

Neue Ergebnisse über freie Kohlenstoff-Radikale

Von Prof. Dr. WALTER THEILACKER, Dipl.-Chem. HELGA SCHULZ, Dr. U. BAUMGARTE, Dr. H.-G. DRÖSSLER, Dr. W. ROHDE, Dr. F. THATER und Dipl.-Chem. H. UFFMANN*)

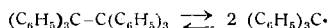
Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität ermöglicht — entgegen amerikanischen Veröffentlichungen — eine ausreichende quantitative Bestimmung von Kohlenstoff-Radikalen. Die Bedeutung des sterischen Effektes geht aus der fast vollständigen Radikaldissoziation entsprechend o-substituierter Hexaaryläthane hervor. Auch Tetraaryläthane mit o,o'-ständigen tert.-Butyl-Resten bilden Radikale. Biradikale im Gleichgewicht mit Chinomethan lassen sich beim Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff nicht sicher nachweisen, wohl aber beim 2,2'-Difluor-Derivat. 2,5,2',5'-Tetramethyl-4,4'-bis-(di-otolylmethyl)-biphenyl liegt als 100proz. Biradikal vor; dagegen ist das dem Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff analoge farblose Fluoren-Derivat als polymerisiertes Biradikal aufzufassen.

1. Monoradikale

Berechnung der magnetischen Suszeptibilität

Vor rund 50 Jahren entdeckte M. Gomberg¹⁾ den reversiblen Zerfall des Hexaphenyläthans in zwei Molekeln Triphenyl-methyl. Seither haben sich unsere Kenntnisse über Triarylmethyl-Radikale erheblich erweitert,



besonders erfolgreich mit Hilfe magnetischer Methoden. Der infolge des ungepaarten Elektrons vorhandene Paramagnetismus ermöglicht es, solche Radikale sicher nachzuweisen und zu bestimmen. Den Nachweis von Radikalen durch Messung der magnetischen Suszeptibilität hat zuerst G. N. Lewis²⁾ gezeigt; um den Ausbau dieser Methode hat sich vor allem E. Müller³⁾ verdient gemacht. Nach ihm haben C. S. Marvel, P. W. Selwood u. a. dieses Verfahren mit Erfolg benutzt. Daneben schuf G.-M. Schwab⁴⁾ in der o,p-Wasserstoffumwandlung durch paramagnetische Molekeln eine neue Nachweismöglichkeit und heute steht in der paramagnetischen Resonanzabsorption von Mikrowellen⁵⁾ eine Methode zur Verfügung, die offenbar um Größenordnungen empfindlicher ist, aber anscheinend noch keine sicheren quantitativen Messungen erlaubt.

Die gemessene Suszeptibilität eines Radikals setzt sich zusammen aus dem paramagnetischen Anteil χ^+ , der durch das ungepaarte Elektron verursacht wird, und dem diamagnetischen Anteil χ^- , den jede Verbindung zeigt. Es ist also für ein Radikal:

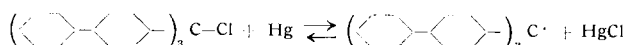
$$\chi_{\text{exp.}} = \chi^+ + \chi^-$$

Der paramagnetische Anteil wird ermittelt, indem man den temperaturunabhängigen diamagnetischen Anteil mit Hilfe der Pascalschen Atom- und Bindungsinckremente berechnet oder die (diamagnetische) Suszeptibilität z. B. des zugehörigen Chlorids mißt und davon das Atominkrement für Chlor und das Bindungsinckrement für die C—Cl-Bindung in Abzug bringt. P. W. Selwood und R. M. Dobres⁶⁾ haben gefunden, daß man nach dieser Berechnungsweise für das ausschließlich als Radikal existierende Tri-p-biphenylmethyl⁷⁾ in Lösung nicht mehr als 80% der geforderten paramagnetischen Suszeptibilität erhält und zwar unabhängig von der Temperatur, was eine teilweise

Assoziation zum Äthan ausschließt. Dadurch ergibt sich die Frage, ob es überhaupt möglich ist, den diamagnetischen Anteil der Suszeptibilität des Radikals nach Pascal zu berechnen, bzw. ob für diese Berechnung noch ein besonderes Radikalinkrement erforderlich ist. Da damit die Grundlagen der Bestimmung von Radikalen erschüttert und alle bisherigen quantitativen Messungen in Frage gestellt werden, haben wir die Versuche von Selwood und Dobres nachgeprüft.

Untersuchung des Tri-biphenylmethyls

G. N. Lewis, D. Lipkin und T. T. Magel⁸⁾ haben eine blaugrüne und eine rotviolette Form des Tri-biphenylmethyls beschrieben, was wir nicht reproduzieren konnten. Schüttelt man eine Lösung des Tri-biphenylmethylchlorids in Benzol mit Quecksilber (Selwood benutzt sog. molekulares Silber), so erhält man verhältnismäßig schnell eine rotviolette Lösung, die als Grenzwert nur 70% der geforderten paramagnetischen Suszeptibilität zeigt⁹⁾. Eine solche Lösung enthält aber noch Halogen, also noch unverändertes Chlormethan, das sich auch durch noch so langes Schütteln mit Quecksilber nicht umsetzen läßt. Offenbar existiert ein Gleichgewicht:



und das Radikal benimmt sich wie ein Metallatom. Es sollte danach gelingen, durch Anwendung eines weniger edlen Metalls einen quantitativen Umsatz zu erzielen. Das tritt in der Tat auch beim Schütteln einer Chlormethan-Lösung in Benzol mit flüssigem Thalliumamalgam ein, doch findet man auch in diesem Falle nur im Mittel 86% der geforderten paramagnetischen Suszeptibilität. Titriert man aber eine solche Lösung mit Jod¹⁰⁾, so erhält man ebenfalls im Mittel nur 89% Radikal, und die genauere Untersuchung ergibt, daß solche Lösungen noch Tri-biphenylmethan enthalten, das sich durch eine sekundäre Reaktion des Radikals gebildet haben muß.

Lösungen des Tri-biphenylmethyls, die aus Chlormethan-Lösungen direkt durch Umsetzen mit Metallen erhalten werden, sind demnach für grundlegende Untersuchungen nicht besonders geeignet. Immerhin zeigen schon unsere Untersuchungen am Tribiphenylmethyl, daß die Zweifel von Selwood nicht gerechtfertigt sind, und weitere Beispiele bestätigen dies eindeutig.

Daß das Tribiphenylmethyl als „Metallatom“ weniger edel ist als das Triphenylmethyl, entspricht ganz dem Verhalten der Carbinole, der „Hydroxyde“, denn das Tri-biphenylmethylcarbinol ist stärker basisch als das Triphenylcarbinol¹¹⁾. Damit stimmt überein, daß sich nach E. Weitz¹²⁾ aus den Triphenylmethan-Farbstoffen Malachitgrün und Kristallviolett, deren Carbinole starke Basen sind, die Radikale nicht mehr mit Kupfer, Silber oder

*) Vorgetragen vor den GDCh-Ortsgruppen Süd-Württemberg in Tübingen 16. Juli 1956, Hannover 8. Nov. 1956 und Göttingen 15. Nov. 1956.

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3150 [1900].

²⁾ S. N. W. Taylor, J. Amer. chem. Soc. 48, 854 [1926].

³⁾ E. Müller, I. Müller-Rodloff u. W. Bunge, Liebigs Ann. Chem. 520, 235 [1935]; Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 665 [1936] und später.

⁴⁾ G.-M. Schwab u. E. Agallidis, Z. physik. Chem., Abt. B 47, 59 [1938].

⁵⁾ S. dazu B. M. Kozzyrev, J. Chim. physique 51, 104 [1954].

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 72, 3860 [1950].

⁷⁾ W. Schlenk, T. Weickel u. A. Herzenstein, Liebigs Ann. Chem. 372, 1 [1910].

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 66, 1579 [1944].

⁹⁾ Da bei Konzentrationen über 2% das Tribiphenylmethyl schon auskristallisiert, konnten nur Lösungen mit weniger als 2% untersucht werden, bei denen die Meßgenauigkeit relativ gering war.

¹⁰⁾ Nach der Methode von K. Ziegler, L. Ewald u. P. Orth, Liebigs Ann. Chem. 479, 277 [1930].

¹¹⁾ W. Schlenk, Liebigs Ann. Chem. 372, 26 [1910]; K. Ziegler u. E. Boye, ebenda 458, 229 [1927].

¹²⁾ E. Weitz, L. Müller u. K. Dinges, Chem. Ber. 85, 878 [1952].

Quecksilber, sondern nur mit Zinkstaub in Pyridin darstellen lassen. Solche Radikale sind dann auch — ganz ihrem unedlen Charakter entsprechend — unbeständig gegen Wasser und gehen damit in die Carbinole über.

Deutung der Dissoziation

Die leichte Dissoziation des Hexaphenyläthans in zwei Triphenylmethyl-Radikale wurde von *E. Hückel*¹³⁾ bzw. *L. Pauling* und *G. W. Wheland*¹⁴⁾ darauf zurückgeführt, daß im Triphenylmethyl zum Unterschied vom Hexaphenyläthan die drei Benzol-Ringe mit dem zentralen Kohlenstoff-Atom in einer Ebene liegen und das freie Elektron mit den π -Elektronen der aromatischen Ringsysteme in Wechselwirkung treten kann. Der dadurch bedingte Gewinn an Mesomerieenergie soll die normale Trennungsarbeit der C—C-Bindung im Äthan, die von *Hückel* zu 72, von *Pauling* und *Wheland* zu 85 kcal/Mol angenommen wurde, nach *E. Wicke* aber 94 kcal/Mol beträgt, auf nur noch rund 10 kcal/Mol erniedrigen können.

Führt man nun in o-Stellung zum zentralen Kohlenstoff-Atom je eine CH_3 -Gruppe ein, so ist in dem so erhaltenen Tri-o-tolylmethyl I¹⁵⁾ die ebene Lagerung durch die Methyl-Gruppen — wie man auch am Modell (Bild 1 und 2)

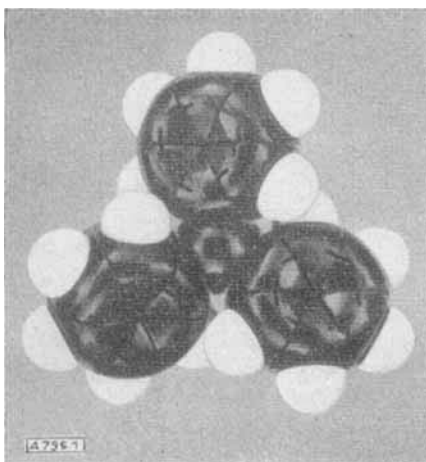


Bild 1
Triphenylmethyl

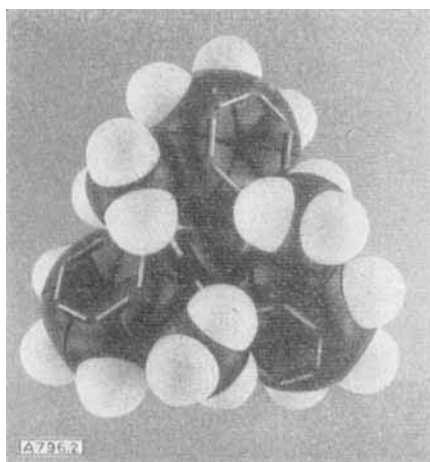


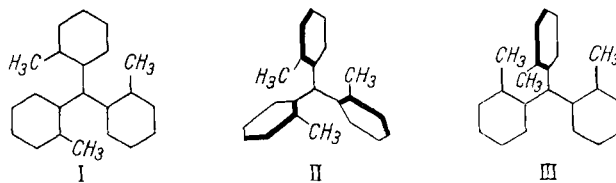
Bild 2
Tri-o-tolylmethyl

¹³⁾ Z. Physik 83, 632 [1933]; Z. Elektrochem., angew. physik. Chem. 43, 752 [1937].

¹⁴⁾ J. chem. Physics 7, 362 [1933]; 2, 482 [1934].

¹⁵⁾ o- und p-chinoide Grenzformulierungen sollen hier außer Betracht bleiben, da sie sicher viel energiereicher sind und nur für das reaktive Verhalten Bedeutung haben.

zeigen kann — räumlich behindert. Die Benzol-Ringe werden dadurch schraubenförmig um einen gewissen Winkel, den man mit Hilfe der *van der Waalsschen* Wirkungsradien abschätzen kann¹⁶⁾, aus der Ebene herausgedreht (II), oder zwei Ringe bleiben in einer Ebene und der dritte steht senkrecht dazu (III). Beide Molekelmodelle ergeben eine



Abnahme der Mesomerieenergie auf ungefähr zwei Drittel des für das Triphenylmethyl berechneten Wertes. Man sollte danach erwarten, daß das Hexa-o-tolyläthan in viel geringerem Umfange in Radikale dissoziiert, aber gerade das Gegenteil ist der Fall¹⁶⁾, und dasselbe gilt für das analoge Äthyl-Derivat¹⁷⁾ (Tabelle 1). Am Modell kann

Hexaphenyläthan	2 %
Hexa-(p-methyl-phenyl)-äthan	16 % ¹⁸⁾
Hexa-(o-methyl-phenyl)-äthan	87 % ¹⁶⁾
Hexa-(p-äthyl-phenyl)-äthan	17 % ¹⁹⁾
Hexa-(o-äthyl-phenyl)-äthan	84 % ¹⁷⁾

Tabelle 1

Dissoziationsgrade 6fach o- und p-alkylierter Hexaphenyläthane für 0,1 molare Lösungen in Benzol bei 20 °C

man aber leicht erkennen, daß bei diesen sperrig gebauten Radikalen die Assoziation zum Äthan stark behindert ist¹⁶⁾. Dieser sterische Faktor bei der Assoziation spielt, wie *K. Ziegler*²⁰⁾ durch umfangreiche Modellbetrachtungen zeigen konnte, eine entscheidende, wenn auch nicht die alleinige Rolle bei der Radikaldissoziation.

Auch die Substitution des Hexaphenyläthans durch Alkyl-Gruppen in m- und p-Stellung hat einen Einfluß auf die Radikaldissoziation, der zu einer beachtlichen Erhöhung bei symmetrischer Substitution führt¹⁸⁾. Doch sind solche Symmetriefaktoren, wie die 6-fach p-alkylierten Hexaphenyläthane in Tabelle 1 zeigen, von viel geringerer Bedeutung als der sterische Faktor, worauf schon *C. S. Marvel*¹⁸⁾ hingewiesen hat.

σ -tert. Butyl-triphenylmethyl und Mesityl-diphenylmethyl

Um vollständige Dissoziation zu erreichen, haben wir versucht, die sterische Behinderung durch solche o-Substituenten zu vergrößern. Bereits *A. C. Faber* und *W. Th. Nauta*²¹⁾ haben aber festgestellt, daß es nicht gelingt, das Trimesitylcarbinol IV darzustellen, und auch unsere Bemühungen, das Tri-(o-tert. butyl-phenyl)-carbinol V zu erhalten, sind gescheitert. Zwar kann man o,o'-Di-tert. butylbenzophenon VI noch bekommen, aber nicht mehr mit o-tert. Butyl-phenyllithium umsetzen. Mit Phenyllithium tritt in Dipropyläther bei 90 °C eine Reaktion ein, doch liefert sie wie die Umsetzung mit dem Lithiumphenyl-Natriumphenyl-Komplex nach *Wittig* bei Zimmertemperatur unter Austausch das o-tert. Butyl-triphenylcarbinol VII, das sich auch aus o-tert. Butylbenzophenon VIII mit Lithiumphenyl darstellen läßt, das aber bequemer aus Benzophenon und o-tert. Butyl-phenyllithium zu erhalten ist. Aus VII entsteht mit Acetylchlorid

¹⁶⁾ *W. Theilacker* u. *M.-L. Wessel-Ewald*, Liebigs Ann. Chem. 594, 214 [1955].

¹⁷⁾ *W. Theilacker*, *B. Jung* u. *W. Rohde*, ebenda 594, 225 [1955].

¹⁸⁾ *C. S. Marvel*, *J. F. Kaplan* u. *Ch. M. Himel*, J. Amer. chem. Soc. 63, 1892 [1941].

¹⁹⁾ *C. S. Marvel*, *M. B. Mueller*, *Ch. M. Himel* u. *J. F. Kaplan*, J. Amer. chem. Soc. 61, 2771 [1939].

²⁰⁾ Diese Ztschr. 61, 168 [1949].

²¹⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 70, 659 [1951].

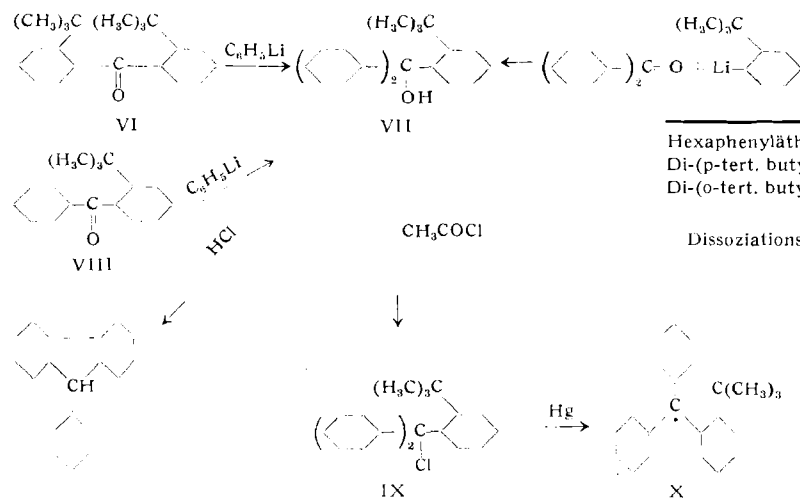
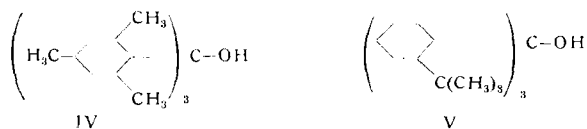
das Chlormethan IX, mit Chlorwasserstoff in Benzol-Lösung dagegen 9-Phenylfluoren. Setzt man IX in Benzol-Lösung mit Quecksilber um, so bildet sich glatt das orange o-tert. Butyl-triphenylmethyl X, das in 4–5proz. Lösung praktisch nicht assoziiert ist (s. Tabelle 2). Analog liegen die Verhältnisse bei dem Mesityl-diphenylcarbinol XI²²), das mit Chlorwasserstoff ein so zersetzliches Chlormethan XII liefert, daß es ohne weitere Reinigung in Benzol-Lösung mit Quecksilber umgesetzt wer-

Konz. %	t °C	χ^* exp.	χ para	χ para theor.	% Radikal
4,23	21	+ 985	+ 1196	+ 1276	94
4,26	20	+ 995	+ 1206	+ 1280	94
4,73	20	+ 1025	+ 1236	+ 1280	97
4,73	20	+ 1039	+ 1250	+ 1280	98
4,23	85	+ 815	+ 1026	+ 1047	98
4,26	80	+ 879	+ 1090	+ 1062	103
4,73	80	+ 874	+ 1085	+ 1062	102
4,73	85	+ 788	+ 999	+ 1047	96

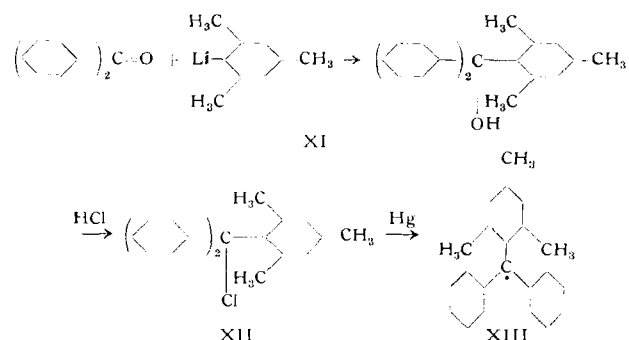
$\chi_{\text{dia}} = -211$, ber. nach Pascal

*) Alle χ -Werte sind hier wie im folgenden mit 10^6 multipliziert

Tabelle 2. Magnetische Messung des o-tert. Butyl-triphenylmethyls X in Benzol



den muß. So erhält man das orangerote Mesityl-diphenyl-methyl XIII, das unter Berücksichtigung der Zersetzlichkeit des Chlorids in 6–8proz. Lösung ebenfalls als nicht assoziiertes Radikal vorliegen dürfte (Tabelle 3).



²²) E. Kohler u. L. Blanchard, J. Amer. chem. Soc. 57, 367 [1935]; H. Fuson u. a., J. org. Chemistry 15, 1155 [1950].

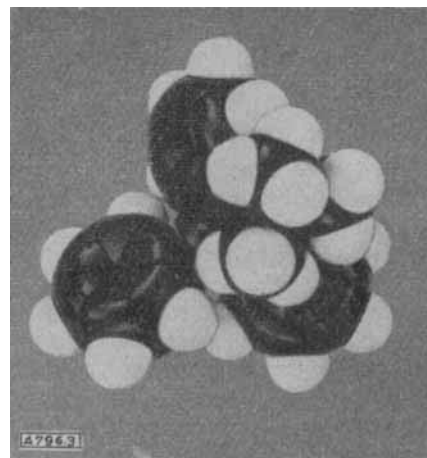


Bild 3
o-tert. Butyl-triphenylmethyl (Radikal)

Konz. %	t °C	χ exp.	χ para	χ para theor.	% Radikal
5,81	20	+ 995	+ 1193	+ 1280	93
5,35	20	+ 1000	+ 1198	+ 1280	93
5,81	20	+ 974	+ 1172	+ 1280	92
7,48	20	+ 988	+ 1186	+ 1280	93
5,81	82	+ 780	+ 978	+ 1056	93
5,35	83	+ 720	+ 918	+ 1053	86
5,81	85	+ 805	+ 1003	+ 1047	94
7,48	85	+ 772	+ 970	+ 1047	93

$\chi_{\text{dia}} = -198$, ber. nach Pascal

Tabelle 3. Magnetische Messung des Mesityl-diphenyl-methyls XIII in Benzol

Es genügen also schon 2 Methyl-Gruppen in o-Stellung in einem Benzol-Ring bzw. ein o-ständiger tert. Butyl-Rest, um in

Hexaphenyläthan	3 % ²³⁾
Di(p-tert. butyl-phenyl)-tetraphenyl-äthan	13 % ²⁴⁾
Di(o-tert. butyl-phenyl)-tetraphenyl-äthan	~100 %

Tabelle 4

Dissoziationsgrade tert. butyl-substituierter Hexaphenyläthane in 0,03 m Lösung

verd. Lösung die Assoziation zum Äthan praktisch zu verhindern. Daß ein tert. Butyl-Rest in p-Stellung eine weit geringere Wirkung hat, zeigt Tabelle 4. Die Molekelmodelle von X und XIII mit ebener Anordnung am zentralen Kohlenstoff-Atom (Bild 3 und 4) lassen erkennen, daß sich nur die unsubstituierten Benzol-Ringe einigermaßen koplanar einstellen können, während der dritte (substituierte) Benzol-Ring aus dieser Ebene erheblich abweicht. Die Molekelmodelle mit tetraedrischem Zentralatom, die die „halben Äthane“ darstellen (Bild 5 und 6), zeigen wiederum deutlich, daß die Assoziation zum Äthan durch die ortho-Substituenten erheblich behindert wird.

9-Aryl-fluorenyle

Auf Grund der Theorie sollte man erwarten, daß Bis-(9-phenyl-fluorenyl) XIV ebenso stark wie Hexaphenyläthan in Radikale dissoziiert (vgl. Tabelle 5). Die Dissoziation des farblosen XIV in zwei Molekeln 9-Phenyl-fluorenyl (XV) ist jedoch bei Zimmertemperatur

²³) In Toluol bei 20 °C, R. Preckel u. P. W. Selwood, J. Amer. chem. Soc. 63, 3397 [1941].

²⁴) In Benzol bei 25 °C (s. Fußnote ¹⁵)), aus 0,1 molarer Lösung umgerechnet.

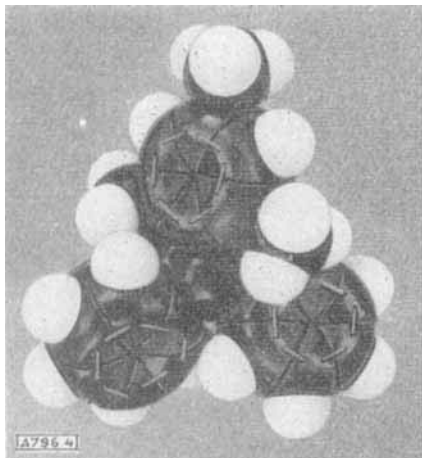


Bild 4
Mesityl-diphenyl-methyl (Radikal)

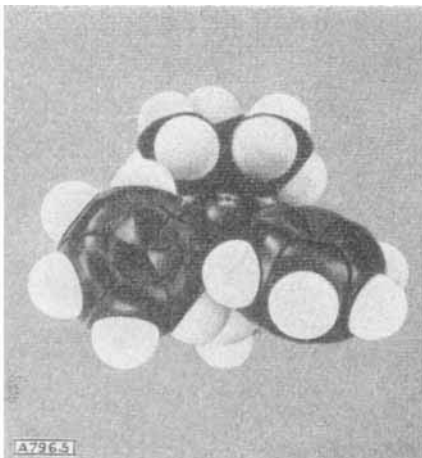


Bild 5. o-tert. Butyl-triphenylmethyl
(„halbes Äthan“)

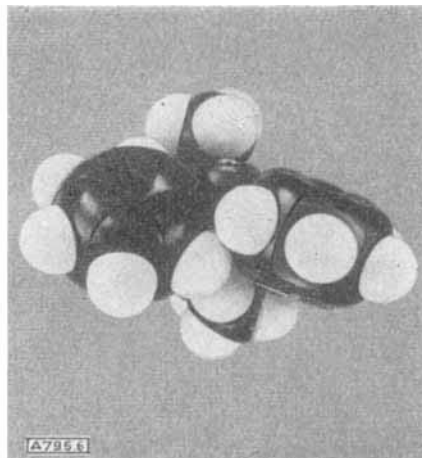


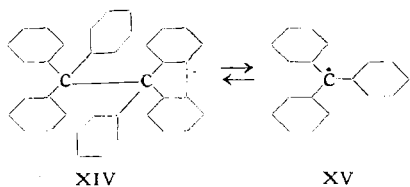
Bild 6
Mesityl-diphenyl-methyl („halbes Äthan“)

	[²⁶]	[²⁷]	[²⁸]
Dibenzyl	20	37	30
Bis-fluorenyl	40	58	59
Tetraphenyläthan	40	61	52
Bis-(9-phenyl-fluorenyl)	60	78	75
Hexaphenyläthan	60	80	70
Hexa-p-biphenyl-äthan	60	93	74

Tabelle 5

Gewinn an Mesomerieenergie in kcal/Mol bei der Dissoziation eines Äthans in zwei Radikale²⁵⁾

nicht meßbar, sie ist nur durch eine gewisse Sauerstoff-Empfindlichkeit angedeutet. Erst oberhalb 100 °C färben sich die Lösungen von XIV reversibel braun. Daran ändert



- ²⁵⁾ Nach G. W. Wheland: Resonance in Organic Chemistry, John Wiley and Sons Inc., New York 1955, S. 384.
²⁶⁾ Mesomerieenergie = (10 M + 3,5 N) kcal/Mol, über die Bedeutung von M und N, s. Wheland: ebenda S. 131.
²⁷⁾ Ber. nach der „valence-bond“-Methode, mit dem Integral J = -36 kcal/Mol.
²⁸⁾ Ber. nach der „molecular-orbital“-Methode, mit dem Parameter β = -38 kcal/Mol.

sich auch nichts, wenn man den Phenyl-Rest in 9-Stellung durch einen Biphenyl-Rest ersetzt, was im Falle des Hexaphenyläthans zu einer erheblichen Steigerung des Dissoziationsgrades führt. Das Molekelmodell ergibt sowohl für das Radikal (Bild 7) wie für das „halbe Äthan“ (Bild 8) eine flache Molekel, die Wechselwirkung zwischen Phenyl- und Fluorenyl-Rest ist im ersten Falle, die Assoziation im letzteren Falle überhaupt nicht behindert, während im Falle des Triphenylmethyls bei dem „halben Äthan“ (Bild 9) eine leichte Behinderung der Assoziation schon zu erkennen ist. Man wird deshalb für die mangelnde Dissoziation von XIV in erster Linie den sterischen Faktor, die nicht behinderte Assoziation von XV zu XIV verantwortlich machen. Wenn dem so ist, dann sollte sich die Dissoziation von XIV durch ortho-Substituenten erhöhen lassen. Wir haben deshalb aus Fluorenon und den entsprechenden Lithium-Verbindungen das 9-Mesityl-fluorenon XVI und das 9-(o-tert. Butyl-phenyl)-fluorenon XVIII, daraus mit Chlorwasserstoff die Chloride und aus diesen mit Quecksilber in Benzol-Lösung die Radikale, das 9-Mesityl-fluorenyl XVII und das 9-(o-tert. Butyl-phenyl)-fluorenyl XIX dargestellt. Man erhält dabei tief olivgrüne Lösungen, deren Farbe so intensiv ist, daß 5proz. Lösungen der Radikale in 3 mm dicker Schicht noch undurchsichtig sind. Die magnetische Untersuchung dieser Lösungen (Tabelle 6 und 7, s. S. 326) ergab, daß XVII und XIX im Gegensatz zu XV überhaupt nicht

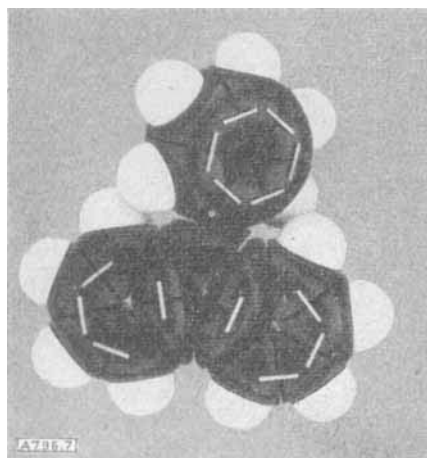


Bild 7. 9-Phenylfluorenyl (Radikal)

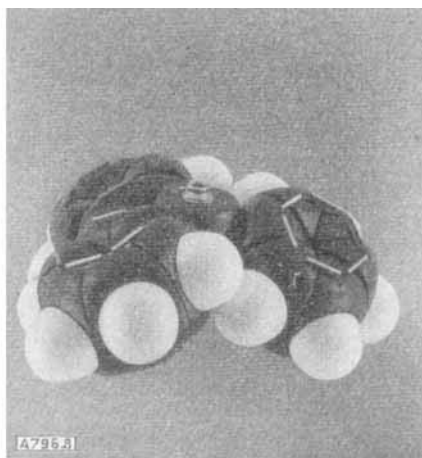


Bild 8. 9-Phenylfluorenyl („halbes Äthan“)

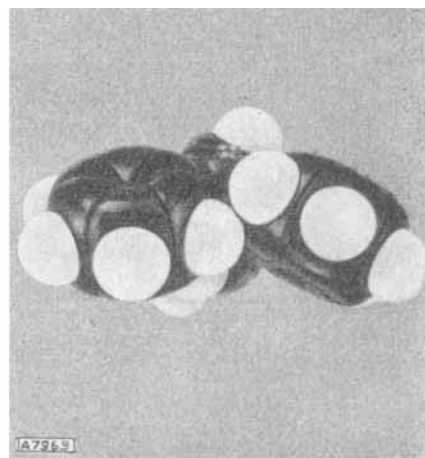


Bild 9. Triphenylmethyl („halbes Äthan“)

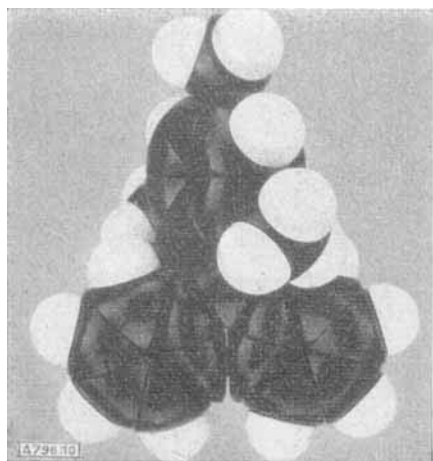


Bild 10
9-Mesityl-fluorenyl (Radikal)

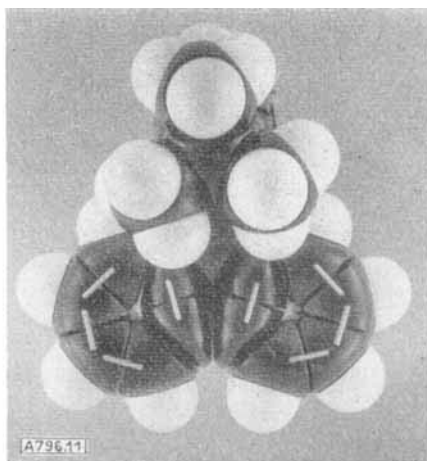


Bild 11
9-(o-tert-Butyl-phenyl)-fluorenyl (Radikal)

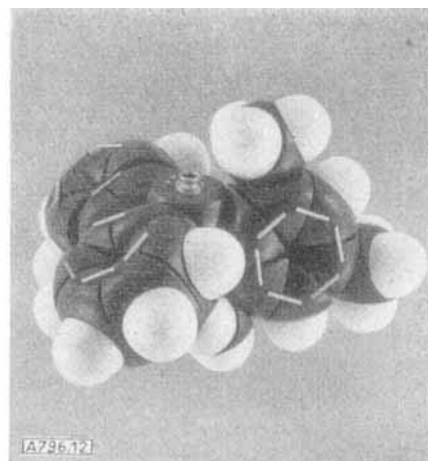


Bild 12
9-Mesityl-fluorenyl („halbes Äthan“)

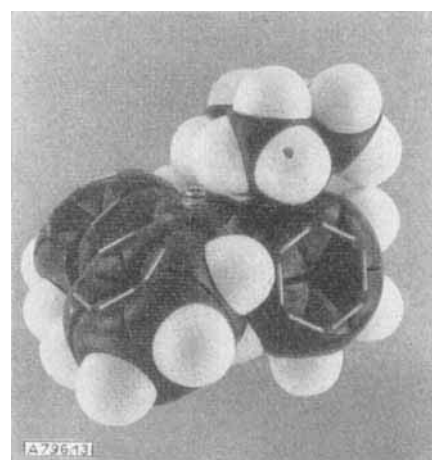
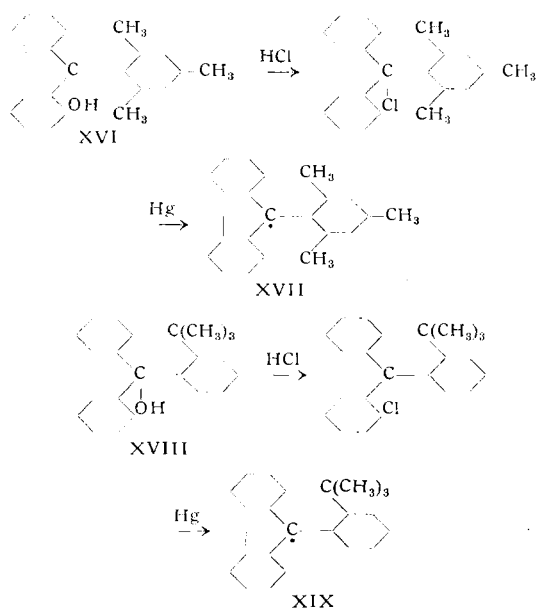


Bild 13
9-(o-tert-Butyl-phenyl)-fluorenyl („halbes Äthan“)

Konz. %	t °C	$\chi_{\text{exp.}}$	χ_{para}	$\chi_{\text{para theor.}}$	% Radikal
5,62	19	+ 1085	+ 1270	+ 1284	99
5,62	19	+ 1100	+ 1285	+ 1284	100
5,63	19	+ 1115	+ 1300	+ 1284	101
5,63	19	+ 1090	+ 1275	+ 1284	99
5,62	80	+ 860	+ 1045	+ 1062	98
5,62	80	+ 885	+ 1070	+ 1062	101
5,63	80	+ 880	+ 1065	+ 1062	100
5,63	80	+ 860	+ 1045	+ 1062	98

$\chi_{\text{dia}} = -185$, aus dem Chlorid nach *Pascal* berechnet

Tabelle 6

Magnetische Messung des 9-Mesityl-fluorenyls XVII in Benzol

Konz. %	t °C	$\chi_{\text{exp.}}$	χ_{para}	$\chi_{\text{para theor.}}$	% Radikal
5,96	20	+ 1085	+ 1280	+ 1280	100
5,96	20	+ 1055	+ 1250	+ 1280	98
5,97	21	+ 1070	+ 1265	+ 1276	99
4,39	20	+ 1060	+ 1255	+ 1280	98
4,39	22	+ 1050	+ 1245	+ 1271	98
5,97	80	+ 850	+ 1045	+ 1062	98
4,39	80	+ 856	+ 1050	+ 1062	99
4,39	80	+ 850	+ 1045	+ 1062	98

$\chi_{\text{dia}} = -195$, aus dem Chlorid nach *Pascal* berechnet

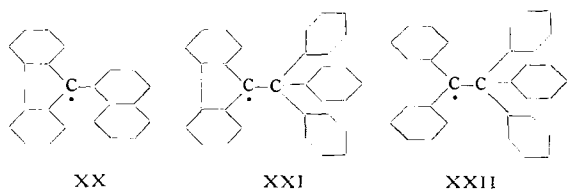
Tabelle 7

Magnetische Messung des 9-(o-tert-Butyl-phenyl)-fluorenyls XIX in Benzol

assoziiert sind, bei XVII gilt das auch für den festen Zustand, da es in Form von schwarzen Kristallen erhalten werden konnte. Die Meßergebnisse von XVII und XIX zeigen besonders deutlich, daß die für ein Radikal geforderte magnetische Suszeptibilität innerhalb der Meßgenauigkeit exakt erhalten wird, wodurch die von *Selwood* und *Dobres* geäußerten Zweifel an der Brauchbarkeit der Methode für quantitative Messungen demnach nicht berechtigt sind.

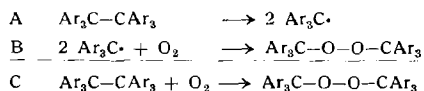
Daß XV bei Zimmertemperatur vollkommen assoziiert ist, XVII und XIX dagegen gar nicht, läßt sich auf Grund der Theorie nicht voraussehen. Während im Radikal-Modell von XV alle Atome fast in einer Ebene liegen (Bild 7) ist die Ebene des 9-ständigen Aryl-Restes bei XVII um rund 60 °C gegen das Fluoren-Ringsystem verdreht (Bild 10) und steht bei XIX sogar senkrecht dazu (Bild 11). Der 9-ständige Aryl-Rest kann demnach bei XVII und besonders bei XIX nicht mehr in Wechselwirkung mit dem Fluoren-Ringsystem stehen, die Mesomerieenergie müßte in diesem Falle gleich der des Fluorenyls sein, für das nach der Theorie (s. Tabelle 5) eine vollkommene Assoziation zum Äthan zu erwarten wäre. Die Molekelmodelle der „halben Äthane“ zeigen aber, daß im Gegensatz zu XV, bei dem die Assoziation räumlich nicht beeinträchtigt ist (Bild 8), die o-ständigen Substituenten bei XVII und XIX die Assoziation stark behindern (Bild 12 und 13). Der Einfluß der o-ständigen Substituenten auf die Assoziation der Radikale spielt hier die entscheidende Rolle, und es gibt wohl kaum ein besseres Beispiel für die Bedeutung des sterischen Effekts für die Radikaldissoziation oder, besser gesagt, für die Radikalassoziation.

Auch andere Beobachtungen zeigen den Einfluß voluminöser Substituenten auf die Assoziation der 9-Aryl-fluorenyle. So hat A. Wanscheidt²⁹⁾ bei der Umsetzung von 9- α -Naphthyl-fluorenylchlorid mit Metallen braunrote Lösungen erhalten, in denen er das



9- α -Naphthyl-fluorenyl XX vermutete. Das 9-Triphenylmethyl-fluorenyl XXI ist wie das Pentaphenyläthyl XXII, die beide von Schlenk³⁰⁾ dargestellt worden sind, überhaupt nicht assoziiert. Der Triphenylmethyl-Rest wirkt offenbar in beiden Fällen rein räumlich und verhindert so die Assoziation, wie K. Ziegler²⁰⁾ am Molekelmodell des Pentaphenyläthyls nachgewiesen hat.

Die 9-Arylfluorenyle XVII und XIX sind bemerkenswert beständig, in Benzol-Lösung werden sie bei längerem Stehen im Tageslicht oder durch zweistündiges Bestrahen mit der Quarzlampe im Glasgefäß nicht verändert. Auch mit Sauerstoff reagieren sie verhältnismäßig träge. Triphenylmethyl setzt sich mit Sauerstoff (B), wie Ziegler³¹⁾ gezeigt hat, so schnell um, daß die Dissoziation des Äthans (A) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Reaktion ist deshalb erster Ordnung und unabhängig vom Sauerstoff-Druck. Die Reaktion des Bis-(9-phenylfluorenyls) (XIV) mit



Sauerstoff ist nach H. W. Sherrp³²⁾ vom Sauerstoff-Druck abhängig, wie es für eine bimolekulare Reaktion charakteristisch ist; daraus wurde gefolgert, daß das Äthan direkt mit Sauerstoff reagiert (C). Nach unseren Erfahrungen ist dies nicht der Fall, vielmehr reagiert auch hier nur das Radikal XV mit Sauerstoff, aber so langsam, daß diese Reaktion (B), die ja ebenfalls bimolekular ist, geschwindigkeitsbestimmend wird.

Das Curie-Weiss'sche Gesetz

Die Beständigkeit der 9-Arylfluorenyle lud dazu ein, die Gültigkeit des Curie-Weiss'schen Gesetzes $\chi^+ = C/(T-\Delta)$ zu prüfen. Wenn ein derartiges organisches Kohlenstoff-Radikal nur ein Spinmoment und kein Bahnmoment besitzt, sollte $\Delta = 0$ sein. Die in Toluol-Lösung von +80 °C bis -80 °C gemessenen Werte für die paramagnetische Suszeptibilität von XVII schließen sich so eng an die theoretische Gerade (mit $C = 0,375$ und $\Delta = 0$) an (Bild 14), und die aus den Mittelwerten errechnete Gerade (Bild 15) weicht mit einer Curieschen Konstanten $C = 0,379$ und einem Δ -Wert von nur 5 °K so wenig von der theoretischen ab, daß innerhalb der Meßfehler die Gültigkeit des Curieschen Gesetzes

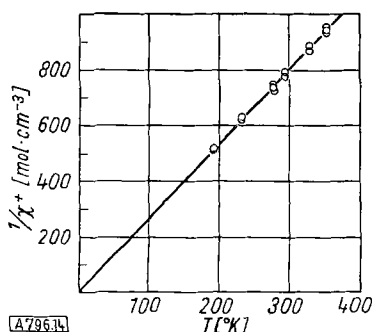


Bild 14

Temperaturfunktion der paramagnetischen Suszeptibilität von Mesitylfluorenyl. o Meßwerte, — Curiesches Gesetz

und das Fehlen eines Bahnmomentes bestätigt ist. Die diamagnetische Suszeptibilität des 9-Mesityl-9-chlorfluorens ist dagegen von +55 °C bis -40 °C konstant, wie es die Theorie verlangt.

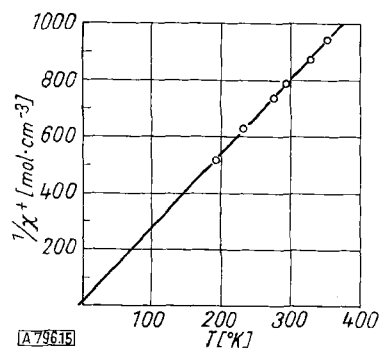
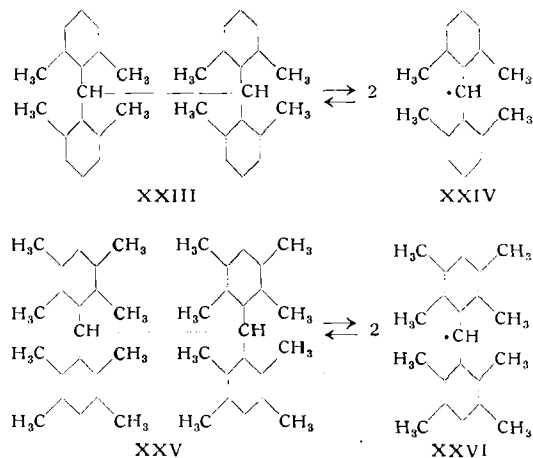


Bild 15

Temperaturfunktion der paramagnetischen Suszeptibilität von Mesitylfluorenyl. — Curie-Weiss'sches Gesetz mit $\Delta = -5^\circ$ und $C = 0,379$ ($\text{mol}^{-1}\text{cm}^3 \cdot ^\circ\text{K}$), o Mittelwert aus drei Messungen

Dissoziation von Tetraphenyläthan-Derivaten

Nachdem sich gezeigt hatte, daß schon ein o-ständiger tert. Butyl-Rest im Triphenylmethyl die Assoziation zum Äthan verhindern kann, war es naheliegend, auch den Einfluß o-ständiger Substituenten auf die Dissoziation des Tetraphenyläthans zu untersuchen. Schon J. Coops und W. Th. Nauta³³⁾ haben durch umfangreiche Versuche hierüber festgestellt, daß die farblosen Lösungen des Tetra-(2,6-dimethylphenyl)-äthans (XXIII) und des Tetra-(2,3,5,6-tetramethylphenyl)-äthans (XXV) sich in der Hitze reversibel gelb färben und die entstehenden Diarylmethyl-Radikale XXIV und XXVI mit Sauerstoff reagieren³⁴⁾. Da sich noch das o,o'-Di-tert.-butylbenzophenon VI erhalten läßt, konnte daraus das entsprechende Benzhydrol XXVII mit Lithiumaluminiumhydrid dargestellt werden; die gebräuchliche Reduktion mit Natriumamalgam führt zu einem kernhydrierten Produkt. Aus XXVII läßt sich mit Acetylchlorid oder reinem Thionylchlorid das o,o'-Di-tert.-butylbenzhydryl-chlorid XXVIII erhalten, techn. Thionylchlorid liefert jedoch überraschenderweise ein um zwei Wasserstoff-Atome ärmeres Produkt, das auf Grund seiner Halochromie das 1,8-Di-tert. butyl-9-chlorfluoren XXIX sein mußte und das uns in diesem Zusammenhang sehr willkommen war. Diese eigenartige Dehy-



²⁹⁾ A. Wanscheidt u. B. Moldavski, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1362 [1930].

³⁰⁾ W. Schlenk u. H. Mark, ebenda 55, 2299 [1922].

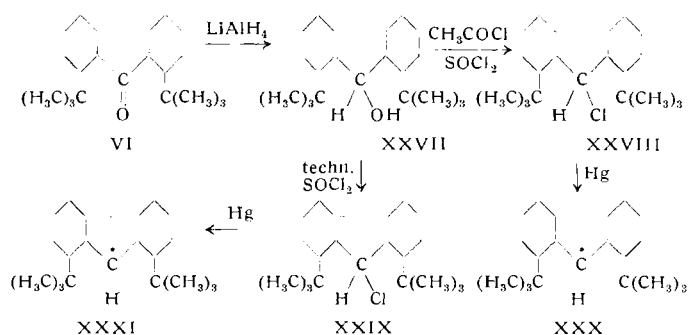
³¹⁾ K. Ziegler, A. Seib, K. Knoevenagel, P. Herle u. F. Andreas, Liebigs Ann. Chem. 551, 127, 150 [1942].

³²⁾ J. Amer. chem. Soc. 58, 576 [1936].

³³⁾ Zusammenfassung: J. Coops, W. Th. Nauta, M. J. E. Ernsting u. A. C. Faber, Recueil trav. chim. Pays-Bas 59, 1109 [1940].

³⁴⁾ Mit Hilfe dieser Reaktion konnte auch die Aktivierungsenergie der Dissoziation ermittelt werden. Sie beträgt für XXIII 23 kcal/Mol, J. Coops, W. Th. Nauta u. M. J. E. Ernsting, Recueil trav. chim. Pays-Bas 60, 245 [1941].

drierung in Thionylchlorid wird durch Eisen(III)-chlorid bewirkt³⁵⁾. Die Umsetzung von XXVIII mit Quecksilber



in Benzol-Lösung ergab eine schwach gelbe Lösung, deren Farbe mit steigender Temperatur intensiver wurde, während mit XXIX eine leicht gelbbraune Lösung entstand, deren Farbintensität mit der Temperatur stark zunahm. Die magnetische Untersuchung (Tabelle 8 und 9) zeigte,

Konz. %	t °C	$\chi_{\text{exp.}}$	χ_{para}	$\chi_{\text{para theor.}}$	% Radikal
3,19	20	- 186	+ 25	+ 1280	2
	20	- 191	+ 20	+ 1280	2
	53	- 119	+ 92	+ 1150	8
	52	- 95	+ 116	+ 1154	10
	82	- 14	+ 197	+ 1056	19*)
	82	- 16	+ 195	+ 1056	18
5,70	20	- 185	+ 26	+ 1280	2
	55	- 135	+ 76	+ 1143	7
	80	- 95	+ 116	+ 1062	11

*) Hier und im folgenden ist wenn nichts Besonderes angeführt ist, beim Abkühlen auf Zimmertemperatur stets wieder der anfänglich bei dieser Temperatur gemessene Wert erhalten worden.

$\chi_{\text{dia}} = -211$, berechnet nach Pascal

Tabelle 8

Magnetische Messung des o,o'-Di-tert.butyl-benzhydryls XXX in Benzol

Konz. %	t °C	$\chi_{\text{exp.}}$	χ_{para}	$\chi_{\text{para theor.}}$	% Radikal
3,17	20	- 129	+ 88	+ 1280	7
	20	- 133	+ 84	+ 1280	7
	55	- 17	+ 200	+ 1143	18
	80	+ 86	+ 303	+ 1062	29
	83	+ 128	+ 345	+ 1053	33
4,98	19	- 148	+ 69	+ 1283	5
	52	- 66	+ 151	+ 1154	13
5,39	20	- 186	+ 31	+ 1280	3
	83	+ 62	+ 279	+ 1053	27

$\chi_{\text{dia}} = -217$, berechnet nach Pascal

Tabelle 9

Magnetische Messung des 1,8-Di-tert.butyl-fluorenyls XXXI in Benzol

daß die gefärbten Lösungen die Radikale o,o'-Di-tert.butyl-benzhydryl XXX und 1,8-Di-tert. butyl-fluorenyl XXXI enthielten. Der Umfang der Dissoziation des Tetra-(o-tert. butyl-phenyl)-äthans in XXX ist ähnlich wie bei dem Hexaphenyläthan, die Dissoziation des Bis-(1,8-di-tert. butyl-fluorenyls) in XXXI jedoch erheblich größer. Die aus der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten berechneten

³⁵⁾ Für seinen Rat bei der Aufklärung dieser Dehydrierungsreaktion sind wir Herrn Dr. H. Jonas, Leverkusen, zu Dank verbunden.

Dissoziationswärmen (Tabelle 10 und 11) können lediglich als angenäherte Werte betrachtet werden, brauchbare Werte lassen sich nur in verdünnten Lösungen erhalten: ~ 15 kcal/Mol für das Tetra-(o-tert. butyl-phenyl)-äthan und ~ 10 kcal/Mol für das Bis-(1,8-di-tert. butyl-fluorenyl)

t °C	α	Konz. in Mol/l	$K \cdot 10^4$	W_D in kcal/Mol	W_D
20	0,02	0,050	0,82	16,2	15
53	0,08	0,049	13,66	15,3	
82	0,19	0,044	79,91	14,0	
20	0,02	0,090	1,47	13,5	13
56	0,07	0,088	18,47	12,1	
79	0,11	0,086	46,90	(9,4)	

Tabelle 10

Dissoziationswärme W_D des Tetra-(o-tert.butylphenyl)äthans in Benzol

t °C	α	Konz. in Mol/l	$K \cdot 10^4$	W_D in kcal/Mol	W_D
20	0,07	0,050	10,50	10,2	10
55	0,18	0,048	67,93	10,4	
80	0,29	0,046	218,30	10,7	
19	0,05	0,078	8,26	11,3	12
52	0,13	0,076	59,60	11,5	
85	0,28	0,073	317,64	11,7	

Tabelle 11

Dissoziationswärme W_D des Bis-(1,8-di-tert.butyl-fluorenyls) in Benzol

Die Entropieänderung ΔS bei 20 °C ist im ersteren Falle 29 cal/°C, im letzteren 24 cal/°C. Für die Dissoziation von Hexaaryläthanen fanden Preckel und Selwood²³⁾ Entropieänderungen ΔS bei 20 °C von 16 bis 30 cal/°C.

Im Molekelmodell der Radikale liegen bei XXXI (Bild 16) die Benzol-Ringe zwangsläufig, bei XXX (Bild 17) angenähert in einer Ebene. Bei den „halben Äthanen“ zeigt

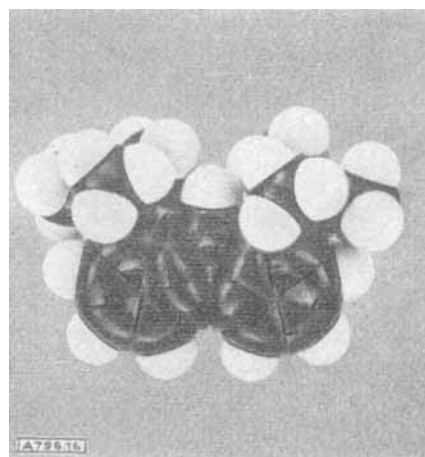


Bild 16

1,8-Di-tert. butyl-fluorenyl (Radikal)

sich im Modell, daß die Assoziation in beiden Fällen räumlich behindert ist, bei XXXI (Bild 18) mehr als bei XXX (Bild 19). Ob darauf der höhere Dissoziationsgrad bei dem Bis-(1,8-di-tert. butyl-fluorenyl) zurückzuführen ist oder ob die höhere Mesomerieenergie des Fluoren-Ringsystems dafür maßgebend ist, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Während aber das Tetrphenyl-äthan bzw. das Bis-fluorenyl in dem untersuchten Temperaturbereich auch nicht eine Andeutung einer Dissoziation zeigen, läßt sich durch Einführen von zwei o-ständigen tert. Butyl-Resten

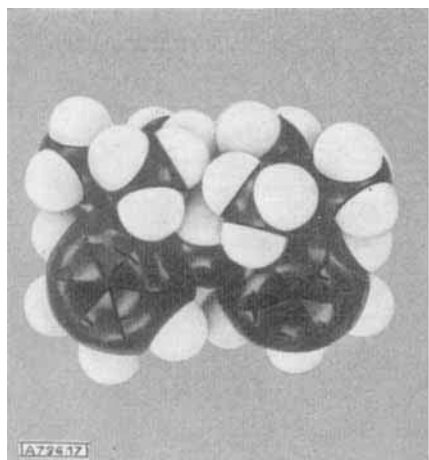


Bild 17

o,o'-Di-tert. butyl-benzhydryl (Radikal)

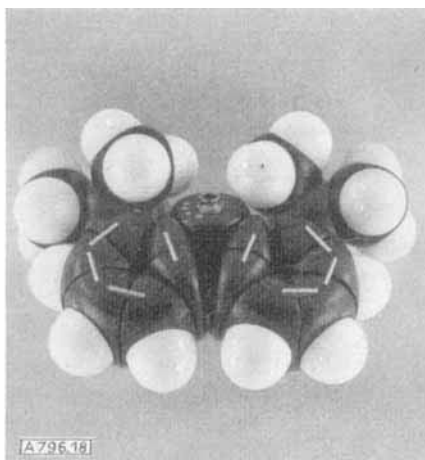


Bild 18

1,8-Di-tert. butyl-fluorenyl („halbes Äthan“)

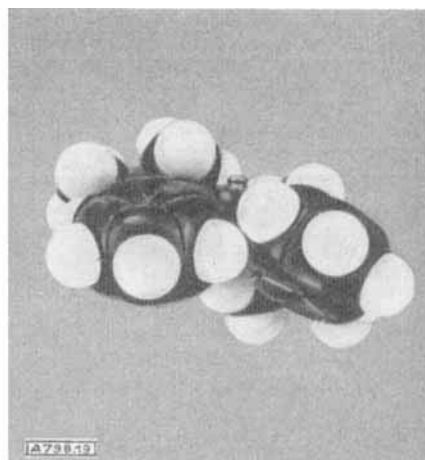


Bild 19

o,o'-Di-tert. butyl-benzhydryl („halbes Äthan“)

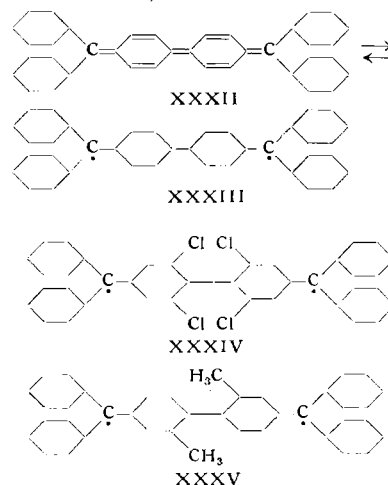
die C—C-Bindung so stark schwächen, daß Dissoziationsgrade bzw. Dissoziationswärmen von derselben Größenordnung wie beim Hexaphenyläthan erhalten werden. Für diesen sterischen Effekt gibt die Theorie von *E. Hückel* bzw. *Pauling* und *Wheland* keine Erklärung. *Wheland* nimmt neuerdings³⁶⁾ an, daß der Gewinn an Mesomerieenergie bei der Dissoziation des Diphenyläthans, des Tetraphenyläthans und des Hexaphenyläthans von derselben Größe ist und nur rund 40 kcal/Mol beträgt. Da der Unterschied in den Dissoziationswärmen des Äthans und Hexaphenyläthans sich auf ungefähr 70 kcal/Mol beläuft, muß die Differenz zu diesem Wert, also rund 30 kcal/Mol, auf die sterische Behinderung der Assoziation der Triphenylmethyl-Radikale zurückzuführen sein. Diesen Wert haben auch schon *H. E. Bert* und *G. R. Cuthbertson*³⁷⁾ aus der Oxydations- und Hydrierungswärme des Hexaphenyläthans abgeleitet. Mit einer derartigen Annahme lassen sich unsere Ergebnisse befriedigend deuten, sie räumt dem sterischen Faktor den ihm gebührenden Platz unter den entscheidenden Faktoren für die Radikaldissoziation ein. Da sich solche sterischen Behinderungen aber bis jetzt nicht rechnerisch erfassen lassen, ist eine theoretische Ableitung der Dissoziationswärmen auf dieser Grundlage nicht möglich, zumal für feinere Betrachtungen noch weitere Faktoren (z. B. Symmetriefaktoren) zu berücksichtigen sind.

2. Biradikale

Der Tschitschibabinsche Kohlenwasserstoff

In der Reihe der Biradikale hat der *Tschitschibabinsche Kohlenwasserstoff* seit seiner Entdeckung³⁸⁾ eine bedeutende Rolle gespielt. Diese intensiv violette Verbindung ist sehr sauerstoff-empfindlich, so daß man ihr die Struktur eines Biradikals XXXIII zuschrieb^{38, 39)}. Magnetische Messungen von *E. Müller* und *I. Müller-Rodloff*⁴⁰⁾ haben aber ergeben, daß die Verbindung innerhalb der Meßgenauigkeit diamagnetisch ist und demnach als Chinomethan (XXXII) zu formulieren ist. Man kann aber, wie *E. Müller* und *H. Neuhoff*⁴¹⁾ an der Verbindung XXXIV und *W. Theilacker* und *W. Ozegowski*⁴²⁾ an der Verbindung XXXV gezeigt haben, durch Substituenten in o-Stellung zur zentralen Doppelbindung diese soweit verdrillen, daß

sie entkoppelt wird, und erhält so paramagnetische Substanzen, Biradikale, bei denen aber insofern kompliziertere Verhältnisse herrschen, als sie polymerisieren und so offene, paramagnetische und cyclische diamagnetische Polymere bilden können⁴³⁾.



Beruhet die Sauerstoff-Empfindlichkeit des *Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs* auf dem Gleichgewicht $\text{XXXII} \rightleftharpoons \text{XXXIII}$, das nur sehr wenig XXXIII enthält, dann sollte der Anteil daran mit steigender Temperatur zunehmen. Eine solche Valenztautomerie hat *Wittig*³⁹⁾ schon früher diskutiert. Die für den Übergang des diamagnetischen Singulettzustands in den paramagnetischen Triplettzustand notwendige Energie ist zu 2–4 kcal/Mol berechnet worden⁴⁴⁾. Magnetische Untersuchungen an diesem Stoff sind dadurch erschwert, daß er schwer löslich ist; schon 2proz. Lösungen in Benzol oder α -Methylnaphthalin sind bei Zimmertemperatur übersättigt. Die Meßgenauigkeit ist deshalb nicht groß, sie läßt sich nur durch eine größere Zahl von Messungen verbessern und liefert dann ein Resultat (Tabelle 12), aus dem hervorgeht, daß eine Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität innerhalb der Meßgenauigkeit nicht vorhanden ist. Der Anteil an Biradikal im Gleichgewicht ist also in Übereinstimmung mit den Messungen von *E. Müller* und *I. Müller-Rodloff*⁴⁰⁾ sicher sehr klein.

Nimmt man die Abweichung der Mittelwerte von dem berechneten diamagnetischen Wert (–313) als reell an, so

³⁶⁾ G. W. Wheland: Resonance in Organic Chemistry, John Wiley and Sons Inc., New York 1955, S. 386.

³⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 58, 165, 170 [1936].

³⁸⁾ A. E. Tschitschibabin, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 1810 [1907]; s. a. W. Schlenk, ebenda 48, 716 [1915].

³⁹⁾ G. Wittig u. W. Wiemer, Liebigs Ann. Chem. 483, 144 [1930].

⁴⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 517, 134 [1935].

⁴¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 2063 [1939].

⁴²⁾ Ebenda 73, 33 [1940].

⁴³⁾ W. Theilacker, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1353 [1941]; E. Müller, Z. Elektrochem., angew. physik. Chem. 51, 23 [1945].

⁴⁴⁾ E. Hückel, Z. Elektrochem., angew. physik. Chem. 43, 836 [1937]; F. Seel, ebenda 52, 191 [1948].

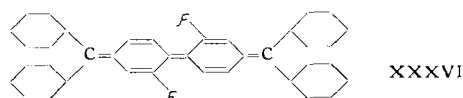
Konz. in %	χ_{mol}			
	21 °C	84 °C	111 °C	147 °C
2,05	-279	-255	-305	-328
2,03	-281	-232	-258	-172
1,95	-265	-262	-287	-263
Mittelwerte				
2,0	-275	-250	-283	-254

Tabelle 12
Tschitschibabinscher Kohlenwasserstoff in α -Methylnaphthalin
($\chi_{\text{dia}} = -313$, berechnet nach Pascal)

würde sich ein Biradikal-Gehalt von 1–3% errechnen, doch ist dieser Wert wegen der Schwierigkeiten bei der Berechnung der diamagnetischen Suszeptibilität in diesem Falle unsicher. C. A. Hutchison jr., A. Kowalsky, R. C. Pastor und G. W. Wheland⁴⁵⁾ haben mit Hilfe der paramagnetischen Resonanzabsorption den Biradikal-Gehalt in viel verdünnten Lösungen bei Zimmertemperatur zu 4–5% ermittelt, doch ist auch dieser Wert sehr unsicher, weil er durch Vergleich mit 2,2-Diphenyl-1-pikryl-hydrazyl erhalten worden ist.

2,2'-Difluor-4,4'-bis-(diphenylmethyl)-biphenyl

Da der Tschitschibabinsche Kohlenwasserstoff zum Nachweis des Biradikalzustandes wenig geeignet war, versuchten wir nun durch Einführung von 2 Fluor-Atomen in o,o'-Stellung zur Biphenyl-Bindung eine geringe räumliche Störung der zentralen Doppelbindung herbeizuführen und stellten das 2,2'-Difluor-4,4'-bis-(diphenylmethyl)-biphenyl XXXVI⁴⁶⁾ wie üblich über das Dicarbinol und das Dichlorid dar. Es ist im Aussehen und in der Farbe der Lösungen der unsubstituierten Verbindung ganz ähnlich, aber besser löslich. Die magnetische Untersuchung (Tabelle 13) ergab hier einen mit Temperatur zunehmenden Radikalgehalt, der unabhängig von der Konzentration ist und einem Gleichgewicht: Chinomethan \rightleftharpoons Biradikal entspricht, wobei der Wert bei Zimmertemperatur wegen der



Konz. in %	% „Biradikal“				
	21 °C	53 °C	80 °C	105 °C	130 °C
5,00	1	—	8	11	2
5,33	3	—	12	13	11
5,11	2	—	9	13	11
2,62	3	4	9	—	—
Mittelwerte					
~ 5	2 ± 1	—	10 ± 1	12 ± 1	—
~ 2	3 ± 2	4 ± 2	9 ± 2	—	—

Tabelle 13
2,2'-Difluor-4,4'-bis-(diphenylmethyl)-biphenyl XXXVI
in α -Methylnaphthalin

Unsicherheit in der Berechnung der diamagnetischen Suszeptibilität vielleicht nicht reell ist. Da das Biradikal noch paramagnetische Polymeren liefern kann, stellt der „Biradikal“-Gehalt, für ausschließlich monomeres Biradikal⁴⁷⁾ berechnet, einen fiktiven Wert dar. Oberhalb

⁴⁵⁾ J. chem. Physics 20, 1485 [1952].

⁴⁶⁾ Diese Bezeichnung entspricht dem Biradikal, sie ist im folgenden angewandt, gleichgültig ob Chinomethan oder Biradikal vorliegt. Das Chinomethan XXXVI müßte nach Mitteilung von Prof. Dr. F. Richter streng genommen als 2,2'-Difluor-4,4'-bis-(diphenylmethylen)-4,4'-dihydrobiphenyl bezeichnet werden.

⁴⁷⁾ Unter Biradikal soll im folgenden stets ein „doppeltes Monoradikal“ (magn. Moment $\sqrt{6}$ Bohrsche Magnetonen), kein Tripletzustand ($\sqrt{8}$ Bohrsche Magnetonen) verstanden sein.

105 °C tritt schon Zersetzung ein. Vernachlässigt man die Polymerisation, so läßt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante (Bild 20) die Umwand-

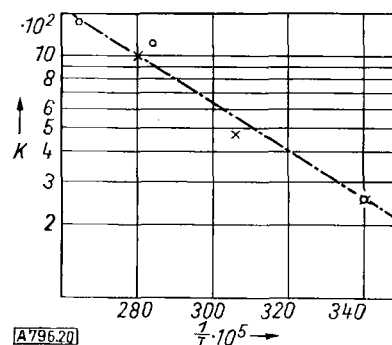


Bild 20

2,2'-Difluor-4,4'-bis-(diphenylmethyl)-biphenyl; Temperaturfunktion der Gleichgewichtskonstanten für Chinomethan \rightleftharpoons Biradikal. x Werte aus Messung 26 (~ 2proz. Lsg.), o Werte aus Messung 23, 24, 25 (~ 5proz. Lsgg.)

lungswärme zu rund 5 kcal/Mol berechnen, was bei Berücksichtigung der Polymerisation einem oberen Grenzwert entspricht. Das Biradikal ist in diesem Falle der energiereichere Zustand, wobei die Polymeren im Energieinhalt etwas niedriger, aber doch noch höher als der Chinomethan-Zustand liegen.

2,5,2',5'-Tetramethyl-4,4'-bis-(di-o-tolylmethyl)-biphenyl

Im Gegensatz dazu bewirken, wie wir schon früher³⁹⁾ gezeigt haben, zwei CH_3 -Gruppen in o,o'-Stellung zur Biphenyl-Bindung eine Entkopplung der zentralen Doppelbindung, die Bildung einer im festen Zustand schwach gefärbten polymeren Verbindung, deren Lösungen gefärbt und paramagnetisch sind. Bei diesem 2,2'-Dimethyl-4,4'-bis-(diphenylmethyl)-diphenyl XXXV ist das Biradikal bzw. seine Polymeren energieärmer, das Chinomethan energiereicher. Die magnetische Messung (Tabelle 14) brachte im wesentlichen dasselbe Ergebnis,

Konz. in %	% „Biradikal“		
	20 °C	51 °C	82 °C
5,12	4	10	21
4,96	4	8	19
5,05	5	10	21
2,05	5	12	25
2,07	5	12	28
Mittelwerte			
~ 5	4 ± 1	9 ± 1	20 ± 1
~ 2	5 ± 1	12 ± 1	27 ± 2

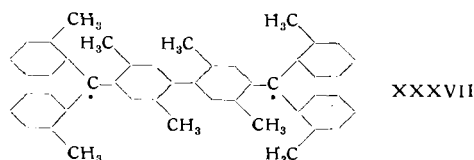
Tabelle 14
2,2'-Dimethyl-4,4'-bis-(diphenylmethyl)-diphenyl XXXV
in α -Methylnaphthalin

wie es früher schon E. Müller und E. Hertel⁴⁸⁾ erhalten hatten, einen mit der Temperatur zunehmenden „Biradikal“-Gehalt, der der Dissoziation der Polymeren entsprechend konzentrationsabhängig ist. Über 100 °C tritt bereits Zersetzung ein.

Bei XXXV war nicht zu entscheiden, ob die bei höherer Temperatur tief gefärbten Lösungen ein Gleichgewicht zwischen Biradikal und Chinomethan enthalten. Um dies zu beweisen, muß man die Polymerisation ausschließen können. Wir wählten dazu die doppelte Tri-o-tolylmethyl-Gruppierung und stellten wie üblich — allerdings mit er-

⁴⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 555, 157 [1944].

heblichen Schwierigkeiten — das 2,5,2',5'-Tetramethyl-4,4'-bis-(di-o-tolylmethyl)-biphenyl



XXXVII dar. Löst man das feste XXXVII, das dem *Tschitschibabinschen* Kohlenwasserstoff in der Farbe tau-

Konz. in %	t °C	$\chi_{\text{exp.}}$	χ_{para}	$\chi_{\text{para theor.}}$	% Biradikal
1,5 M	20	+ 2079	+ 2493	+ 2560	97
	50	+ 1809	+ 2223	+ 2322	96
	80	+ 1727	+ 2141	+ 2125	101
	105	+ 1534	+ 1948	+ 1984	98
4,6 M	20	+ 2080	+ 2494	+ 2560	97
	80	+ 1728	+ 2142	+ 2125	101
	99	+ 1558	+ 1972	+ 2016	98
4,0 B	20	+ 2104	+ 2518	+ 2560	99
	51	+ 1915	+ 2329	+ 2315	100
	82	+ 1705	+ 2119	+ 2112	100

$\chi_{\text{dia}} = -414$, berechnet nach *Pascal*

Tabelle 15

Magnetische Messung des 2,5,2',5'-Tetramethyl-4,4'-bis-(di-o-tolylmethyl)-biphenyls XXXVII in α -Methylnaphthalin (M) bzw. Benzol (B)

schend ähnlich sieht, in α -Methylnaphthalin und mißt solche Lösungen magnetisch, so erhält man einen Biradikalgehalt von nur 65 %, der unabhängig von der Temperatur ist. XXXVII kristallisiert jedoch, wie eine Molekulargewichtsbestimmung zeigte, mit 4 Molekeln Kristallbenzol, die sich an der Analyse nicht bemerkbar machen und bei 75 °C im Stickstoff-Strom nicht abgegeben werden. Berücksichtigt man dies, dann ergibt sich (Tabelle 15) ein Biradikalgehalt von nahezu 100 % und denselben Wert erhält man auch bei einer direkt aus dem Dichlorid hergestellten benzolischen Lösung von XXXVII⁴⁹). XXXVII liegt also überraschenderweise als 100proz. Biradikal vor, der diamagnetische Chinomethan-Zustand ist innerhalb der Meßgenauigkeit in Lösung nicht vorhanden. Es genügen also schon 2 CH₃-Gruppen in 2,2'-Stellung, um die zentrale Doppelbindung vollständig zu entkoppeln⁵⁰).

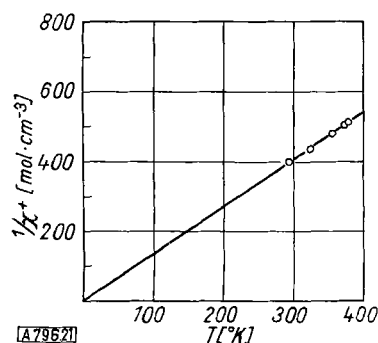


Bild 21. Temperaturfunktion der paramagnetischen Suszeptibilität von 2,5,2',5'-Tetramethyl-4,4'-bis-(di-o-tolylmethyl)-biphenyl

⁴⁹) Prof. Dr. G.-M. Schwab, München, hatte die Freundlichkeit, XXXVII in Benzol-Lösung mit seiner o,p-Wasserstoffmethode zu untersuchen. Auch damit erhält man einen Biradikalgehalt von annähernd 100 %.

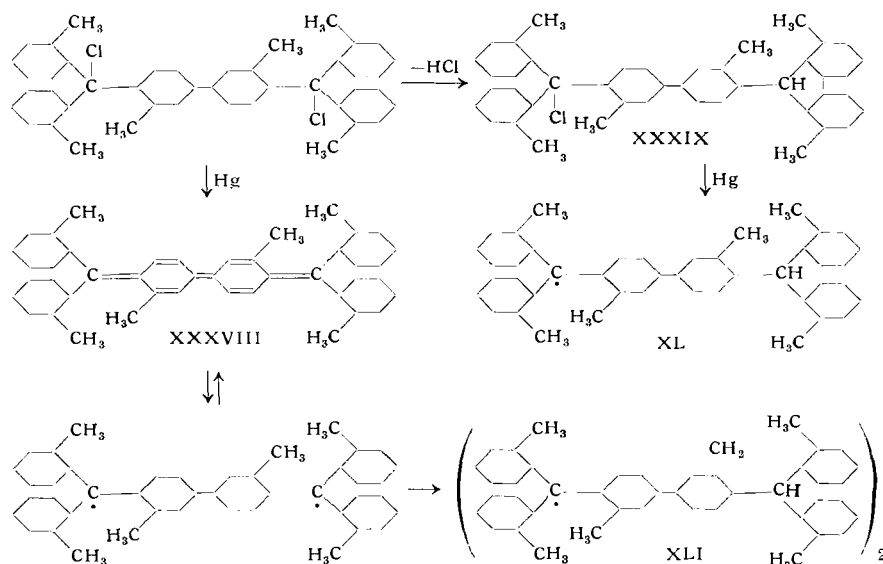
⁵⁰) Das gilt jedoch nur für das System des *Tschitschibabinschen* Kohlenwasserstoffs. Unter gewissen Voraussetzungen ist es nämlich möglich, 2,2'-dimethyl-substituierte Diphenochinone darzustellen.

Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität ergibt auch wieder die Gültigkeit des *Curie-Weiss*schen Gesetzes und bei der Extrapolation auf $1/\chi^+ = 0$ einen Δ -Wert von Null (Bild 21). Daß auch bei diesem Biradikal mit Hilfe der nach *Pascal* berechneten diamagnetischen Suszeptibilität exakt 100 % gefunden werden, beweist wieder die Haltlosigkeit der von *Selwood* geäußerten Zweifel.

Eigenartig ist, daß XXXVII in festem Zustand nur 63 % Biradikal ergibt. Ob im festen Zustand doch noch z.T. Assoziation bzw. Polymerisation eingetreten ist — denkbar wäre sie —, vermögen wir nicht zu entscheiden. Die Substanz löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln, die Lösung in Pentan ist bei Zimmertemperatur rotviolett, in Benzol blauviolett, in α -Methylnaphthalin grün, mit steigender Temperatur werden alle Lösungen schließlich rotviolett bis rot, ohne daß eine Änderung des Paramagnetismus eintritt. Diese Farbänderungen deuten auf Solvatbildung hin, womit auch in Übereinstimmung ist, daß das feste XXXVII mit 4 Mol. Kristallbenzol kristallisiert. Die tiefe Farbe beweist, daß die beiden Benzolringe im Biphenylrest optisch nicht voneinander unabhängig sind. Damit wird die Forderung, die *F. Seel*⁵¹) an ein Biradikal stellt, daß die beiden Radikalzentren optisch voneinander unabhängig sein müssen, hinfällig. Entscheidend für die Bildung eines Biradikals ist vielmehr nur, daß kein Valenzausgleich über das Biphenyl-System stattfinden kann.

3,3'-Dimethyl-4,4'-bis-(di-o-tolylmethyl)-biphenyl

Um zu entscheiden, ob bei dem *Tschitschibabinschen* Kohlenwasserstoff in Lösung vielleicht doch ein Gehalt an Biradikal vorhanden ist, der aber weitgehend der Polymerisation anheimfällt, haben wir das ebenfalls tiefviolette 3,3'-Dimethyl-4,4'-bis-(di-o-tolylmethyl)-biphenyl XXXVIII untersucht, das als Biradikal keine nennenswerte Polymerisation erleiden dürfte. Leider ist das Dichlorid so wenig beständig, daß sein Chlor-Gehalt nie ganz den theoretischen Wert erreicht und beim Lagern ständig abnimmt. Unter Chlorwasserstoff-Abspaltung tritt wahrscheinlich teilweise Cyclisierung ein, die zur Bildung eines Monochlorids (XXXIX) führt. Aus XXXIX kann dann mit Quecksilber ein Monoradikal (XL) entstehen und darauf der geringe „Biradikal“-Gehalt zurückzuführen sein,



⁵¹) Z. Elektrochem., angew. physik. Chem. 52, 182 [1948]. *Seel* lehnt auch ein Gleichgewicht zwischen Chinomethan- und Biradikalform ab, während ein derartiges Gleichgewicht durch unsere Versuche an XXXVI bewiesen wird.

der bei einem „gealterten“ Dichlorid mit niedrigem Chlor-Gehalt besonders hoch liegt (Tabelle 16). Da eine Temperaturabhängigkeit dieses geringen „Biradikal“-Gehalts unterhalb 100 °C innerhalb der Meßgenauigkeit liegt, wird man

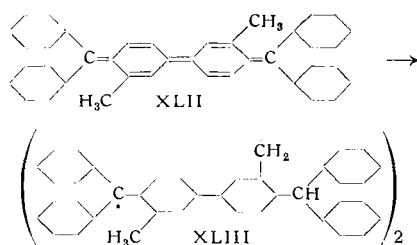
Konz. in %	„% Biradikal“			
	21 °C	83 °C	147 °C	21 °C
5,49	5	7	—	—
5,69	3	2	15	15
5,42	6	6	—	—
5,25	2	5	17	—
2,83	3	5	16	13
aus „gealtertem“ Dichlorid“				
3,00	12	13	16	—
3,01	11	11	20	—

Tabelle 16

3,3'-Dimethyl-4,4'-bis-(di-o-tolylmethyl)-biphenyl XXXVIII
in α -Methylnaphthalin

diese Verbindung als diamagnetisch und damit als Chinomethan (XXXVIII) ansprechen dürfen. Das Gleichgewicht Chinomethan \rightleftharpoons Biradikal läßt sich genau so wenig wie beim Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff nachweisen, das negative Resultat bei dem letzteren kann also nicht auf eine Polymerisation des Biradikals zurückgeführt werden. Geht man bei XXXVIII mit der Temperatur auf rund 150 °C, so tritt eine starke Zunahme des „Biradikal“-Gehalts ein, die sehr tiefe violette Farbe der Lösung geht dabei in ein helles Rot über. Bei sofortigem Abkühlen bleibt dieser hohe „Biradikal“-Gehalt erhalten, bei weiterem Erhitzen durchläuft er ein Maximum und sinkt dann langsam auf Null ab. Wir vermuten, daß diese Zunahme des Radikalgehalts auf eine Umlagerung in ein dimeres Biradikal (XLI) zurückzuführen ist.

Mit einer analogen, aber sehr viel leichter und schon bei Zimmertemperatur verlaufenden Umlagerung wird wahrscheinlich der hohe „Biradikal“-Gehalt zusammenhängen, den E. Müller und E. Hertel⁴⁸⁾ bei dem 3,3'-Dimethyl-4,4'-bis-(diphenylmethyl)-biphenyl XLII gefunden haben und den wir bestätigen können (Tabelle 17).



Konz. in %	„% Biradikal“		
	21 °C	55 °C	84 °C
5,05	14	31	47
4,18	15	32	47
2,23	17	39	50
2,01	18	38	46

Tabelle 17

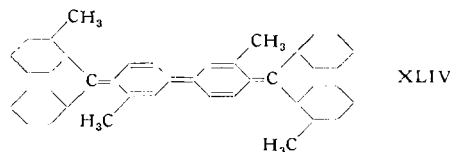
3,3'-Dimethyl-4,4'-bis-(diphenylmethyl)-biphenyl XLII
in α -Methylnaphthalin

Die Farbe dieser Verbindung entspricht auch gar nicht der eines Chinomethans (XLII), eine 3proz. Lösung in Benzol ist grünlich blau, eine daraus durch Einengen hergestellte etwa 30proz. Lösung rot, in dünner Schicht grün. Durch Fällen mit Petroläther erhält man einen hellgrünen, amorphen Niederschlag, der beim Trocknen intensiv grün wird. Diese Eigenschaften würden mit einem Biradikal der Struktur XLIII übereinstimmen. Da der „Biradikal“-Gehalt bei 84 °C im Mittel 50% nicht überschreitet, müßte

bei dieser Temperatur das Umlagerungsprodukt XLIII zu 100% vorliegen. Leider sind Messungen bei höheren Temperaturen nicht mehr möglich, da der Radikalgehalt schon bei 100 °C langsam, bei 150 °C schnell unter weitgehender Zersetzung absinkt.

3,3'-Dimethyl-4,4'-bis-(phenyl-o-tolylmethyl)-biphenyl

Da sich XLII so ganz anders als XXXVIII verhält, haben wir auch noch die dazwischen stehende Verbindung, das 3,3'-Dimethyl-4,4'-bis-(phenyl-o-tolylmethyl)-biphenyl XLIV untersucht, das sich in seinen Eigenschaften und in seinem Verhalten der Verbindung XXXVIII anschließt, obwohl der „Biradikal“-Gehalt (Tabelle 18) etwas höher liegt. Bei 150 °C tritt so schnell Zersetzung und irreversible Verfärbung ein, daß ein intermediäres Ansteigen des „Biradikal“-Gehaltes wie bei XXXVII



Konz. in %	„% Biradikal“	
	21 °C	83 °C
3,90	7	9
4,28	4	7

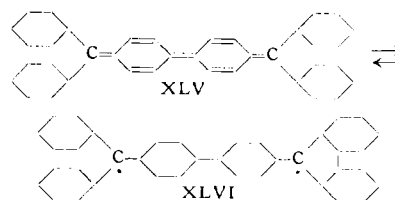
Tabelle 18

3,3'-Dimethyl-4,4'-bis-(phenyl-o-tolylmethyl)-biphenyl XLIV
in α -Methylnaphthalin

sich nicht mehr feststellen läßt. In der Reihe XLII–XLIV–XXXVIII verhält sich demnach die in den äußeren Phenyl-Resten unsubstituierte Verbindung XLII schon bei Temperaturen unter 100 °C anomal.

4,4'-Bis-(9-fluorenyl)-biphenyl

Schließlich haben wir noch das dem Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff analoge Fluoren-Derivat, das 4,4'-Bis-(9-fluorenyl)-biphenyl XLV dargestellt und überraschenderweise als farblose, sehr schwer lösliche Verbindung erhalten, die dem polymerisierten Biradikal (XLVI) entspricht.



Beim Erhitzen in α -Methylnaphthalin tritt ab 80 °C eine schwache Braunfärbung auf, die sich vertieft, bei 120 °C wird die Lösung mißfarben grün, ab 140 °C rein grün und bei 165 °C intensiv grün. Diese Farbänderungen sind reversibel. Bei 200 °C tritt ein Umschlag in Orange ein, der irreversibel ist. Die Depolymerisierung macht sich in einem Ansteigen des Paramagnetismus bemerkbar (Tabelle 19),

t °C	$\chi_{\text{exp.}}$	χ_{para}	$\chi_{\text{para theor.}}$	„% Biradikal“
20	– 466	—	+ 2560	—
105	– 421	+ 45	+ 1985	3
145	– 325	+ 141	+ 1795	8
165	– 313	+ 153	+ 1713	9

$\chi_{\text{dia}} = -382$, berechnet nach Pascal

Tabelle 19

Magnetische Messung des 4,4'-Bis-(9-fluorenyl)-biphenyls (XLV bzw. XLVI) in α -Methylnaphthalin (Konz. \sim 3%, Mittelwerte)

die intensive Grünfärbung scheint aber dem Chinomethan XLV zu entsprechen, da der Radikalgehalt zwischen 145 °C und 165 °C nur wenig zunimmt, obwohl die Farbe erheblich intensiver wird. Es dürfte demnach oberhalb 100 °C ein Gleichgewicht zwischen dem Biradikal XLVI bzw. seinen Polymeren und dem Chinomethan XLV vorliegen, in dem XLV die energiereichere Form ist. Jedoch sind die magnetischen Messungen dadurch erschwert, daß bei Zimmertemperatur 3proz. Lösungen schon übersättigt sind, brauchbare Werte lassen sich deshalb nur durch eine Reihe von Messungen erhalten. Molekulargewichtsbestimmungen ergaben in schmelzendem Phenanthren (100 °C) ungefähr das dreifache, in siedendem Anisol (154 °C) annähernd das doppelte Molekulargewicht.

Nach Ziegler⁵²) lassen sich Radikale noch in sehr geringer Konzentration durch ihre polymerisationsanregende Wirkung auf Acrylnitril nachweisen. Diese Eigenschaft besitzt der *Tschitschibabinsche* Kohlenwasserstoff bei Zimmertemperatur nicht, dagegen bei 100 °C (Tabelle 20); in den Fällen, bei denen sich Paramagnetismus hat nachweisen lassen, ist diese Wirkung viel ausgeprägter. Dagegen vermag außer XXXVIII auch XXXVII Acryl-

Verbindung	Bei 20 °C Trübung nach	24 h bei 100 °C
Blindprobe	—	schwache Trübung
„Tschitschibabin“	—	halbfeste Masse
Difluor-Derivat XXXVI	3–4 Tagen	spröde Folie
Fluoren-Derivat XLVI	4 Tagen	(nicht untersucht)
Dimethyl-Derivat XXXV	1 Tag	weißes Pulver
Hexamethyl-Derivat XXXVIII	—	—
Octamethyl-Derivat XXXVII	—	—

Tabelle 20
Polymerisation von Acrylnitril

nitril nicht zu polymerisieren, obwohl das letztere ein 100proz. Biradikal ist, offenbar deshalb nicht, weil infolge sterischer Behinderung — die sich ja auch in der mangelnden Assoziation aus-

⁵²) K. Ziegler, W. Deparade u. H. Kühlborn, Liebigs Ann. Chem. 567, 151 [1950].

wirkt — die Acrylnitril-Molekel gar nicht an das Radikal-Kohlenstoff-Atom herantreten kann. Ein negativer Ausfall der Acrylnitril-Polymerisation ist demnach noch kein exakter Beweis dafür, daß kein Radikal vorhanden ist.

Wenn wir uns hier auf das System des *Tschitschibabinschen* Kohlenwasserstoffs beschränken, so sind unseres Erachtens zur Deutung der experimentellen Befunde trotz gewisser Komplikationen keine so komplizierten Theorien notwendig, wie sie F. Seel⁵¹) bzw. E. Müller⁵³) entwickelt haben. Es sind in diesem System das diamagnetische Chinomethan und das paramagnetische Biradikal bzw. dessen Polymere möglich. Ist die Möglichkeit zum Valenzausgleich unter Energiegewinn vorhanden, dann bildet sich das Chinomethan. Ist das chinoide System zu energiereich, z. B. bei dem Fluoren-Derivat oder bei räumlicher Störung an der zentralen Doppelbindung, dann entsteht das Biradikal. Liegen die beiden Zustände energetisch nicht weit auseinander, dann kann man ein thermisches Gleichgewicht zwischen beiden, eine Valenztautomerie, beobachten. Offenbar kommt es auch nicht zur Ausbildung eines Triplettzustandes, wenn die beiden in ihrem Spin nicht abgesättigten Elektronen so weit voneinander entfernt sind, so daß man das Biradikal besser als doppeltes Monoradikal betrachtet.

Der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Herrn Prof. Dr. Reppe, den Farbenfabriken Bayer, A.G., Herrn Prof. Dr. Bayer, den Farbwerken Hoechst, Herrn Prof. Dr. Sieglitz und den Chemischen Werken Hüls danken wir für die Überlassung von Chemikalien. Unser besonderer Dank gilt dem Verband der Chemischen Industrie, der Badischen Anilin- und Sodafabrik, den Continental Gummiwerken A.G., der Kali-Chemie A.G. und auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft, ohne deren finanzielle Unterstützung unsere Arbeiten nicht möglich gewesen wären.

Eingegangen am 21. Januar 1957 [A 796]

⁵³) Fortschr. chem. Forsch. 7, 325 [1949–1950].

Neue Methode zur Darstellung von Metallchalkogeniden

Von Dr. R. NITSCHKE*)

Aus den Laboratorien der Siemens-Reinigerwerke AG., Erlangen

Unlösliche Metallchalkogenide hohen Reinheitsgrades erhält man über die Reduktion von elementarem Chalkogen mittels Aluminiums in einer wäßrigen Ammoniak-Suspension zu Ammoniumchalkogenid. Nach Filtration der Reaktionsprodukte wird die Ammoniumchalkogenid-Lösung zur Ausfällung des gewünschten Metallchalkogenids verwendet.

Metallchalkogenide vom Typus MeCh (Me = Zn, Cd, Hg, Cu, Pb und andere; Ch = S, Se, Te) werden in der Halbleiterphysik, besonders als Leuchtstoffe und Photoleiter gebraucht. Notwendig ist ein extrem hoher Reinheitsgrad, insbes. dürfen keine Schwermetallspuren vorhanden sein. Zur Darstellung dieser Substanzen ist daher meist eine komplizierte Vorreinigung der Ausgangsmaterialien notwendig. Die klassische Darstellung, Ausfällung der Metallchalkogenide durch gasförmigen Chalkogenwasserstoff, liefert nur bei den Sulfiden befriedigende Ergebnisse. Eine analoge Darstellung der Selenide¹) und Telluride²) gestaltet sich wegen der hohen Toxizität und leichten Zersetzlichkeit dieser Gase schwieriger. Die zu ihrer Gewinnung meist benutzten Verbindungen Al₂Se₃³) und Al₂Te₃⁴) sind schwer zugänglich und müssen erst gesondert hergestellt werden.

Als weitere Darstellungsmöglichkeiten kommen in Frage:

- Reaktion aus den Elementen im festen oder gasförmigen Zustand⁵);
- Reaktion im festen Zustand bei erhöhter Temperatur nach:
$$3 \text{ Se} + 2 \text{ MeO} + \text{MeS} = \text{SO}_2 + 3 \text{ MeSe} \text{ oder } \text{MeS} + \text{SeO}_2 = \text{SO}_2 + \text{MeSe}^6)$$
- Reduktion von Metallseleniten bei 900–1000 °C in H₂, H₂S oder NH₃⁷);
- Ausfällung von Metallseleniden aus Lösungen von Alkalisulfoseleniten⁸).

Alle diese Verfahren erfordern jedoch mehr oder weniger umständliche Vorreinigungen der Ausgangsmaterialien, um Substanzen befriedigender Reinheit zu erhalten.

⁵) R. K. Waring, EP. 454 343.

⁶) A. Schleede u. J. Glassner, DBP. 699 302.

⁷) R. Ward in: Preparation and Characteristics of Luminescent Materials, New York 1948.

⁸) E. C. Pitzer u. N. E. Gordon: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 10, 68 [1938]; S. M. Thomsen, AP. 2534562; S. Rothschild, EP. 566 278.

*) Jetzt bei Laboratories R. C. A. Ltd., Zürich, Hardturmstr. 169.

¹) L. Moser u. E. Doctor, Z. anorg. allgem. Chem. 178, 284 [1921].

²) L. Moser u. K. Ertl, ebenda 178, 269 [1921].

³) W. C. Fernelius: Inorganic Syntheses II, New York 1946.

⁴) J. Dennis u. A. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 36, 882 [1914].