

128. Eugen Müller und Ilse Müller-Rodloff: Magnetochemische Untersuchungen organischer Stoffe, VII. Mitteil.¹⁾: Über das Pentaphenyl-cyclopentadienyl.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 17. Februar 1936.)

Die freien Radikale sind bekanntlich durch das Vorhandensein eines oder mehrerer, an verschiedenen Atomen befindlicher ungebundener Elektronen ausgezeichnet, die für das besondere chemische Verhalten dieser Stoffklasse verantwortlich sind. In physikalischer Hinsicht bedingt das Vorhandensein dieser ungebundenen Elektronen das Auftreten von Paramagnetismus. Das permanente magnetische Moment kann sowohl durch die Eigenbewegung des Elektrons um seine eigene Achse — das Spin-Moment —, wie auch durch die Bewegung des Elektrons auf bestimmten Bahnen — das Bahn-Moment — verursacht werden. Die theoretische Behandlung der ersten Möglichkeit, die man Σ -Zustand nennt, ist einfach und gestattet mit Hilfe des Curieschen Gesetzes $\chi_p \cdot T = C$ den Paramagnetismus eines völlig monomeren, freien Radikals bei beliebigen Temperaturen vorzuberechnen. Komplizierte Verhältnisse treten aber dann ein, wenn neben dem Spin-Moment auch ein Bahn-Moment, z. B. ein sogenannter Π -Zustand, vorhanden ist.

Zur Anwendung der Magnetochemie auf Probleme der Radikalchemie ist es daher von besonderer Bedeutung, daß man weiß, ob ein Σ - oder ein Π -Zustand vorhanden ist. Die Prüfung hierauf kann durch magnetische Messungen erfolgen, wie wir es bereits in der vierten Mitteilung²⁾ eingehend auseinandergesetzt haben. Ergibt sich nämlich aus der Messung der Temperatur-Abhängigkeit des Paramagnetismus die Gültigkeit des Curieschen Gesetzes oder auch des Curie-Weißschen Gesetzes $\chi_p (T - \Delta) = C$ mit einem sehr kleinen Δ -Wert, und wird andererseits die aus der Gleichung $\mu_{eff} = 2.84 \sqrt{\chi_p \cdot T}$ berechnete Magnetonen-Zahl gleich $\sqrt{3} = 1.73$, so liegt der untersuchte Stoff sicher in einem Σ -Zustand vor. Dies konnte von uns an einer Reihe von Stickstoff-Radikalen und an einem Kohlenstoff-Radikal, dem Tri-biphenyl-methyl, gezeigt werden³⁾.

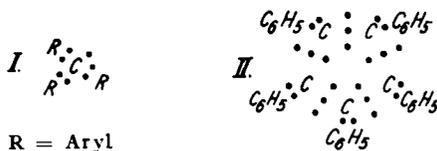
Zur Sicherung und Verbreiterung der magnetochemischen Grundlagen der freien Radikale erschien es uns wünschenswert, noch mehrere andere Kohlenstoff-Radikale in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen. Ganz besonders wichtig dürfte die Messung von Radikalen wie dem Schlenkschen Pentaphenyl-äthyl oder dem Zieglerschen Pentaphenyl-cyclopentadienyl sein. Diese Verbindungen haben infolge ihrer besonderen Valenz-Verhältnisse mehrfach Anlaß zu theoretischen Erörterungen gegeben. Insbesondere hat Löwenbein³⁾ die überraschend große Stabilität dieser Radikale und ihre geringe Neigung zur Assoziation auf eine „intramolekulare Dezentralisierung“ des freien Valenz-Elektrons zurückgeführt, die im Fall des Pentaphenyl-cyclopentadienyls zu einem pentazentrischen Zustand führt und so diesem Radikal eine Sonderstellung gegenüber allen anderen Radikal-Typen einräumt. Während die Elektronen-Formel des Triphenyl-methyls und ähnlicher Stoffe um das Zentralatom nur die Anordnung eines Elektronen-

¹⁾ VI. Mitteil.: A. 521, 89 [1935].²⁾ A. 520, 235 [1935].³⁾ A. 487, 97 [1931].

Ta-

a	b	c	d	e
Nr.	Substanz	Summenformel	T	$\chi_{\text{get.}} \cdot 10^6$
1	Pentaphenyl-cyclopentadienol	$C_{35}H_{26}O$	294	-0.613 ± 0.003
2	desgl.	$C_{35}H_{26}O$	295	-0.616 ± 0.003
3	Pentaphenyl-brom-cyclopentadien . .	$C_{35}H_{25}Br$	293	-0.607 ± 0.003
4	Pentaphenyl-cyclopentadienyl	$C_{35}H_{25}$	294	2.07 ± 0.02
5	desgl.	$C_{35}H_{25}$	293	2.1 ± 0.02
6	desgl.	$C_{35}H_{25}$	293	2.1 ± 0.02
7	desgl.	$C_{35}H_{25}$	195	3.32 ± 0.02
8	desgl.	$C_{35}H_{25}$	195	3.31 ± 0.02
9	desgl.	$C_{35}H_{25}$	90	7.41 ± 0.1
10	desgl.	$C_{35}H_{25}$	90	7.49 ± 0.1

Septetts zuläßt, entsprechend der Formel I, zeigt die pentazentrische Elektronen-Formulierung⁴⁾ des Zieglerschen Radikals II, daß auch im Radikal-Zustand alle C-Atome ein Oktett haben unter Ausbildung von drei-elektroni-



schen Bindungen. Lediglich die ungerade Anzahl der Valenz-Elektronen weist auf das Vorliegen eines Radikal-Zustandes hin. Die Ausbildung eines inneren Elektronen-Quintetts entspricht der eines Sextetts beim Benzol.

E. Hückel⁵⁾ hat in einer Diskussions-Bemerkung gelegentlich der Londoner Tagung der Faraday-Society darauf hingewiesen, daß die Elektronen-Formeln des Benzols wie auch des Triphenyl-methyls nicht direkt mit dem Pentaphenyl-cyclopentadienyl verglichen werden können, da der besondere Bindungs-Zustand auf diese Weise nicht ganz zum Ausdruck kommt. Nach quanten-mechanischen Überlegungen sollte man nach E. Hückel bei dem Zieglerschen Radikal einen Paramagnetismus erwarten, der nicht nur von dem Spin-Moment, sondern auch von einem Bahn-Moment herrührt im Gegensatz zum Triphenyl-methyl, dessen magnetisches Moment nur durch den Spin verursacht wird. Daher haben wir zunächst das Pentaphenyl-cyclopentadienyl untersucht⁶⁾.

⁴⁾ A. 487, 101 [1931].

⁵⁾ Transact. Faraday Soc. 30, 16 [1934].

⁶⁾ Darstellung nach Ziegler, A. 445, 280 [1925], 473, 192 [1929]. — Der Reinheitsgrad wurde durch Analyse, sowie Prüfung auf Feldstärken-Unabhängigkeit (ferromagnetische Verunreinigungen) kontrolliert. Unsere Methodik der magnetischen Messungen ist in den A. 517, 136 [1935] beschrieben.

belle I.

f	g	h	i	k
$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{p gef.}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{p ber.}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{p ber.}}$ $\chi_{\text{p gef.}}$	Mol.- Gew.
-283 ± 10	—	$-290^*)$	-7 ± 10	462
-285 ± 10	—	-290	-5 ± 10	462
-319 ± 10	—	-314	5 ± 10	525
$920 \pm 40^{**})$	1200 ± 40	1266	66 ± 40	445
930 ± 40	1210 ± 40	1270	60 ± 40	445
930 ± 40	1210 ± 40	1270	60 ± 40	445
1478 ± 60	1758 ± 60	1908	150 ± 60	445
1472 ± 60	1752 ± 60	1908	160 ± 60	445
3300 ± 100	3580 ± 100	4135	555 ± 100	445
3330 ± 100	3610 ± 100	4135	525 ± 100	445

*) Die Diamagnetismus-Werte in Spalte h von Nr. 1, 2, 3 sind aus den Pascalschen Inkrementen, aber ohne Einsatz eines Ring-Inkrementes für den Cyclopentadien-Ring berechnet worden.

***) In Spalte f, g, i sind die Fehlergrenzen allgemein höher als sonst angesetzt wegen der präparativen Schwierigkeiten der Reinigung des Radikals.

Meß-Ergebnisse.

In der folgenden Tabelle sind die einzelnen Ergebnisse der Messungen in der von uns früher erläuterten Weise⁷⁾ wiedergegeben. Die diamagnetische Korrektur für das freie Radikal berechnet sich aus den Messungen am Penta-dienol zu $-277^8)$, am Bromid zu -283 . Als Korrektur ist daher der Mittelwert von -280 bei der Suszeptibilität des Radikals eingesetzt.

Der Absolutwert des Paramagnetismus des freien Radikals: $\chi_{\text{p}} \sim +1200$ bei Zimmertemperatur, entspricht weitgehend dem für das Spin-Moment eines Elektrons (1.73 Bohrsche Magnetonen) sich berechnenden Wert von $\chi_{\text{p}} = 1270$. Die geringe Abweichung, die auf eine kleine Menge einer diamagnetischen Verunreinigung zurückzuführen sein dürfte, hat keine wesentliche Bedeutung. Der gefundene χ_{p} -Wert zeigt damit eindeutig das Vorliegen eines völlig freien Radikals auch in festem Zustande an.

Die Messungen der Temperatur-Abhängigkeit des Paramagnetismus liefern Werte, deren graphische Aufzeichnung Fig. 1 ergibt.

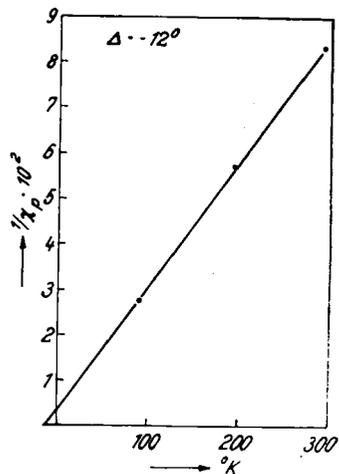


Fig. 1.

⁷⁾ Die Berechnung des Paramagnetismus sowie die Bedeutung der einzelnen Spalten der Tabelle I sind in der 1. Mitteil., A. 517, 138 [1935], sowie A. 520, 235 [1935] näher dargelegt.

⁸⁾ Der Faktor 10^{-6} ist hier und in der Folge immer fortgelassen.

Die Linearität der $1/\chi_p$ -T-Funktion zeigt innerhalb der Fehlergrenzen die Gültigkeit des Curie-Weißschen Gesetzes mit einem Δ -Wert von -12° . Der Wert der Curie-Konstanten, sowie die ermittelte Magnetonen-Zahl sind in Tabelle II zusammengestellt. In der Konstanz der μ_B^* -Werte kommt noch einmal die Gültigkeit des Curie-Weißschen Gesetzes zum Ausdruck.

Tabelle II.
Pentaphenyl-cyclopentadienyl. $\Delta = -12^\circ$.

T	χ_p	$\chi_p(T-\Delta) = C$	μ_B^*	μ_{eff}	$z = \mu_{eff}/\mu_B^*$
293	1205	0.367 ₅	1.72	1.69	0.97
195	1755	0.363	1.71	1.66	0.96
90	3600	0.367	1.72	1.62	0.93

Als Ergebnis der magnetochemischen Untersuchung des Pentaphenyl-cyclopentadienyls können wir folgendes feststellen: Bei Zimmertemperatur sind die in festem Zustand gefundenen χ_p - und μ_{eff} - bzw. μ_B^* -Werte in guter Übereinstimmung mit den für ein völlig monomeres Radikal und einen Σ -Zustand berechneten Werten. Das Curie-Gesetz ist zwar nicht ganz streng erfüllt, aber der geringe Δ -Wert von $-12 \pm 10^\circ$ spricht entschieden gegen das Vorliegen eines merklichen Bahn-Moments. Bei tiefen Temperaturen ist zwar eine geringe Abweichung von dem theoretischen Magnetonen-Wert 1.73 vorhanden, die aber noch kleiner als die beim Tri-biphenylmethyl gefundene ist¹⁰⁾. Es wäre möglich, daß Änderungen des Krystall-systems oder eine geringe, bei tiefen Temperaturen beginnende Assoziation die gefundenen Abweichungen bedingen. Insgesamt läßt sich daher mit voller Sicherheit sagen, daß das Pentaphenyl-cyclopentadienyl im wesentlichen nur ein Spin-Moment besitzt. Sollte ein Bahn-Moment vorhanden sein, so müßte es so klein sein, daß es innerhalb der Fehlergrenze unserer Meßmethode liegt. Dies würde die von uns aus dem magnetischen Verhalten freier Radikale gewonnenen Schlüsse nicht berühren.

Die Unstimmigkeiten des experimentellen Befundes mit der symmetrischen Elektronen-Formel bzw. mit den daraus abgeleiteten quanten-mechanischen Überlegungen zu klären, ist Sache des theoretischen Physikers. Sollten diese quanten-mechanischen Vorstellungen zu Recht bestehen, so würde damit die Löwenbeinsche „Polyzentrität“ als Erklärungs-Möglichkeit der Stabilität dieser Radikale unter Umständen ausscheiden, und man müßte nach anderen Vorstellungen suchen.

Für die Erforschung der Magnetochemie freier Radikale ist aber unser Versuchs-Ergebnis sehr günstig. Alle bis jetzt daraufhin untersuchten Stickstoff- und Kohlenstoff-Radikale befinden sich praktisch vollständig in dem theoretisch leicht erfaßbaren Σ -Zustand. Damit wird die Sicherheit der auf Grund des magnetischen Verhaltens freier Radikale gezogenen Schlüsse wesentlich erhöht.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft sagen wir unseren ergebenen Dank für die Unterstützung der magnetochemischen Untersuchungen durch Gewährung eines Sachkredits und von Apparaten.

⁹⁾ In Spalte 3 ist C die Curie-Konstante und $\mu_{eff} \approx 2.84 \sqrt{\chi_p \cdot T}$. Der Quotient $z = \mu_{eff}/\mu_B$ muß beim Vorliegen eines Σ -Zustandes ($\mu_B = \sqrt{3}$) gleich 1 und temperatur-unabhängig sein.

¹⁰⁾ $\Delta = -18^\circ$; vergl. A. 520, 253 [1935].