

KARL DIMROTH, FRITZ KALK und GERALD NEUBAUER

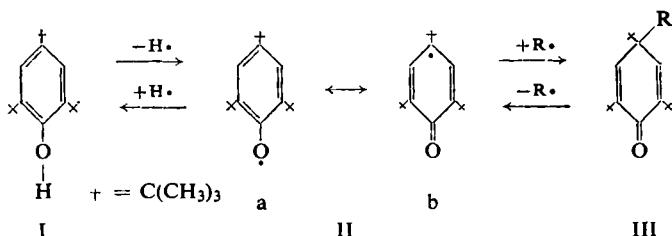
NEUE, DURCH MESOMERIE STABILISIERTE  
SAUERSTOFFRADIKALE, I\*)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 16. Mai 1957)

2.4.6-Triphenyl-phenol (IV) kann entweder aus 2.4.6-Triphenyl-pyryliumsalzen und Nitromethan oder aus 2.4.6-Triphenyl-benzol und Salpetersäure über 2.4.6-Triphenyl-nitrobenzol nach Reduktion und Diazotierung gewonnen werden. IV, das drei große und mesomeriefähige Gruppen in *o*,*o'* und *p*-Stellung zur OH-Gruppe trägt, liefert bei der Oxydation ein gegen Sauerstoff vollständig beständiges Sauerstoffradikal V, das mit seinem als Peroxyd VI formulierten Dimeren in einem sich unmeßbar rasch einstellenden Dissoziationsgleichgewicht steht. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des neuen Radikals werden beschrieben. Mit starken Säuren entsteht aus dem roten Radikal ein blaues Radikalkation XIII.

Zwei Arbeitskreise, zuerst der von C. D. COOK<sup>1)</sup> in den USA, später der von E. MÜLLER<sup>2)</sup> in Deutschland, haben sich mit der Darstellung und Charakterisierung neuartiger Radikale (II) beschäftigt, die sich bei der Oxydation von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol (I) und ähnlichen stark sterisch gehinderten Phenolen bilden. In ihrem chemischen Verhalten stehen diese Radikale zwischen Sauerstoff- und Kohlenstoff-Radikalen. Für die erstere Grenzformel IIa spricht die nahe genetische Beziehung zum Phenol I, aus dem es mit alkalischem Hexacyanoferrat(III) u. a. nach den Oxydationsverfahren von ST. GOLDSCHMIDT<sup>3)</sup>, dem Entdecker der Sauerstoffradikale, ent-



\*) Vorläuf. Mitteil.: K. DIMROTH und G. NEUBAUER, Angew. Chem. 69, 95 [1957].

1) C. D. COOK, J. org. Chemistry 18, 261 [1953]; C. D. COOK und R. C. WOODWORTH, J. Amer. chem. Soc. 75, 6242 [1953]; C. D. COOK, N. G. NASH und H. R. FLANAGAN, ebenda 77, 1783 [1955]; C. D. COOK, D. A. KUHN und P. FIANU, ebenda 78, 2002 [1956]; C. D. COOK und B. E. NORCROSS, ebenda 78, 3797 [1956]; C. D. COOK, R. C. WOODWORTH und P. FIANU, ebenda 78, 4159 [1956].

2) E. MÜLLER und K. LEY, Chem. Ber. 87, 922 [1954] (Vorläufige Mitteil.: Z. Naturforsch. 8b, 694 [1953]); E. MÜLLER, K. LEY und W. KIEDAISCH, Chem. Ber. 87, 1605 [1954]; E. MÜLLER und K. LEY, ebenda 88, 601 [1955]; E. MÜLLER, K. LEY und W. KIEDAISCH, ebenda 88, 1819 [1955]; K. LEY und E. MÜLLER, ebenda 89, 1402 [1956]; E. MÜLLER, K. LEY und W. SCHMIDHUBER, ebenda 89, 1738 [1956] (Zusammenfassung: E. MÜLLER und K. LEY, Chemiker-Ztg. 80, 618 [1956]).

3) ST. GOLDSCHMIDT und Mitarbb., Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 3194 [1922]; Liebigs Ann. Chem. 438, 202 [1924]; 445, 123 [1925]; 478, 1 [1930].

steht und in das es leicht durch Reduktion übergeht. Die nahe Beziehung zur zweiten Grenzformel II b ergibt sich, wie wieder Cook als erster zeigte, aus den Umsetzungen mit Halogen (Brom), Stickstoffdioxid und vor allem Sauerstoff (zu Peroxyden); alle diese Agenzien führen zu Derivaten des Chinols III. Aber auch die Rückbildung des Radikals II ist von III aus möglich, wenn man das Bromaddukt (III, R=Br) mit Quecksilber schüttelt, ein Verfahren, das im Prinzip auch bei der Bildung von C-Radikalen benutzt wird.

Die von II b sich ableitenden Reaktionen erinnern an das vor allem von R. PUMMERER<sup>4a)</sup> eingehend studierte Verhalten einfacherer Phenole bei der Oxydation.

Nach unseren Kenntnissen über diese neuartigen Radikale ist ihre Existenzfähigkeit davon abhängig, daß 1. die Phenole in 2, 4 und 6-Stellung mit Substituenten besetzt sind und diese kein zum Benzolkern  $\alpha$ -ständiges H-Atom tragen<sup>4b)</sup>, 2. die Raumfüllung der die phenolische Gruppe in  $o, o'$ -Stellung flankierenden Reste genügend groß ist. Bisher wurden stets aliphatische Reste benutzt, wie tert.-Butyl oder tert.-Butyloxy. Hierzu schreibt E. MÜLLER<sup>5)</sup>: „Für die Existenz der Aroxyle selbst werden sterische Effekte maßgebend sein. Die Stabilität dieser Verbindungen kann durch zusätzliche mesomere Effekte zwar erhöht werden, aber dominierend dürften die sterischen Effekte sein und den Vorrang vor dem eigentlichen Mesomeriephänomen haben“.

Der einfachste Weg, diese Behauptungen experimentell zu prüfen, ist wohl der, ein Phenoxy mit drei in 2.4.6-Stellung befindlichen Benzolringen darzustellen und dessen Eigenschaften mit dem Tri-tert.-butyl-phenoxy zu vergleichen. Präparativ ergiebige Synthesen für mehrfach arylierte Phenole waren bisher nicht bekannt<sup>\*)</sup>. Wir haben gefunden, daß durch Umsetzen der leicht zugänglichen 2.4.6-arylierten Pyryliumsalze mit Nitromethan in glatter Reaktion 2.4.6-Triaryl-nitrobenzole erhalten und diese durch Reduktion, Diazotierung und Verkochen in die entsprechenden Triarylphenole übergeführt werden können<sup>6)</sup>. Aus 2.4.6-Triphenyl-pyryliumsalzen erhält man so 2.4.6-Triphenyl-nitrobenzol (IV). Gleichzeitig fanden wir, daß auch, entgegen den bisherigen Literaturangaben, die direkte Nitrierung des leicht zugänglichen *symm.* Triphenylbenzols zu 2.4.6-Triphenyl-nitrobenzol und damit dem gewünschten Phenol IV führt. Dadurch kann das Ausgangsphenol auf zwei einfachen Wegen dargestellt werden: Der über die Pyryliumsalze hat den Vorteil sehr großer Variationsbreite und erlaubt, praktisch jeden beliebigen aromatischen oder aliphatischen Rest an definierte

<sup>4a)</sup> R. PUMMERER und Mitarbb., I. Mitteil.: Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1472 [1914]; XII. Mitteil.: Chem. Ber. **86**, 412 [1953].

<sup>4b)</sup> Neuerdings ist von G. M. COPPINGER, J. Amer. chem. Soc. **79**, 501 [1957], und von C. D. COOK, D. A. KUHN und P. FIANU, Chem. and Ind. **1957**, 525, ein Sauerstoffradikal dargestellt worden, das trotz eines  $\alpha$ -H-Atoms gegen Sauerstoff beständig ist.

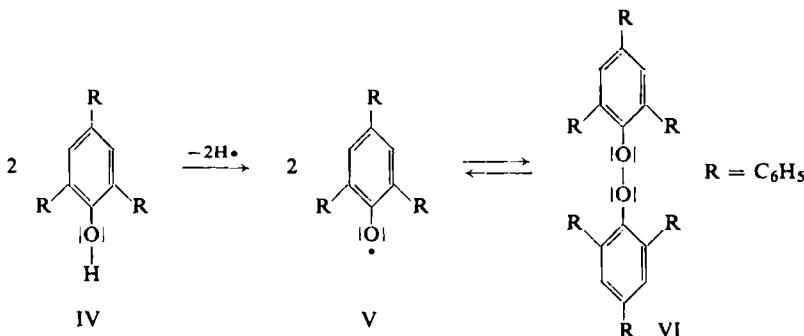
<sup>5)</sup> E. MÜLLER, Neuere Anschauungen der Organischen Chemie, 2. Aufl. 1957, S. 395. Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg.

<sup>\*)</sup> *o*-Arylphenole erhält man neben anderen Produkten durch Metallierung von Diaryl-äthern: A. LÜTTRINGHAUS und G. v. SÄÄF, Liebigs Ann. Chem. **542**, 241 [1939]; A. LÜTTRINGHAUS und G. WAGNER-v. SÄÄF, ebenda **557**, 25 [1947]; A. LÜTTRINGHAUS und D. AMBROS, Chem. Ber. **89**, 463 [1956].

<sup>6a)</sup> K. DIMROTH und G. BRÄUNINGER, Angew. Chem. **68**, 519 [1956]; <sup>b)</sup> K. DIMROTH, G. BRÄUNINGER und G. NEUBAUER, Chem. Ber. **90**, 1634 [1957].

Stelle in den Phenolring zu bringen<sup>7)</sup>; der über die direkte Nitrierung der Kohlenwasserstoffe führende ist nur auf wenige Verbindungen, wie Triphenylbenzol oder Tris-[*p*-methoxy-phenyl]-benzol<sup>8)</sup>, beschränkt, ist aber für die Darstellung der einfachen Phenole weitaus der billigste und bequemste.

Bei der Oxydation des Triphenylphenols IV in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff u.a. mit einer alkalischen Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung, mit Bleidioxyd u.a. erhält man sofort eine tiefrote Lösung. Beim Einengen der organischen Phase kristallisiert eine farblose Substanz aus, die sich jedoch wieder mit der gleichen, deutlich von der Natur des Lösungsmittels abhängigen, roten bis violettstichig roten Farbe in den organischen Lösungsmitteln löst. Diese farbigen Lösungen sind stabil und – was das wichtigste ist – gegenüber Sauerstoff völlig indifferent. Wir sind daher der Meinung, daß es sich hier – im Gegensatz zu den oben erwähnten aliphatisch substituierten Phenoxylen\*) – um ein wirkliches Sauerstoffradikal handelt, daß also eine Reaktionsweise nach der chinoiden Kohlenstoffradikalformel IIb normalerweise nicht stattfindet. Für die Bildung des Radikals nehmen wir daher den folgenden Reaktionsverlauf an:



Die Gleichung und unsere Vorstellung vom Bau des dimeren Produktes VI als Peroxyd werden durch folgende Tatsachen und Versuche gestützt:

1. *Elementaranalysen.* Das kristallisierte Dimere VI liefert bei der Verbrennung<sup>9)</sup> die erwarteten Werte; es neigt jedoch dazu, zusammen mit Lösungsmittelmolekülen auszukristallisieren, eine Eigenschaft, die uns bei zahlreichen Derivaten des Triphenylphenols begegnet ist und möglicherweise mit dem flachen Bau des Ringsystems im Zusammenhang steht. Schwefelkohlenstoff wird genau stöchiometrisch im Verhältnis  $CS_2:VI = 1:1$  in den Kristall eingebaut und auch im Hochvakuum nicht entfernt; nicht so fest gebunden wird Aceton. Kristalle, bei denen analytisch kein Lösungsmittel mehr nachzuweisen ist, erhält man aus Benzol. Dies ist zugleich die bequemste Methode zur Herstellung des reinen Dimeren: Man oxydiert eine gesättigte Benzollösung des Phenols IV mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung; aus der

<sup>7)</sup> K. DIMROTH, G. NEUBAUER, H. MÖLLENKAMP und G. OOSTERLOO, Chem. Ber. 90, 1668 [1957].

<sup>8)</sup> Nach unveröffentlichten Versuchen aus unserem Laboratorium.

\* Siehe aber auch I. c.<sup>4b)</sup>.

<sup>9)</sup> Sämtliche Analysen bei Dr.-Ing. A. SCHOELLER, Kronach/Obfr.

Benzollösung scheiden sich dann sofort die darin schwerer löslichen Kristalle des Dimeren VI praktisch analysenrein aus, der Rest wird durch Einengen der Mutterlauge gewonnen.

2. *Physikalische Eigenschaften.* Die Kristalle des festen Dimeren VI geben je nach Größe, Geschwindigkeit des Erhitzen, Art des zum Umkristallisieren verwendeten Lösungsmittels zwischen 142° und 160°, meist innerhalb eines Bereiches von 2–3°, eine orangefarbene Schmelze. Beim Erhitzen werden sie auch vor dem Schmelzen schon rötlich. Zerreibt man die farblosen Kristalle im Porzellanmörser oder zerbricht man gröbere Kristalle, so tritt rote Farbe auf. Es entsteht, vielleicht durch die örtliche Erhitzung beim Bruch, das freie Radikal, aus dem sich in festem Zustand das Dimere nur äußerst langsam wieder zurückbildet. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind tief farbig, in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff orange, in Schwefelkohlenstoff violettstichig rot, in Methanol, Acetonitril, Nitromethan violettrot. Mit wachsender Verdünnung nimmt die Farbintensität stark zu, die Lösungen gehorchen also nicht dem Beerschen Gesetz. Auch Temperaturerhöhung steigert die Farbintensität. In beiden Fällen verschiebt sich das Dissoziationsgleichgewicht  $V \rightleftharpoons VI$  mit unmeßbar großer Geschwindigkeit nach links. Hierin unterscheiden sich unsere Radikale ganz von den Phenanthroxylen GOLDSCHMIDTS und den meisten Radikalen, die ein Dissoziationsgleichgewicht bilden; die Aktivierungsenergie der Dissoziation muß hier also sehr klein sein.

3. *Quantitative Bestimmungen.* Die Titration des Gesamtgehaltes an Radikal, am einfachsten mit einer acetonischen Hydrochinonlösung, verläuft rasch wie bei Ionenverbindungen; der Endpunkt ist durch Verschwinden der roten Radikalfarbe scharf erkennbar. Wegen der großen Geschwindigkeit, mit der Reduktion und Radikalbildung aus dem Dimeren erfolgen, ist ein „Schmidlinsches Phänomen“ nicht zu beobachten.

Der aktuelle Gehalt an Radikal wird optisch durch Extinktionsmessung bei der maximalen Absorption in dem betreffenden Lösungsmittel ermittelt. Zur Berechnung benötigt man den Extinktionskoeffizienten des Radikals in vollständig dissoziiertem Zustand; er wird nach 5. aus der Extinktion bei ganz verdünnten Lösungen bestimmt. Da die Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsgleichgewichtes sehr groß ist, muß man bei den Messungen auf gute Temperaturkonstanz achten.

4. *Thermische und zeitliche Stabilität.* Das kristallisierte reine Dimere VI kann monatelang an der Luft aufbewahrt werden, ohne daß sich durch Hydrochinontitration eine Abnahme des Radikalgehaltes feststellen läßt. Auch Lösungen in Schwefelkohlenstoff, und zwar sowohl konzentrierte als auch so verdünnte, daß sie praktisch nur noch das Monomere V enthalten, verändern ihren Gehalt an titrierbarem Radikal selbst nach wochenlangem Aufbewahren bei Raumtemperatur in verschlossenen Gefäßen über einer normalen Atmosphäre nicht. Auch in Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Acetonitril oder Nitromethan scheint das Radikal einige Zeit unverändert zu bleiben. In Benzol dagegen nimmt der Radikalgehalt langsam ab, bei Zimmertemperatur um etwa 3% pro Stunde. Durch Rückoxydation läßt sich feststellen, daß hierbei nur zu etwa 50% das Phenol IV entsteht; welche Reaktionen die anderen 50% eingehen und in welcher Weise das Lösungsmittel Benzol verändert wird, wird z. Zt. untersucht.

Ziemlich rasche Entfärbung tritt auch mit Olefinen und einigen anderen Lösungsmitteln ein. Während das Radikal in reinem Methanol ganz gut haltbar ist, wird es durch Zusatz einer Spur Mineralsäure ziemlich rasch entfärbt, wobei aber wieder nicht nur das Ausgangsphenol entsteht. Auch Alkali beschleunigt die Entfärbung in Methanol und Äthanol sehr. Augenblickliche Reduktion des Radikals, aber wieder nicht quantitativ zum Phenol IV, tritt mit Phenolen und zahlreichen anderen leicht dehydrierbaren Verbindungen auf. Hydrochinon, Jodwasserstoff, Wasserstoff und Platin dagegen reduzieren quantitativ zum Ausgangsphenol; die reduzierte Lösung lässt sich mit alkalischem Hexacyanoferrat(III) praktisch verlustlos wieder zum Radikal oxydieren.

Beim Erwärmen auf 40° nimmt die Stabilität merklich ab, in Schwefelkohlenstoff sind in 16 Std. 10% zerstört \*).

5. *Dissoziationsgleichgewicht*. Wegen der völligen Indifferenz gegenüber Sauerstoff (siehe insbes. unter 7a)) und der ausgezeichneten Haltbarkeit in reinem Schwefelkohlenstoff lässt sich das Dissoziationsgleichgewicht hierin leicht optisch bestimmen. Hierzu wurde eine abgemessene Menge einer konzentrierten Stammlösung von bekanntem Gesamtgehalt an Radikal und Dimerem immer weiter verdünnt und die Extinktion dieser Lösungen bei verschiedenen Schichtdicken im Kolorimeter Zeiß-Elko-II mit dem Filter S 5351 gemessen. Trägt man die Extinktion gegen die abnehmende molare Konzentration auf, so erhält man die in Abbild. 1 gezeigte Kurve. Von einer Konzentration von  $1.3 \cdot 10^{-5}$  Mol/l abwärts steigt die Extinktion nicht mehr, das Dimere ist dann also praktisch zu 100% dissoziiert; bei  $3 \cdot 10^{-5}$  Mol/l sind etwa 75%, und bei  $1.7 \cdot 10^{-3}$  Mol/l rund 10% dissoziiert. Aus der Kurve errechnet sich die Gleichgewichtskonstante  $K = [V]^2/[VI]$  bei 20° ( $K_{20}$ ) zu  $2.4 \cdot 10^{-5}$ .

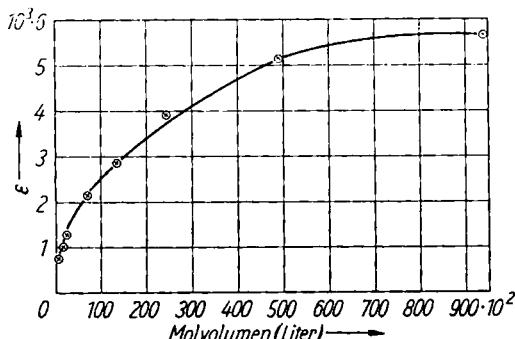


Abbildung 1. Bestimmung des Dissoziationsgleichgewichtes  $V \rightleftharpoons VI$  durch Extinktionsmessungen in Schwefelkohlenstoff bei verschiedenen Konzentrationen

Messungen des Gleichgewichtes in Benzol sind wegen der schlechteren Beständigkeit, die sich insbesondere bei den Endwerten mit hoher Verdünnung sehr bemerkbar macht, ungenauer. Hier errechnet sich  $K$  bei 20° zu rund  $7 \cdot 10^{-6}$ .

\* ) Anm. b. d. Korr.: Hierbei entsteht ein neues, blaues Radikal; hierüber wird später berichtet werden.

**6. Thermische Dissoziation.** Durch Messung im registrierenden Beckman-Spektralphotometer DK 2 mit einer Allquarz-Heizküvette, bei der Meß- und Vergleichslösungen von der Thermostatenflüssigkeit umflossen werden und dadurch gute Temperaturkonstanz gewährleistet ist, konnten wir für verschiedene Temperaturen die in Abbild. 2 wiedergegebenen Absorptionskurven aufnehmen. Für die exakte Berechnung der Dissoziationswärme sind die Messungen noch nicht genau genug; doch läßt sie sich überschlägig in Schwefelkohlenstoff etwa zu 15.5 kcal berechnen.

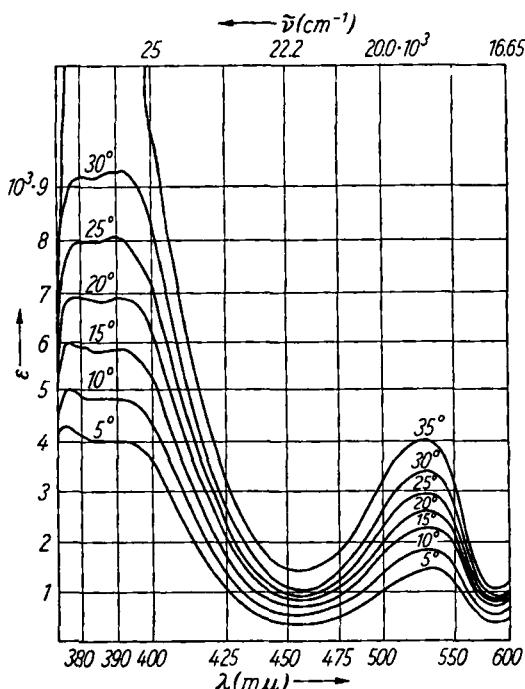


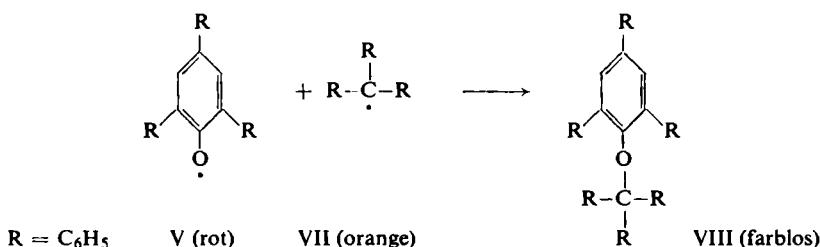
Abbildung. 2. UV-Absorptionskurven des Systems  $V \rightleftharpoons VI$  in Schwefelkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen

**7. Chemische Reaktionen. a) Verhalten gegen Sauerstoff.** Leitet man durch eine Schwefelkohlenstofflösung des Radikals V bei Raumtemperatur 24 Stdn. reinen Sauerstoff, so tritt keine Entfärbung ein; die Titration zeigt, daß keine Abnahme an Radikal stattgefunden hat; das Radikal V ist also gegenüber Sauerstoff völlig resistent. In Benzol liegen die Verhältnisse ähnlich; die Abnahme an Radikal beträgt unter Sauerstoff nicht mehr als in einer unbelüfteten, unter Stickstoff aufbewahrten Lösung. Eine Lösung des blauen Tri-tert.-butyl-phenoxyls II von COOK und MÜLLER wird daher schon nach wenigen Minuten unter Addition von Sauerstoff entfärbt.

**b) Verhalten gegen Reduktionsmittel.** Durch katalytische Hydrierung, durch Hydrochinon u. a., wird sofort das Phenol IV gebildet: Tetramethyl-p-phenyldiaminsalz wird momentan zum Wursterschen Blau dehydriert; auch das Tri-tert.-butyl-phenol I wird

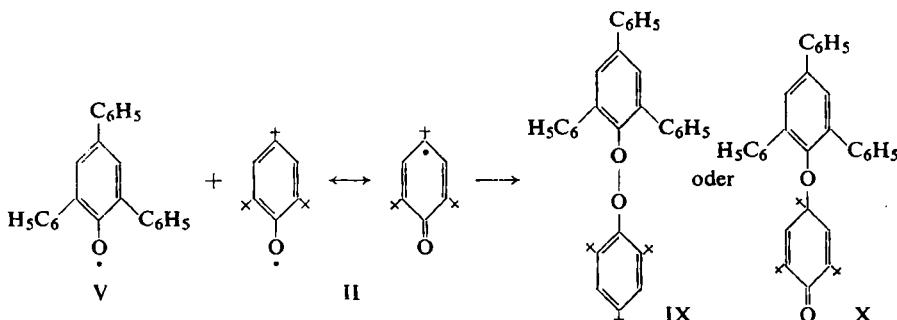
dehydriert: Es entsteht das blaue Radikal II, die Lösung verblaßt allerdings wegen dessen Unbeständigkeit an der Luft allmählich wieder. Von anderen arylierten Phenolen, die von unserem Radikal dehydriert werden, seien 4-Phenyl-2,6-bis-[*p*-methoxy-phenyl]-phenol und 2-Methyl-4,6-diphenyl-phenol genannt, von denen ersteres ein dunkel karminrotes, letzteres ein orangerotes Radikal liefert; das erstere Radikal ist seinerseits wieder in der Lage, Tri-tert.-butyl-phenol zum blauen Radikal II zu dehydrieren. Das Triphenylphenoxy ist, soweit diese qualitativen Untersuchungen eine endgültige Aussage zulassen, offenbar das stärkste Oxydationsmittel dieser Reihe: Triphenylphenoxy, Phenyl-bis-[*p*-methoxy-phenyl]-phenoxy, Tri-tert.-butyl-phenoxy, 2-Methyl-4,6-diphenyl-phenoxy, Wursters Blau.

c) *Verhalten gegen andere organische Radikale.* Bringt man Lösungen des Radikals V und von Triphenylmethyl (VII) zusammen, so tritt unter Entfärbung augenblickliche Reaktion ein. Nach dem Zusammengießen stöchiometrischer Mengen läßt sich eine farblose, kristallisierte, bei 221° schmelzende Substanz isolieren, die wir für den Triphenylmethyläther des Triphenylphenols (VIII) halten.



Für die Konstitution VIII spricht vor allem die sehr große Beständigkeit: Selbst 3 stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure verändert die Verbindung nicht; ein solches Verhalten ist bei einem sterisch stark gehinderten Phenoläther der Struktur VIII durchaus verständlich, kaum jedoch bei einem Chinolid analog III, wie es entstehen sollte, wenn die Reaktion so ablaufen würde, wie es bei den Cook-Müllerschen Radikalen formuliert wird.

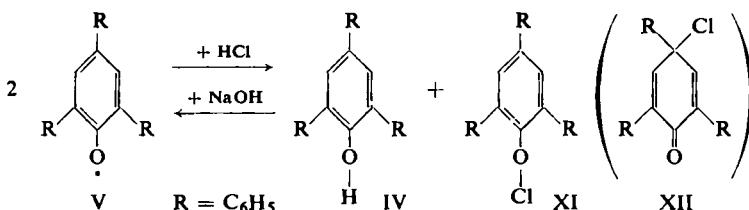
Augenblickliche Entfärbung tritt auch beim Zusammengießen von Lösungen unseres Radikals V und des Tri-tert.-butyl-phenoxy-Radikals ein. Beim Eindunsten erhält



man einen farblosen kristallisierten Stoff vom Schmp. 135–138° (Zers.), der auf Grund der Elementaranalyse aus den beiden Komponenten im Verhältnis 1:1 be-

steht. Erwärmst man seine Lösung auf 60–70°, dann tritt deutliche Blau-, Rot- bis Grünblaufärbung auf, beim Abkühlen verschwindet die Farbe wieder; die Substanz scheint demnach durch Temperaturerhöhung wieder zu dissoziieren. Demnach kommen für sie zwei Formulierungen (neben einigen anderen, weniger wahrscheinlichen) in Betracht, die eines Peroxydes IX oder die eines Chinoläthers X. Wegen der großen Reaktionsfähigkeit der Cook-Müllerschen Radikale an C-4 und der Beständigkeit bei Raumtemperatur ist die Chinolätherformel X wahrscheinlicher. Eine endgültige Entscheidung zwischen beiden Strukturen kann erst nach weiteren Versuchen getroffen werden.

d) *Verhalten gegen Halogenwasserstoffsäuren.* Leitet man in eine Lösung des Radikals V in Tetrachlorkohlenstoff Chlorwasserstoff ein, so verschwindet die rote Farbe, und man erhält eine gelbliche Lösung. Gibt man zu dieser Lösung verd. Natronlauge und schüttelt, so bildet sich das Radikal praktisch quantitativ zurück. Die Rückbildung des Radikals tritt auch schon beim Schütteln mit Wasser ein. Wir nehmen folgenden Verlauf an:



Fraglich ist hier noch die Struktur des Chloradduktes XI. Bei den Tertiärbutylradikalalen, wo E. MÜLLER eine analoge Reaktion bereits unter Isolierung der beiden Zwischenprodukte gut untersucht hat, wurde für die Konstitution des Chloradduktes, insbesondere wegen der großen Neigung an C-4 als C-Radikal zu reagieren, die chinoide Formel III ( $R=Cl$ ) angenommen. Es ist aber wahrscheinlicher, daß in unserem Fall das Chloradditionsprodukt gar nicht als Chinolid XII, sondern als Ester der unterchlorigen Säure nach XI formuliert werden muß. Diese Vermutung wird auch durch eine Arbeit von J. SSUKNEWITSCH und S. BUDNITZKY<sup>10)</sup> gestützt, die nachgewiesen haben, daß Tribromphenol-chlor und -brom nicht, wie früher angenommen, Chlor- oder Bromchinolide, sondern Phenoester der unterchlorigen bzw. unterbromigen Säure sind. Zur weiteren Klärung dieser Frage wollen wir die Isolierung und Reindarstellung unseres Chloradditionsproduktes versuchen.

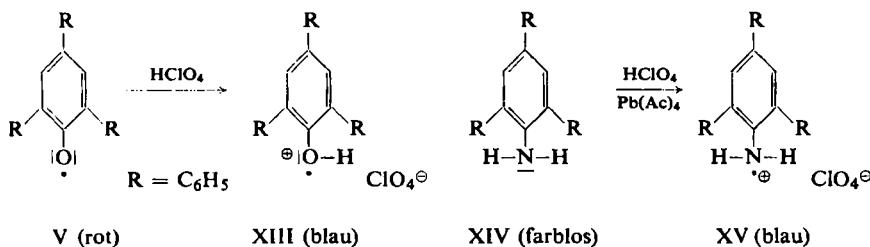
Bei längerem Aufbewahren der Radikal-Chlorwasserstofflösung treten Veränderungen ein; das Zwischenprodukt XI (oder XII) muß sehr reaktionsfähig sein und führt zu noch unbekannten Umsetzungen. Diese Veränderungen treten besonders ausgeprägt in mit Radikalen leicht reagierenden Lösungsmitteln, wie Benzol, ein. Man erkennt dies daran, daß bei Zusatz von Alkalien die Ausbeute an wiedergewinnbarem Radikal mit der Zeit immer schlechter wird und schließlich auf Null absinkt.

Aus dem Phenol IV kann man andererseits mit einer genügend alkalischen (chlorfreien!) wäßrigen Hypochloritlösung ohne weiteres das Radikal V herstellen; der Ver-

<sup>10)</sup> J. prakt. Chem. [2] 138, 18 [1933].

lauf der Reaktion von rechts nach links im alkalischen Milieu ist also sichergestellt. Auch Brom in Alkali und Jod in Alkali, letzteres deutlich schlechter, vermögen noch die Oxydation des Phenols zum Radikal zu bewirken. Die Reaktion mit freiem Chlor führt zu einer ziemlich raschen Zerstörung: Leitet man in eine Lösung des Radikals in Tetrachlorkohlenstoff Chlor ein, dann findet man schon nach kurzem Aufbewahren fast kein Radikal mehr, wenn man mit Alkali schüttelt. Weitere Untersuchungen über die Reaktionen mit Halogenen sind im Gang.

e) *Verhalten gegen sehr starke Säuren.* Läßt man auf eine Lösung des Radikals in Schwefelkohlenstoff, Eisessig u. a. 70-proz. wäßrige Perchlorsäure einwirken, so erhält man sofort eine tiefblaue Farbe, die beim Schütteln in die wäßrige Phase übergeht; sie ist nur kurze Zeit beständig. Da die gleiche Farbe auch mit konz. Schwefelsäure oder mit starker Salzsäure nach Zusatz von wasserfreiem Zinkchlorid — in diesem Fall an der Zinkchloridoberfläche — entsteht, glauben wir, daß hier ein neuartiges *Sauerstoff-Radikal-Kation XIII* vorliegt, das durch Addition eines Protons an das Sauerstoffradikal entstanden ist. Es muß ein sehr starkes Oxydationsmittel sein. Daher konnten wir es unter den bisherigen Bedingungen seiner Darstellung noch nicht in Substanz isolieren:



Für die Richtigkeit der hier gegebenen Deutung spricht auch, daß nur das Radikal, nicht aber das Phenol diese Reaktion liefert. Ferner haben wir beobachtet, daß auch das Amin XIV in saurer Lösung bei der Oxydation mit Brom oder Bleitetraacetat ein tieffarbiges violettblaues Produkt gibt, das wir als das Stickstoff-Radikal-Kation XV ansehen.

f) *IR- und UV-Spektren.* Eine der Aufnahmen des IR-Spektrums, die wir Herrn Dr. HARTMANN, Farbwerke Hoechst, und Herrn Doz. Dr. W. LÜTTKE, Freiburg, verdanken, zeigt Abbild. 3. Die Banden, insbesondere um  $6\mu$ , stimmen mit denen des Radikals II erstaunlich gut überein. Dort sind sie als Chinolbanden gedeutet worden, doch ist eine Diskussion, ob die  $6\mu$ -Banden nur als Chinolbanden oder als spezifische Phenoxybanden betrachtet werden können, noch nicht abgeschlossen. — Die UV-Absorptionsbanden sind im langwelligen Bereich deutlich vom Lösungsmittel abhängig; die Maxima liegen in Benzol bei  $515\text{m}\mu$ , in Tetrachlorkohlenstoff bei  $525\text{m}\mu$ , in Schwefelkohlenstoff bei  $528\text{m}\mu$ , in Methanol bei  $540\text{m}\mu$  und in Nitromethan bei  $545\text{m}\mu$ . Im Bereich unter  $400\text{m}\mu$  weisen die Spektren eine ungewöhnliche, bisher noch nirgends beobachtete Verschiedenheit in verschiedenen Lösungsmitteln auf, die noch weiterer Klärung bedarf.

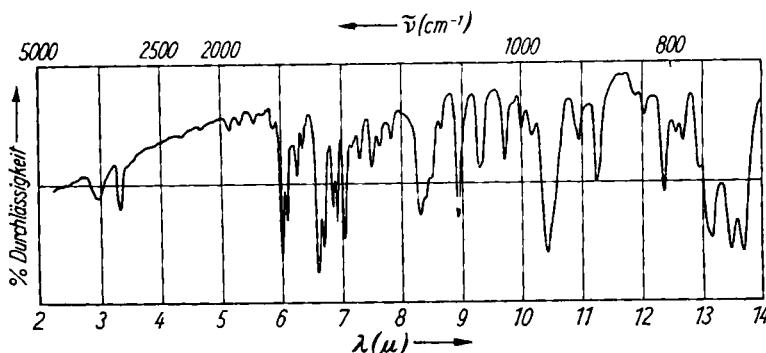


Abbildung 3. IR-Spektrum von 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl bzw. seinem Dimeren (V bzw. VI, aus  $\text{CS}_2$  umkrist.) in KBr gepréßt, 1:300

g) *Magnetochemische Messungen.* Vorläufige magnetochemische Messungen, die Prof. Dr. ECKHART VOGT<sup>11)</sup> am hiesigen Physikalischen Institut durchgeführt hat, haben den Paramagnetismus einer roten Lösung in Schwefelkohlenstoff erwiesen; der Radikalgehalt liegt nach der Berechnung etwa in der gleichen Größenordnung wie der optisch bestimmte. Mehr als eine Nachprüfung der Radikalnatur durch eine magnetochemische Messung sollte hierdurch nicht bezweckt werden.

*Diskussion.* Die Untersuchungen haben ergeben, daß das *gleichzeitig* durch Raumersfüllung und Mesomerie stabilisierte Radikal V sich grundsätzlich anders als das nur durch raumerfüllende Gruppen stabilisierte Radikal II verhält. Aus der Unfähigkeit von V, mit Sauerstoff zu reagieren, schließen wir, daß es nur noch als O-Radikal und nicht mehr als C-Radikal vorliegt. Dementsprechend leiten wir alle Umsetzungsprodukte von der Phenolformel und nicht von der chinoiden Formel ab, zumal wir einen sicheren Hinweis für die Existenz von Chinolderivaten nicht gefunden haben.

Für die Substitution am Sauerstoff und nicht an einem der C-Atome in *o*- oder *p*-Stellung sprechen auch Betrachtungen am Kalottenmodell nach Stuart-Briegleb. Hier bereitet es z. B. keine Schwierigkeiten, ein Peroxyd der Formel VI oder andere O-Substitutionsprodukte selbst mit großen Resten aufzubauen, da die Valenzen am O gewinkelt sind; dagegen ist es nur unter Verdrehung des Benzolrings an C-4, also unter Aufhebung seiner Mesomerie möglich, die entsprechenden, vom Chinolid abgeleiteten Verbindungen (R am C-Atom 4, etwa analog Formel XII) aufzubauen.

Wie weit die IR-Spektren und insbesondere die Bande bei  $6\mu$  beweisend für eine chinolide Struktur sein können, ist u. E. vorerst noch nicht zu entscheiden. Es scheint uns diskutierbar, daß diese Banden nicht vom gesamten Chinon- bzw. Chinol-System, sondern lediglich von der C—O-Radikal-Anordnung hervorgerufen werden.

Dem FONDS DER CHEMIE danken wir für die Unterstützung der Arbeiten unseres Institutes, der deutschen Chemischen Industrie, insbesondere auch Herrn Dr. STROH von den FARBFABRIKEN BAYER, für die Bereitstellung von Chemikalien.

<sup>11)</sup> Wir sind Herrn Prof. VOGT für diese Messungen sehr zu Dank verpflichtet.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**2.4.6-Triphenyl-phenol (IV):** 10 g *2.4.6-Triphenyl-anilin*<sup>6b)</sup> werden in 100 ccm Eisessig heiß gelöst und unter Rühren und Kühlung mit 30 ccm konz. Schwefelsäure tropfenweise derart versetzt, daß anfangs die Temperatur 70°, zuletzt 20° beträgt; es fällt dann kein freies Amin aus. Nunmehr diazotiert man mit einer Lösung von 4.5 g *NaNO<sub>2</sub>* in 100 ccm Wasser zwischen 0 und 8°. Bei der Nitritzugabe tritt eine bräunlich grüne Farbe auf, die nach einigen Min. wieder verschwindet. Zuletzt verdünnt man mit Wasser auf 500 ccm, gibt viel fein gepulverte Amidosulfonsäure zu, bis der Nitritüberschuß zerstört und die etwas kolloidale, gelbliche Lösung völlig klar geworden ist, und trägt in die Diazoniumsalzlösung innerhalb von 30 Min. eine heiße Lösung von 100 ccm konz. Schwefelsäure in 300 ccm Wasser unter Röhren ein. Das Phenol scheidet sich alsbald kristallin ab. Schmp. (aus Eisessig) 149—150°; Ausb. 81% d. Th.

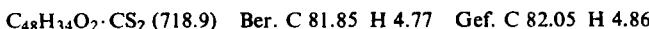


Läßt man die Diazoniumsalzlösung einige Zeit stehen, so scheiden sich gelbe Plättchen vom Schmp. 107—110° aus, wohl das feste Diazoniumsalz.

**2.4.6-Triphenyl-phenoxy (V) und 2.4.6-Triphenyl-phenyl-peroxyd (VI):** Die Lösung von 8 g *V* in 40 ccm Benzol wird 1/2 Stde. mit einer Lösung von 20 g *Kaliumhexacyanoferrat (III)* in 80 ccm 2*n* NaOH geschüttelt. Beim Filtrieren erhält man direkt 4.9 g praktisch analysenreines farbloses *Peroxyd VI*.



Eine zweite Fraktion gewinnt man aus der Benzolphase nach gründlichem Waschen mit Wasser, Trocknen mit *Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* und Eindampfen i. Vak. als schwach gelben, krist. Rückstand (3.1 g), den man aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Hieraus scheidet sich das *Peroxyd VI* in farblosen Würfeln aus, die je nach der Art des Erhitzen zwischen 142 und 160° schmelzen, dann aber meist innerhalb von 2—3°. Etwa um 90° tritt deutliche Gasentwicklung, wahrscheinlich *CS<sub>2</sub>*, auf, während die Kristalle trübe werden und sich rötlich verfärbten; die rötliche Farbe verstärkt sich dann weiter, bis man beim Schmp. eine rote Schmelze erhält. Auch beim Zerreiben werden die farblosen Kristalle rot. Sie enthalten pro Mol. *Peroxyd VI* Mol. so fest gebundenes *CS<sub>2</sub>*, daß es sich auch bei langem Trocknen i. Hochvak. nicht entfernen läßt.



Kristallisiert man aus Aceton um, so hält das farblose, krist. *Peroxyd* hartnäckig Aceton fest. Nach der Analyse sind es auf 3 Moll. *Peroxyd* 2 Moll. Aceton, die auch nach mehrstündigem Belassen i. Hochvak. nicht entfernt werden.



Das *Peroxyd VI* erhält man aus dem Phenol *IV* auch mit anderen Oxydationsmitteln. Man schüttelt eine Lösung in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff u. a. mit *PbO<sub>2</sub>* oder behandelt sie mit einer stark alkalischen Lösung von Chlor oder Brom.

In aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist *VI* sehr schwer löslich; in Tetrachlorkohlenstoff löst es sich mit ziemlich schwach oranger Farbe, in Benzol mit etwas stärkerer oranger Farbe mäßig. In Methanol ist es nur wenig, mit violettroter Farbe löslich. Gut löslich ist es in Aceton oder *CS<sub>2</sub>* (violettblau rot) oder in Acetonitril und Nitromethan (violettrot). Die Farbintensität dieser Lösungen nimmt beim Verdünnen oder beim Erhitzen sehr deutlich zu. Der Dissoziationsgrad etwa gleich konzentrierter Lösungen ist in *CCl<sub>4</sub>* erheblich geringer als in Benzol oder gar in *CS<sub>2</sub>*.

**Titration mit Hydrochinon:** Mit einer eingestellten Lösung von Hydrochinon in Aceton lassen sich konzentrierte wie verdünnte, bis 10<sup>-3</sup> molare Lösungen des *Peroxyds VI* sehr be-

quem titrieren. Der Endpunkt ist gerade durch den Acetonzusatz der Titrierlösung gut zu erkennen und tritt bei konzentrierten Lösungen durch die sich bildende, schwach grünlich gelbe Chinonfarbe besonders deutlich in Erscheinung. Die Fehler betragen höchstens 0.5%.

**Katalytische Hydrierung:** Schüttelt man eine Peroxyd und Radikal enthaltende Lösung mit Platin und Wasserstoff, so tritt sofort Entfärbung ein; aus der Lösung isoliert man das Phenol quantitativ.

**Stabilitätsuntersuchungen. a) Lösungsmitteleinfluß:** Durch Titration mit Hydrochinon wird festgestellt, daß das Radikal V in  $\text{CS}_2$  über Monate unverändert bleibt. Auch in Aceton, in säurefreiem Acetonitril ist es sehr gut haltbar. In Benzol tritt bei Raumtemperatur deutliche Zersetzung ein, was folgende Versuchsreihe zeigt:

1 g Peroxyd VI, gelöst in 1 l Benzol und mit Hydrochinon titriert

Zeit (Stdn.)	0	1	2	3	4	5
Radikalgehalt (%)	99	94	90	87	83	81

Nach völliger Entfärbung der Benzollösung können etwa 45% des ursprünglichen Radikals durch Reoxydation mit Hexacyanoferrat(III) wiedererhalten werden; es ist also weniger als 50% Phenol IV entstanden. Die Haltbarkeit in vielen Lösungsmitteln wird offenbar manchmal durch Spuren von Verunreinigungen stark herabgesetzt.

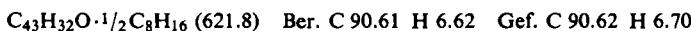
Fügt man zu einer methanolischen Lösung von VI etwas Mineralsäure, so verschwindet die rote Radikalfarbe erheblich rascher; auch hier bildet sich nur zum Teil das Phenol IV.

**b) Thermische Stabilität:** Schon Erwärmen auf 40° setzt die Stabilität einer  $\text{CS}_2$ -Lösung deutlich herab, ihr Radikalgehalt hat nach 14 Std. um etwa 5% abgenommen. Es fällt auf, daß eine solche Lösung auch beim Abkühlen auf 20° deutlich instabiler geworden ist als eine Lösung, welche die ganze Zeit bei 20° gehalten worden ist.

**Verhalten gegen Sauerstoff:** 88.5 mg VI werden in 50 ccm  $\text{CS}_2$  gelöst. 25 ccm werden 24 Std. unter Stickstoff verschlossen aufbewahrt, 25 ccm 24 Std. mit einem durch eine mit  $\text{CS}_2$  gefüllte Waschflasche geleiteten Sauerstoffstrom belüftet und danach mit  $\text{CS}_2$  wieder genau auf 25 ccm gebracht. Die Titration mit Hydrochinon ergibt, daß beide Lösungen noch den gleichen Gehalt an Radikal wie vor dem Versuch besitzen. Sauerstoff greift das Radikal also nicht an. Ein Vergleichsversuch mit dem blauen Tri-tert.-butyl-phenoxy (II) ergibt bereits nach 5 Min. eine vollständige Entfärbung im Sauerstoffstrom.

Ein ähnlicher Versuch in Benzol zeigt, daß die Abnahme an Radikal im Sauerstoffstrom genau die gleiche ist wie die einer unter Stickstoff gehaltenen Kontrolle.

**Umsetzung mit Triphenylmethyl:** Läßt man eine aus 1.7 g Triphenylmethylchlorid in 20 ccm Benzol mit 2 g Zinkstaub unter Sauerstoffausschluß hergestellte Triphenylmethyl-Lösung zu einer Lösung von 2 g 2,4,6-Triphenyl-phenyl-peroxyd (VI) in 40 ccm Benzol zutropfen, so tritt sofortige Entfärbung der roten Lösung des Radikals V und der orangen Triphenylmethyl-radikal-Lösung ein. Beim Eindampfen der farblosen Benzollösung i. Vak. hinterbleibt ein Sirup, der beim Verreiben mit Methanol und Benzol kristallisiert und aus Ligroin und aus Isoamylalkohol umkristallisiert werden kann: Schmp. 221°. Die Substanz ist in Benzol oder Cyclohexan gut, in Petroläther oder Äther sehr schwer löslich. Die Kristalle halten das Lösungsmittel sehr fest, selbst tagelanges Trocknen bei 60—80° i. Hochvak. führt nicht zu einer vollständigen Befreiung vom Petroläther. Die Analysen sind daher nicht ganz befriedigend.



0.2 g des krist. Produktes werden mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure ( $d \ 1.7$ ) 3 Std. gekocht. Nach dem Erkalten extrahiert man mit Chloroform, schüttelt zur Aufnahme des Jods mit etwas Quecksilber und dampft ein; es hinterbleiben nach dem Umkristallisieren 0.18 g mit

dem Ausgangsmaterial identische Kristalle, die wir demnach für den *Triphenylmethyläther des Triphenylphenols (VIII, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)* halten.

*Umsetzung mit Tri-tert.-butyl-phenoxyd:* Gibt man 1 g VI und 0.81 g *Tri-tert.-butyl-phenoxyd (II)*, in Benzol gelöst, zusammen, so werden beide Radikallösungen sofort entfärbt. Nach dem Abdampfen des Benzols i. Vak. hinterbleibt ein hellgelbes Öl, das beim Verreiben mit Benzol kristallisiert. Man erwärmt mit 5ccm Methanol; die Hauptmenge bleibt ungelöst, die Methanollösung färbt sich gelb. Der farblose Rückstand wird dann aus Petroläther (50–60°), aus Aceton oder aus Alkohol umkristallisiert: Derbe farblose Würfel, die bei 135° deutliche Gasentwicklung zeigen und bei 138° eine grüne Schmelze bilden. Erwärmst man eine Lösung dieser Kristalle, so färbt sie sich zuerst rot, dann blau; beim Abkühlen wird sie grün und schließlich farblos; der Vorgang ist reversibel und kann oft wiederholt werden. Augenscheinlich dissoziiert das Additionsprodukt IX oder X in der Hitze wieder in die Komponenten.



*Reaktion mit Chlorwasserstoff. a) In Tetrachlorkohlenstoff:* Leitet man in eine CCl<sub>4</sub>-Lösung des Peroxyds Chlorwasserstoff ein, so verschwindet die rote Farbe des Radikals und es entsteht eine hellgelbe Lösung. Durch Zusatz von 2n NaOH und Schütteln wird das Radikal bzw. Peroxyd wieder quantitativ zurückgebildet, wenn man die Lösung nicht zu lange stehen läßt. Nach 5 Stdn. sind nur noch 90% des Radikals auf diese Weise zu erhalten. Eine Titration mit einer HCl-haltigen CCl<sub>4</sub>-Lösung ergab, daß zur Entfärbung des Radikals genau 1 Mol. HCl auf 1 Mol. Peroxyd benötigt wird.

*b) In Benzol:* Löst man VI in trockenem Benzol und leitet trockenen Chlorwasserstoff ein, so verschwindet die rote Radikalfarbe ebenfalls; Schütteln mit Natronlauge liefert das Radikal aber in geringerem Maße als beim Versuch in CCl<sub>4</sub> zurück. Nach 1stdg. Aufbewahren in Benzol läßt sich mit Natronlauge nur noch die Hälfte der ber. Menge an Radikal regenerieren, einige Stunden später tritt kein Radikal mehr auf. Schüttelt man jedoch die mit Salzsäure entfärbten Peroxyd-Benzol-Lösungen mit alkalischem Hexacyanoferrat(III), dann findet man das Peroxyd praktisch quantitativ wieder: Die Umsetzung mit Salzsäure führt also letztlich zu wieder oxydierbarem Phenol IV.

*Umsetzung mit Chlor:* Eine CCl<sub>4</sub>-Lösung des Peroxyds VI wird durch Einleiten von Chlor gelb. Nach Zusatz von Natronlauge und Schütteln erhält man kein Peroxyd (Radikal) mehr, auch Phenol ist bei der Chlorreaktion nicht entstanden, denn die Oxydation mit Hexacyanoferrat(III) gibt keine rote Lösung. Versetzt man jedoch die gelbe Lösung aus Peroxyd und Chlor mit etwas Phenol IV und schüttelt mit Alkali, so tritt wieder Radikal auf. — Versuche, das zunächst entstehende Chloradditionsprodukt XI oder XII in fester Form zu isolieren, haben bisher nicht zum Erfolg geführt. Bei der Aufarbeitung wurde nur ein halogenfreies Produkt erhalten.

*Bestimmung des Dissoziationsgleichgewichtes Peroxyd VI/Radikal V:* 60.15 mg reines, aus CS<sub>2</sub> umkristallisiertes Peroxyd VI (Mol.-Gew. 718.9) wurden in 50ccm CS<sub>2</sub> gelöst und durch Verdünnen dieser Stammlösung einige Lösungen bekannter Konzentration an Peroxyd (+ Radikal) bereitet. Die Extinktion wurde dann mit Küvetten verschiedener Schichtdicke im Kolorimeter nach Zeiß-Elko-II mit einem Filter S 5351 (Absorptionsmaximum liegt in CS<sub>2</sub> nach unabhängiger Messung im Beckman-Photometer bei 528 m $\mu$ ) bei 20° gemessen (Abbild. 1). Die Berechnung erfolgt nach den bei St. GOLDSCHMIDT und J. BADER<sup>12)</sup> angegebenen Gleichungen, die aus dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz und der hier sicher gültigen Annahme, daß die gemessenen molaren Extinktionen den Konzentrationen an Radikal proportional sind, abgeleitet sind. Das dimere Peroxyd absorbiert sicher nicht im Bereich um 500 m $\mu$ , so daß die dort auftretende Farbe nur dem Radikal zukommen kann. Zur Berech-

<sup>12)</sup> Liebigs Ann. Chem. 473, 137 [1929].

nung des Dissoziationsgrades  $\alpha$  und der Gleichgewichtskonstante  $K = [V]^2/[VI]$  sind möglichst weit auseinanderliegende Werte der Tabelle zu benutzen.

Extinktionsmessungen im Zeiß-Elko-II mit Filter S 5351 von  $V \rightleftharpoons VI$   
bei verschiedenen Konzentrationen

Verdünnung	Molare Konzentration Mol/l	Extinktion 1 cm Schicht	Molarer Extinktionskoeffizient $\epsilon$	Molvolumen in l
1:0	$1.675 \cdot 10^{-3}$	1.27	$0.758 \cdot 10^3$	$5.57 \cdot 10^2$
1:1	0.873	0.85	1.028	11.95
1:2	0.558	0.70	1.255	17.90
1:4	0.335	0.520	1.552	29.9
1:10	0.152	0.330	2.17	65.8
1:20	0.0798	0.222	2.78	125.3
1:40	0.0408	0.156	3.82	244.6
1:80	0.0207	0.097	4.68	483
1:160	0.0104	0.061	5.86	962
1:400	0.0042	0.026	6.10	3690
1:800	0.0021	0.012	5.52	4770

Da es sich bei der kolorimetrischen Messung um integrale Extinktionen handelt, sind die  $\epsilon$ -Werte nicht mit denen im Beckman-Photometer gemessenen vergleichbar. Zur Berechnung von  $K$  werden hier nur die Extinktionsverhältnisse bei zwei verschiedenen Konzentrationen benötigt. Bei sehr großen Verdünnungen (letzter Wert der Tabelle) dürfen größere Meßfehler auftreten. Unter Ausschaltung dieser Werte ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante in  $CS_2$  bei  $20^\circ K = 2.4 \cdot 10^{-5}$  (Fehlergrenze  $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ ).

**Bestimmung der Dissoziationswärme:** Eine Lösung des mit dem Radikal  $V$  im Gleichgewicht stehenden Peroxyds  $VI$  in  $CS_2$ , hergestellt aus 3.25 mg krist. farblosem Peroxyd  $VI$  (aus  $CS_2$ ) und 50ccm  $CS_2$  (Molvolumen =  $1.1 \cdot 10^4$  l), wird in einer Doppelküvette aus Quarz bei verschiedenen Temperaturen im Beckman-DK-2-Photometer gemessen. Die Küvette enthält zwei die Meßlösung enthaltende relativ kleine Einsätze, so daß die sie umspülende Thermostatenflüssigkeit für eine rasche und gute Temperatureinstellung sorgt<sup>13)</sup>; die hierbei gewonnenen Absorptionskurven zeigt Abbild. 2. Aus der molaren Extinktion bei  $528 \text{ m}\mu$  und  $20^\circ \epsilon = 2600$ , dem Molvolumen der Meßlösung  $V = 1.1 \cdot 10^4$ , und der nach den vorausgehenden Angaben bestimmten Gleichgewichtskonstanten bei  $20^\circ, K_{20} = 2.4 \cdot 10^{-5}$ , errechnet sich nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz der Extinktionskoeffizient bei unendlicher Verdünnung mit  $\epsilon_\infty = 6530$ . Für die aus den Absorptionskurven bei verschiedenen Temperaturen bei  $528 \text{ m}\mu$  aus Abbild. 2 entnommenen Extinktionskoeffizienten<sup>14)</sup>  $\epsilon_T$  errechnet sich dann nach  $\alpha_T = \epsilon_T/\epsilon_\infty$  der jeweilige Dissoziationsgrad  $\alpha_T$  und hieraus mit dem bereits bekannten Molvolumen  $V = 1.1 \cdot 10^4$  und der Ostwaldschen Gleichung  $K_T = \alpha_T^2/(1-\alpha_T) \cdot V$  die Gleichgewichtskonstante für die verschiedenen Temperaturen  $K_T$ .

$T^\circ$	273	278	283	288	293	298	303	308	313
$\epsilon_T$	1120	1140	1840	2240	2600	2990	3380	3590	4020
$K_T \cdot 10^5$	0.30	0.57	1.01	1.64	2.40	3.53	5.07	6.14	8.93

Hieraus berechnet sich schließlich die Dissoziationswärme

$$\text{nach } \frac{d \ln K_T}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \text{ bzw. } \Delta H = 1.986 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1}$$

Sie beträgt für das Peroxyd  $VI$  zum Radikal  $V$   $\Delta H = 15.5 \pm 0.8 \text{ kcal}$ .

<sup>13)</sup> Herstellerfirma: Hellma GmbH., Glastechnische Werkstätten, Müllheim/Baden.

<sup>14)</sup> Dieser ist nicht identisch mit dem kolorimetrisch mit Filter bestimmt  $\epsilon$  des vorigen Abschnittes.