

### 432. Eugen Müller und Ilse Dammerau: Magnetische Untersuchungen von $\omega, \omega'$ -Phenyl-polyenen.<sup>1)</sup>

[Aus d. Organ.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule Danzig und d. organ. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 18. November 1937.)

In den Jahren 1908—1914 sind von P. Pascal<sup>2)</sup> eingehende Untersuchungen von diamagnetischen organischen Verbindungen durchgeführt worden. Er gelangte zu dem Ergebnis, daß hier ganz ähnliche Verhältnisse wie bei der Molekularrefraktion vorliegen. Man kann daher die Molekularsuszeptibilität einer Verbindung in erster Näherung durch additive Zusammensetzung der betreffenden Atomsuszeptibilitäten berechnen. Besonderheiten der Konstitution organischer Stoffe werden durch ein Zusatzglied  $\lambda$  wiedergegeben. Es gilt allgemein:  $\chi_{\text{mol}} = \sum \chi_{\text{At}} + \lambda$ .

Während die meisten Atomsuszeptibilitäten diamagnetisch sind, haben die Mehrzahl der konstitutiven Zusatzglieder  $\lambda$  ein positives Vorzeichen, sind also paramagnetisch<sup>3)</sup>. Dieser Paramagnetismus ist stets klein und beträgt beispielsweise für eine C—C-Doppelbindung  $+5.5 \times 10^{-6}$  und für ein konjugiertes System  $+10.6 \times 10^{-6}$ .

Wie kann man solche paramagnetischen Inkremente, insbesondere das der doppelten C—C-Bindung erklären? Eine Erklärungsmöglichkeit, die von Stoner und Bhatnagar vertreten wird, ist folgende: die durch Verkleinerung des C—C-Abstandes bei einer doppelten Bindung hervorgerufene Verkleinerung der Elektronenwolke des ganzen Systems bedingt dementsprechend auch eine Verminderung des Diamagnetismus. In derselben Weise erklärt auch Farquharson<sup>4)</sup> in einer kürzlich erschienenen Arbeit das von ihm zu  $+4.1 \times 10^{-6}$  bestimmte Inkrement des Cyclopropanrings. Der schon von W. Klemm<sup>5)</sup> durchgeführte Vergleich der Suszeptibilitäten mit den Refraktionsäquivalenten zeigt jedoch, daß diese Erklärung nicht stichhaltig ist.

Eine zweite Erklärungsmöglichkeit sehen wir in dem Ergebnis einer theoretischen Untersuchung von van Vleck über den Paramagnetismus. Es läßt sich nämlich zeigen, daß neben dem temperaturabhängigen Paramagnetismus noch ein zusätzlicher, temperaturunabhängiger paramagnetischer Anteil bestehen muß. Da es sich um einen Effekt zweiter Ordnung handelt, sind die Absolutbeträge dieses Anteils meist recht klein. Der durch Einwirkung des äußeren Magnetfeldes entstehende Magnetismus muß um so größer werden, je lockerer die Kopplung zwischen dem Gesamtbahn- und Gesamtspinnmoment ist.

Dem organischen Chemiker liegt schließlich eine dritte Erklärungsmöglichkeit besonders nahe. Die meist sehr intensive Farbigekeit und erhöhte Reaktionsfähigkeit von Stoffen mit Doppelbindungen lassen vermuten, daß

<sup>1)</sup> XIII. Mitteil. der Reihe: Magnetochemische Untersuchungen organischer Stoffe; XII. Mitteil.: Eugen Müller u. Wolfgang Wiesemann, A. **532**, 89 [1937].

<sup>2)</sup> vergl. hierzu die Zusammenstellung einer Reihe von Pascalschen Arbeiten durch O. v. Auwers, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **17**, 184 [1921].

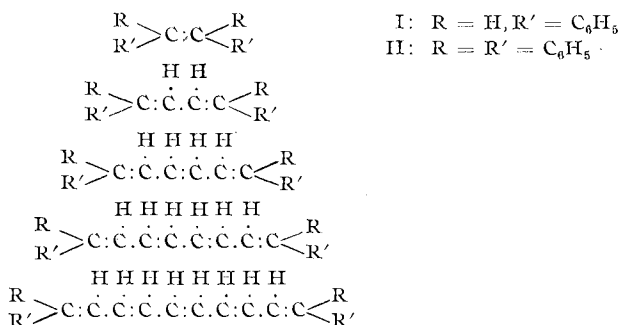
<sup>3)</sup> Negative Zusatzglieder besitzen sekundäre und vor allem tertiäre Kohlenstoffatome. Wir rechnen mit einem konstanten C-Inkrement ( $-6 \times 10^{-6}$ ) und führen für aromatische Ringsysteme ein negatives Zusatzglied, z. B.  $\lambda = -3.3 \times 10^{-6}$  für den Benzolring ein.

<sup>4)</sup> Trans. Faraday Soc. **33**, 1474 [1937].

<sup>5)</sup> „Magnetochemie“, S. 165, Akad. Verlagsges. Leipzig, 1936.

im Temperaturgleichgewicht freie Radikale vorhanden sind. Da freie Radikale paramagnetisch sind, kann man schließen, daß magnetisches Verhalten und Reaktionsfähigkeit durch teilweisen Übergang in eine sehr reaktionsfähige Form mit zwei freien Bindungen zustande kommt (Diyl-Form)<sup>6)</sup>. Aus der gefundenen Größe des paramagnetischen Inkrements einer C=C-Bindung ( $+5.5 \times 10^{-6}$ ) läßt sich ferner schließen, daß bei Zimmertemperatur in einer aliphatischen Doppelbindung nur einige Zehntel Prozent einer Biradikalform vorhanden sein können.

Um diese Fragen weiter zu verfolgen und wenn möglich einer Klärung entgegenzuführen, wandten wir uns der magnetochemischen Untersuchung von Polyenen zu. Diese Stoffklasse ist sowohl in biologischer Hinsicht als auch wegen ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften besonders interessant. Da uns nur ein reiner Naturstoff zur Verfügung stand, beschränkten wir uns zunächst auf die Untersuchung folgender Di- und Tetra-phenylpolyene:



Zur Entscheidung, ob die zweite oder dritte Erklärungsmöglichkeit des paramagnetischen Zusatzgliedes für eine C—C-Doppelbindung zutrifft, ist die sehr genaue Messung des Paramagnetismus in Abhängigkeit von der Temperatur wichtig. Die van Vlecksche Deutung verlangt ein temperaturunabhängiges Inkrement. Ist dagegen die Ausbildung eines Biradikalzustandes die wirkliche Ursache des paramagnetischen Inkrements, so sollte man erwarten, daß mit steigender Zahl der Doppelbindungen und damit steigender Ausbildung des Radikalcharakters das Inkrement größer wird. Wie früher eingehend dargelegt wurde, muß dieses Inkrement vor allem temperaturabhängig sein. Erst dann ist das Vorliegen radikalischer Strukturen mit Sicherheit bewiesen. Die zur Untersuchung herangezogenen Stoffe wurden daher bei Zimmertemperatur und der Temperatur der flüssigen Luft gemessen. Wegen der Kleinheit der zu erwartenden Effekte ist die Anwendung äußerst reiner Stoffe sowie eine besonders sorgfältige Ausführung der Messungen unbedingt erforderlich. Die untersuchten Stoffe sind daher von uns unter Verwendung nur analysenreiner Reagenzien hergestellt worden.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle wiedergegeben. Die dort aufgenommenen Werte der gefundenen Suszeptibilität  $\chi_{\text{gef}}$  stellen Mittelwerte aus 6 bis 8 Einzelmessungen dar. Die in der Spalte g wieder-

<sup>6)</sup> z. B. G. Wittig, A. **529**, 162 [1937]; weiteres Schrifttum bei Eugen Müller u. Ilse Müller-Rodloff, A. **517**, 134 [1935].

gegebenen Suszeptibilitätswerte sind auch bei den Tri-, Tetra- und Pentaenen so berechnet, als ob die Verbindung selbst nur zwei Doppelbindungen in ihrem Molekül besitzt.

Aus den Werten der Tabelle geht hervor, daß das von Pascal zu  $+5.5 \times 10^{-6}$  bestimmte Inkrement der Doppelbindung auch für die von

Tabelle.

Nr.	Substanz	Summenformel	T	$-\chi_{\text{gef.}} \cdot 10^6$	$-\chi_{\text{mol. gef.}} \cdot 10^6$	$-\chi_{\text{mol. ber.}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{mol. ber.}} / \chi_{\text{mol. gef.}}$	Mol.-Gew.	Schmp.	Bemerkungen
a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l
1	Diphenyl-äthylen	$C_{14}H_{12}$	294 90	$0.655 \pm 0.002$ $0.65_4 \pm 0.01$	$117.4 \pm 0.5$ $117.4 \pm 2$	117.3 117.3	$-0.1 \pm 0.5$ $-0.1 \pm 2$	180	124°	5-mal umkryst. aus Alkohol, rein weiß
2	Diphenyl-butadien	$C_{16}H_{14}$	294 90	$0.62_9 \pm 0.003$ $0.62_8 \pm 0.01$	$129.6 \pm 0.5$ $129.2 \pm 2$	129.5 129.5	$-0.1 \pm 0.5$ $+0.3 \pm 2$	206	148°	6-mal umkryst. aus Eg. 1-mal sublim., schwach gelblich
3	Diphenyl-hexatrien	$C_{18}H_{14}$	294 90	$0.633 \pm 0.002$ $0.630 \pm 0.007$	$146.9 \pm 0.5$ $146.2 \pm 2$	146.9 146.9	$0 \pm 0.5$ $+0.7 \pm 2$	232	202°	5-mal aus Eg. 1-mal sublim. hellgelb
4	Diphenyl-oktatetraen	$C_{20}H_{18}$	294 90	$0.636 \pm 0.003$ $0.63_5 \pm 0.01$	$164.3 \pm 0.5$ $164.0 \pm 2$	164.3 164.3	$0 \pm 0.5$ $+0.3 \pm 2$	258	232°	8-mal aus Eg., eigelb
5	Diphenyl-decapentaen	$C_{22}H_{20}$	294 90	$0.635 \pm 0.006$ $0.64_0 \pm 0.01$	$180.5 \pm 1.5$ $182.0 \pm 2$	181.6 181.6	$+1.1 \pm 1.5$ $-0.4 \pm 2$	284	253°	8-mal aus Eg., orange
6	Tetraphenyl-äthylen	$C_{26}H_{20}$	294 90	$0.655 \pm 0.003$ $0.65_0 \pm 0.01$	$217.4 \pm 1.5$ $216.5 \pm 2$	217.2 217.2	$-0.2 \pm 1.5$ $+0.7 \pm 2$	332	221°	6-mal aus Alkohol, 1-mal sublim., rein weiß
7	Tetraphenyl-butadien	$C_{28}H_{22}$	294 90	$0.637 \pm 0.002$ $0.63_8 \pm 0.01$	$228.0 \pm 1$ $229.3 \pm 3$	229.2 229.2	$+1 \pm 1$ $-0.1 \pm 3$	358	203/4°	6-mal aus Eg. 2-mal sublim., schwach gelblich
8	Tetraphenyl-hexatrien	$C_{30}H_{24}$	294 90	$0.642 \pm 0.002$ $0.64_0 \pm 0.01$	$246.4 \pm 1$ $246.1 \pm 4$	246.9 246.9	$+0.5 \pm 1$ $+0.8 \pm 4$	384	204/5°	7-mal aus Eg. 2-mal sublim., hellgelb
9	Tetraphenyl-oktatetraen	$C_{32}H_{26}$	294 90	$0.644 \pm 0.005$ $0.64_1 \pm 0.02$	$264.1 \pm 1$ $264.0 \pm 6$	264.3 264.3	$+0.2 \pm 1$ $+0.3 \pm 6$	410	200°	12-mal aus Eg., eigelb
10	Tetraphenyl-decapentaen	$C_{34}H_{28}$	294 90	$0.643 \pm 0.007$ $0.64_0 \pm 0.02$	$280.8 \pm 2.5$ $279.5 \pm 8$	281.6 281.6	$+0.8 \pm 2.5$ $+1.1 \pm 8$	436	227°	10-mal aus Essigsäureanhydrid, orange

uns untersuchten Stoffe gültig ist. Weiterhin zeigt die sehr gute Übereinstimmung der unter den genannten Voraussetzungen aus den Pascalschen Werten berechneten und gefundenen Molsusceptibilitäten (vergl. Spalte h), daß vom Dien an aufwärts das paramagnetische Inkrement konstant auf dem Wert von  $+10.6 \times 10^{-6}$  stehen bleibt.

Die Messung der Temperaturabhängigkeit der Parasusceptibilität zeigt weiterhin, daß die bei Zimmertemperatur gefundenen Verhältnisse sich bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht merklich ändern. Das paramagnetische Inkrement ist daher temperaturunabhängig.

Welche Schlüsse lassen sich nun aus dem gefundenen magnetischen Verhalten hinsichtlich der Konstitution dieser Verbindungen ziehen?

Aus der Temperaturunabhängigkeit des paramagnetischen Inkrements folgt, daß die bekannte Erklärung des Vorhandenseins einiger Zehntel Prozent einer Diyl-Form nicht zutreffend sein kann. Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, daß auch das von G. Wittig<sup>7)</sup> kürzlich hergestellte 1.1.12.12-Tetraphenyl-dodecahexaen ebenso wie alle anderen Polyene dieser Reihe gegen Luftsauerstoff unempfindlich ist<sup>8)</sup>. Unsere Ergebnisse führen daher auch bei diesen Polyenen zu derselben Vorstellung, die wir bei der Untersuchung des magnetischen Verhaltens des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs und ähnlicher Verbindungen dargelegt haben. Nach dem magnetischen Ergebnis gehört zu dem Grundzustand der Moleküle der Gesamtpin Null. Daher sind diese Verbindungen nicht als Diradikale zu bezeichnen. Für die eingehende quantentheoretische Begründung sei besonders auf die vor kurzem erschienene Arbeit von E. Hückel<sup>9)</sup> hingewiesen. Der diradikalische Charakter dieser Verbindungen wird am besten darauf zurückzuführen sein, daß die Anregungsenergie des paramagnetischen, radikalischen Zustandes gering ist.

Die beste Erklärung für das in den Polyenen vorhandene temperaturunabhängige paramagnetische Inkrement liefert unseres Erachtens nach die Theorie von van Vleck. Dieser zusätzliche temperaturunabhängige Paramagnetismus wird um so größer, je kleiner die Energie ist, die zu angeregten Zuständen führt. Daher ist ein Zusammenhang dieser magnetischen Polarisation mit der Lichtabsorption, wie ihn die Untersuchungen einiger anorganischer Verbindungen z. B.  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{UF}_6$  und  $\text{WCl}_6$  zeigen, durchaus verständlich. Hiernach sind also in Stoffen mit Doppelbindungen leicht Übergänge von einem diamagnetischen Grundzustand in angeregte, aber nicht radikalische Zustände vorhanden. Die Ausrichtung dieser induzierten Elektronenmomente in dem angelegten Magnetfeld erfolgt gerade ohne Mitdrehung der Moleküle, so daß die Temperaturbewegung ohne Einfluß ist.

Wie läßt sich nun die Konstanz des paramagnetischen Inkrementes vom Dien an aufwärts erklären? Eine Deutung dieses Verhaltens wird dadurch wesentlich erschwert, daß bisher nur Messungen an Di- und Tetraphenylpolyenen vorgenommen werden konnten. Im Gegensatz zur Lichtabsorption gibt sich die Einführung einer weiteren Doppelbindung in ein Dien magnetisch

<sup>7)</sup> l. c.

<sup>8)</sup> Im übrigen kann trotz  $\text{O}_2$ -Empfindlichkeit der Grundzustand des Moleküls diamagnetisch sein. In diesen Fällen ist die  $\text{O}_2$ -Empfindlichkeit kein geeigneter Radikal- bzw. Biradikal-Nachweis.

<sup>9)</sup> Ztschr. Elektrochem. **43**, 752 [1937].

nicht zu erkennen. Mit allem Vorbehalt sei hier folgende Vermutung geäußert: Nach den Berechnungen von I. E. Lennard-Jones<sup>10)</sup> verschwindet in längeren Polycnketten der Unterschied der beiden Entfernungstypen zwischen einer C—C- und der C=C-Bindung. Möglicherweise entzieht sich daher in längeren Polyenketten die Einfügung einer neuen Doppelbindung dem magnetischen Nachweis. Weitere Untersuchungen an rein aliphatischen Polyenen sind aber erforderlich, um zu entscheiden, ob dieses besondere magnetische Verhalten dem konjugierten System selbst zukommt, oder ob nicht die endständigen Phenylkerne in den mitgeteilten Fällen eine besondere Rolle spielen.

Die in diesem Zusammenhang interessierenden Refraktionswerte der Phenylpolyene lassen sich nach einer brieflichen Mitteilung von Hrn. Geh.-Rat K. v. Auwers wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindungen leider nicht ermitteln.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft ergebenst für die uns gewährte Unterstützung.

Ferner danken wir Hrn. Prof. G. Wittig, Braunschweig, und Hrn. Prof. Karrer, Zürich, bestens für die Überlassung einiger Präparate.

#### 433. Paul Karrer: Zur Konstitution des Lycopins und Konfiguration des 6.7-Dimethyl-9-d-arabityl-isoalloxazins.

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

(Eingegangen am 24. September 1937.)

Wir haben kürzlich<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, daß die von R. Kuhn und Ch. Grundmann beschriebene oxydative Aufspaltung des Lycopins in Lycopinal und Methylheptenon<sup>2)</sup> nicht als Beweis dafür angesehen werden kann, daß die beiden Enden der Lycopinmolekel gleich gebaut sind, denn Lycopinal liefert bei weiterer Oxydation selbst Methylheptenon, und das beim Abbau des Lycopins gebildete Methylheptenon könnte daher auch durch nachträgliche Spaltung des Lycopinals entstanden sein. Dieser Einwand würde nur dann ausgeschlossen, wenn sich Lycopinal und Methylheptenon bei der Oxydation des Lycopins in annähernd quantitativen Ausbeuten bilden würden; in Wirklichkeit betragen die Ausbeuten jedoch 25—30% bzw. 12% der Theorie.

Nun haben R. Kuhn und Ch. Grundmann<sup>3)</sup> in einer Stellungnahme zu unseren Ausführungen die Meinung vertreten, ihre frühere Schlußfolgerung bestehe trotzdem zu Recht, weil Lycopin bei der Oxydation mit Chromsäure doppelt soviel Methylheptenon als Lycopinal ergibt; aus Lycopin seien 12%, aus Lycopinal 6% Methylheptenon erhalten worden.

Abgesehen von der Frage, ob solche minimalen Ausbeuten (6%!) zu derartigen Schlußfolgerungen überhaupt ausgewertet werden dürfen, ist die von den genannten Autoren gezogene neue Schlußfolgerung ebenfalls unrichtig. Wenn Lycopinal 6% Methylheptenon ergibt, so müßten die bei der Oxydation des Lycopins erhaltenen 12% zur Hälfte aus dem einen, zur Hälfte aus dem

<sup>10)</sup> *Proceed. Roy. Soc. (London) (A)* **158**, 280 [1936].

<sup>1)</sup> P. Karrer u. U. Solmssen, *Helv. chim. Acta* **20**, 682 [1937].

<sup>2)</sup> *B* **65**, 898, 1880 [1932].

<sup>3)</sup> *B* **70**, 1905 [1937].