

und dementsprechend die von  $\text{H}_3\text{SO}_4^\oplus$  etwa 700 beträgt. Daß diese Werte trotz der hohen inneren Reibung größer sind als die von  $\text{H}_3\text{O}^\oplus$  und  $\text{OH}^\ominus$  in Wasser, dürfte damit zusammenhängen, daß es sich bei den Lösungsmittel-eigenen Ionen ja nicht um stoffliche Wanderung, sondern um Protonenaustausch mit Lösungsmittel-Molekeln (Grothussche Leitfähigkeit) handelt, und daß bei einem Einzelaustausch die Ladung in Wasser über einen geringeren Abstand bewegt wird als in Schwefelsäure mit ihrem größeren Abstand der Protonenhaftstellen. Daß ferner in Schwefelsäure ebenso wie in Wasser, wenn auch in stärkerem Maße, das Lösungsmittelleigene Kation eine höhere Beweglichkeit aufweist als das Anion, erklärt sich damit, daß das Kation auf die Neutralmolekel stärker deformierend wirkt als das Anion (Fajans) und daß damit bei einem Kontakt Kation-Molekel die Wasserstoffbindung fester und die Übergangswahrscheinlichkeit größer sein muß als bei einem Kontakt Molekel-Anion.

#### Beschreibung der Versuche

Die „konduktometrisch reine“, d.h. schlechtest leitende Schwefelsäure wurde aus azeotroper Schwefelsäure (98.3%) durch konduktometrische Titration mit rauchender Schwefelsäure bis zum Minimum hergestellt. Der Zusatz von Natriumhydrogensulfat und von Wasser wurde so durchgeführt, daß Lösungen dieser Stoffe in schlechtest leitender Schwefelsäure gewichtsmäßig hergestellt und zu der reinen Schwefelsäure aus einer Mikrobürette anteilweise zugesetzt wurden. Alle Materialien waren „Merck-p.A.“. Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit einer Tauchelektrode nach F. H. Constable<sup>7)</sup>, mit der gleichzeitig die Lösung gerührt wurde. Bei der dadurch möglichen Schnelligkeit der Reihenmessungen erwies sich ein allzu peinlicher Ausschluß der Atmosphäre als entbehrlich. Das 20–30 cm fassende Meßgefäß befand sich in einem Thermostaten von 25°. Die elektrische Anordnung war die gewöhnliche mit Summer, Schleifdraht und Telefon.

### 92. Hans Heinrich Schlubach und Almuth Faltings: Über Polymerisation, II. Mitteil.: Über die Photopolymerisation des Biphenylen-äthylens\*) \*\*)

[Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Hamburg, Universität]  
(Eingegangen am 27. Februar 1952)

Von H. Wieland ist beobachtet worden, daß das Biphenylen-äthylens durch kurzwelliges Licht außerordentlich leicht polymerisiert wird. Es wird gezeigt, daß halogenfreies Biphenylen-äthylens bei Ausschluß von Sauerstoff sich bei Belichtung nicht polymerisiert, sondern nur dimerisiert. Dagegen bildet es mit Sauerstoff bei Belichtung sehr leicht ein aktives Peroxyd, das sich entweder selbst polymerisiert oder mit überschüssigem Biphenylen-äthylens ein Mischpolymerisat bildet. Die Polymerisation von Styrol wird durch Biphenylen-peroxyd nicht beschleunigt, sondern gehemmt.

Gelegentlich der Feststellung von Beziehungen zwischen thermischer Vinylpolymerisation und Radikaldissoziation wurde beobachtet, daß die Geschwindigkeit der thermischen Polymerisation des Biphenylen-äthylens bei 100° nahezu die gleiche ist wie diejenige des Styrols unter gleichen Bedingungen.

<sup>7)</sup> Review Faculty Science University Istanbul, A 13, 303 [1948].

\*) Herrn Geheimrat Professor Dr. H. Wieland zu seinem 75. Geburtstag in Verehrung gewidmet. \*\*) I. Mitteil.: A. 568, 159 [1950].

Bei der geringen Neigung des Diphenyl-dibiphenyl-äthans zur Radikaldissoziation war dies nach den erwähnten Beziehungen zu erwarten. Während nun aber die photochemische Polymerisationsgeschwindigkeit des Styrols bei 27° weit kleiner ist als die thermische bei 100°, übertrifft die photochemische Polymerisationsgeschwindigkeit des Biphenyl-äthylens, wie sie zuerst von H. Wieland, F. Reindel und J. Ferrer<sup>1)</sup> bemerkt und von H. H. Schlubach, V. Franzen und K. H. Schmidt<sup>2)</sup> bei 27° genauer gemessen wurde, die thermische bei 100° um etwa das fünfzigfache. Es erschien erwünscht, diesen auffallenden Unterschied näher zu untersuchen.

Hierbei muß zunächst die Polymerisation des Biphenyl-äthylens im festen und im gelösten Zustand unterschieden werden. Wir konnten die Beobachtung von H. Wieland und Mitarbeitern bestätigen, daß sich das feste kristallisierte Biphenyl-äthyl-*en* auch bei Ausschluß von Sauerstoff in einen in nahezu allen organischen Lösungsmitteln unlöslichen Stoff umwandelt. Da diese Veränderung aber auch im Dunkeln erfolgt, handelt es sich um keine Photopolymerisation.

Ganz anders verhält sich das Biphenyl-äthyl-*en* im gelösten Zustande im Licht. Die Angaben von H. Wieland und seinen Mitarbeitern hierüber sind nicht eindeutig.

So erwähnt er in der ersten Untersuchung<sup>1)</sup>: „in Ätherlösung ist der neue Kohlenwasserstoff weit weniger lichtempfindlich. Eine Probe, 20 Min. im Quarzrohr dem Lichte der Quecksilberlampe ausgesetzt, hinterließ ihn nach dem Verdunsten des Äthers vollkommen unverändert. In Lösung ist die Polymerisation auch bei Belichtung gehemmt.“ In einer späteren Arbeit mit O. Probst<sup>2)</sup> heißt es: „Biphenyl-äthyl-*en* polymerisiert sich am Lichte besonders schnell, aber auch im Dunkeln ist der Kohlenwasserstoff, selbst in Lösung, nicht lange haltbar.“ Und weiter: „Eine verdünnte ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs bleibt im Dunkeln längere Zeit klar, während sie sich im diffusen Tageslicht schon nach einer Stunde getrübt hat.“ Und weiter: „So bleibt eine Xylol-Lösung des Kohlenwasserstoffs, die man stundenlang unter Sauerstoff schüttelt, ungeachtet der katalytischen Wirkung des Autoxydationsvorganges ungetrübt. Vielleicht übt der gebildete Formaldehyd, vielleicht das Lösungsmittel eine hemmende Wirkung aus. Dagegen läßt sich durch intensive Bestrahlung mit kurzwelligem Licht die Polymerisation in kurzer Zeit durchführen“.

Nachdem wir in Vorversuchen festgestellt hatten, daß Sauerstoff die Photopolymerisation weitgehend beeinflußt und daß weiter das nach den Vorschriften von H. Wieland hergestellte Biphenyl-äthyl-*en* stets halogenhaltig ist, Halogen aber die Photopolymerisation ebenfalls beschleunigt, haben wir, um die unbeeinflusste Polymerisation des Biphenyl-äthyl-*ens* kennenzulernen, diese beiden Faktoren ausgeschaltet. Der Sauerstoff ließ sich fernhalten, indem wir in der im Versuchsteil beschriebenen Belichtungsapparatur arbeiteten. Schwieriger gestaltete sich die Gewinnung eines halogenfreien Biphenyl-äthyl-*ens*.

H. Wieland hat diesen Kohlenwasserstoff zuerst erhalten, indem er aus dem 9-Methylfluorenol Wasser abspaltete, das erhaltene rohe Biphenyl-äthyl-*en* in sein Dibromid überführte und aus diesem das Brom mit Zink und Alkohol entfernte. Später<sup>3)</sup> wurde von ihm das 9-Methylfluorenol zunächst in das 9-Chlor-9-methylfluoren umgewandelt und aus diesem das Dibromid erhalten. Der auf dem letzten Wege von uns erhaltene

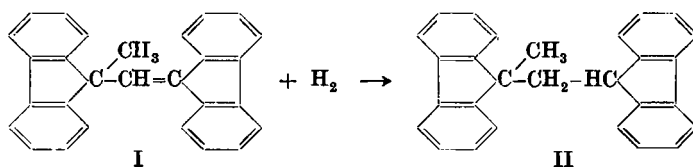
<sup>1)</sup> B. 55, 3313 [1922].

<sup>2)</sup> A. 530, 274 [1937].

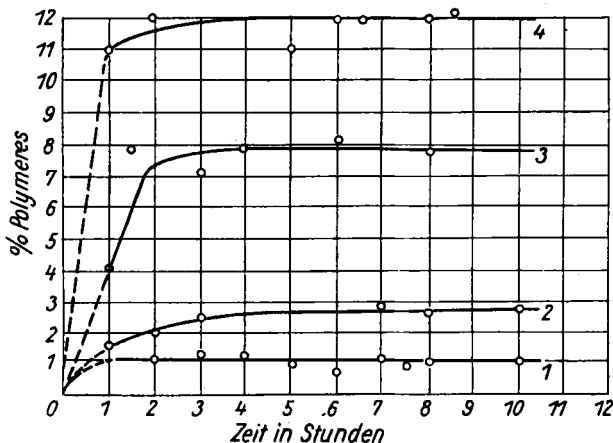
<sup>3)</sup> A. 443, 129 [1925].

Kohlenwasserstoff kristallisierte sehr schön und schmolz bei 53°, aber er enthielt stets bis zu 5% Brom. Durch Einwirkung anderer Metalle gelang es ebensowenig, einen halogenfreien Kohlenwasserstoff zu erhalten. Wahrscheinlich wird bei der Einwirkung des Broms das Fluoren auch im Kern bromiert, was ja, wie bekannt, bei diesem Kohlenwasserstoff besonders leicht erfolgt. Nachdem zahlreiche Versuche, den Kohlenwasserstoff unter Ausschluß von Halogen zu gewinnen, kein befriedigendes Ergebnis gebracht hatten, gelang es schließlich, durch Erwärmen des 9-Chlor-9-methyl-fluorens mit wasserfreiem Pyridin ein halogenfreies Biphenylen-äthylen in einer Ausbeute von 40% zu erhalten. Die weitere Verarbeitung erfolgte in einer ständigen Kohlendioxyd-Atmosphäre und unter ausschließlicher Verwendung von Petroläther als Lösungsmittel.

Das auf diesem Wege erhaltene reine Biphenylen-äthylen wurde in benzolischer Lösung im Mol.-Verhältnis 1 : 10 bei 20° bei Sauerstoffausschluß der Belichtung mit der Quecksilberlampe ausgesetzt. Die Lösung blieb hierbei vollkommen klar. Durch Zusatz der 20 Moll. entsprechenden Menge Methanol konnte eine geringe Menge gebildeten Polymerisates ausgefällt werden. Wie



aus der Kurve 1 der Abbild. 1 ersichtlich ist, erreicht sie nach 2 Stdn. etwa 1% und bleibt dann auch nach 10 Stdn. auf diesem Stand. Das Biphenylen-äthylen ist aber bei der Belichtung keineswegs unverändert geblieben. Beim Eindampfen der Lösung gelingt es leicht, einen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 187° und dem Mol.-Gewicht 340 zu isolieren (Biphenylen-äthylen: Schmp. 178°), der ein Mol. Wasserstoff aufnimmt und dabei in einen gesättigten



Abbild. 1. Photopolymerisation von Biphenylen-äthylen  
2 = 5% Cl 3 = 6.3% Br 4 = 11.4% Br

Kohlenwasserstoff vom Schmp. 169° übergeht. Er dürfte mit dem von H. Wieland<sup>4)</sup> durch Kondensation von Biphenylen-äthylen mit Natrium erhaltenen gesättigten Dimeren II vom Schmp. 171° identisch sein.

<sup>4)</sup> A. 530, 274 [1937].

Das Biphenylen-äthylen polymerisiert sich also bei Ausschluß von Sauerstoff und Halogen nicht eigentlich, es dimerisiert sich nur. Nach E. Bergmann und Weiss<sup>5)</sup> bildet das asymm. Diphenyläthylen ein analoges Dimeres.

Ganz anders verhält sich ein halogenhaltiges Biphenylen-äthylen bei der Belichtung. Die Lösung trübt sich und es setzt sich ein Niederschlag ab, der durch Zusatz von Methanol im Mol.-Verhältnis 1 : 20 vervollständigt wird. Wie aus den Kurven 2–4 der Abbild. 1 zu ersehen ist, steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit mit wachsendem Halogengehalt an, erreicht aber nach 2–3 Stdn. in jedem Falle einen Grenzwert; Brom wirkt stärker als Chlor.

Bei Zusatz bestimmter Mengen Biphenylen-äthylendibromid zum reinen Kohlenwasserstoff wurden bei der Belichtung erhalten:

Zusatz % Br .....	2.6	5.2	10.4	15.6
Polymerisat % .....	5.01	5.83	6.50	12.4

Wieder anders verhält sich Sauerstoff bei der Belichtung. Leitet man in eine Lösung des halogenfreien Biphenylen-äthylens in Toluol im Mol.-Verhältnis 1 : 5 bei 20° während 2 Stdn. einen lebhaften Strom von Sauerstoff ein, so erhält man nach Fällung mit Methanol eine Verbindung von der Zusammensetzung  $(C_{14}H_{10}O_2)_n$  und dem Schmp. 153°, die identisch ist mit dem von H. Wieland und O. Probst<sup>2)</sup> beschriebenen Peroxyd des Biphenylen-äthylens. Dieses primäre Peroxyd veränderte sich aber rasch. Es verlor in Kürze seine Löslichkeit in Benzol. Im Gegensatz zu dem von H. Wieland isolierten Peroxyd entfärbte es zunächst Indigo-Lösung und setzte aus einer Kaliumjodid-Lösung Jod in Freiheit. Der anfänglich meßbare Peroxydgehalt von 18 % sank nach 24 Stdn. auf 8 % und nach 72 Stdn. auf 1–2 %. Dieses gealterte Peroxyd vermag die Polymerisation des Biphenylen-äthylens nicht mehr zu katalysieren. Setzt man von ihm 0.1 Mol.-% zu einer Lösung von reinem Biphenylen-äthylen und belichtet, so wird die Menge des Polymerisates nicht vermehrt. Wohl aber vermag dieses das primäre, frisch gebildete Peroxyd. Leitet man bei der Belichtung nur einen langsamen Sauerstoffstrom durch die Lösung, so werden je nach dessen Geschwindigkeit Polymerisate mit z.B. 3.2 und 7.5 % Sauerstoff anstatt 15.35 % bei der Peroxydbildung erhalten. Die gebildete verhältnismäßig geringe Menge des primären Peroxydes katalysiert unter diesen Bedingungen die Polymerisation des Biphenylen-äthylens. Die Bildung des primären Peroxydes ist also der geschwindigkeitsbestimmende Faktor.

Nach H. Staudinger<sup>6)</sup> verhält sich das Peroxyd des asymm. Diphenyl-äthylens ähnlich. Es vermag ebenfalls die Polymerisation anderer Vinylverbindungen, z.B. von Isopren<sup>7)</sup>, zu beschleunigen.

Von H. H. Schlubach, V. Franzen und K. H. Schmidt\*\*) wurden nun bei Belichtung bei 27° Polymerisate in Ausbeuten über 50 % erhalten, ohne daß Sauerstoff durch die Lösungen geleitet wurde. Diese Präparate

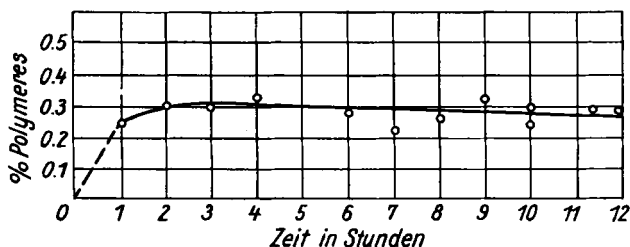
<sup>5)</sup> A. 480, 49 [1930].      <sup>6)</sup> B. 58, 1075 [1925].

<sup>7)</sup> Vergl. Lautenschläger, Dissertat. Karlsruhe 1913.

waren aus ätherischer Lösung erhalten. Die im gewöhnlichen Äther enthaltenen Peroxyde vermögen die Photopolymerisation ebenfalls stark zu beschleunigen. Als wir unter sonst gleichen Bedingungen Teluol-Lösungen des reinen Biphenylen-äthylens im Mol.-Verhältnis 1 : 5 2 Stdn. bei 20° belichteten, erhielten wir aus mit Petroläther hergestellten Präparaten 6 %, aus mit Äther gewonnenen 50 % Polymerisat. Bei Zusatz von fertigem Benzoylperoxyd wurde keine Beschleunigung beobachtet.

Das eigenartige Verhalten des Biphenylen-äthylens im Licht beruht also wesentlich darauf, daß es besonders leicht ein aktives Peroxyd zu bilden vermag.

Da, wie erwähnt, das asymm. Diphenyl-äthylen die Polymerisation anderer Vinylverbindungen zu beschleunigen vermag, haben wir untersucht, ob das durch Belichtung aktivierte Biphenylen-äthylen allein oder das aus ihm erhaltene Peroxyd die Polymerisation des Styrols zu beeinflussen vermag. Wurden unter vollständigem Sauerstoffausschluß dem Styrol 1.5 Mol.-% reines Biphenylen-äthylen zugesetzt, die Lösung bei 20° belichtet und das gebildete Polymerisat durch Methanol ausgefällt, so ergab sich das folgende Bild (Abbild. 2):



Abbild. 2. Polymerisation von Styrol i. Ggw. von Biphenylen-äthylen im Licht

Nach einer anfänglichen geringen Beschleunigung tritt im weiteren Verlauf eine Hemmung ein; eine Energieübertragung findet augenscheinlich nicht statt. Das Biphenylen-äthylen dimerisiert sich vielmehr und dieses Dimere übt eine hemmende Wirkung aus. Dies konnte durch Zusatz ansteigender Mengen von fertigem Dimeren zum Styrol nachgewiesen werden. Die beobachtete Hemmung stieg mit Zunahme des Dimeren an.

Aber auch das bei der Belichtung im Sauerstoffstrom gebildete aktive Biphenylen-äthylen-peroxyd vermag die Polymerisation des Styrols nicht zu beschleunigen. Eine Lösung von Biphenylen-äthylen in Styrol wurde 5 Stdn. belichtet. Da durch die Methanolfällung beim Styrol nur Polymere mit mehr als fünf Gliedern erfaßt werden, wurde in diesem Fall die Umsatzbestimmung außerdem durch die Verfolgung der Gefrierpunktserniedrigung nach der Methode von G. B. Kistiakowsky vorgenommen. Der abweichende Wert der Umsatzbestimmung nach der letztgenannten Methode läßt erkennen, daß sehr viele kurzkettige Polymere des Styrols gebildet worden sind.

Tafel. Polymerisation von Styrol bei Gegenwart von Biphenylen-äthylens im Licht

	Mol.-Verhältnis Styrol : Biphenylen-äthylens	Umsatz		Kettenverhältnisse lang : kurz
		Fällung	Kryoskop.	
1)	1 : —	2.2	8.1	1 : 4
2)	1 : —	1.0	19.2	1 : 19
3)	75 : 1	0.1	8.5	1 : 85
4)	75 : 1	1.0	12.5	1 : 12
5)	35 : 1	1.2	14.1	1 : 12
6)	15 : 1	2.5	19.0	1 : 8

Bei den Versuchen 2) und 3) wurde während der Belichtung Sauerstoff eingeleitet. In beiden Fällen nahmen die kurzen Ketten im Verhältnis zu den langen zu. Sauerstoff wirkt kettenabbrechend.

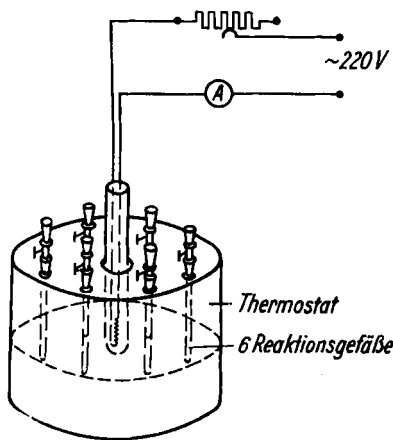
### Beschreibung der Versuche

9-Chlor-9-methyl-fluoren, das im Stickstoffstrom vollständig von anhaftendem Äther befreit war, wurde in etwa der dreifachen Menge absol. Pyridins gelöst, das zuvor mit Thionylchlorid auf vollständige Wasserfreiheit geprüft war, und die Lösung 4 Stdn. in reinem Stickstoff unter Rückfluß erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte in einer Kohlensäure-Atmosphäre. Die Lösung wurde auf ein Eis-Schwefelsäure-Gemisch gegeben und das Biphenylen-äthylens mit Petroläther ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde die Lösung i. Vak. eingengt. Die schönen, halogenfreien Kristalle schmolzen scharf bei 53°; 0.0715 g in 16.45 g Benzol:  $\Delta n = 0.12^\circ$ .

$C_{14}H_{10}$  (178.2) Ber. Mol.-Gew. 178.2 Gef. Mol.-Gew. 184

### Belichtung des Biphenylen-äthylens

Als Lichtquelle wurde der Quecksilber-Hochdruckbrenner einer Osram-Mischlichtlampe Typ H Q A 500 ausgebaut und in ein Quarzrohr als Tauchlampe montiert. Die in der Lampe als Vorwiderstand für den Hg-Brenner enthaltene Glühwendel wurde durch einen regulierbaren Widerstand ersetzt, mit dem die Stromstärke ständig auf dem vorgeschriebenen Wert von 1.20 Amp. gehalten werden konnte. Da der Brenner bis zur Konstanz stets einige Zeit brauchte, wurde er 15 Min. vor jedem Versuchsbeginn eingeschaltet. Die 6 Reaktionsgefäße waren in 9 cm Abstand kranzförmig um die Lampe angeordnet (Abbild. 3) und die ganze Vorrichtung in einem mit Wasser gefüllten Höppler-Thermostaten bei 20° gehalten. Da das Absorptionsspektrum des Biphenylen-äthylens noch in Gebiete hineinreicht, in denen das Geräteglas 20 von Schott und Gen. noch durchlässig ist, wurden die Versuchsgefäße aus diesem Material mit einer möglichst gleichmäßigen Wandstärke hergestellt. Die Gefäße wurden vor jedem Versuch mit rauchender Salpetersäure gereinigt und nach Spülen mit Schwefliger Säure und mit dest. Wasser mit einem Zwischenstück an die Hochvak.-Apparatur angeschlossen und getrocknet.



Abbild. 3. Versuchsanordnung zur Belichtung von Biphenylen-äthylens

## Dimeres Biphenylen-äthylen

Aus den bei Sauerstoffausschluß belichteten Lösungen des reinen Biphenylen-äthylens wurde zunächst die gebildete geringe Menge Polymerisat durch Zusatz von der 20 Moll. entsprechenden Menge Methanol gefällt. Nachdem sie stark eingengt und mit weiteren Mengen Methanol versetzt waren, konnte aus ihnen eine Verbindung vom Schmp. 187° isoliert werden.

0.0692 g Sbst. in 17.04 g Benzol:  $\Delta = 0.06^\circ$ ; Mol.-Gew. 340. 0.034 g Sbst. in Eisessig nahmen mit 0.00335 g Platinoxid nach Adams in 2 Stdn. bei 21° 2.0 ccm Wasserstoff entsprechend 0.88 Mol auf. Die abfiltrierte und eingengte Lösung ergab nach Behandlung mit Benzol/Methanol eine Verbindung vom Schmp. 169°.

## Biphenylen-äthylen-peroxyd

Beim Einleiten eines starken Stromes von Sauerstoff während der Belichtung einer Benzol-Lösung des reinen Biphenylen-äthylens wurde ein Niederschlag vom Schmp. 153° erhalten.

$C_{14}H_{10}O_2$  (210.2) Ber. C 80.0 H 4.75 Gef. C 79.6 H 4.9

0.0845 g Sbst. (ber. auf 100% Peroxyd) verbr. nach Zusatz von Kaliumjodid-Stärke-Eisessig ccm  $n_{10} Na_2S_2O_3$ : nach 24 Stdn. 1.45, nach 48 Stdn. 0.645, nach 72 Stdn. 0.12.

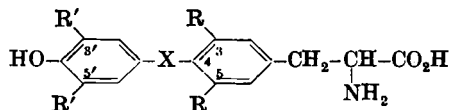
### 93. Leopold Horner und Heinz H. G. Medem: Die Synthese brücken-analoger Thyroninverbindungen\*)

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.]

(Eingegangen am 21. Januar 1952)

Es wurden die 3 thyronin-analogen Derivate III, IV und V (siehe die Formeln im Text) nach dem Verfahren von G. Ehrhart aufgebaut. Es werden die Ursachen für das Scheitern der Synthese der entsprechenden thyroxin-analogen Verbindungen diskutiert.

Seit der Aufklärung der Struktur des Thyroxins (I)<sup>1)</sup> hat man sich immer wieder bemüht, durch Abwandlung des Aufbaus dieser Molekel Einblick in den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirksamkeit zu erhalten.



- I: X = O, R = R' = J                      II: X = S, R = R' = J  
 III: X = SO<sub>2</sub>, R = H, R' = J              IV: X = CO, R = H, R' = J  
 V: X = CH<sub>2</sub>, R = H, R' = J

Wie C. Niemann u. Mitarb.<sup>2)</sup> zeigen konnten, hängt die physiologische Wirkung weitgehend von der Stellung der Substituenten ab. Auch der schrittweise Austausch der Jod-Atome durch Chlor und Brom<sup>3)</sup> bzw. Fluor<sup>4)</sup> führt immer zu einem Wirkungsabfall

\*) Herrn Geheimrat Professor Dr. H. Wieland zum 75. Geburtstag in dankbarer Erinnerung an die Münchener Zeit.

<sup>1)</sup> Ch. R. Harington, Biochem. Journ. 20, 293, 300, 21, 169 [1927].

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 63, 1549, 2685 [1941]; vergl. a. P. Block u. G. Powell, Journ. Amer. chem. Soc. 64, 1070 [1942].

<sup>3)</sup> K. Schuegraf, Helv. chim. Acta 12, 405 [1929].

<sup>4)</sup> C. Niemann, Journ. Amer. chem. Soc. 63, 609, 2204 [1941].