

295. Eugen Müller und Wilhelm Kruck¹⁾: Magnetochemische Untersuchungen von Hexaaryläthanen²⁾.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Danzig u. d. organ. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 20. Juli 1938.)

Das Erscheinen einer Arbeit von W. E. Bachmann und M. C. Kloetzel³⁾ „Über die Darstellung von Hexaaryläthanen, die den Phenanthrenkern enthalten“, die uns erst jetzt zugänglich war, veranlaßt uns, die vorläufigen Ergebnisse unserer magnetochemischen Untersuchungen an Hexaaryläthanen zu veröffentlichen.

Bekanntlich ist es trotz vieler Bemühungen immer noch nicht gelungen, eine allgemein befriedigende Erklärung der Dissoziation hexaarylsubstituierter Äthane zu finden. Während die früheren Anschauungen in der Bindungsbeanspruchung der Äthan-Kohlenstoffatome durch aromatische oder ungesättigte Gruppen sowie durch deren Raumerfüllung die treibende Ursache für den in Lösung freiwillig verlaufenden Dissoziationsvorgang sahen, verlegt die neuere quantentheoretische Erklärung das Problem an die entgegengesetzte Stelle. Nicht die durch Bindungsbeanspruchung der mittleren Äthan-Kohlenstoffatome hervorgerufene Schwächung dieser C—C-Bindung, sondern der bei der Radikalbildung auftretende Gewinn an Resonanzenergie — neuerdings auch als Kopplungsenergie der Elektronen zweiter Art bezeichnet — wird nun als Ursache der Dissoziation angesehen. In einem Hexaphenyläthanderivat kann nach dem Ergebnis der Berechnungen von Erich Hückel⁴⁾ eine Kopplungsenergie der Elektronen zweiter Art wegen der als regulär tetraedrisch anzunehmenden Lage der Substituenten an den mittleren Äthankohlenstoffatomen nicht vorhanden sein. Die Elektronen zweiter Art sind durch das zentrale C-Atom voneinander „abgeriegelt“. Bei der Dissoziation in freie Radikale wird nun die ursprüngliche tetraedrische Lagerung aufgegeben zugunsten einer ebenen Anordnung der Substituenten. Jetzt treten die Elektronen zweiter Art in Wechselwirkung miteinander, wodurch ein beträchtlicher Gewinn an Energie zu verzeichnen ist. Nach E. Hückel⁴⁾ beträgt dieser Energiegewinn beim Hexaphenyläthan 64.6 Cal. Daraus ergibt sich eine Dissoziationswärme von ~ 10 Cal. Da die von K. Ziegler⁵⁾ und von E. Müller und I. Müller-Rodloff⁶⁾ gemessene Dissoziationswärme beim Hexaphenyläthan etwa 11.6 Cal/Mol beträgt, liefert die Quantentheorie einen zwar qualitativ, aber noch nicht quantitativ richtigen Wert⁷⁾.

Es sollte nun möglich sein, diese quantentheoretischen Vorstellungen auf folgende Weise zu prüfen: Durch Einführung von Resten, die wie das 9-Phenanthryl oder Anthracyl die Kopplungsenergie der Elektronen

¹⁾ Diplomarbeit von W. Kruck, ausgeführt im S. S. 1936 in Danzig.

²⁾ XIV. Mitteil. der Reihe „Magnetochemische Untersuchungen organischer Stoffe“; XIII. Mitteil.: Eugen Müller u. Ilse Dammerau, B. 70, 2561 [1937].

³⁾ Journ. organ. Chem. 2, 356 [1937].

⁴⁾ Ztschr. Elektrochem. 43, 827 [1937]. Dort weitere Angaben des betr. Schrifttums.

⁵⁾ A. 473, 179 [1929].

⁶⁾ A. 521, 89 [1936].

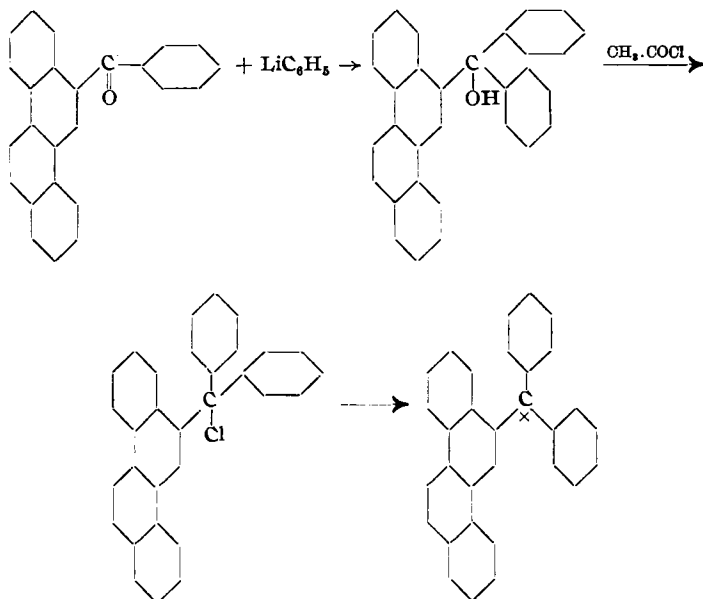
⁷⁾ Ist die Tetraederkonfiguration im Äthanmolekül nicht vorhanden, so müßte ein anderer Energieanteil als der Gewinn an Kopplungsenergie für die Dissoziationsenergie verantwortlich sein; vergl. hierzu E. Hückel, l. c.

zweiter Art stark fördern, müßte eine Erhöhung der Dissoziationstendenz entsprechend substituierter Äthane festzustellen sein. Durch Häufung solcher Substituenten mit möglichst großer Raumbeanspruchung muß nun ein Absinken der Dissoziationsfähigkeit auftreten wegen der erschwerten Möglichkeit bzw. Unmöglichkeit, die ebene Lagerung aller Substituenten am zentralen C-Atom herzustellen.

Da entsprechend substituierte Äthanderivate unbekannt waren, gingen wir zunächst an die Darstellung des $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetraphenyl-di-[chrysyl-(2)]-äthans, des $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetraphenyl-di-[phenanthryl-(9)]-äthans und des $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetraphenyl-di-[phenanthryl-(3)]-äthans, deren Dissoziationsgrade auf magnetischem Wege bestimmt werden sollten.

$\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetraphenyl-di-[chrysyl-(2)]-äthan.

Als Ausgangsstoff diente Chrysen, das durch chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd gereinigt war. Das hieraus hergestellte 2-Benzoyl-chrysen wird mit Phenyllithium zum Diphenyl-[chrysyl-(2)]-carbinol umgesetzt und letzteres mit Acetylchlorid in das Diphenyl-[chrysyl-(2)]-chlormethan übergeführt. Die Halogenabspaltung gelingt leicht mittels Kupferpulvers.



Bei der Zugabe des Metalls beobachtet man das sofortige Auftreten einer dunkelbraunen, luftempfindlichen Radikal-Färbung. Das in schwach gelblichen Krystallen anfallende Äthanderivat stellt einen in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslichen Stoff dar. Zur Durchführung der magnetischen Messungen lösten wir den Stoff in Naphthalin bei 125° und erhielten für eine 3,3-proz. Lösung einen Dissoziationsgrad von etwa 65% (vergl. die Tafel, Nr. 7, Spalte h). Bei mehrfacher Wiederholung des Versuchs zeigte es sich, daß die Verbindung sich beim Erwärmen auf höhere Tem-

peraturen zersetzt (vergl. Nr. 6 u. 8 der Tafel). Daher ist der von uns bestimmte Dissoziationsgrad sicher noch zu niedrig und das Ergebnis nur qualitativ auszuwerten.

Diphenyl-[phenanthryl-(9)]-methyl.

Das nach den Angaben von Bachmann⁸⁾ dargestellte Diphenyl-[phenanthryl-(9)]-carbinol wurde mit Acetylchlorid und HCl in Äther unter Vermeidung von Temperatursteigerung in das Chlorid übergeführt. Das Halogen wurde entweder durch Erwärmen der benzolischen Lösung des Chlorids mit Kupferpulver oder durch Schütteln der Lösung mit Quecksilber bei Zimmertemperatur entfernt. Aus der zunächst braunroten, später schwach gelblichen Lösung erhält man aber statt des gesuchten Äthanderivates einen sehr beständigen, nicht dissoziationsfähigen Stoff. Die an einer Lösung dieses Stoffes in Benzoessäureester durchgeführte magnetische Messung zeigte auch bei 190° keinen merkbaren Paramagnetismus. Wir haben schon damals daran gedacht, daß vermutlich das äußerst instabile Diphenyl-[phenanthryl-(9)]-methyl sich im Augenblick seines Entstehens sehr rasch isomerisiert, etwa in der Art der Benzhydryl-tetraphenyl-methanbildung des Triphenyl-methyls⁹⁾. Eine Strukturaufklärung haben wir als abseits von unserem Thema liegend nicht durchgeführt.

Diphenyl-[phenanthryl-(3)]-methyl.

Ausgehend vom Phenanthren-carbonsäure-(3)-methylester, führt die Umsetzung mit einer Lithiumphenyllösung zu dem Diphenyl-[phenanthryl-(3)]-carbinol. Bei dieser, früheren Angaben von Bachmann¹⁰⁾ folgenden Darstellung entsteht der Methyläther, falls nicht bei der Darstellung die Anwendung von Methylalkohol zum Umlösen des Rohproduktes vermieden wird. Zur üblichen Bildung des Diphenyl-[phenanthryl-(3)]-chlormethans kann man aber ebensogut den Carbinoläther statt des freien Carbinols selbst verwenden. Bei der Herausnahme des Halogens mit Quecksilber erhält man eine dunkelrote, sehr luftempfindliche Radikal-Lösung. Die Herausarbeitung des reinen Äthanderivates mußte aus äußeren Gründen unterbleiben. Die rasche und vollständige Entfärbung dieser Radikal-Lösung mit Luftsauerstoff unter Abscheidung eines Peroxyds deutet auf einen recht erheblichen Radikal-Gehalt hin.

Aus unseren vorläufigen Versuchsergebnissen folgt, daß in Übereinstimmung mit den quantentheoretischen Vorstellungen durch die Einführung von Gruppen, die wie der Chrysyl- oder Phenanthrylrest die Kopplungsenergie steigern, auch die Dissoziationsfähigkeit hexaaryls substituierter Äthane sehr beträchtlich gesteigert wird. Das allein genügt aber noch nicht zur vollen Bestätigung der quantentheoretischen Vorstellungen. Erst die Synthese von Tritylen mit nicht mehr ebener Lagerung aller Substituenten

⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1363 [1934].

⁹⁾ Diese Auffassung wird auch von Bachmann, l. c., bevorzugt.

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 555 [1935]; vergl. die Arbeit im Journ. organ. Chem., l. c.

und die einwandfreie Messung der Dissoziationsgrade dürfte bestimmtere Aussagen gestatten¹¹⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir ergebenst für die Unterstützung der Arbeit durch Gewährung eines Forschungskredites.

Beschreibung der Versuche.

Diphenyl-[chrysyl-(2)]-carbinol.

Zu einer Phenyllithium-Lösung, dargestellt aus 0.76 g Li und 7.85 g Brombenzol in 50 ccm Äther, gibt man eine Lösung von 13 g 2-Benzoylchrysen in 200 ccm trockenem Benzol. Die Lösung wird $\frac{1}{2}$ Stde. erwärmt und nach dem Erkalten mit Eiswasser zersetzt. Das Carbinol ist zum größten Teil ungelöst, ein kleiner Teil läßt sich aus der Äther-Benzol-Lösung in üblicher Weise herausarbeiten. Nach dem Umkrystallisieren des Carbinols aus Eisessig und anschließend zweimal aus Benzol, erhält man feine, lange Nadeln vom Schmp. 238°.

$C_{31}H_{22}O$. Ber. C 90.7, H 5.4. Gef. C 90.6, H 5.5.

Mol.-Gew. in Benzol ber. 410, gef. 440.

Das Carbinol zeigt mit konz. H_2SO_4 blaugüne Halochromie.

Diphenyl-[chrysyl-(2)]-chlormethan.

5 g Carbinol werden in 70 ccm Benzol gelöst, mit 50 g Acetylchlorid versetzt und etwa 45 Min. unter Rückfluß gekocht. Die grüne Lösung hinterläßt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ein grünes Öl, aus dem sich beim Erkalten das Chlorid auszuscheiden beginnt. Man löst das Öl in wenig Benzol und versetzt mit Petroläther. Es scheiden sich zu Drusen vereinigte grüne Krystallnadeln aus, die filtriert und mit trockenem Petroläther gewaschen werden. Schmp. 194—195° unter Braunfärbung.

$C_{31}H_{21}Cl$. Ber. Cl 8.3. Gef. Cl 8.5.

$\alpha.\alpha.\beta.$ -Tetraphenyl-di-[chrysyl-(2)]-äthan.

2 g Chlorid werden in 120 ccm Benzol gelöst und mit 6 g Kupferpulver etwa 30 Min. im Schmidlin-Kolben unter N_2 erwärmt. Sofort nach Zugabe des Metalls erscheint eine intensive Braunfärbung. Nach dem Filtrieren vom Kupferpulver wird die Lösung auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens schonend eingeeengt. Beim Erkalten scheidet sich das Äthanderivat in gelblichen Krystallen ab. Nach dem Trocknen bei 60—80° schmilzt der Stoff bei 239° unt. Zers. (in N_2).

$C_{62}H_{42}$. Ber. C 94.6, H 5.3. Gef. C 93.9, H 5.7.

Die Substanz kann der Analyse nach noch 1 Mol Krystallbenzol enthalten, das mitunter sehr hartnäckig den Äthanderivaten anhaftet.

Diphenyl-[phenanthryl-(9)]-chlormethan.

2 g Diphenyl-[phenanthryl-(9)]-carbinol werden in 260 ccm absol. Äther aufgenommen, mit 10 g Acetylchlorid versetzt und zur Vervollständigung der Reaktion bis zur Sättigung des Äthers HCl eingeleitet. Die gesättigte

¹¹⁾ Mit der Durchführung dieser Arbeiten sowie einer Ergänzung der vorliegenden Mitteilung sind wir zurzeit beschäftigt.

ätherische Lösung färbt sich grünblau, bei längerem Stehen rot. Beim Einengen der ätherischen Lösung im Vak. fällt das Chlorid aus, das mit absol. Äther nachgewaschen und im Vakuumexsiccator über KOH getrocknet wird. Schmp. 178° (Bachmann: 182—183° unt. Zers.).

$C_{27}H_{19}Cl$. Ber. Cl 9.36. Gef. Cl 9.0.

Versuch zur Darstellung des $\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -Tetraphenyl-di-[phenanthryl-(9)]-äthans.

1 g Chlorid wird in 20 ccm Benzol gelöst und nach Zusatz von 10 g Quecksilber 24 Stdn. geschüttelt. Zunächst ist die Lösung braun, später schwach gelb gefärbt. Nach der Filtration wird die Benzollösung eingengt. Beim Erkalten scheiden sich farblose Krystalle aus, die mehrfach aus Benzol unter N_2 umkrystallisiert wurden. Der Schmelzpunkt ist unter Luftzutritt und unter N_2 verschieden. Auch die Weite des Schmelzpunktsröhrchens hat einen Einfluß auf den Schmelzpunkt. Wir finden unter N_2 223—225°, in Luft 210—212°.

$C_{64}H_{38}$. Ber. C 94.4, H 5.6. Gef. C 94.1, H 5.8.

Mol.-Gew. (ebullioskop. in Benzol). Ber. 686, gef. 760.

Zweifelsohne liegt ein dimeres Isomerisationsprodukt¹²⁾ des Radikals vor. Den gleichen Stoff erhielten wir bei der Umsetzung des Chlorids mit Kupferpulver in siedendem Benzol. Leitet man hierbei gleichzeitig Sauerstoff ein, so erhält man kein Peroxyd, sondern stets den im voranstehenden beschriebenen Stoff.

Diphenyl-[phenanthryl-(3)]-carbinylmethyläther.

Zu einer aus 22 g C_6H_5Br in 75 ccm Äther und 2.2 g Li und 60 ccm Äther hergestellten Lithiumphenyllösung läßt man 8 g Phenanthren-carbonsäure-(3)-methylester fließen, wobei eine geringe Wärmetönung auftritt. Man kocht das Reaktionsgemisch dann $\frac{1}{2}$ Stde. und zersetzt mit Eiswasser. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man ein braunes Öl, das nach dem Aufnehmen in Eisessig das Roh-Carbinol vom Schmp. 80° liefert. Durch Umlösen aus Methanol und Benzol oder Aceton erhält man aber nicht mehr das Carbinol, sondern seinen Methyläther. Wir haben noch eine Reihe weiterer Versuche gemacht, um die den früheren Befunden von Bachmann widersprechenden Tatsachen aufzuklären. Da Bachmann inzwischen selbst die Konstitution dieser Stoffe erkannt hat, werden sie hier nicht angeführt. Der Methyläther schmilzt bei 144—145°.

Diphenyl-[phenanthryl-(3)]-chlormethan.

1 g Carbinolmethyläther wird in 100 ccm absol. Äther gelöst, mit 5 g Acetylchlorid versetzt und wie oben weiter behandelt. Das anfallende Öl wird in Benzol aufgenommen und mit Petroläther angespritzt. Schmp. 129—130°.

$C_{27}H_{19}Cl$. Ber. Cl 9.36. Gef. Cl 9.1.

Durch Schütteln der Benzollösung des Halogenids mit Hg erhält man eine dunkelrote, äußerst luftempfindliche Lösung, die nicht weiter untersucht werden konnte. Das Peroxyd schmilzt bei 195—196°.

¹²⁾ Nach Bachmann, l. c., enthält der Stoff noch eine kleine Menge eines Nebenproduktes vom Schmp. 181°.

Magnetische Messungen.

a	b	c	d	e	f	g	h	i
Nr.	Substanz	Summenformel	T	$-\chi$ gef. 10^6	$-\chi$ mol gef. 10^6	$-\chi$ mol ber. 10^6	χ mol ber. $-\chi$ mol gef.	Mol.-Gew.
1	Chrysen	$C_{18}H_{12}$	293	0.698 ± 0.002	159 ± 3	$-^{13)}$	—	228
2	Diphenyl-[chrysyl-(2)]-carbinol	$C_{31}H_{22}O$	295	0.641 ± 0.005	263 ± 10	274	-11 ± 10	410
3	Diphenyl-[chrysyl-(2)]-chlormethan	$C_{31}H_{21}Cl$	295	0.660 ± 0.002	283 ± 5	287	-4 ± 5	428.5
4	$\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -Tetraphenyl-di-[chrysyl-(2)]-äthan	$C_{62}H_{42}$	293	0.61 ± 0.01	480 ± 30	533	-53 ± 30	786
5 ¹³⁾	$\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -Tetraphenyl-di-[chrysyl-(2)]-äthan, 3.25 % Lösung in Naphthalin	$C_{62}H_{42}$	403	-0.77 ± 0.1	-605 ± 80	480	$+1085 \pm 80$ $\sim 50\%$ Radikal	786
6 ¹³⁾	$\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -Tetraphenyl-di-[chrysyl-(2)]-äthan ¹⁴⁾	$C_{62}H_{42}$	403	-0.37 ± 0.1	-290 ± 80	480	$+770 \pm 80$ $\sim 40\%$ Radikal	786
7 ¹³⁾	$\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -Tetraphenyl-di-[chrysyl-(2)]-äthan, 3.3 % Lösung in Naphthalin	$C_{62}H_{42}$	403	-0.94 ± 0.1	-740 ± 80	480	$+1220 \pm 80$ $\sim 65\%$ Radikal	786
8 ¹³⁾	$\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -Tetraphenyl-di-[chrysyl-(2)]-äthan ¹⁵⁾	$C_{62}H_{42}$	403	-0.63 ± 0.1	-495 ± 80	480	$+975 \pm 80$ $\sim 55\%$ Radikal	786
9	Diphenyl-[phenanthryl-(9)]-carbinol	$C_{27}H_{20}O$	296	0.656 ± 0.005	236 ± 5	239	-3 ± 5	360
10	Diphenyl-[phenanthryl-(3)]-carbiny-methyl-äther	$C_{28}H_{22}O$	294	0.686 ± 0.005	256 ± 10	250	$+6 \pm 10$	374
11	Diphenyl-[phenanthryl-(3)]-chlormethan	$C_{27}H_{19}Cl$	293	0.663 ± 0.002	251 ± 5	252	-1 ± 5	378.5
12	Naphthalin	$C_{10}H_8$	405	0.721 ± 0.005	92 ± 2	$-^{17)}$	—	128

¹³⁾ Bei Nr. 5, 6, 7, 8 ist Spalte e aus der Mischungsregel berechnet. Ferner geben die Werte der Spalte h der Nrn. 5—8 den Gesamtparamagnetismus beim Zerfall des Äthanderivates in zwei radikalische Hälften an. Daraus läßt sich in bekannter Weise die Radikalkonzentration abschätzen.

¹⁴⁾ Nr. 6 ist nach 1-stdg. Erwärmen von Nr. 5 auf 160° gemessen.

¹⁵⁾ Nr. 8 wie Nr. 6, aber 1-stdg. Erwärmen auf 130° .

¹⁶⁾ Aus der gemessenen Suszeptibilität folgt für den Chrysylring ein Inkrement von $\sim -18 \times 10^{-6}$, das näher an dem doppelten Naphthalinring-Inkrement liegt als etwa an dem aus Benzol ($4 \times -3.3 = -13.2$) sich berechnenden Wert.

¹⁷⁾ Naphthalinring-Inkrement -11×10^{-6} . Früher B. 68, 1279 [1935], fanden E. Müller u. I. Müller-Rodloff den Wert -12×10^{-6} , der innerhalb der Fehlergrenzen identisch ist.