

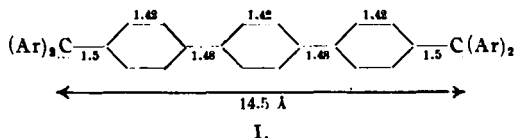
144. Eugen Müller und Hermann Pfanz: Über ein biradikaloides Quaterphenylderivat*).

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Instituts d. Friedrich-Schiller-Universität Jena.]

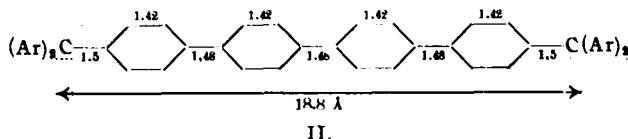
(Eingegangen am 13. Mai 1941.)

In der vorangehenden Mitteilung hatten wir zeigen können, daß in 4,4'-Stellung geeignet substituierte Terphenylderivate paramagnetische Kohlenwasserstoffe, sogenannte Biradikaloide, darstellen. Für das Vorkommen dieser paramagnetischen Verbindungen können sowohl die gegenseitige Entfernung der beiden „radikalischen“ C-Atome als auch Substitutionseinflüsse eine maßgebende Rolle spielen. Zur Klärung dieser Fragen berichten wir im folgenden über den Einfluß der Entfernung der beiden „radikalischen“ C-Atome auf die Bildung paramagnetischer Kohlenwasserstoffe, während in einer späteren Untersuchung die Substitutionseinflüsse erörtert werden sollen.

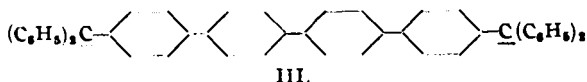
Im Vergleich zum Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff mit einer Entfernung der beiden „radikalischen“ C-Atome von 10Å beträgt dieser Abstand in den Terphenylverbindungen schon 14.5Å.



Verlängert man diese Phenylkette um noch einen Benzolring, so wächst der Abstand der beiden „radikalischen“ C-Atome um weitere 4Å auf rund 18.8Å an¹⁾.



Um einen Einblick in das chemische und magnetische Verhalten dieser Verbindungen zu bekommen, stellten wir als ersten Vertreter dieser Stoffe das 4,4''-Bis-[diphenyl-methyl]-quaterphenyl (III) dar.

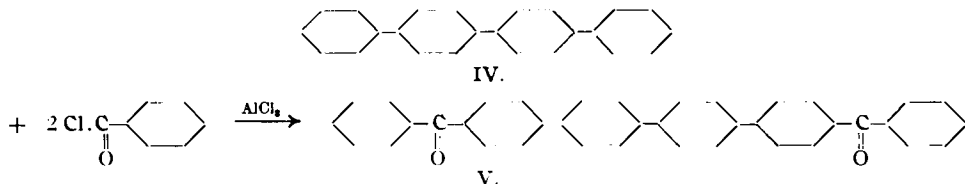


Die Darstellung von III geht von reinstem Quaterphenyl aus, das nach der Vorschrift von E. Müller und T. Töpel²⁾ aus Lithiumbiphenyl zugänglich ist. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf IV erhält man das Diketon V.

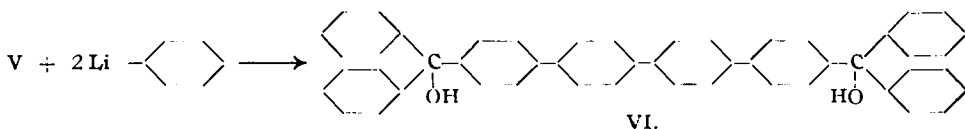
*) XXII. Mitteilung der Reihe „Magnetische Untersuchungen organischer Stoffe“. XXI. Mittell.: vorangehende Arbeit. Als Dissertation (H. Pfanz) bei der Mathemat.-Naturwiss. Fakultät der Universität Jena eingereicht (D 27).

¹⁾ Vergl. hierzu: Dhar, Indian Journ. Physics 7, 43 [1932]; Pickett, Proceed. Roy. Soc. [London], Ser. A. 142, 333 [1933].

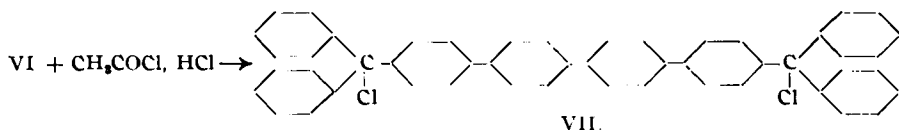
²⁾ B. 72, 273 [1939].



Das bei 357° schmelzende Diketon V ist in den verschiedensten Lösungsmitteln schwer löslich. Es läßt sich aus 1.2.4-Trichlor-benzol und anschließende Hochvakuumsublimation in reinem Zustand gewinnen. Wegen der Schwerlöslichkeit von V erfolgt die Darstellung des ditertiären Carbinols VI wie bei den Terphenylverbindungen durch Einwirkung einer ätherischen Lithiumphenyl-Lösung auf eine Suspension des Diketons V in geschmolzenem Naphthalin unter kräftigem Rühren und Durchleiten von reinem Stickstoff.



VI zeigt mit konz. H₂SO₄ eine grünblaue Halochromie. Die Bildung des Dichlorids VII gelingt durch Einwirkung von Acetylchlorid und Chlorwasserstoff auf die Benzol-Lösung des ditertiären Carbinols.

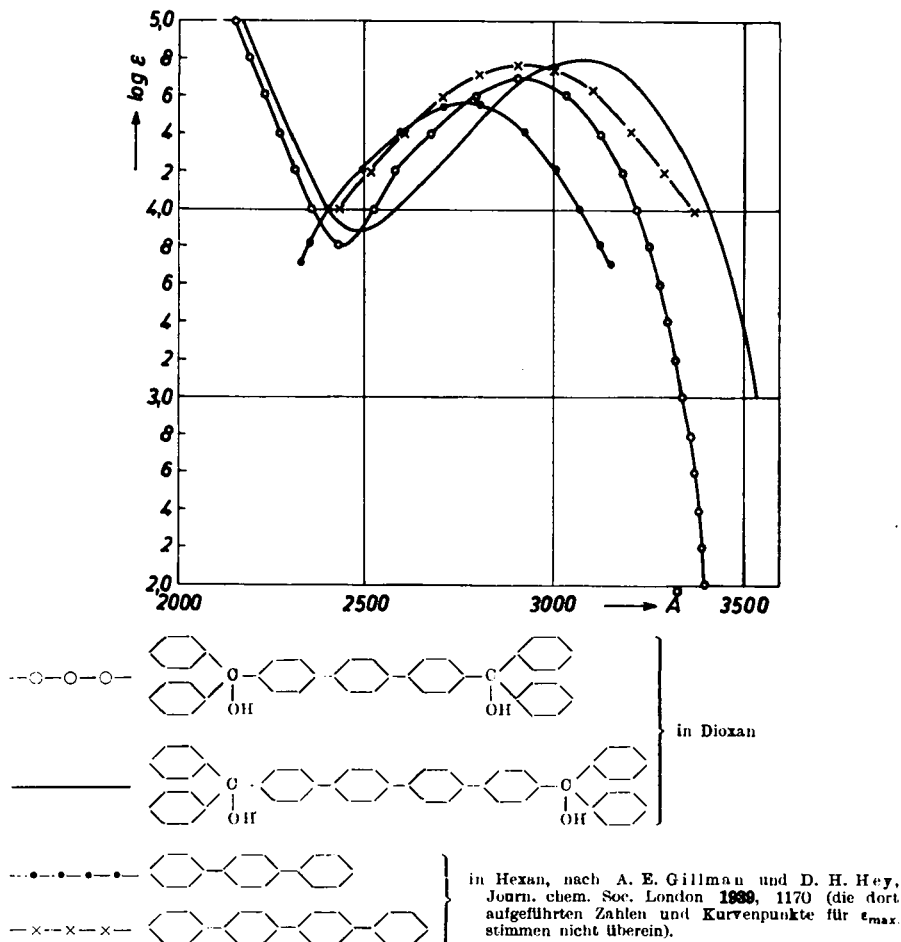


Schließlich wird aus VII in üblicher Weise durch Zugabe von Naturkupfer C oder molekularem Silber der Kohlenwasserstoff III erhalten.

Die Benzol-Lösung von III weist eine bräunlichrote Farbe auf. Der bei den Terphenylderivaten sehr stark vorhandene Dichroismus rot-grün ist in wesentlich abgeschwächtem Maße auch bei dem Quaterphenylderivat zu erkennen. Beim Erwärmen vertieft sich die Farbe der Lösung beträchtlich, hellt sich aber beim Abkühlen wieder auf. Durch Zugabe von Petroläther zur rotbraunen Benzol-Lösung des Quaterphenylderivats III fällt ein fester, nach dem Trocknen olivgrüner Stoff an. Der einmal in fester Form abgeschiedene Stoff ist hierdurch schwer löslich geworden. Die dunkelrotbraune Lösung von III ist gegen Luftsauerstoff empfindlich und zeigt das Schmidlin-Phänomen. Das Wiederauftreten von Farbe beim Schütteln mit Luft ist mehrere Male zu beobachten. Schließlich fällt aus der Lösung ein schwach bräunlich-gelb gefärbtes Peroxyd aus, das aus einer angesäuerten wäßrigen Lösung von Kaliumjodid etwas Jod in Freiheit setzt.

Wie bei den Terphenylverbindungen nahmen wir auch hier das U.V.-Absorptionsspektrum des ditertiären Carbinols zur Sicherstellung der Konstitution unseres neuen Kohlenwasserstoffs auf. Der Verlauf der Absorptionskurve (vergl. Abbild.) des Quaterphenylderivats entspricht weitgehend der Absorption des Terphenylcarbinols. Das Maximum der breiten Bande von VI liegt bei einer Wellenlänge von 3090Å. Die Verschiebung des λ_{max.} von VI gegenüber dem ditertiären Terphenylcarbinol beträgt rund 170Å. Die

Extinktionen beider Verbindungen verhalten sich beim λ_{\max} wie 1:1.2, entsprechen also Verhältnissen, wie wir sie beim Übergang von Diphenyl- zu Terphenylcarbinolen gefunden haben ($\Delta\lambda = 290\text{\AA}$, $\epsilon_1:\epsilon_2 = 1:1.5$). Für die zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe ergibt sich aus den U.V.-Spektren beim Übergang von Terphenyl zum Quaterphenyl eine Verschiebung des



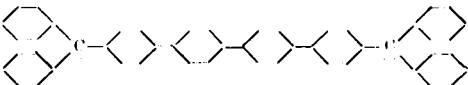
Abbild. U.V.-Absorptionsspektren.

λ_{\max} um 160\AA und ein Intensitätenverhältnis beim λ_{\max} von 1:1.6. Daraus kann man schließen, daß bei der Friedel-Craftsschen Reaktion keine denkbare Konstitutionsänderung stattgefunden hat. Die weiteren Umsetzungen des Dicarbinols berühren nicht mehr die Phenylkette, so daß die angegebene Konstitution unseres neuen Quaterphenylkohlenwasserstoffs III gesichert ist.

Die magnetische Untersuchung des Kohlenwasserstoffs III liefert die im folgenden zu erörternden Ergebnisse: sowohl die feste Verbindung als auch ihre Benzol-Lösungen sind paramagnetisch, das Quaterphenyl-

derivat ist daher ein biradikalischer Kohlenwasserstoff. Eine 2-proz. Benzol-Lösung zeigt schon bei Zimmertemperatur eine beträchtliche spezifische Parasusceptibilität, die sich beim Erwärmen auf 80° stark erhöht (vergl.

Tafel 1.
Magnetische Messungen der Benzol-Lösungen.

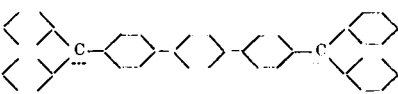
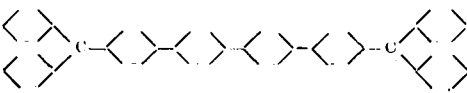
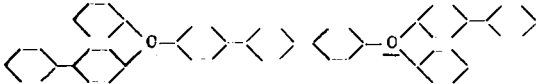
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  (III) (Mol.-Gew. 636) </div>								
Gehalt %	T	$\chi_{\text{gef.}} \times 10^6$ *)	$\chi_{\text{Sbst. gef.}} \times 10^6$	$\chi_{\text{Mol Sbst. gef.}} \times 10^6$	$\chi_{\text{Mol}} \times 10^6$ aus dem Dichlorid	$\chi_p \times 10^6$	$\chi_{p/2} \times 10^6$	% Biradikal
2.00	291	-0.6888	+0.2750	+175	-390	+ 565	+283	22±2
	353	-0.6698	+1.0050	+637	-390	+1027	+514	49±5
3.97	291	-0.6870	-0.1662	-106	-390	+ 284	+142	11±1.5
	353	-0.6569	+0.4836	+307	-390	+ 697	+349	33±3

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

Tafel 1). Legt man zur Berechnung des Biradikalanteils der Lösung wieder ein Gleichgewicht Dimer (diamagnetisch) \rightleftharpoons 2 Monomere (paramagnetisch) zugrunde, so sind bei 20° in der 2-proz. Benzol-Lösung rund 20%, bei 80° etwa 50% Biradikalanteile vorhanden³⁾.

In der Quaterphenylverbindung III sind die beiden „radikalischen“ C-Atome insgesamt mit 4 Phenylkernen „belastet“. Dem Grade der Substitution entsprechend müßte daher diese Verbindung eine Mittelstellung zwischen dem 4,4''-Bis-[xenyl-phenyl-methyl]-terphenyl VIII (je 4 $\frac{1}{2}$ Benzolkerne) und dem 4,4''-Bis-[diphenyl-methyl]-terphenyl IX (3 $\frac{1}{2}$ Benzolkerne) einnehmen. Die nachfolgende Tafel 2 zeigt, daß der Biradikalanteil von III sich mehr dem des Terphenylderivats VIII nähert.

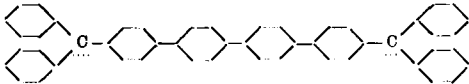
Tafel 2.

Substanz	Zahl der Benzolkerne für 1 Radikal-C-Atom	Entferng. C—C in Å	Biradikalanteil in %			
			2-proz. Lösung		3.92-proz. Lösung	
			20°	80°	20°	80°
 (IX)	3.5	14.5	13±2	41±4	8±1.5	27±
 (III)	4	18.8	22±2	49±5	11±2	33±
 (VIII)	4.5	14.5	23±2	55±5	12±2	40±

³⁾ Zur Frage der Assoziation bzw. der Polymerisationsart dieser Verbindungen siehe die vorangehende XXI. und die XX. Mitteilung, B. 74, 807 [1941].

Die magnetischen Messungen der verdünnten Benzol-Lösungen lassen sich schon wegen der zur Ausrechnung erforderlichen Anwendung der Mischungsregel nicht so genau auswerten, daß den gefundenen Abweichungen vom Mittelwert der Biradikalanteile von IX und VIII ein besonderes Gewicht zukäme. Es hat den Anschein, als ob die weitere Entfernung der beiden „radikalischen“ C-Atome in III gegenüber VIII oder IX einen allerdings sehr geringen Einfluß auf das Vorhandensein des paramagnetischen Zustands hat. Im Vergleich zum Übergang vom Diphenyl zum Terphenylderivat ist aber die weitere Entfernung der beiden „radikalischen“ C-Atome hier ohne wesentliche Bedeutung. Die beobachteten Biradikalanteile entsprechen vielmehr grundsätzlich den schon am Terphenylsystem beobachteten Substituentenwirkungen. Daher dürfte der Schluß gerechtfertigt erscheinen, daß bei einer Entfernung der beiden „radikalischen“ C-Atome im Betrage von 14.8Å die beiden Molekülteile praktisch entkoppelt sind. Dies gilt nach unseren bisherigen Beobachtungen nur für solche Systeme, die zwischen den „Radikal-C-Atomen“ eine Kette von Benzolkernen enthalten. Ebenso wie beim Terphenylsystem ist die ebene Molekülanordnung im Quaterphenylsystem gestört und praktisch eine freie Drehbarkeit der endständigen Diarylmethylgruppen um die die Phenylkerne verbindende Achse erreicht. Auch hier sind diamagnetische und paramagnetische Zustände vorhanden. Wegen der noch etwas größeren Schwächung der Kopplung beider Molekülteile infolge der vergrößerten Entfernung dürfte die Anregungsenergie des paramagnetischen Zustandes noch kleiner als bei dem entsprechenden Terphenylderivat sein und von der des diamagnetischen Zustands nur sehr wenig verschieden sein. Die gesamte Magnetonenzahl $\mu_{\text{eff } 20^\circ\text{C}} = 0.81$; $\mu_{\text{eff } 80^\circ\text{C}} = 1.23$ des Quaterphenylderivates bleibt noch unter dem Wert $\sqrt{3}$ für ein Bohrsches Magneton. Das 4.4'''-Bis-[diphenyl-methyl]-quaterphenyl gehört daher zur Reihe der biradikaloiden Substanzen. Im übrigen zeigt auch der feste olivgrüne Stoff III einen deutlichen Paramagnetismus, wie aus der Tafel 3 hervorgeht.

Tafel 3.
Magnetische Messungen des festen Stoffes.

 (III) (Mol.-Gew. 686)						
T	$\chi_{\text{gef.}} \times 10^6$	$\chi_{\text{Mol. gef}} \times 10^6$	$\chi_{\text{Mol. ber.}} \times 10^6$ aus d. Dichlorid	$\chi_p \times 10^6$	$\chi_{p/2} \times 10^6$	% Biradikal
293	± 0.000	± 0	—390	+390	+195	15. ± 3 *)
353	+0.025	+16	—390	+406	+203	19. ± 3

*) Vergl. hierzu die Anmerkung **) auf S. 1060 der vorangehenden Arbeit.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Biradikalanteile von III läßt sich die Spaltungswärme zu $D = -7.5 \pm 2.5$ Cal abschätzen (vergl. Tafel 4). Der Wert entspricht unseren Befunden am Terphenylderivat VIII (-8.3 ± 2.5 Cal), zeigt daher ebenfalls das Vorliegen von Verhältnissen an, die

denen der analogen Stoffe der Terphenylreihe weitgehend entsprechen und von uns schon in der vorangehenden Mitteilung eingehend besprochen worden sind.

Tafel 4.
Spaltungswärmen.

%-Gehalt	T	α *)	V	$k \times 10^4$	D_{Cal}	D_{Cal} Mittel
2.00	291	0.220	72.6	34.2	—6.5	—7.3 ± 2.5
2.00	353	0.490	78.4	239.0		
3.97	291	0.110	36.6	14.9	—8.1	
3.97	353	0.330	39.4	165.0		

*) Es bedeuten: α = Spaltungsgrad, V = Verdünnung, k = Dissoziationskonstante, D = Dissoziationswärme.

Bei den magnetischen Messungen der als Ausgangsmaterial zur Synthese der Biradikaloide dienenden Stoffe traten in mehreren Fällen Besonderheiten auf. Während die molaren Diasuszeptibilitäten der Stammkohlenwasserstoffe Terphenyl und Quaterphenyl innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut mit den nach Pascal berechneten Werten übereinstimmten, wiesen die Diketone z. Tl. beträchtliche paramagnetische Abweichungen auf (vergl. Tafel 1 in der vorangehenden Arbeit und Tafel 5 dieser Arbeit). Analytisch sowohl als auch durch Messung der Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilität ließ sich keine ferromagnetische Verunreinigung nachweisen. Die Diketone wurden daraufhin bis zu 12-mal umkrystallisiert und analysiert. Eine paramagnetische Beimengung gab sich hierdurch nicht zu erkennen, die Abweichung der molaren Suszeptibilität war aber immer noch vorhanden. Wir vermuteten daher, daß es sich um eine durch magnetische Anisotropie⁴⁾ bedingte Abweichung handelt.

Tafel 5.
Magnetische Messungen der Vorstufen.

Substanz	Summenformel	Mol.-Gew.	T	$-\chi_{\text{gef.}} \times 10^6$	$-\chi_{\text{molgef.}} \times 10^6$	$-\chi_{\text{mol ber.}} \times 10^6$
	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}$	306	291	0.670	205 ± 5	205
	$\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{O}_2$	514	291	0.578	297 ± 10	314
	$\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{O}_2$	670	291	0.632	423 ± 15	437
	$\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{Cl}_2$	707	291	0.608	430 ± 15	463

⁴⁾ Vergl. A. 517, 145 [1935].

Zur Orientierung über diesen Anisotropieeffekt wurden daher die Stoffe entweder feinst gepulvert und mit einem Glasstab sorgfältig in Meßröhrchen festgestampft oder als größere Krystallblättchen in die Meßröhrchen eingefüllt. In diesem Falle wurde den Krystallen durch etwa 1000-maliges senkrechtes Auffallenlassen der gefüllten Meßröhrchen auf eine feste Unterlage eine Ausrichtung derart gegeben, daß die Blättchen mit ihren großen Flächen parallel zur Längsachse des Meßröhrchens lagen. Dann stehen die magnetischen Kraftlinien senkrecht zur größten Krystallfläche und sehr wahrscheinlich auch annähernd senkrecht zur größten Molekülebene.

Die pulverisierte Substanz liefert eine paramagnetische Abweichung, z. B. für das 4.4''-Dibenzoyl-terphenyl von $+46 \times 10^{-6}$ (χ_{mol} gefunden = -218×10^{-6} , χ_{mol} ber. = -264×10^{-6}). Für die Krystallblättchen findet man ein χ_{mol} gef. = -270×10^{-6} , also eine geringe diamagnetische Abweichung der Mol.-Susceptibilität. Die Störung der Elektronenbahnen durch das angelegte Feld muß für die senkrechte Stellung der Molekülebene zum Kraftlinienfluß am kleinsten sein, wie es auch Versuche namentlich indischer Autoren gezeigt haben. Damit stimmt unser Befund überein, so daß die Erklärung der von uns gefundenen Abweichungen der molaren Diasusceptibilitäten als ein Effekt der magnetischen Anisotropie sehr wahrscheinlich ist. Ähnliche Befunde konnten wir auch an dem Diketon des Quaterphenyls machen.

Bei den magnetischen Messungen der meisten untersuchten Kohlenwasserstoffe im festen Zustand hatte sich der Umstand sehr erschwerend auf die Genauigkeit ausgewirkt, daß vielfach mit Petroläther aus ihren Benzol-Lösungen gefällte Verbindungen nach dem Trocknen und Zerkleinern stark elektrisch werden. Ein großer Teil dieser Stoffe blieb bei der Darstellung an den Wänden des Glasgefäßes „kleben“ und machte in vielen Fällen eine genaue Ablesung der Schichthöhe im Meßröhrchen unmöglich. Gerade die Höhenablesung muß aber mit besonderer Sorgfalt ausgeführt werden, da die Ablesefehler auch noch doppelt in die Berechnung der spezifischen Susceptibilität eingehen. Wir haben nun ein sehr einfaches und sicher wirkendes Mittel zur Behebung dieser Schwierigkeit gefunden. Offensichtlich handelt es sich bei diesen Kohlenwasserstoffen um Reibungselektrizität, die infolge der guten Isolatoreigenschaft der Stoffe in Glasgefäßen oder Achatschalen nicht abgeleitet wird.

Die Stoffe sind mitunter so stark elektrisch aufgeladen, daß kleine Partikelchen beim Berühren mit einem Glas- oder Platinspatel bis zu einem halben Meter weit davonspringen! Ionisiert man aber die über den Partikelchen liegende Gasschicht (Luft- oder Stickstoff) durch Darüberhalten eines Radiumpräparates, so wird die Ladung sofort abgeleitet. Die Wirkung ist geradezu verblüffend. Ein „schmieriger“ Meniskus einer im Meßröhrchen unter Stickstoff eingeschmolzenen Substanz fällt durch Heranbringen eines Radiumpräparates und leichtes, vorsichtiges Klopfen schlagartig zusammen und ist genau ablesbar. Selbstverständlich darf man nun nicht nach Entfernung des Radiums erneut die Substanzen schütteln, da dann wiederum eine elektrische Aufladung auftritt.

Die Untersuchung über biradikalische Verbindungen wird fortgesetzt. Wir werden hierüber sowie über die Messung der Parawasserstoff-Umwandlung unserer Stoffe demnächst berichten.

Wieder danken wir der Carl Zeiß-Stiftung für die Unterstützung unserer Arbeiten. Ferner sagen wir Hrn. Direktor Dr. O. Bayer, I. G. Farbenindustrie A. G. Leverkusen sowie der Osram A.-G., Berlin, unseren besten

Dank für die Überlassung von Materialien. Der Justus-Liebig-Gesellschaft dankt H. Pfanz für die Gewährung einer Studienbeihilfe.

Beschreibung der Versuche.

p-Quaterphenyl.

Darstellung nach E. Müller und T. Töpel²⁾. Aus 1.2.4-Trichlor-benzol fast farblose Blättchen mit Schmp. 310—311°.

4.4'''-Dibenzoyl-quaterphenyl (V).

5 g *p*-Quaterphenyl werden allmählich zu einer Mischung von 10 g frisch bereitetem eisenfreiem AlCl_3 und 12.5 g Benzoylchlorid zugefügt, die zähe Masse durchgerührt und 4 Stdn. im Ölbad bei 100° erhitzt. Dann wird mit Eiswasser zersetzt, das Rohprodukt zerkleinert, filtriert, mit Wasser ausgewaschen und zur Entfernung überschüssigen Benzoylchlorids 1 Stde. mit Äthanol auf dem Wasserbade ausgekocht. Das Rohprodukt wird dann 2-mal aus 1.2.4-Trichlor-benzol umkrystallisiert. Ausb. 4.1 g = 49% d. Th. Schwach gelbliche, glänzende Krystallblättchen. Nach dem Sublimieren im Hochvakuum fast farblose Krystallmasse. Schmp. 357—359°.

4.839 mg Sbst.: 15.690 mg CO_2 , 2.190 mg H_2O .

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (514). Ber. C 88.68, H 5.10. Gef. C 88.43, H 5.06.

4.4'''-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-quaterphenyl (VI).

4 g Diketon werden mit 60 g Naphthalin in einer Schlißapparatur unter Stickstoff geschmolzen, die Schmelze $\frac{1}{2}$ Stde. kräftig mechanisch gerührt und dann unter Rühren 120% der ber. Menge einer äther. Lithiumphenyl-Lösung bei 75° zufließen gelassen. Es wird noch 30 Min. bei 70° bis 75° gerührt und dann mit Eiswasser zersetzt. Das Naphthalin wird mit Wasserdampf abdestilliert, der gelbliche Rückstand in Benzol aufgenommen, mit Na_2SO_4 getrocknet und mit Petroläther das Dicarbinol gefällt. Ausb. 4.5 g rohes Dicarbinol = 87% d. Th. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol beginnt das farblose krystallbenzolphaltige Krystallpulver bei etwa 120° zu sintern und schmilzt bei 220—221°. Die Halochromie in konz. H_2SO_4 ist tief grünlichblau. Im Hochvakuum bei 150° vom Krystallbenzol befreites Dicarbinol schmilzt bei 220—221°.

5.120 mg Sbst.: (krystallbenzolfrei) 16.780 mg CO_2 , 2.650 mg H_2O .

$\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{O}_2$ (670). Ber. C 89.51, H 5.71. Gef. C 89.38, H 5.79.

4.4'''-Bis-[diphenyl-chlor-methyl]-quaterphenyl (VII).

2.8 g Dicarbinol VI werden in 120 ccm trockenem Benzol gelöst, 12 ccm Acetylchlorid zugesetzt und unter Eiskühlung trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 12-stdg. Stehenlassen unter HCl-Druck ist aus der dunkelblauen Lösung das fast farblose Dichlorid z. Tl. ausgefallen. Die Lösung wird eingeeengt und mit einem Überschuß Petroläther das Dichlorid völlig gefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther wird es in farblosen Nadeln erhalten, die bei 263—264° schmelzen. Ausb. 2.2 g = 75% d. Theorie.

5.305 mg Sbst.: 16.505 mg CO_2 , 2.470 mg H_2O . — 5.918 mg Sbst.: 2.350 mg AgCl.

$\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{Cl}_2$ (707). Ber. C 84.84, H 5.13, Cl 10.03. Gef. C 84.85, H 5.21, Cl 9.82.

4.4'''-Bis-[diphenyl-methyl]-quaterphenyl (III).

Die Darstellung erfolgt durch Kochen einer Benzol-Lösung des Dichlorids VII mit Kupferbronze oder molekularem Silber. Die Benzol-Lösung ist tief braunrot, in dünner Schicht grün, etwas dichroitisch. Mit Petroläther entsteht ein grünlich-gelber flockiger Niederschlag, der sich beim Trocknen im Stickstoffstrom oberflächlich teilweise bräunlich färbt. Der getrocknete Stoff sieht olivgrün aus und geht an der Luft sofort in ein bräunlichgelbes Peroxyd über.

Der feste Kohlenwasserstoff löst sich nicht wieder in Benzol auf. Unter Stickstoff beginnt er bei etwa 140° zu sintern zu braunroter bis schwarzer Masse, die von etwa 165—200° allmählich zu einem tiefroten Harz schmilzt. Die Substanz ist halogenfrei. An der Lösung des Stoffes läßt sich das Schmidlin-Phänomen mehrfach beobachten. Die Lösung ist ziemlich unbeständig. Aus der unter Stickstoff eingeschmolzenen Lösung fällt schon nach 1—2 Tagen ein flockiger Niederschlag, und die Lösung ist im wesentlichen diamagnetisch geworden.

Peroxyd des Kohlenwasserstoffs III.

Das aus der Lösung des Kohlenwasserstoffs bei Luftzutritt ausfallende Peroxyd ist schwach bräunlich-gelb und scheidet, ebenso wie das aus dem festen Kohlenwasserstoff erhaltene, aus einer wäßrigen Kaliumjodidlösung etwas Jod aus.