

173. Walter Theilacker: Über ein *p,p'*-Diradikal des Diphenyls vom Typ des Triphenylmethyls, III. Mittel.: Erwiderung an Herrn Eugen Müller.

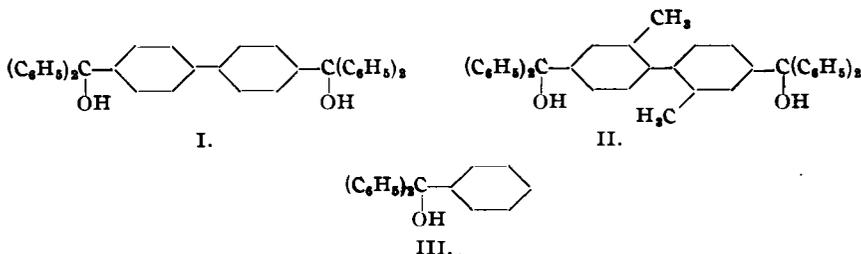
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 18. Juni 1941.)

In den beiden letzten Heften dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> hat E. Müller zu verschiedenen Ansichten über die Assoziation von Diradikalen und die Lichtabsorption dieser und verwandter Verbindungen, die wir in unserer I. und II. Mitteilung<sup>2)</sup> geäußert haben, kritisch Stellung genommen. Da uns die Gründe Müllers nicht überzeugen können, sind wir gezwungen, im folgenden unsere Ansichten noch einmal klar darzulegen und gleichzeitig auch auf die Einwände Müllers einzugehen.

### 1. Lichtabsorption.

Bei der Untersuchung der Lichtabsorption der Carboniumsalze der Verbindungen I, II und III ergibt sich, daß die Verbindung I ein normales



Verhalten in bezug auf die Intensität der Absorption zeigt, d. h. etwa doppelt so stark absorbiert als III, die Absorptionsmaxima dagegen eine starke Rotverschiebung erfahren haben. Dieser Befund stand im Gegensatz zu den Untersuchungen von L. W. Pickett, G. F. Walter u. H. France<sup>3)</sup> und von E. Müller u. H. Neuhoff<sup>4)</sup>, nach denen bei 4-fach *o*-substituierten Diphenylderivaten die beiden Molekülhälften optisch voneinander unabhängig sind und die doppelte Absorption besitzen wie die entsprechenden Benzolderivate, während nicht *o*-substituierte Diphenylderivate sich in ihrer Absorptionsintensität von den entsprechenden Benzolderivaten um den Faktor 100 unterscheiden. Es lag uns fern, die Untersuchungen dieser Autoren anzweifeln zu wollen, wir haben vielmehr lediglich festgestellt, daß diese Anomalie durchaus nicht immer vorhanden zu sein braucht und sich daraus keine allgemein gültige Regel ableiten läßt. Daß die Anomalie in der Absorption der Diphenylderivate bereits durch 2 *o*-Substituenten verhindert wird, zeigen die neuen Untersuchungen von M. T. O'Shaughnessy u. W. H. Rodebush<sup>5)</sup> an Diphenyl, 2,2'-Dimethyl-diphenyl und 2,2'.6.6'-Tetramethyl-diphenyl. Allerdings geht auch aus den weiteren Messungen dieser

<sup>1)</sup> B. **74**, 807, 1051 [1941].

<sup>2)</sup> W. Theilacker u. W. Ozegowski, B. **73**, 33, 898 [1940].

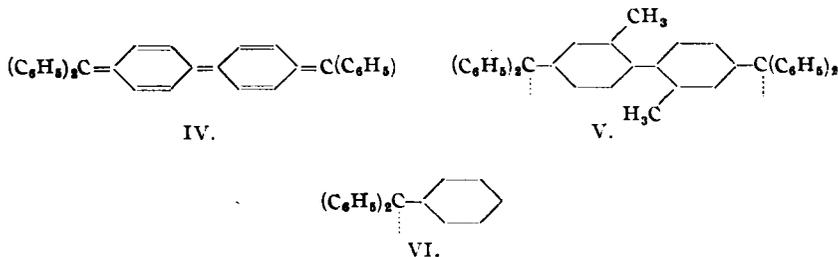
<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2296 [1936].

<sup>4)</sup> B. **72**, 2068 [1939].

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 2906 [1940].

Autoren hervor, daß die beobachteten Anomalien nicht nur in einer Erhöhung der Absorptionsintensität bestehen, sondern wahrscheinlich verwickelter Natur sind. Ob gleichzeitig auch eine Verschiebung von Banden stattfindet, läßt sich hier nicht feststellen, da der Verlauf der Absorptionskurven der methylierten Kohlenwasserstoffe bei kürzeren Wellen nicht bekannt ist.

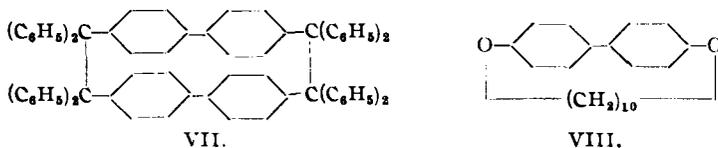
Andere Verhältnisse herrschen bei der Lichtabsorption der entsprechenden Kohlenwasserstoffe IV, V und VI. Aus dem gänzlich anomalen Verhalten von IV haben wir auf die andersartige (chinoide) Struktur von IV, die auch



aus den magnetischen Messungen<sup>6)</sup> hervorgeht, geschlossen. Nun könnte man wohl die anomal hohe Absorptionsintensität von IV gegenüber VI darauf zurückführen<sup>7)</sup>, daß IV keine *o*-Substituenten enthält und demnach eine Anomalie in obigem Sinne zeigt, vor allem da auch die Absorptionsintensität von V bereits größer ist als der doppelte Wert von VI. Daß dies jedoch nicht der Fall sein kann, zeigt die Rotverschiebung der Banden, die sowohl beim Übergang von VI zu V als auch von III zu II erheblich ist, beim Übergang von II zu I ebenfalls noch stark hervortritt, dagegen beim Übergang V zu IV sich in das Gegenteil verkehrt.

## 2. Assoziation.

Für *p,p'*-Diradikale des Diphenyls vom Typ des Triphenylmethyls haben wir in der I. Mitteil. dargelegt, daß eine Assoziation zu einem cyclischen Dimeren VII aus räumlichen Gründen nicht möglich ist.



Unsere Beweisführung war folgende: A. Lüttringhaus<sup>8)</sup> hat gezeigt, daß es nicht gelingt, das *p,p'*-Dioxy-diphenyl mit einer Dekamethylenbrücke zu einem cyclischen Äther VIII zu überbrücken, obwohl sich für die Angriffspunkte der äußeren Brücke an beiden O-Atomen eine Entfernung von 10.7 Å berechnet und die Länge einer Kette von 10  $\text{CH}_2$ -Gruppen 11.2 Å beträgt, modellmäßig also eine derartige Überbrückung

<sup>6)</sup> E. Müller u. I. Müller-Rodloff, A. 517, 134 [1935].

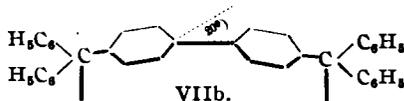
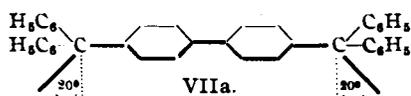
<sup>7)</sup> W. Theilacker u. W. Ozegowski, l. c., S. 904.

<sup>8)</sup> A. 528, 216 [1937].

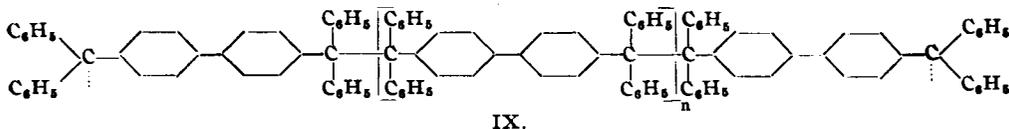
ohne weiteres möglich ist<sup>9)</sup>. Nach den Erfahrungen am Hydrochinon tritt eine Überbrückung erst ein, wenn die CH<sub>2</sub>-Kette um rund 2 Å länger ist als die Entfernung der Angriffspunkte für die Brücke. Ein cyclischer Äther mit einer Dekamethylenbrücke dürfte demnach beim *p.p'*-Dioxy-diphenyl nur möglich sein, wenn die Entfernung der Angriffspunkte für die Brücke sich auf 9.2 Å verkürzt. Eine derartige Verkürzung wäre modellmäßig dann möglich, wenn die beiden Benzolkerne um 20° gegen die zentrale Bindung abgelenkt würden, d. h. wenn die Längsachsen der beiden Benzolkerne einen Winkel von 140° statt 180° einschließen würden.

Daß sich aber der cyclische Dekamethylenäther VIII nicht bildet, beweist, daß eine derartige Ablenkung der beiden Benzolringe im Diphenylmolekül um 20° gegen die zentrale Bindung nicht möglich ist, das Diphenylmolekül also als weitgehend starr und gestreckt anzunehmen ist.

Eine Valenzablenkung von diesem Betrag ist aber auch notwendig für die Bildung eines cyclischen Dimeren VII, und zwar entweder durch Abbiegen der beiden Benzolkerne gegen die zentrale Bindung (VIIb) oder — bei Annahme eines gestreckten Diphenylrestes — durch Ablenkung der beiden freien Valenzen an den Radikal-C-Atomen um je 20° (VIIa). Die erste Möglichkeit fällt auf Grund der Befunde von Lüttringhaus aus, für die zweite



läßt sich leicht zeigen, daß auch sie nicht zutreffen kann. Bei der Bildung eines Dimeren gemäß VIIa erhalten wir ähnliche räumliche Verhältnisse wie beim Vierring, also starke Valenzablenkung und Bildung eines gespannten, d. h. energiereichen Ringsystems. Solche Vierringverbindungen können sich wohl bilden, vor allem bei Reaktionen, die unter Freiwerden großer Energiemengen verlaufen. Liegt aber nun eine Vierringverbindung vor, deren Ring sich öffnet wie bei VII, dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein derart energiereiches Ringsystem wieder zurückbildet, gering gegenüber dem Vorgang, bei dem die Assoziation ohne Valenzablenkung verläuft, d. h. der Polymerisation; die zu der Verbindung IX führt.



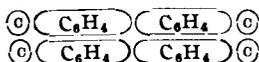
E. Müller<sup>10)</sup> wendet nun demgegenüber ein, daß solche Vierring-Systeme recht stabil sein können, und Änderungen im Valenzwinkel auch durch Mesomerie-Einflüsse hervorgerufen werden können. Gerade aus den Untersuchungen von A. Lüttringhaus<sup>11)</sup> wissen wir aber, daß der Valenz-

<sup>9)</sup> Modellmäßig ist die Überbrückung auch dann noch möglich, wenn der Valenzwinkel am Sauerstoff 120° statt 110° beträgt. Der Wert  $129 \pm 4^\circ$  für den O-Valenzwinkel ist nur bei Diaryläthern beobachtet, bei Alkylarylälthern — wie im vorliegenden Fall — dürfte die Abweichung vom Normalwert wesentlich kleiner sein.

<sup>10)</sup> B. 74, 817 usw.

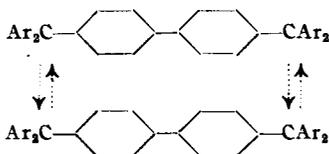
<sup>11)</sup> A. Lüttringhaus u. K. Buchholz, B. 73, 136 [1940].

winkel am Kohlenstoff außerordentlich konstant ist. Selbst wenn wir jedoch annehmen, daß das Ringsystem in der Verbindung VII spannungslos ist, so kann sich dennoch ein derartiger Ring aus räumlichen Gründen nicht bilden. Bei der Bildung von VII nach VIIa müssen sich die beiden Diphenylreste platt aneinander lagern (Abbild. 1, Benzolringe senkrecht zur Papierebene, die äußeren  $C_6H_5$ -Reste sind weggelassen). Da sich aber die Benzol-



Abbild. 1.

ringe in den Diphenylresten nur auf eine Entfernung von rund  $3 \text{ \AA}$ <sup>12)</sup> nähern können, vermögen die Radikal-C-Atome nicht auf Bindungsabstand ( $1.54 \text{ \AA}$ ) aneinander heranzukommen, d. h. es kann keine Bindung zwischen diesen Atomen eintreten. E. Müller diskutiert auch noch eine andere Möglichkeit der Zusammenlagerung zweier Diradikalmoleküle. Es könnten sich „lockere Additionskomplexe aus den beiden biradikalischen Anteilen bilden, in denen zwar eine Kompensation der Spinnmomente der 4 an den beiden Bindungen beteiligten Elektronen stattgefunden hat, ohne aber zur Ausbildung normaler, stabiler  $\sigma$ -Bindungen zu führen“:



Abgesehen davon, daß in diesem Falle sich keine normale Bindung bildet und die von E. Müller mehrfach hervorgehobene Analogie zum System Triphenylmethyl  $\rightleftharpoons$  Hexaphenyläthan nicht mehr besteht, ist die Bildung solcher Additionskomplexe bei *o*-substituierten Diphenylderivaten, wie sie die echten Diradikale sind, unwahrscheinlich. So bleibt z. B. die Bildung von Molekülverbindungen zwischen Diphenochinon und substituierten Benzidinen dann aus, wenn die Substituenten in *o*-Stellung zur Diphenylbindung stehen<sup>13)</sup>. Die durch die *o*-Substituenten hervorgerufene Verdrillung der Benzolkerne im Diphenylrest erzeugt sperrige Moleküle, die nicht mehr die Neigung zur Bildung von Anlagerungsverbindungen besitzen.

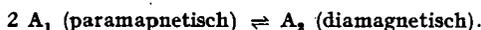
E. Müller<sup>14)</sup> führt nun weiter an, daß eine Entscheidung darüber, ob die Diradikale sich zu Ringen oder kettenförmig assoziieren, möglich ist, wenn an Lösungen von Diradikalen gleichzeitig Paramagnetismus und Molekulargewicht bei derselben Temperatur bestimmt werden.

<sup>12)</sup> Wirkungsradius des aromatisch gebundenen C-Atoms  $r_{\text{min.}} = 1.67 \text{ \AA}$  im Graphit, s. H. A. Stuart, Molekülstruktur, Struktur u. Eigenschaften der Materie in Einzeldarstellungen, Bd. 14, Berlin 1934, S. 48.

<sup>13)</sup> Unveröffentlicht.

<sup>14)</sup> B. 74, 819, 1067 [1941].

Für die *Assoziation* zu einem cyclischen Dimeren gilt nach E. Müller:



Für diesen Vorgang ist:  $\frac{n_1}{n_0} = \frac{2 M_1}{\bar{M}} - 1 = \frac{\chi_{\text{mol. gef.}}}{\chi_{\text{mol. ber.}}}$

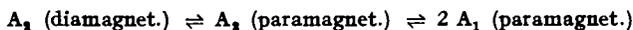
$n_1$  = Konz. an Molekülen  $A_1^{15}$ ,  $n_0$  = Konz. an Molekülen  $A_1$  bei völliger Dissoziation,  $M_1$  = Molekulargewicht des Monomeren (Formel-Mol.-Gew.),  $\bar{M}$  = gef. mittleres Molekulargewicht,  $\chi_{\text{mol. gef.}}$  = gef. mol. Parasuszeptibilität,  $\chi_{\text{mol. ber.}}$  = ber. mol. Parasuszeptibilität bei völliger Dissoziation.

Für einen *Polymerisationsvorgang* unter Bildung von Kettenmolekülen gilt:

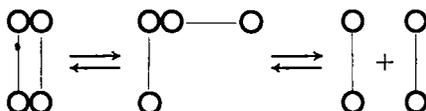
$$\frac{n}{n_0} = \frac{M_1}{\bar{M}} = \frac{\chi_{\text{mol. gef.}}}{\chi_{\text{mol. ber.}}}$$

$n$  = die in Lösung tatsächlich vorhandene Zahl der Moleküle (monomere und polymere) unter der Annahme, daß jedes Molekül (gleichgültig, ob monomer oder polymer) ein magnetisches Moment von 2 Bohrschen Magnetonen besitzt<sup>16</sup>). Eine Entscheidung über die Art der Assoziation wäre danach wohl möglich, und E. Müller führt auch an, daß seine bisherigen Messungen eine Kettenpolymerisation ausschließen und mit der Bildung kleiner Ringe (dimerer und trimerer Ring) am besten übereinstimmen.

Ist nun aber der Dissoziationsvorgang  $A_2 \text{ (diamagnet.)} \rightleftharpoons 2 A_1 \text{ (paramagnet.)}$  in dieser Form richtig? E. Müller hat offenbar übersehen, daß die Dissoziation in diesem Falle komplizierter verläuft; es ist nämlich:



schematisch:



Schon aus statistischen Gründen ist die Dissoziation in der ersten Stufe 4-mal größer als in der zweiten, da erstens die Wahrscheinlichkeit, daß der Ring zum offenen Dimeren aufgeht, doppelt so groß ist (2 Dissoziationsstellen) als die der Dissoziation des offenen Dimeren in 2 Monomere (1 Dissoziationsstelle), und zweitens umgekehrt die Wahrscheinlichkeit der Zurückbildung des cyclischen Dimeren aus dem offenen Dimeren nur halb so groß ist wie die der Bildung des offenen Dimeren aus zwei Monomeren<sup>17</sup>). Berücksichtigt man noch, daß die Bildung des cyclischen Dimeren aus räum-

<sup>15</sup>) Nach K. I. Wolf, H. Dunken u. K. Merkel, *Ztschr. physik. Chem. [B]* **46**, 287 [1940].

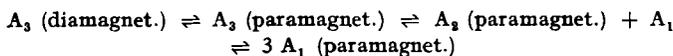
<sup>16</sup>) Den polymerisierten Anteil als diamagnetisch anzunehmen (E. Müller u. H. Pfanz, *B.* **74**, 1067 [1941]), ist für polymere Kettenmoleküle nicht statthaft.

<sup>17</sup>) Es liegen hier ähnliche Verhältnisse vor wie bei der elektrolytischen Dissoziation der Dicarbonsäuren, s. z. B. G. Kortüm, *Elektrolytlösungen, Physik und Chemie und ihre Anwendungen in Einzeldarstellungen*, Bd. 5, Leipzig 1941, S. 348. Ein direkter Vergleich der Dissoziationskonstanten selbst ist im vorliegenden Fall nicht möglich, da die Dissoziation des cyclischen zum offenen Dimeren konzentrationsunabhängig, die des offenen Dimeren in 2 Monomere konzentrationsabhängig ist.

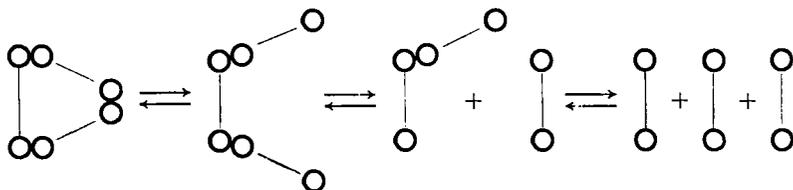
lichen Gründen erschwert ist, dann wird die Dissoziation in der ersten Stufe noch größer. Wie die Verhältnisse nun im einzelnen auch sein mögen, soviel ist sicher, daß bei der Dissoziation eines cyclischen Dimeren meßbare Mengen des offenen Dimeren vorhanden sein müssen. Damit wird aber auch die Entscheidung über die Art der Dissoziation bzw. Assoziation außerordentlich erschwert, eine gleichzeitige Bestimmung von Paramagnetismus und Molekulargewicht genügt hierfür nicht, da in diesem Fall

$$\frac{2 M_1}{M} - 1 < \frac{\chi_{\text{mol. gef.}}}{\chi_{\text{mol. ber.}}}$$

wird. Dasselbe gilt für einen trimeren Ring, der räumlich ohne weiteres möglich ist. Die Dissoziation eines solchen Moleküls läuft über folgende Stufen:



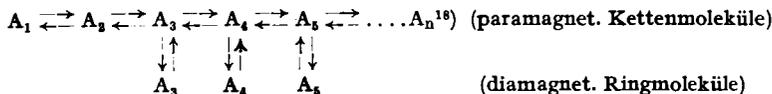
schematisch:



Auf der anderen Seite wird auch die Beziehung

$$\frac{M_1}{M} = \frac{\chi_{\text{mol. gef.}}}{\chi_{\text{mol. ber.}}}$$

für den Polymerisationsvorgang nicht streng gültig sein, da am Assoziationsgleichgewicht gleichzeitig auch die diamagnetischen höheren Ringsysteme (vom trimeren Ring ab aufwärts), die räumlich möglich sind, beteiligt sein können. Für den gesamten Assoziationsvorgang in Lösung gilt dann das Schema:



Durch die Anwesenheit diamagnetischer Ringmoleküle wird aber

$$\frac{M_1}{M} > \frac{\chi_{\text{mol. gef.}}}{\chi_{\text{mol. ber.}}}$$

Da aber andererseits die Wahrscheinlichkeit der Bildung von höheren Ringsystemen mit steigender Ringgliederzahl rasch abnimmt, wird der Anteil der diamagnetischen Ringmoleküle bei höheren Konzentrationen außerordentlich klein sein.

Es braucht wohl nicht besonders darauf hingewiesen werden, daß bei der Annahme einer Polymerisation die Ermittlung des Gehalts einer Lösung

<sup>18)</sup> Außerdem kommt noch die Dissoziation höherer Kettenmoleküle in zwei größere Bruchstücke in Frage.

an monomerem Diradikal aus der gemessenen Parasusceptibilität nicht möglich ist, da auch die polymeren Kettenmoleküle paramagnetisch sein müssen. Dies gilt jedoch auch bei der Annahme eines — aus räumlichen Gründen außerordentlich unwahrscheinlichen — cyclischen, diamagnetischen Dimeren, da auch in diesem Falle am Assoziationsgleichgewicht zwangsläufig eine paramagnetische, dimere Form beteiligt ist. Die von E. Müller bei einer Reihe von solchen Diradikalen auf Grund der gemessenen Susceptibilität durchgeführte Berechnung des Gehalts an monomerem Diradikal ist deshalb in keinem Fall zulässig, auch dann nicht, wenn der scheinbare Gehalt an monomerem Diradikal 80% beträgt<sup>19)</sup>. Der gefundene Paramagnetismus erlaubt hier lediglich einen Rückschluß auf die Zahl der paramagnetischen Moleküle (monomere und polymere).

Nimmt man für den Assoziationsvorgang der *p.p'*-Diradikale des Diphenyls eine Polymerisation an, so ist die logische Folge, daß diese Polymerisation in der festen Substanz ihren höchsten Grad annimmt. Aus der schwachen Färbung solcher fester Diradikale haben wir geschlossen, daß in der festen Substanz lange Kettenmoleküle vorliegen, die an den Enden Radikalcharakter besitzen. Da solche Kettenmoleküle ebenfalls noch einen geringen Paramagnetismus zeigen müssen, sollte aus der Abweichung des gefundenen Diamagnetismus vom berechneten Wert bei den festen Substanzen ein Rückschluß auf die durchschnittliche Länge der Kettenmoleküle möglich sein. E. Müller<sup>20)</sup> hat nun bei drei derartigen Diradikalen aus diesen Abweichungen, obwohl sie innerhalb der Fehlergrenzen liegen, die durchschnittliche Kettenlänge bzw. die Molekulargewichte dieser Kettenmoleküle zu 37000—65000 berechnet. Gegen das Vorliegen von Stoffen mit derart hohem Molekulargewicht sprechen nach seiner Ansicht alle Eigenschaften dieser Diradikale. Von diesen Eigenschaften kann aber wohl nur die Löslichkeit in Frage kommen, da, abgesehen von den magnetischen Messungen, keine weiteren Untersuchungen an den festen Substanzen vorgenommen wurden. Die Löslichkeit erlaubt aber keinen Rückschluß auf die Molekulargröße dieser Substanzen im festen Zustand, da unter dem Einfluß des Lösungsmittels durch die sofort einsetzende Radikaldissoziation eine „Krackung“ der langen Ketten stattfindet.

Im Gegensatz zu E. Müller müssen wir feststellen, daß 1) die Annahme eines cyclischen Dimeren bei der Assoziation der *p.p'*-Diradikale des Diphenyls vom Typ des Triphenylmethyls aus räumlichen Gründen äußerst unwahrscheinlich ist, 2) die Assoziation solcher Radikale auch bei Annahme eines cyclischen Dimeren komplizierter verläuft als beim Triphenylmethyl und deshalb die Berechnungen des Gehalts an monomerem Diradikal, die E. Müller durchgeführt hat, nicht zulässig sind, 3) für die festen Substanzen der Aufbau aus langen Kettenmolekülen wahrscheinlich ist.

<sup>19)</sup> B. 74, 811 [1941].

<sup>20)</sup> B. 74, 819, 820 [1941].