr stark und hellt sich beim Abkühlen wieder auf, eine Erscheinung, die sich (unter Stickstoff)

<sup>12)</sup> Allerdings wurde der Versuch ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen in üblicher Weise angestellt.

beliebig oft wiederholen läßt. Auf Zugabe von Petroläther erhält man aus der Benzol-Lösung ein dunkelgelbgrünes Produkt. An der Luft färbt sich der feste Kohlenwasserstoff sofort intensiv orangegelb unter Peroxydbildung. Bei Zutritt von Luft zur Benzol-Lösung läßt sich das Schmidlin-Phänomen 4—5-mal gut beobachten. Die Peroxyde aller Kohlenwasserstoffe setzen aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung Jod in Freiheit.

Die Abstufung der Farbe und des reaktiven Verhaltens der drei Terphenylverbindungen in Abhängigkeit von der Substitution entspricht den Befunden Schlenks an entsprechenden Triarylmethylen.

Das tetraxenylsubstituierte Terphenylderivat IV ähnelt in seinem Aufbau weitgehend einem doppelten Trixenylmethyl. Man wird daher nicht fehl gehen in der Annahme, daß diese Verbindung in Lösung überwiegend monomer vorliegt. Eine Molekulargewichts-Bestimmung mußte wegen der Schwierlichkeit des Kohlenwasserstoffs in Benzol ausscheiden. Dagegen lieferte die Molekulargewichts-Bestimmung des Tetraphenylproduktes IX ein Mol.-Gew., das überwiegend für das Vorhandensein einer dimeren Verbindung bei der Temperatur des gefrierenden Benzols spricht, in Analogie zum Hexaphenyl- bzw. Hexadiphenyläthan. Eine Konzentrationsabhängigkeit des Mol.-Gew. konnten wir innerhalb der von uns untersuchten Grenzen 3.8% bis 1.1% nicht feststellen.

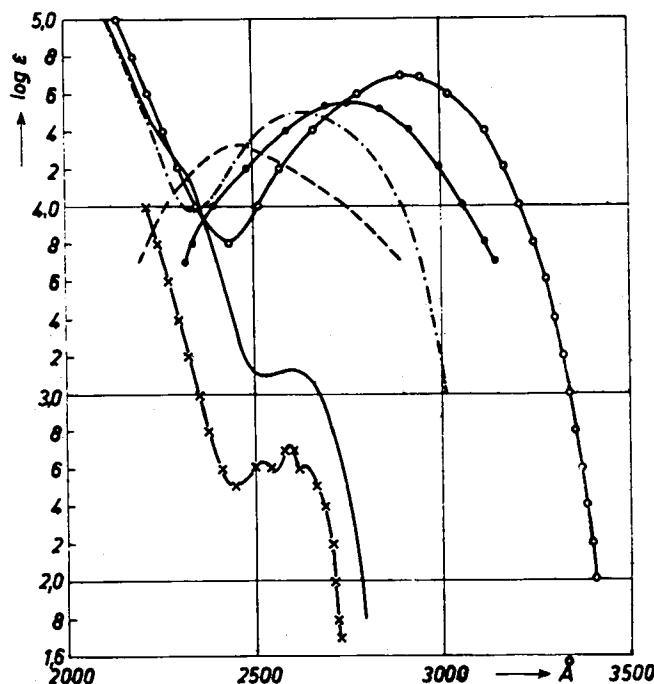
Zur Sicherstellung der Konstitution unserer neuen Kohlenwasserstoffe nahmen wir wieder die Ultraviolet-Absorptionsspektren der entsprechenden ditertiären Carbinole auf. In der Abb. 1 sind zum Vergleich noch die U.V.-Spektren des *p,p'*-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-diphenyls bzw. -benzojs sowie des Triphenylcarbinols eingezeichnet. Die beiden erstgenannten Verbindungen entsprechen in ihrer gesicherten Konstitution dem neu dargestellten 4,4''-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-terphenyl. Das Benzolderivat, das Dicarbinol des Thieleschen Kohlenwasserstoffs zeigt ein wenig ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei etwa 2640 Å und eine Extinktion im  $\lambda_{\max}$ . von  $\log \epsilon_1 = 3.12$ . Beim Übergang zum ditertiären Carbinol des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs erscheint eine breite Bande bei  $\lambda_{\max} = 2630$  Å, also fast an derselben Stelle wie bei dem Benzolderivat. Aber die Extinktion ist beim Übergang Benzol → Diphenylderivat gewaltig gestiegen, für  $\lambda_{\max}$ . ist  $\log \epsilon_2 = 4.52$ . Die Differenz  $\log \epsilon_2 - \log \epsilon_1 = 4.52 - 3.12 = 1.40$  entspricht einem Verhältnis der Absorptionsintensitäten von 1:25. Dieses Intensitätsverhältnis läßt in Übereinstimmung mit unseren früheren Erfahrungen darauf schließen, daß kein atropisomeres Diphenylderivat vorliegt wie es auch die bekannte Konstitution dieser Verbindung erfordert.

Beim Übergang zum Terphenylderivat verschiebt sich das Absorptionsmaximum nach  $\lambda = 2920$  Å, also um ungefähr 290 Å. Die Extinktion steigt im  $\lambda_{\max}$ . auf  $\log \epsilon = 4.7$  an. Das Intensitätsverhältnis ist demnach  $4.7 - 4.52 = 0.18$ , d. h. 1:1.5. Der Habitus beider Kurven ist der gleiche. Die entsprechenden Verhältnisse findet man bei den U.V.-Absorptionsspektren von Diphenyl und Terphenyl wieder (vergl. Abbild. 1). Die Verschiebung im  $\lambda_{\max}$ . beträgt hier ungefähr 300 Å, das Intensitätsverhältnis im  $\lambda_{\max}$ : 1:1.7<sup>13</sup>.

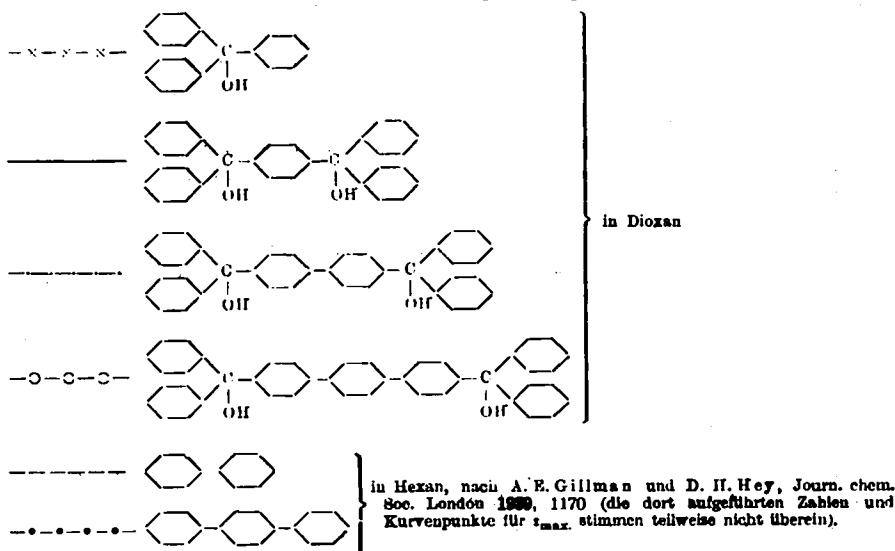
Der Vergleich der U.V.-Absorptionsspektren der ditertiären Carbinole und der entsprechenden Kohlenwasserstoffe zeigt eindeutig, daß unsere neue Verbindung die aus der Synthese erschlossene Konstitution hat.

<sup>13)</sup> A. E. Gillman u. D. H. Hey, Journ. chem. Soc. London 1939, 1170.

Das von uns aufgenommene U.V.-Absorptionsspektrum des 4,4'-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-diphenyls liefert ferner einen interessanten Vergleich mit dem von anderer Seite<sup>14)</sup> kürzlich untersuchten Spektrum des gleichen

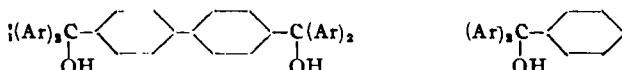


Abbild. 1. U.V.-Absorptionsspektren



<sup>14)</sup> W. Theilacker u. W. Ozegowski, B. 73, 898 [1940].

ditertiären Carbinols in Form seines Carbeniumsulfats. Der eine von uns hatte bereits in der vorangehenden Mitteilung\*) darauf hingewiesen, daß ein direkter Vergleich der Spektren dieser Carbeniumsalze mit den U.V.-Spektren der von uns zur Sicherstellung der Konstitution der neuen atropisomeren Biradikale herangezogenen Diphenylderivate nicht zulässig ist<sup>15)</sup>. Zur Konstitutionsermittlung vergleicht man Höhe und Lage der Hauptbanden im U.V. von atropisomeren Diphenylverbindungen mit den entsprechend substituierten „hälftigen“ Benzolderivaten, also beispielsweise die Verbindungen:



Das in Äther aufgenommene Triphenylcarbinol<sup>16)</sup> zeigt mehrere kleine, eng beieinanderliegende Banden bei den Wellenlängen 2540, 2600, 2660 und 2720 Å und für  $\lambda = 2600$  Å eine Extinktion  $\log \epsilon = 2.84$ . Das von uns in Dioxan aufgenommene U.V.-Spektrum zeigt nur noch drei kleine nebeneinanderliegende Maxima bei den Wellenlängen 2530, 2590 und 2640 Å und für  $\lambda_{\max} = 2590$  Å eine Extinktion  $\log \epsilon = 2.74$ . Das „doppelte“ Carbinol hat demgegenüber nur ein breites Band mit einem  $\lambda_{\max}$  bei 2630 Å. Eine wesentliche Verschiebung des  $\lambda_{\max}$  hat nicht stattgefunden, dafür ist aber die Extinktion auf  $\log \epsilon = 4.5$  angestiegen. Das Verhältnis beider Extinktionen beträgt daher  $\log \epsilon_2 - \log \epsilon_1 = 4.5 - 2.74 = 1.76$ , d. h. 1:57.5. Dies entspricht unseren Erfahrungen an U.V.-Spektren entsprechender Verbindungen. Dagegen beträgt das Verhältnis der Extinktionen bei den Carbeniumsalzen obiger Carbinole nur 1:2.2, wozu noch eine Verschiebung der Bandenmaxima um etwa 950 Å tritt! Dies zeigt deutlich, daß die an U.V.-Spektren 4-fach *ortho*-substituierter Diphenylderivate und ihrer entsprechenden unsubstituierten Verbindungen gewonnenen Erfahrungen nicht auf die sichtbaren Spektren der Carbeniumsalze übertragen werden können. Es ist zumindest nicht unsere Absicht gewesen und wir haben uns gehütet, aus den für die U.V.-Spektren einer bestimmten Stoffklasse gültigen Regeln eine allgemeine Gesetzmäßigkeit etwa für Spektren der Carbeniumsalze im Sichtbaren abzuleiten. Die sinngemäße Anwendung der von den amerikanischen Forschern<sup>17)</sup> gefundenen und von uns bestätigten Regel hat in allen bisher untersuchten Fällen klare Ergebnisse geliefert<sup>18)</sup>.

Die Prüfung auf einen Radikalcharakter unserer neuen Kohlenwasserstoffe führten wir wieder mittels des Verhaltens der Verbindungen im inhomogenen Magnetfeld aus. Alle drei Terphenylkohlenwasserstoffe (IV, VIII, IX) sind paramagnetisch, stellen also biradikalische Stoffe dar.

<sup>15)</sup> Auf die uns zurzeit im Original nicht zugängliche Arbeit von M. T. O'Shaughnessy u. W. H. Rodebush, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 2906 [1940], kommen wir in einer folgenden Arbeit zurück. In dieser Arbeit werden die von uns aus den vorliegenden U.V.-Spektren gezogenen Schlüsse bestätigt.

<sup>16)</sup> L. C. Anderson, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 208 [1928].

<sup>17)</sup> Pickett, Walter u. France, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2296 [1936].

<sup>18)</sup> Siehe auch O'Shaughnessy u. Rodebush, l. c.

Beginnen wir die Besprechung der magnetischen Messungen am Tetraxylen-terphenylderivat IV, bei dem die Verhältnisse am übersichtlichsten liegen. In der folgenden Tafel 1 sind die magnetischen Meßergebnisse der zur Darstellung der Terphenylkohlenwasserstoffe benötigten Vorstufen wiedergegeben. Die molaren Diasusceptibilitäten stimmen gut mit den nach Pascal berechneten überein. Auf gewisse Abweichungen der Mol.-Susceptibilitäten der Diketone kommen wir in der folgenden Arbeit noch zu sprechen.

Tafel 1.  
Magnetische Messungen der Vorstufen.

Substanz	Summenformel	Mol.-Gew.	T	$\chi_{\text{gef.}} \times 10^4$	$\chi_{\text{mol gef.}} \times 10^4$	$\chi_{\text{mol ber.}} \times 10^4$
	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	230	291	0.678	156 ± 3	156
	C <sub>44</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	590	291	0.579	342 ± 10	364
	C <sub>48</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	898	291	0.642	576 ± 15	587
	C <sub>48</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>2</sub>	935	291	0.597	558 ± 15	613
	C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	746	291	0.553	413 ± 10	487
	C <sub>48</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>2</sub>	783	291	0.637	498 ± 15	513
	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	438	291	0.571	250 ± 10	264
	C <sub>44</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	594	291	0.644	383 ± 10	387
	C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub>	631	291	0.608	383 ± 10	413

Die Meßergebnisse an den festen Kohlenwasserstoffen IV und IX sind in der folgenden Tafel 2 zusammengestellt.

Tafel 2.  
Magnetische Messungen der festen Biradikaloide.

T	$\chi_{\text{gef.}} \times 10^6$	$\chi_{\text{Mol gef.}} \times 10^6$	$\chi_{\text{Mol ber.}} \times 10^6$ aus dem Dichlorid	$\chi_p \times 10^6$	$\chi_{p/2} \times 10^6$	% Biradikal *) **)
90	+ 1.340	+ 1158	- 518	+ 1676	+ 838	20.4 ± 2
195	+ 0.343	+ 296	- 518	+ 814	+ 407	21.3 ± 2
293	+ 0.044	+ 38	- 518	+ 556	+ 278	21.8 ± 2

C1(C)C2=C(C=C2)C3=C(C=C3)C=C4C=C(C=C4)C=C1 (IV) (Mol.-Gew. 864)

T	$\chi_{\text{gef.}} \times 10^6$	$\chi_{\text{Mol gef.}} \times 10^6$	$\chi_{\text{Mol ber.}} \times 10^6$ aus dem Dichlorid	$\chi_p \times 10^6$	$\chi_{p/2} \times 10^6$	% Biradikal *) **)
90	+ 0.670	+ 375	- 343	+ 718	+ 359	8.7 ± 1
195	- 0.020	- 11	- 343	+ 332	+ 166	8.7 ± 1
293	- 0.221	- 124	- 343	+ 219	+ 110	8.7 ± 1
333	- 0.224	- 125	- 343	+ 218	+ 109	9.8 ± 1
353	- 0.215	- 120	- 343	+ 223	+ 112	10.6 ± 1
373	- 0.161	- 90	- 343	+ 253	+ 127	12.7 ± 1.5
393	- 0.135	- 76	- 343	+ 267	+ 134	14.4 ± 1.5
413	- 0.180	- 101	- 343	+ 242	+ 121	13.4 ± 1.5
433	- 0.367	- 205	- 343	+ 138	+ 69	8.0 ± 1.5
453	- 0.493	- 276	- 343	+ 67	+ 34	4.1 ± 1.5

C1(C)C2=C(C=C2)C3=C(C=C4C=C(C=C4)C=C1)C=C3 (IX) (Mol.-Gew. 560)

\*) Die Berechnung der Biradikalanteile der festen Stoffe ist versuchsweise analog zu den Berechnungen der Lösungen dieser Verbindungen vorgenommen worden, da über die wirklichen Verhältnisse im festen Zustand hier zurzeit keine weiteren Aussagen gemacht werden können. Die angegebenen Zahlen für den Biradikalanteil im festen Zustand können daher bis auf weiteres nicht als Absolutwerte angesprochen werden, sondern sollen nur zu Vergleichen zwischen nahe verwandten Stoffen dienen.

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

Wie ein Blick auf die Tafel 2 lehrt, ist die Verbindung IV im festen Zustand stark paramagnetisch, jedoch beträgt der Magnetonenwert nur  $\mu_{\text{eff}} = 0.8$  (vergl. Tafel 4). Wie aus dem  $1/\chi_{p/2}$ —T-Diagramm (Abbildung 2) hervorgeht, erfüllt die Verbindung mit einem  $\Delta$ -Wert von  $-13^\circ$  recht gut das

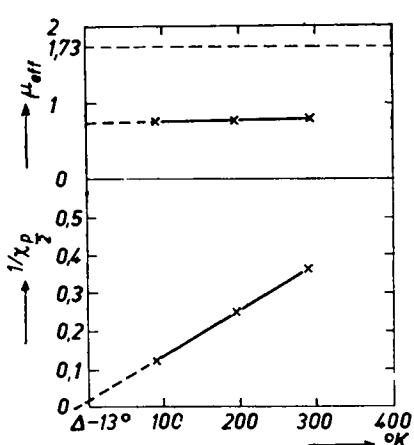


Abbildung 2.  $1/\chi_{p/2}$ —T und  $\mu_{\text{eff}}$ —T Diagramm von 4,4''-Bis-[dixenyl-methyl]-terphenyl (IV).

Curie-Weiß-Gesetz. Die Verbindung befindet sich hiernach in einem  $\Sigma$ -Zustand.

Die Benzol-Lösung von IV liefert für eine 1.8-proz. Lösung bei Zimmer-temperatur und höherer Temperatur ebenfalls eine sehr beträchtliche, spezifische paramagnetische Suszeptibilität (vergl. Tafel 3). In Analogie zu

Tafel 3.

## Magnetische Messungen der Benzol-Lösungen.

									(IV) (Mol.-Gew. 864)
Gehalt %	T	$\chi_{\text{gef.}} \times 10^6$ *)	$\chi_{\text{Sbst. gef.}} \times 10^6$	$\chi_{\text{Mol Sbst. gef.}} \times 10^6$	$\chi_{\text{Mol ber. aus dem Dichlorid}} \times 10^6$	$\chi_p \times 10^6$	$\chi_{p/\chi} \times 10^6$	% Biradikal	
1.80	291	—0.6787	+0.9500	+820	—518	+1338	+669	53 ± 5	
	353	—0.6782	+0.7278	+628	—518	+1146	+573	54 ± 5	
									(VIII) (Mol.-Gew. 712)
Gehalt %	T	$\chi_{\text{gef.}} \times 10^6$ *)	$\chi_{\text{Sbst. gef.}} \times 10^6$	$\chi_{\text{Mol Sbst. gef.}} \times 10^6$	$\chi_{\text{Mol ber. aus dem Dichlorid}} \times 10^6$	$\chi_p \times 10^6$	$\chi_{p/\chi} \times 10^6$	% Biradikal	
2.00	291	—0.6905	+0.1900	+135	—458	+ 593	+297	23 ± 3	
	353	—0.6703	+0.9800	+697	—458	+1155	+578	55 ± 5	
3.90	291	—0.6896	—0.2231	—159	—458	+ 299	+150	12 ± 2	
	353	—0.6549	+0.5539	+394	—458	+ 852	+426	40 ± 4	
									(IX) (Mol.-Gew. 560)
Gehalt %	T	$\chi_{\text{gef.}} \times 10^6$ *)	$\chi_{\text{Sbst. gef.}} \times 10^6$	$\chi_{\text{Mol Sbst. gef.}} \times 10^6$	$\chi_{\text{Mol ber. aus dem Dichlorid}} \times 10^6$	$\chi_p \times 10^6$	$\chi_{p/\chi} \times 10^6$	% Biradikal	
2.00	291	—0.6949	—0.0300	— 17	—343	+326	+163	13 ± 2	
	353	—0.6714	+0.9250	+518	—343	+861	+431	41 ± 4	
3.97	291	—0.6902	—0.2470	—138	—343	+205	+103	8 ± 1.5	
	353	—0.6607	+0.3880	+217	—343	+560	+280	27 ± 3	
x 5.20	291	—0.6964	—0.3642	—204	—343	+139	+ 70	6 ± 1.5	
	353	—0.6614	+0.2004	+112	—343	+455	+228	22 ± 2	
x 10.65	291	—0.6871	—0.5034	—282	—343	+ 61	+ 31	2.5 ± 1.5	
	353	—0.6418	—0.1118	— 63	—343	+280	+140	13 ± 2	

\*) Die angegebenen Werte sind schon in der dritten Stelle ungenau; der Versuchsfehler wird bei dieser Zusammenstellung in der letzten Spalte bei der Angabe der Radikalprozente sichtbar. — Die mitgeteilten Werte stellen Mittelwerte aus jeweils 6 Mehrserien dar.

unseren Erfahrungen an echten, atropisomeren Biradikalen und unter Berücksichtigung des chemischen Verhaltens dieses Stoffes im Verhältnis zu den z. Tl. vollständig durch Phenyl- statt Xenylgruppen substituierten Terphenylverbindungen wird man nicht fehl gehen, die Verbindung in Lösung als weitgehend monomolekular zu betrachten. Dann sind nur  $53 \pm 5\%$  im biradikalischen Zustand vorhanden<sup>19)</sup>. Hierbei ist die an atropisomeren echten Biradikalen gewonnene Voraussetzung gemacht, daß das magnetische Moment der Verbindung von den beiden unabhängigen Einzelelektronen bestimmt wird, von denen jedes das Spindrehmoment  $S = 1/2$  besitzt. Würde ein Zustand mit dem Gesamtspin  $S = 1$  vorliegen, so verringerte sich der paramagnetische Anteil auf 40%. Bisher liegen jedoch keine zwingenden Gründe vor, diese Annahme zu machen. Ganz im Gegenteil, unsere Erfahrungen sprechen für das Vorliegen eines Zustandes, in dem das magnetische Moment — wenn überhaupt vorhanden — von den beiden unabhängigen Einzelelektronen herrührt.

Die bei 80° wiederholte magnetische Messung der Benzol-Lösung von IV zeigt innerhalb der Fehlergrenzen unseres Verfahrens praktisch denselben biradikalischen Anteil,  $54 \pm 5\%$ . Auch diese Unabhängigkeit des Biradikal-Anteils von der Temperatur spricht eindeutig dafür, daß die Verbindung ganz überwiegend in monomerer Form gelöst ist.

Nach den Erfahrungen von W. Schlenk an Triarylmethylen und unseren eigenen an atropisomeren, echten Biradikalen müßte unser Terphenylderivat (IV) zumindest zu 90% als Biradikal in Lösung vorliegen, falls hier dieselben Verhältnisse gelten wie bei den atropisomeren Biradikalen. Jedes „radikalische“ C-Atom ist in unserem Falle mit sozusagen  $5^{1/2}$  Phenylkernen „belastet“, während im Trixenylmethyl 6 Phenylkerne ( $\alpha = 1$ )<sup>20)</sup>, im Dixenylphenylmethyl 5 Phenylkerne ( $\alpha = 0.8$ ) vorhanden sind. Das atropisomere Tetraxenyl-diphenylderivat (5 Phenylkerne) liegt nach Versuchen von E. Tietz\*) in 2-proz. Benzol-Lösung zu mindestens 75% als Biradikal vor. Das Tetraxenyl-terphenylderivat (IV) stellt daher kein Analogon zum Trixenylmethyl dar, sein Paramagnetismus spricht vielmehr für das Vorliegen eines Bohrschen Magnetons pro Molekül. Da nach allen Erfahrungen in der Radikalchemie eine weitergehende Dissoziationsfördernde Substitution nicht mehr möglich erscheint, hat das Tetraxenylterphenylderivat IV damit praktisch die Grenze des möglichen Paramagnetismus erreicht.

Wie kann man sich diese Befunde erklären?

Eingangs war bereits darauf hingewiesen worden, daß die Berechnung des Diamagnetismus für den Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff nur für eine ebene Molekülanordnung gilt. Ist dagegen die ebene Anordnung gestört, so wird die Kopplung der beiden Molekülteile durch das letzte bindende  $\pi$ -Elektronenpaar geringer, es wird Paramagnetismus auftreten. Hierzu reicht aber weder die Substitution der „radikalischen“ C-Atome im Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff aus, noch ist die Bindung des letzten Elektronenpaares genügend „auseinandergezogen“ (weich). Gehen wir jetzt zum entsprechenden Terphenylderivat über, so tritt bei dieser Verbindung eine genügende Schwächung der Kopplung beider Molekülteile ein.

<sup>19)</sup> Die Berechnung des Biradikalanteils ist hier versuchsweise wie beim Hexaphenyläthan durchgeführt.

<sup>20)</sup>  $\alpha$  = Spaltungsgrad.

Hinzu tritt eine Unterstützung dieses Effektes durch die Substitution der „radikalischen“ C-Atome mit Xenyresten. Die ebene Anordnung ist gestört, und es kann sich bei genügend freier Rotation<sup>21)</sup> ohne Bevorzugung gewisser Stellungen im Mittel sowohl die ebene, als auch im Grenzfall die um 90° gegeneinander verdrehte Anordnung der Molekülteile in gleicher Häufigkeit zueinander einstellen. Die Anregungsenergie beider Zustände, des diamagnetischen und des paramagnetischen, wäre in diesem Fall wenig oder gar nicht voneinander verschieden. Würde nur der paramagnetische Zustand vorhanden sein, müßte nach unseren Erfahrungen ein Magnetonenwert von  $2.\sqrt{3}$  zu finden sein. Da wir nur etwa  $1.\sqrt{3}$  Bohrscher Magnetonen feststellen können, liegt das Tetraxenyl-terphenylderivat offenbar an der Grenze des Paramagnetismus, der in solchen Fällen erreicht werden kann. Ein Hinausgehen dieses Wertes über ein Bohrsches Magneton sollte dann in Übereinstimmung mit unseren Erfahrungen nur bei einer Bevorzugung der Verdrillung bzw. Senkrechtkstellung der beiden Molekühläften möglich sein. Diese Deutung scheint uns in Übereinstimmung mit den von E. Hückel<sup>22)</sup> ausgeführten quantentheoretischen Berechnungen an derartigen Kohlenwasserstoffen zu sein, und sie trägt unseres Erachtens am besten zur Erklärung des gesamten Verhaltens dieser Stoffe bei.

Ein echtes Biradikal mit einem Magnetonenwert von zwei Bohrschen Magnetonen dürfte auf diesem Wege nicht erreichbar sein. Verbindungen dieser Art enthalten daher mehrere, mitunter, wie in unserem Fall, zu gleichen Anteilen vorhandene diamagnetische und paramagnetische Elektronenzustände. Im Tetraxenylderivat IV sind diese Zustände energetisch nur wenig oder gar nicht voneinander verschieden. Die beiden Zustände lassen sich durch die nicht mesomeren Anordnungen — denen auch eine verschiedene räumliche Atomanordnung entspricht —



wiedergeben, die hier maximal zugunsten des paramagnetischen Zustandes mit parallelen Spins verschoben sind. So erscheint das alte Problem der „Valenztautomerie“ in neuem Gewande, und wie wir glauben, einer auch in den Grundlagen sichereren und richtigeren Lösung zugeführt, als es früher ohne Kenntnis des magnetischen Verhaltens und ohne theoretisch-physikalische Begründung möglich war.

Für Stoffe dieses Typus hat E. Weitz<sup>23)</sup> vor einiger Zeit den Namen quasi-Radikale vorgeschlagen. Wir erinnern hierzu an einen Namen, der schon früher von G. Wittig<sup>24)</sup> gelegentlich im Schrifttum verwendet wurde. Da Stoffe dieser Art nie echte Biradikale, dagegen nur biradikalähnlich werden können, halten wir den Namen „Biradikaloid“ für sinngemäßiger.

Das 4.4"-Bis-[xenyl-phenyl-methyl]-terphenyl (VIII) ist in seinen Benzol-Lösungen ebenfalls paramagnetisch (vergl. Tafel 3). Der geringeren Sub-

<sup>21)</sup> Das Molekül enthält jetzt zwei Drehstellen. Die beiden Bindungen rechts und links vom mittleren Benzolkern sind die Drehachsen, um die sich die endständigen Gruppen drehen können.

<sup>22)</sup> Ztschr. Elektrochem. 48, 752, 827 [1937].

<sup>23)</sup> Ztschr. Elektrochem. 47, 71 [1941].

<sup>24)</sup> B. 69, 2091 [1936].

stitution an den „radikalischen“ C-Atomen entspricht eine bei Zimmertemperatur geringere Dissoziation und damit eine geringere spezifische paramagnetische Suszeptibilität. Legt man auch dieser Verbindung zur Berechnung der Biradikalanteils<sup>25)</sup> ein Gleichgewicht nach Art des Hexaphenyläthans zugrunde, so sind in einer 2-proz. Benzol-Lösung bei 20° rund 23±3, bei 80° dagegen 55±5% Biradikal vorhanden. Der Kohlenwasserstoff VIII ist seiner Zusammensetzung nach ein Analogon zum Dixenyl-phenyl-methyl, müßte daher bei 80° in seinen verd. Lösungen weitgehend als monomeres Biradikal vorliegen und in magnetischer Hinsicht dem Wert von zwei Bohrschen Magnetonen nahekommen. Im Gegensatz hierzu erreicht die Verbindung nur den Wert von einem Bohrschen Magneton. In diesem Verhalten kommt deutlich die nahe Verwandtschaft der beiden Kohlenwasserstoffe IV und VIII zum Ausdruck. VIII ist daher ebenfalls als ein Biradikaloid anzusehen.

Das magnetische Verhalten des 4,4''-Bis-[diphenyl-methyl]-terphenyls (IX) zeigt eine Besonderheit, die wir hier zum erstenmal beobachten konnten.

Der feste Stoff ist zunächst paramagnetisch, auch IX ist damit eine biradikalische Verbindung. Um einen Überblick über das magnetische Verhalten dieses Stoffes zu bekommen, haben wir die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität in dem Gebiet von 90° K bis 453° K untersucht. Die Ergebnisse sind in dem Diagramm der Abbild. 3 wiedergegeben. Als Abszisse ist in üblicher Weise die absolute Temperatur, als

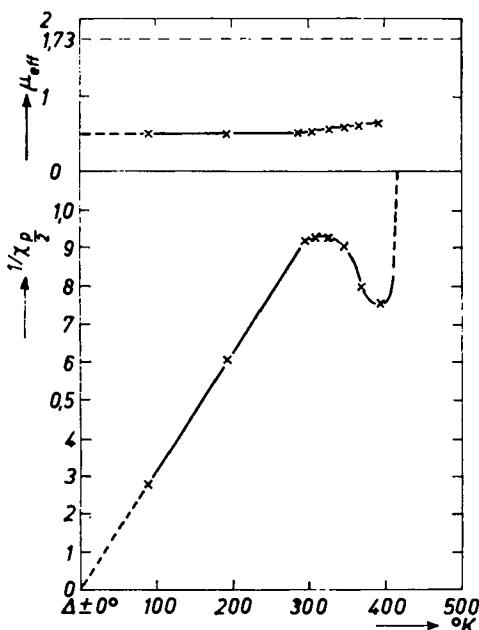
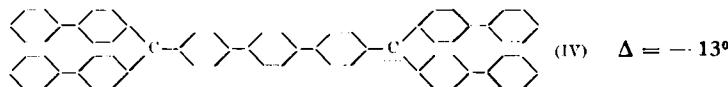


Abbildung 3.  $1/\chi_{p/}$ -T- und  $\mu_{eff}$ -T-Diagramm von 4,4''-Bis-[diphenyl-methyl]-terphenyl(IV).

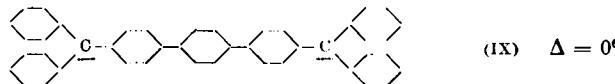
Ordinate  $1/\chi_{p/}$  aufgetragen. Im Temperaturgebiet von 90° bis 293° K ist keine Besonderheit zu erkennen. Beschränkt man sich auf dieses Temperaturgebiet, so hat die Verbindung den  $\Delta$ -Wert 0, gehorcht also sehr gut dem Curie-Gesetz. Dies weist in Übereinstimmung mit unseren früheren Erfahrungen darauf hin, daß die Verbindung sich in einem  $\Sigma$ -Zustand befindet. Bei höherer Temperatur tritt überraschenderweise ein Umbiegen der Geraden ein, das ein über das Curie-Gesetz hinausgehendes Anwachsen des Paramagnetismus anzeigt. Man erhält eine hyperbelähnliche Kurve, deren linker Ast sich dem Wert  $1/\chi_{p/} = 0$  für sehr tiefe Temperaturen nähert, während der rechte Ast bei einer Temperatur von etwa 630° K ebenfalls den Wert  $1/\chi_{p/} = 0$  erreichen würde. Der rechte Kurventeil ist aber nur bis etwa 400° K reell, da oberhalb dieser Temperatur eine Zersetzung der Substanz eintritt,

<sup>25)</sup> Vergl. hierzu die späteren Ausführungen.

Tafel 4.  
Werte von  $1/\chi_{p/2}$  und  $\mu_{\text{eff.}}$  (zu Abbild. 2 und 3).



T	$\chi_{p/2} \times 10^6$	$1/\chi_{p/2} \times 10^4$	$\chi_{p/2} \times T$	$\mu_{\text{eff.}}$
90	+838	0.119	0.0750	0.7 <sub>8</sub>
195	+407	0.246	0.0794	0.8 <sub>0</sub>
293	+278	0.360	0.0801	0.8 <sub>1</sub>



T	$\chi_{p/2} \times 10^6$	$1/\chi_{p/2} \times 10^4$	$\chi_{p/2} \times T$	$\mu_{\text{eff.}}$
90	+359	0.279	0.0323	0.5 <sub>1</sub>
195	+166	0.602	0.0323	0.5 <sub>1</sub>
293	+110	0.913	0.0321	0.5 <sub>1</sub>
333	+109	0.917	0.0363	0.5 <sub>4</sub>
353	+112	0.897	0.0394	0.5 <sub>6</sub>
373	+127	0.791	0.0472	0.6 <sub>2</sub>
393	+134	0.749	0.0527	0.6 <sub>6</sub>
413	+121	0.826	0.0500	0.6 <sub>4</sub>
433	+ 69	1.449	0.0299	0.4 <sub>9</sub>
453	+ 34	2.985	0.0154	0.3 <sub>8</sub>

kenntlich an dem starken Ansteigen des rechten Kurvenastes. Erhitzt man aber die Substanz nur auf 373° K, dann ist die Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus in ähnlicher Weise wiederholt zu erkennen.

Aus diesen magnetischen Messungen folgt, daß mit steigender Temperatur oberhalb von 300° K die Verbindung in zunehmendem Maße einen paramagnetischen Zustand zu erkennen gibt. Man könnte zunächst daran denken, daß mit steigender Temperatur ein Zerfall einer diamagnetischen Komponente in eine paramagnetische statt hat. Dies käme einer reversiblen Spaltung der entweder als langkettige Polymere oder als größere Ringe oder als dimere Gebilde im festen Zustand vorhandenen diamagnetischen Tieftemperaturkomponente gleich. Wie aus den weiter unten mitgeteilten Spaltungswärmern ersichtlich ist, würde hierzu immerhin eine beträchtliche Energie erforderlich sein. Ein zusätzlicher Paramagnetismus ist auch dadurch möglich, daß bei IX im Gegensatz zu IV und VIII die „Verdrillung“ infolge der geringeren Belastung der „radikalischen“ C-Atome erst bei höherer Temperatur in Erscheinung tritt.

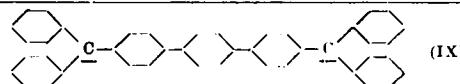
Da im festen Zustand schließlich noch andere Effekte eine Rolle spielen werden und die Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus nur in diesem einen Falle bei Temperaturen über 80° untersucht worden ist, möchten wir vorerst aus diesem Verhalten von IX keine weiteren Schlüsse ziehen.

Die 2-proz. Benzol-Lösungen von IX weisen einen Paramagnetismus auf, der einem Biradikalgehalt von  $13 \pm 2\%$  bei 291° K und  $41 \pm 4\%$  bei 353° K

entspricht. Würde die Verbindung ein echtes Biradikal darstellen, so sollte sie als Analogon zum Xenyl-diphenyl-methyl erscheinen. Wegen des Fehlens von Versuchsdaten kann man nur die entsprechenden Werte bei + 5° und + 20° vergleichen. Das Xenyl-diphenyl-methyl hat schon bei 5°, also einer wesentlich niedrigeren Temperatur als der von uns an Lösungen von IX gemessenen einen etwas höheren Spaltungsgrad ( $\alpha = 0.15$ ). Die Analogie der neuen von uns dargestellten Kohlenwasserstoffe IV, VIII, IX ist unverkennbar. Untereinander verglichen, macht sich hier ein analoger Substituenteneinfluß auf den Spaltungsgrad geltend, wie er bei den Triarylmethylen bekannt ist. IX ist demnach ebenfalls als ein biradikaloides Terphenylderivat anzusprechen. Alle drei Terphenylderivate IV, VIII und IX sind keine Analoga zu den entsprechenden einfachen und doppelten Triaryl-methylen.

Im Gegensatz zu den echten Biradikalen sind die Verbindungen IV, VIII und IX nur biradikalähnlich.

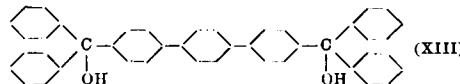
Tafel 5.  
Mol.-Gew.-Bestimmungen.



%-Gehalt der Benzol-Lösung	Mol.-Gew. ber.	$\Delta_{\text{Mittel}}$	Mol.-Gew. Mittel
1.1		0.042	1340
1.2		0.045	1370
2.5	560	0.102	1250
3.2		0.152	1090
3.4		0.169	1040
3.8		0.174	1110

Peroxyd von IX

%-Gehalt der Benzol-Lösung	Mol.-Gew. für offenes Dimeres ber.	$\Delta_{\text{Mittel}}$	Mol.-Gew. Mittel
1.1		0.052	1040
1.2	1186	0.055	1100
2.2		0.083	1310



%-Gehalt der Benzol-Lösung	Mol.-Gew. ber.	$\Delta_{\text{Mittel}}$	Mol.-Gew. Mittel
1.0	594	0.088	600

Um einen ersten Einblick in die Assoziationsverhältnisse des Biradikaloids IX zu erhalten, haben wir eine Reihe von Mol.-Gew.-Bestimmungen in Benzol in Abhängigkeit von der Konzentration durchgeführt. Das

durchschnittliche Mol.-Gew. ist, wie die Tafel 5 zeigt, innerhalb einer allerdings noch ziemlich großen Fehlergrenze konzentrationsunabhängig und entspricht dem Dimeren. Dies besagt jedoch nicht, daß der Kohlenwasserstoff IX auch wirklich überwiegend dimer in Lösung vorhanden sein muß. Liegt eine Polymerisation vor, so könnte das dimere Mol.-Gew. vorgetäuscht sein. Eine Entscheidung, ob Ring- oder Kettenpolymerisation eingetreten ist, läßt sich aber unter Berücksichtigung der gefundenen spezifischen Parasusceptibilität und des als diamagnetisch angenommenen polymerisierten Anteils geben. Der eine von uns hat zusammen mit E. Tietz in der vorangehenden Mitteilung\*) bereits auf diese Möglichkeit hingewiesen. Auf die theoretischen Zusammenhänge kommen wir später beim Vorliegen eines größeren Versuchsmaterials zu sprechen. Doch weisen die bisher unternommenen Versuche darauf hin, daß eine Kettenpolymerisation nicht eingetreten ist. Es bleibt somit nur die Assoziation zu großen Ringen übrig, von denen die kleinsten, dimerer und trimerer Ring, am besten zu den Versuchsergebnissen passen. Größere Ringe sind sehr unwahrscheinlich. Man wird daher keinen großen Fehler begehen, zunächst mit dem Vorliegen eines Gleichgewichts nach Art des Hexaphenyläthan-Zerfalls zu rechnen.

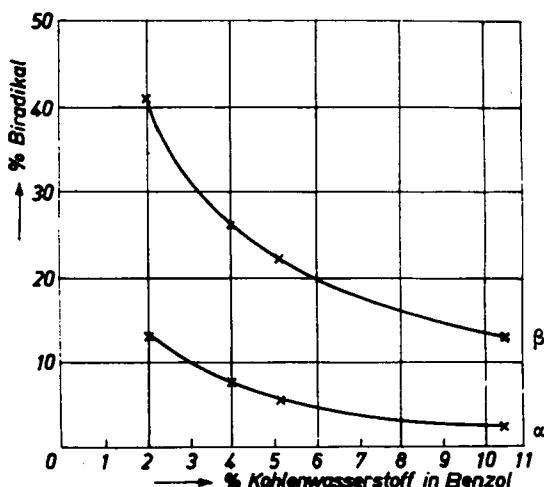


Abbildung 4. Biradikalgehalt der Benzol-Lösungen von IX (zu Tafel 3).

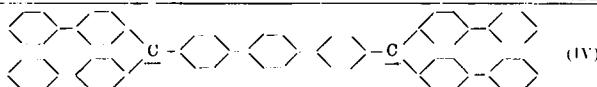
α bei 20° C

β bei 80° C

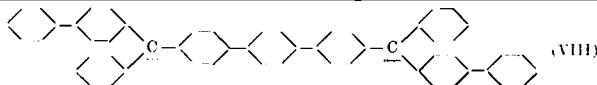
Die Abhängigkeit des Spaltungsgrades von der Temperatur und Konzentration für Benzol-Lösungen von IX gibt die Abbild. 4 wieder. Die aus dieser Temperaturabhängigkeit berechneten Spaltungswärmen sind in der Tafel 6 zusammengestellt. Wir haben hier keinen besonderen Wert auf sehr große Genauigkeit unserer Messungen gelegt, da eingehende Messungen dieser Art sehr zeitraubend sind. Daher sind die berechneten Spaltungswärmen mit recht großen Fehlern belastet. Der für das Tetraphenyl-terphenylderivat IX bestimmte Wert  $D = -9.5 \pm 2.5$  Cal ist etwas kleiner als der am Hexa-

phenyläthan gefundene Wert  $D = -11.7 \pm 1.7$  Cal. Das Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß beim Übergang vom Triphenylmethyl zum Xenyl-diphenyl-methyl die Spaltungswärme kleiner werden muß. Bei weiterer „Belastung“ der „radikalischen“ C-Atome sinkt wie im Dixenyl-diphenyl-terphenyl-Derivat (VIII) die Spaltungswärme auf den Wert  $D = -8.3 \pm 2.5$  Cal ab und liegt schließlich bei dem Tetraxenyl-terphenyl-Derivat (IV) innerhalb unserer Fehlergrenzen. Das starke Absinken der Spaltungswärmen wiederholt sich hier in derselben Weise wie bei den echten atropiso-

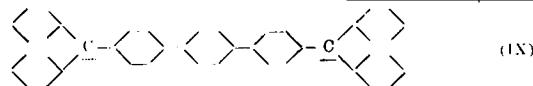
Tafel 6.  
Spaltungswärm'en.



%-Gehalt	T	$\alpha^*)$	V	$k \times 10^4$	D <sub>Cal</sub>	D <sub>Cal Mittel</sub>
1.80	291	0.530	109.8	218.0	+ 0.0	$\pm 0.0 \pm 2.8$
1.80	353	0.540	118.4	214.0		



%-Gehalt	T	$\alpha^*)$	V	$k \times 10^4$	D <sub>Cal</sub>	D <sub>Cal Mittel</sub>
2.00	291	0.230	81.4	33.9	- 7.4	$- 8.3 \pm 2.5$
2.00	353	0.550	87.6	307.0		
3.90	291	0.120	41.8	15.7	- + 9.1	
3.90	353	0.400	45.0	237.0		



%-Gehalt	T	$\alpha^*)$	V	$k \times 10^4$	D <sub>Cal</sub>	D <sub>Cal Mittel</sub>
2.00	291	0.130	64.1	12.1		
2.00	353	0.410	68.9	165.3	- 8.7	
3.97	291	0.080	32.3	8.6		
3.97	353	0.270	34.7	115.5	- 8.7	
5.20	291	0.060	24.7	6.2		$- 9.5 \pm 2.5$
5.20	353	0.220	26.5	93.3	- 9.8	
10.65	291	0.025	12.0	2.1		
10.65	353	0.130	13.0	60.0	- 11.2	

\*) Es bedeuten:  $\alpha$  = Spaltungsgrad, V = Verdünnung, k = Dissoziationskonstante, D = Dissoziationswärme.

meren Biradikalen. Wie schon in der vorangehenden Arbeit bemerkt wurde, lassen sich wegen der Unkenntnis der Spaltungswärm'en entsprechender Triarylmethyle hieraus keine weiteren Schlüsse ziehen.

Zu beachten ist ferner, daß die von uns ermittelten Anteile an biradikalischen Formen hier nicht dem wahren Spaltungsgrad der Verbindungen gleichzusetzen sind. Nach allen Erfahrungen in der Chemie der Mono- und Biradikale wird man das Tetraxenylderivat (IV) in Lösung als völlig monomer betrachten müssen, trotzdem es nur rund 50% biradikalischen Anteil zu erkennen gibt. Der magnetisch nur indirekt nachzuweisende Anteil gehört einem diamagnetischen Zustand der Verbindung an.

Die Lösungen der drei neuen biradikaloiden Terphenylverbindungen zeigen im übrigen nicht die leuchtende, intensive Farbe der rein diamagnetischen Stoffe vom Typus des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs. Die Lösungen unserer Biradikaloide sind zwar z. Tl. schon recht tieffarbig, aber die Farbe ist etwas matter, so wie man sie bei vielen echten Radikalen antrifft.

Das Problem der Konstitution und Eigenschaften des Tschitschibabschen Kohlenwasserstoffs steht in engem Zusammenhang mit dem hier erläuterten Bindungszustand der Biradikaloide. Wir werden hierauf in einer der folgenden Arbeiten eingehen, die sich noch einmal mit dem schon 1934 von uns untersuchten Stoff und seinen Derivaten beschäftigen wird.

Aus dem Zusammenhang der Existenz der Biradikaloide mit der Möglichkeit der freien Drehbarkeit ergeben sich neue Wege zur Darstellung solcher Verbindungen. Wir behalten uns die weitere Bearbeitung dieses von uns erschlossenen Arbeitsgebietes vor.

Der Carl Zeiß-Stiftung danken wir ergebenst für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten. Ferner sind wir Herrn Direktor Dr. O. Bayer, I. G. Farbenindustrie A.-G. Leverkusen, sowie der Osram A.-G. Berlin, wiederum für ihre Hilfe sehr dankbar. H. Pfanz dankt schließlich der Justus Liebig-Gesellschaft ergebenst für die Erteilung einer Studienbeihilfe.

#### Beschreibung der Versuche.

##### *p*-Terphenyl.

100 g käufliches *p*-Terphenyl werden 2 Stdn. mit einer Mischung von 200 ccm Eisessig und 200 ccm konz. Salzsäure ausgekocht, filtriert, gründlich mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen aus 1.2.4-Trichlor-benzol umkristallisiert. Die Substanz ist dann magnetisch rein. Schmp. 210°.

##### 4.4''-Bis-[4-phenyl-benzoyl]-terphenyl (V).

20 g *p*-Terphenyl, 100 g *p*-Phenyl-benzoylchlorid (Darstellung nach Scholl und Seer<sup>26</sup>), und 70 g AlCl<sub>3</sub> werden pulverisiert und gut gemischt. Die Mischung wird in einem Rundkolben mit CaCl<sub>2</sub>-Rohr im Ölbad 4 Stdn. auf 190—200° gehalten, nach dem Erkalten mit Wasser zersetzt und zerkleinert, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Produkt wird mit etwa 250 ccm Äthanol 1½ Stdn. ausgekocht, heiß filtriert und in Anteilen aus 1.2.4-Trichlor-benzol einmal umkristallisiert. (In 1000 ccm siedendem Trichlorbenzol lösen sich etwa 5 g.) Das schmutzigbraune Pulver wird zur Befreiung von anhaftendem Lösungsmittel im Trockenschrank 1 Stde. auf 150—180° erhitzt. Ausb. etwa 33 g.

Je 12 g werden fein pulverisiert und im Hochvakuum in einem Quarzsublimationsgefäß 6 Stdn. auf 335—340° erhitzt (Bad-Temperatur). Am kalten Finger im Gefäß setzen sich die Nebenprodukte an, die entfernt werden. Der Rückstand wird erneut pulverisiert und 6 Stdn. bei 395—400° Bad-Temperatur das reine Diketon (V) als schwach gelbliche Krystallmasse an den kalten Finger sublimiert. Ausb. 4.1 g aus 12 g Rohprodukt. Gesamtausb. 20% d. Theorie. Schmp. 406—408°. (Dieser, wie alle folgenden Schmelzpunkte, wurden in einem elektrisch geheizten Luftbad mit geeichtem Thermometer bestimmt.)

2.908 mg Sbst.: 9.530 mg CO<sub>2</sub>, 1.320 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>44</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (590). Ber. C 89.46, H 5.12. Gef. C 89.38, H 5.08.

##### 4.4''-Bis-[dixenyl-oxy-methyl]-terphenyl (VI).

7.5 g Diketon V werden in einer Achatreibschale sehr fein pulverisiert, mit 100 g Naphthalin unter Stickstoff geschmolzen und die Schmelze 1 Stde. mechanisch gerührt. Dann werden 100 ccm trocknes Benzol zugesetzt, ab-

<sup>26)</sup> A. 394, 148 [1912].

kühlen gelassen auf 25—30° und die ber. Menge einer frisch bereiteten Lithiumbiphenyl-Lösung unter kräftigem Röhren zugegeben. (Die Lithiumbiphenyl-Lösung wird nach E. Müller und T. Töpel<sup>27)</sup> dargestellt, wobei nur so lange geschüttelt werden darf, daß die Wärmetönung eben beendet ist. Nach 1/2-stdg. Absitzen wird dann filtriert und die Lösung sofort zu dem schon vorbereiteten Dicarbinolansatz gegeben. Nur so läßt sich das Auftreten von größeren Mengen *p*-Quaterphenyl usw. vermeiden. Wird die Umsetzung bei 70° durchgeführt, dann entstehen auch hierbei noch beträchtliche Mengen *p*-Quaterphenyl neben anderen Produkten.) Es wird noch 1 Stde. gerührt, unter Stickstoff mit Wasser versetzt und durch Wasserdampfdestillation Äther, Benzol und Naphthalin entfernt. Der Rückstand wird getrocknet, mit 500 ccm Benzol 45 Min. ausgekocht und heiß filtriert. 3.3 g unverändertes Diketon bleiben zurück. (Dieses kann nach erneutem Sublimieren im Hochvakuum und Pulversieren wieder in die Reaktion eingesetzt werden.) Die heiße Benzollösung wird kurz mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und etwa 1—2 Stdn. stehengelassen. Vom Ausgefallenen (Quaterphenyl und etwas Dicarbinol) wird abfiltriert (0.4 g). Aus dem Filtrat fallen 3.2 g farbloses krystallisiertes Dicarbinol. Die Mutterlauge wird auf 1/3 eingeengt, worauf noch 0.5 g reines Dicarbinol fällt. Ausb. aus 4.2 g Diketon 3.7 g Dicarbinol (58% d. Th.). Die Halochromie mit konz. Schwefelsäure ist tief violettblau.

4.999 mg Sbst.: 16.550 mg CO<sub>2</sub>, 2.510 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>68</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub> (898). Ber. C 90.83, H 5.61. Gef. C 90.29, H 5.62.

Das Dicarbinol (auch das im Hochvakuum bei 120° getrocknete Produkt) sintert ab etwa 140°, wird bei 165° harzig durchsichtig, schmilzt bei etwa 175° an der Wandung des Röhrchens an, trübt sich bei höherer Temperatur, wird fest und braun und schmilzt erneut unscharf bei etwa 283—286°.

#### 4,4''-Bis-[dixenyl-chlor-methyl]-terphenyl (VII).

2.5 g Dicarbinol VI werden in 250 ccm trockenem Benzol in der Hitze gelöst, filtriert, 400 ccm Eisessig zugesetzt und ein kräftiger Strom von trockenem HCl-Gas durch die allmählich erkaltende Lösung geleitet. Nach 7 Stdn. wird der Niederschlag abgesaugt, im Achatmörser zerrieben und in der Mutterlauge aufgekocht (Feuchtigkeitssausschluß). Dann wird erneut 12 Stdn. HCl eingeleitet. Das weiße Krystallpulver wird abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und nach 2-stdg. Trocknen im Hochvakuum bei 70° sofort in eine Ampulle eingeschmolzen. Feuchtigkeitsempfindlich. Ausb. 1.4 g (54% d. Th.). Das Dichlorid sintert ab 165°, wird bei 185° glasig durchscheinend, ab etwa 220° wieder trüb und schmilzt unscharf bei etwa 294—296°.

5.052 mg Sbst.: 16.190 mg CO<sub>2</sub>, 2.330 mg H<sub>2</sub>O, 0.016 mg Rest. — 8.560 mg Sbst.: 2.635 mg AgCl.

C<sub>68</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>2</sub> (935). Ber. C 87.25, H 5.17, Cl 7.58. Gef. C 87.68, H 5.18, Cl 7.62.

#### 4,4''-Bis-[dixenyl-methyl]-terphenyl (IV).

Das Dichlorid VII wird mit Benzol und Naturkupfer C oder molekularem Silber unter reinstem Stickstoff 30 Min. auf 80° erhitzt und siedend heiß durch ein gehärtetes Filter filtriert. Die Benzollösung ist außerordentlich tief dunkelrot gefärbt. Auch bei Zimmertemperatur ist die Färbung so intensiv, daß eine etwa 5 mm dicke Schicht einer 1.8-proz. Lösung vor einer starken künstlichen Lichtquelle nur eben schwach rot durchscheinend ist. In sehr dünner Schicht und in der Aufsicht ist auch diese Lösung grün und

<sup>27)</sup> B. 72, 273 (1939).

sehr stark dichroitisch. Die Löslichkeit des Kohlenwasserstoffs in Benzol ist sehr gering. Eine 1.8-proz. Lösung ist stark übersättigt und deshalb fällt der Stoff beim Erkalten der Lösung meist augenblicklich, spätestens in 1—2 Stdn. in dunkelgrünen Krystallen aus, so daß die Lösung nur noch leicht rötlich gefärbt ist. Fällt man in der Benzollösung mit Petroläther, so erhält man ein stark grasgrünes Pulver nach dem Trocknen im N<sub>2</sub>-Strom. Die Farbe auch des festen Stoffes, der sich in Benzol nicht wieder löst, ist wesentlich intensiver als die der im folgenden beschriebenen Kohlenwasserstoffe (VIII und IX). Er färbt sich an der Luft erst nach einiger Zeit leicht gelb. Die Benzollösung wird an der Luft augenblicklich farblos und zeigt kein Schmidlin-Phänomen.

Eine Analyse des an der Luft schnell abgewogenen Biradikaloids ergab folgenden Wert:

4.940 mg Sbst.: 16.385 mg CO<sub>2</sub>, 2.520 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>48</sub>H<sub>48</sub> (864). Ber. C 94.40, H 5.60. Gef. C 90.46, H 5.71.

#### Peroxyd des Biradikaloids IV.

Aus der Benzol-Lösung von IV fällt bei Luftzutritt ein fast farbloses Peroxyd aus, das aus angesäuerter Kaliumjodidlösung Jod in Freiheit setzt.

#### 4.4''-Dibenzoyl-terphenyl (X).

Darstellung nach E. Müller und G. Sok<sup>28)</sup>. Das Rohprodukt wird einmal aus 1.2.4-Trichlor-benzol umkristallisiert und dann im Hochvakuum in einem Sublimationsgefäß aus Quarz sublimiert. Fast farblose Krystallmasse. Schmp. 296—297°.

#### 4.4''-Bis-[phenyl-xenyl-oxy-methyl]-terphenyl (XI).

10 g von X werden mit 100 g Naphthalin in einer Schliffapparatur unter Stickstoff geschmolzen, die Schmelze 1/2 Stde. kräftig mechanisch gerührt, 100 ccm trocknes Benzol zugesetzt und auf 25—30° abkühlen gelassen. Es wird die ber. Menge einer frisch bereiteten äther. Lithiumbiphenyl-Lösung zufließen gelassen unter Röhren und dieses dann noch 1 Stde. fortgesetzt. Für die Darstellung und Verarbeitung der Lithiumbiphenyl-Lösungen gilt das beim Dicarbinol VI Gesagte. Das Reaktionsgemisch wird unter Stickstoff mit Wasser zersetzt und durch Wasserdampfdestillation Äther, Benzol und Naphthalin entfernt. Der Rückstand wird mit Benzol ausgekocht, heiß vom unveränderten Diketon (4 g) abfiltriert, die Benzollösung mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und mit Petroläther das rohe Dicarbinol gefällt. Das zunächst ölig ausfallende Produkt (6.5 g = 64% d. Th.) wird nach mehrmaligem Umfällen aus Benzol-Petroläther aus Ligroin umkristallisiert, in dem zwar nur etwa 1.2 g auf 1000 ccm löslich sind, aus dem es aber als fast farbloses Pulver krystallin ausfällt. Die Halochromie in konz. Schwefelsäure ist intensiv schmutzig blau mit grünem Ton. Ein Schmelzpunkt läßt sich nicht feststellen, die Substanz beginnt bei 100° zu sintern und schmilzt bis 150° zu einem gelben glasigen Harz, das bei etwa 245° zu fließen beginnt, dann aber auch bei tieferer Temperatur noch fließt.

4.808 mg Sbst.: 15.740 mg CO<sub>2</sub>, 2.440 mg H<sub>2</sub>O, 0.015 mg Rest.

C<sub>48</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub> (746). Ber. C 90.04, H 5.67. Gef. C 89.37, H 5.68.

#### 4.4''-Bis-[phenyl-xenyl-chlor-methyl]-terphenyl (XII).

Die Reindarstellung des Dichlorids bereitete beträchtliche Schwierigkeiten. Versuche mit Thionylchlorid, Acetylchlorid, HCl und verschiedenen Lösungsmitteln und Temperaturen führten nicht zum Ziel, da der Cl-Gehalt der er-

haltenen Produkte stets zu niedrig war. Der Versuch, das Dicarbinol in Benzol mit Methanol und HCl zu veräthern, ergab ein uneinheitliches Cl-haltiges Produkt, das bei lang andauernder Behandlung mit HCl und Acetylchlorid in Benzol schließlich den gewünschten Cl-Gehalt hatte.

1 g Dicarbinol wird in 30 ccm trocknen Benzol gelöst, 150 ccm absol. Methanol zugesetzt und 12 Stdn. trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Dann wird auf dem Wasserbad auf etwa 70 ccm eingeengt, die ausgefallene Masse abfiltriert und in 200 ccm trockenem Benzol gelöst. Die Lösung wird auf 50 ccm eingeengt und unter Zusatz von 30 ccm Acetylchlorid und Eiskühlung Chlorwasserstoff 12 Stdn. eingeleitet. Es werden 50 ccm absol. Äther zugesetzt und erneut unter Eiskühlung HCl eingeleitet. Nach jeweils 10 Stdn. wird der Zusatz von Äther und die Eiskühlung noch 2-mal wiederholt unter Durchperlen eines langsamen HCl-Stromes. Die ausgefallene farblose Substanz wird abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und nach 2-stdg. Trocknen im Hochvakuum bei 70° in eine Ampulle eingeschmolzen. Das krystalline Pulver schmilzt scharf bei 282—283°, nachdem es ab 270° etwas sintert. Es ist ziemlich feuchtigkeitsempfindlich.

4.860 mg Sbst.: 15.305 mg CO<sub>2</sub>, 2.380 mg H<sub>2</sub>O. — 11.252 mg Sbst.: 4.060 mg AgCl. C<sub>58</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub> (783). Ber. C 85.80, H 5.15, Cl 9.05. Gef. C 85.89, H 5.48, Cl 8.93.

#### 4.4''-Bis-[phenyl-xenyl-methyl]-terphenyl (VIII).

Die Benzol-Lösung des Kohlenwasserstoffs wird durch Umsetzung des Dichlorids (XII) in Benzol mit molekularem Silber oder Kupferpulver unter reinstem Stickstoff erhalten, wie beim Kohlenwasserstoff IV beschrieben. Der Kohlenwasserstoff ist stark luftempfindlich. Das Schmidlin-Phänomen ist gerade noch zu beobachten, wobei die Lösung fast farblos wird. Der Kohlenwasserstoff ist in Benzol-Lösung intensiv dunkelrot gefärbt, jedoch weniger intensiv als der Kohlenwasserstoff IV. In dünner Schicht ist die Lösung grün. Nach Zusatz von Petroläther fällt eine flockige Substanz, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen unter reinstem Stickstoff grün ist.

#### Peroxyd des Biradikaloids VIII.

Aus der nach Zutritt von Luft entfärbten Lösung von VIII fällt erst nach längerer Zeit nach dem Einengen oder nach Zusatz von Petroläther eine fast farblose Substanz (leicht gelblicher Ton). Die Substanz scheidet aus angesäuerten Kaliumjodidlösung J<sub>2</sub> aus.

#### 4.4''-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-terphenyl (XIII).

7 g Diketon X werden mit 70 g Naphthalin in einer Schliffapparatur unter Stickstoff geschmolzen, die Schmelze 1/2 Stde. kräftig mechanisch gerührt und dann unter Röhren 120% der ber. Menge einer äther. Lithiumphenyl-Lösung bei 75° zufließen gelassen. Es wird noch 30 Min. bei 70—75° gerührt und dann mit Eiswasser zersetzt. Das Naphthalin wird mit Wasserdampf abdestilliert, der gelbliche Rückstand in Benzol aufgenommen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und mit Petroläther gefällt. Ausb.: 8.5 g Rohprodukt = 90% d. Theorie. Die Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol. Das weiße Krystallpulver (1 Mol. Krystallbenzol) beginnt bei 130° zu sintern und schmilzt etwa bei 160—165°. Im Hochvakuum bei 130° vom Krystallbenzol befreit schmilzt es bei 207.5—209.5°. Die Halochromie in konz. Schwefelsäure ist tief rotviolett.

4.866 mg Sbst.: (krystallbenzolfrei) 15.780 mg CO<sub>2</sub>, 2.510 mg H<sub>2</sub>O. C<sub>44</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> (594). Ber. C 88.85, H 5.77. Gef. C 88.44, H 5.77.

Eine kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung einer 1.04-proz. (übersättigten) Benzol-Lösung ergab:  $\Delta = 0.088^\circ$ . Ber. Mol.-Gew. 594. Gef. Mol.-Gew. 600 (vergl. hierzu Tafel 5).

#### 4.4''-Bis-[diphenyl-chlor-methyl]-terphenyl (XIV).

5 g Dicarbinol XIII werden in 50 ccm trocknem Benzol gelöst, 25 ccm Thionylchlorid zugesetzt und 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Benzol und überschüssiges Thionylchlorid werden abdestilliert. Der Rückstand wird in Benzol aufgenommen und mit Petroläther das Dichlorid gefällt. Ausb. 4.5 g = 85% d. Th. Fast farblose Krystallnadeln. Schmp. 248—249°.

5.032 mg Sbst.: 15.450 mg CO<sub>2</sub>, 2.420 mg H<sub>2</sub>O. — 14.039 mg Sbst.: 6.115 mg AgCl. C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub> (631). Ber. C 83.65, H 5.11, Cl 11.24. Gef. C 83.78, H 5.38, Cl 10.77.

#### 4.4''-Bis-[diphenyl-methyl]-terphenyl (IX).

Das Dichlorid XIV wird in trocknem Benzol gelöst und unter reinstem Stickstoff 30 Min. mit Naturkupfer oder mit molekularem Silber im Schmidlin-Kolben unter Rückfluß auf 80° erhitzt. Die Lösung färbt sich schnell tiefrot und zeigt sehr intensiven Dichroismus zwischen tiefrot in dicker Schicht und grün in dünner und in Aufsicht. (Bei 24-stdg. Schütteln der Benzol-Lösung des Dichlorids XIV mit Quecksilber bei Zimmertemperatur ist nach dem Filtrieren die Lösung nicht chlorfrei.) Darauf wird heiß im Stickstoffstrom durch ein gehärtetes Filter filtriert und durch Zusatz von trocknem tief-siedenden Petroläther das feste Biradikaloid in grünlich-gelben Flocken gefällt. Der Stoff wird auf einem Glasfrittenfilter mehrmals mit Petroläther gewaschen und im Stickstoffstrom bei Zimmertemperatur getrocknet. Er stellt dann ein stark gelbgrünes Pulver dar, das sich beim Erwärmen dunkler grün färbt und dann aber beim Abkühlen seine dunklere Farbe beibehält. Er ist stark lufempfindlich und geht an der Luft augenblicklich in ein orangegelbes Peroxyd über. Das Biradikaloid beginnt unter Stickstoff bei etwa 135—140° zu einem dunklen dichroitischen Stoff zu sintern, der von 165—200° allmählich in eine tiefrote harzige Schmelze übergeht. Die beste Mikroanalyse<sup>29)</sup> des an der Luft schnell abgewogenen Stoffes ergab folgenden Wert:

4.615 mg Sbst.: 15.515 mg CO<sub>2</sub>, 2.380 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>44</sub>H<sub>32</sub> (560). Ber. C 94.24, H 5.76. Gef. C 91.76, H 5.77.

Die Substanz ist halogenfrei. An der Benzol-Lösung läßt sich das Schmidlin-Phänomen gut 4- bis 5-mal beobachten.

Die am Biradikaloid IX durchgeföhrten kryoskopischen Mol.-Gew. Bestimmungen sind in der Tafel 5 aufgeführt. Sie zeigen, daß innerhalb der Grenze der untersuchten Konzentrationen das Mol.-Gew. praktisch konzentrationsunabhängig ist. Die Versuche wurden in einer Mikro-Beckmann-Apparatur mit elektromagnetischer Rührung unter reinstem Stickstoff ausgeführt.

#### Peroxyd des 4.4''-Bis-[diphenyl-methyl]-terphenyl (XI).

Wie bereits erwähnt, fällt aus der Benzol-Lösung des Biradikaloids bei Luftzutritt ein stark orangegelbes Pulver aus.

Analyse nach dem Umfüllen aus Benzol-Petroläther und Trocknen im Hochvak. bei 100°:

5.022 mg Sbst.: 16.215 mg CO<sub>2</sub>, 2.530 mg H<sub>2</sub>O, 0.011 mg Rest. Gef. C 88.06, H 5.64.

Aus angesäuerten Kaliumjodidlösung setzt das Peroxyd J<sub>2</sub> in Freiheit. Eine Mol.-Gew.-Bestimmung des Peroxyds ergab annähernd den für ein dimeres Produkt berechneten Wert: siehe Tafel 5 (kryoskopisch in Benzol).

<sup>29)</sup> Ausgeführt von Dr. A. Schoeller, Berlin.

Der grüne feste Kohlenwasserstoff färbt sich an der Luft augenblicklich intensiv orangegelb.

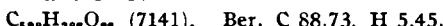
Analyse des so entstandenen Produkts:

5.083 mg Sbst.: 16.085 mg CO<sub>2</sub>, 2.590 mg H<sub>2</sub>O, 0.006 mg Rest. Gef. C 86.31. H 5.70.

Die entstehenden Produkte haben also keine einheitliche Zusammensetzung. Berechnet man versuchsweise ein Peroxyd mit 2 Bausteinen und linearer Anordnung unter Absättigung der endständigen Gruppen durch —O—O—H, so erhält man:



Dasselbe für 12 Bausteine:



### Zur Ausführung der magnetischen Messungen.

Zur magnetischen Messung der Kohlenwasserstoffe in Benzol-Lösung wurde meist die Umsetzung des Dichlorids in Benzol mit Naturkupfer C oder molekularem Silber in einer zugeschmolzenen Glasfrittenapparatur<sup>20)</sup> unter reinstem N<sub>2</sub> durchgeführt, wobei die Lösung im Wasserbad 30 Min. auf 80—90° gehalten wurde. Dann wurde die Lösung in der zugeschmolzenen Apparatur durch eine Jenaer Glasfilterfritte G 3 direkt in die angeschmolzenen Meßrörchen filtriert. Letztere wurden nach Einkühlung der Apparatur abgeschmolzen.

Beim Kohlenwasserstoff IX wurde die Meßlösung teilweise auch so hergestellt, daß fester Kohlenwasserstoff unter Stickstoff in das Meßrörchen eingewogen, dann Benzol zugegeben und abgeschmolzen wurde, worauf sich der Kohlenwasserstoff in Benzol beim Anwärmen des Röhrchens im Wasserbad leicht löste. Die Meßergebnisse stimmten nach beiden Methoden gut überein. (Messungen nach dem letztgenannten Verfahren in der Tafel 3 mit × gezeichnet.) Bei dem Kohlenwasserstoff IV ließ sich dieses Verfahren nicht durchführen, da der einmal in festem Zustand vorliegende Stoff nicht wieder in Lösung zu bringen war.

Die Darstellung und Messung des Stoffes IV bereitete auch nach der ersten Methode große Schwierigkeiten, da er in den Meßrörchen infolge seiner großen Schwerlöslichkeit selbst aus 1.8-proz. Lösung meist augenblicklich auskrystallisierte, so daß eine Messung unmöglich war. Es gelang schließlich, ihn einige Stunden in Lösung zu halten, in dem die ganze Apparatur während des Filterens auf etwa 50—60° gehalten wurde, die gefüllten Meßrörchen sofort in ein heißes Wasserbad getaucht und diese nach dem Öffnen der Apparatur im Stickstoffstrom abgeschmolzen wurden. Dann wurden die Meßrörchen sofort in den auf 80° vorgewärmten Heizmantel an der magnetischen Waage gebracht (nach einigen Stunden krystallisiert der Stoff auch beim Aufbewahren im heißen Wasserbad meist aus). Die anschließende Messung bei Zimmertemperatur und wieder bei höherer Temperatur gelang nur in einzelnen Fällen, ohne daß schon etwas Substanz auskrystallisierte.

Zur Messung der festen Kohlenwasserstoffe bei höherer Temperatur hingen die Meßrörchen in einem doppelwandigen Heizmantel, der durch einen mit hochsiedendem Autoöl arbeitenden Höppler-Thermostaten auf Meßtemperatur gehalten wurde.

Die U.V.-Absorptionsmessungen der Dicarbinole wurden mit dem Quarzspektrographen für Chemiker der Fa. Carl Zeiß ausgeführt. Als Lösungsmittel für die 1/1000- bzw. 1/10000-molaren Lösungen diente Dioxan.

<sup>20)</sup> Die Apparatur wird in einer der folgenden Arbeiten beschrieben.