

Die Absorptionsbedingungen scheinen ganz andere, als die bei den Chrom-Phosphoren beobachteten, zu sein.

Der neue Fluorophor wird von  $-190^{\circ}$  bis etwa  $+30^{\circ}$  gleichmäßig durch-erregt. Bei  $+100^{\circ}$  nimmt die Fluoreszenz deutlich ab und verschiebt sich in das violette Gebiet, um bei  $250^{\circ}$  völlig zu erlöschen.

Unsere Versuche werden in der angegebenen Richtung fortgesetzt. Es sollen auch Mischkrystallsysteme der Spinellgruppe zur Untersuchung mit herangezogen werden. Beim Ersatz des  $TiO_2$  durch  $SnO_2$  erhielten wir ein in grüner Farbe besonders durch Kathodenstrahlen erregbares Präparat. Die von V. M. Goldschmidt erwähnte, auch mineralogisch interessante, Mischkrystallbildung zwischen  $Al_2(MgO_4)$  und  $Mg_2TiO_4$  scheint auch für unser Thema der näheren Prüfung wert.

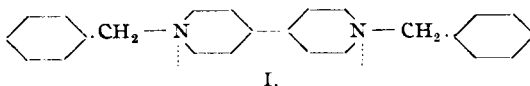
Für materielle Hilfe danken wir der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft.

#### 46. Georg-Maria Schwab, Elly Schwab-Agallidis und Nino Agliardi: Einwirkung von freien Radikalen auf *p*-Wasserstoff. III. Mitteil.: Dipyridinium-Radikale.

[Aus der Abteil. für Anorgan., Physik u. Katalyt. Chemie d. Instituts für Chemie u. Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos“, Piräus.]

(Eingegangen am 8. Februar 1940.)

Nach einer von E. Müller auf Grund magnetischer Beobachtungen aufgestellten Regel<sup>1)</sup> treten freie Biradikale nur auf, wenn keine Möglichkeit zu Ausweichreaktionen, insbesondere zur Chinonisierung, besteht. Nun haben wir kürzlich<sup>2)</sup> eine Ausnahme von dieser Regel gefunden, indem der Tschitschibabinsche Kohlenwasserstoff trotz seiner chinoiden Formulierbarkeit *p*-Wasserstoff gegenüber sich zu 10% als freies Biradikal verhält. Offenbar ist auch im Falle kompensierter Spins (Diamagnetismus) eine Umwandlung des *p*-Wasserstoffs möglich, wenn die beiden  $\pi$ -Elektronen der fraglichen freien Valenzen sich im Zeitmittel an räumlich weit getrennten Orten aufhalten<sup>3)</sup>. Da wir vermuten müssen, daß bei analog gebauten Stoffen allgemein ein Unterschied zwischen magnetischer und *p*-Wasserstoff-Methode hinsichtlich der Radikal-Definition bestehen kann, haben wir jetzt eine andere Substanz untersucht, die als Stütze der Müllerschen Regel diene, nämlich das NN'-Dibenzyl- $\gamma\gamma'$ -dipyridinium (I). Nach E. Müller und W. Wiesemann<sup>4)</sup> ist dieser Stoff, der chinoid formulierbar ist, ebenfalls diamagnetisch.



<sup>1)</sup> E. Müller, Naturwiss. **34**, 553 [1937].

<sup>2)</sup> G.-M. Schwab u. N. Agliardi, B. **73**, 95 [1940].

<sup>3)</sup> Auf Anfrage hält auch Hr. E. Hückel einen solchen Vorgang für durchaus möglich.

<sup>4)</sup> B. **69**, 2157 [1936].

Zugleich hatten wir dabei Gelegenheit, das zugehörige blaue Monohalogenid bzw. Monoradikal von Emmert<sup>5)</sup> und Weitz<sup>6)</sup> zu untersuchen, das sich von (I) durch ein Atom Jod bzw. Chlor unterscheidet. Nach Weitz ist dieses Atom bzw. der ihm als dem Anion gegenüberstehende Elektronendefekt im Kation auf beide N-Atome gleichmäßig verteilt, so daß diese gemeinsam ein unpaares Elektron besitzen, und es interessierte das Verhalten einer solchen nicht lokalisierten Valenz. Müller und Wiesemann<sup>4)</sup> haben auch diesen Stoff untersuchen wollen; da sie mit dem Jodid arbeiteten, erhielten sie aber aus Diradikal + Dijodid statt des Monojodids die schwerer lösliche Verbindung  $RJ_2 + 3R$  bzw.  $R + RJ$ , die sich im festen Zustand als diamagnetisch erwies. Wir arbeiteten daher mit dem Chlorid.

#### NN'-Dibenzyl- $\gamma\gamma'$ -dipyridinium-dichlorid.

Dieses Salz ist das Ausgangsmaterial für die beiden Radikale. Wir stellten zunächst nach B. Emmert<sup>7)</sup> aus Natrium und Pyridin das Dipyridinnatrium und aus diesem durch Erhitzen<sup>8)</sup> das Monopyridinnatrium her. Dieses wurde nach B. Emmert<sup>8)</sup> zu Tetrahydro-dipyridyl hydrolysiert und dieses<sup>9)</sup> zu  $\gamma\gamma'$ -Dipyridyl oxydiert. Nach E. Weitz und R. Ludwig<sup>10)</sup> erhält man hieraus mit Benzylchlorid im Einschlußrohr das Dichlorid, das nach unserer Erfahrung am besten aus Alkohol bis zur Farblosigkeit umkristallisiert wird (Schmp. 238<sup>o</sup> unt. Zers.; Lit.: 233<sup>o</sup>).

#### NN'-Dibenzyl- $\gamma\gamma'$ -dipyridinium (Biradikal).

Weitz und Ludwig<sup>10)</sup> sowie Weitz, König und v. Wistinghausen<sup>6)</sup> geben an, daß nur in alkohol. Lösung mit Natrium oder in Wasser mit Zink und Magnesium die Reduktion der Dihalogenide bis zum Biradikal fortschreitet (s. a. Weitz<sup>11)</sup>), andererseits dieses nur in Benzol einigermaßen löslich ist, Angaben, die wir durch Handversuch bestätigen konnten. Wir gingen daher folgendermaßen vor:

Der Rundkolben A (Abbild.) wurde mit einem großen Überschuß von festem Natrium-Amalgam beschickt und durch Hahn B evakuiert. Dann wurde durch Hahn C, der, ebenso wie Schliff D, mit Apiezon geschmiert war, eine mit Wasserstoff gesättigte Lösung von 439 mg = 1.074 mMol Dichlorid in 40 ccm Methanol (prss. Kahlbaum, dest. über CaO, Sdp. 64.7—65<sup>o</sup>) eingeführt, von E nach C ein Strom reinsten Elektrolytwasserstoffs durchgeleitet und das Methanol am Rückflußkühler F gekocht, bis nach ungefähr einer Stunde die anfängliche blaue Farbe des Monoradikals plötzlich der schmutzig-braunen des Biradikals wich. Dann wurde durch Evakuieren bei B und Eintauchen der Vorlage G in flüssige Luft das Methanol restlos nach G sublimiert, H abgeschmolzen und durch den mit Karamel-Glycerin ge-

<sup>5)</sup> B. Emmert u. O. Varenkamp, B. 56, 491 [1923].

<sup>6)</sup> E. Weitz, Th. König u. L. v. Wistinghausen, B. 57, 153 [1924].

<sup>7)</sup> B. 47, 2600 [1914].

<sup>8)</sup> B. Emmert, B. 49, 1061 [1916].

<sup>9)</sup> B. 50, 33 [1917].

<sup>10)</sup> B. 55, 407 [1922].

<sup>11)</sup> E. Weitz, A. 425, 187 [1921].

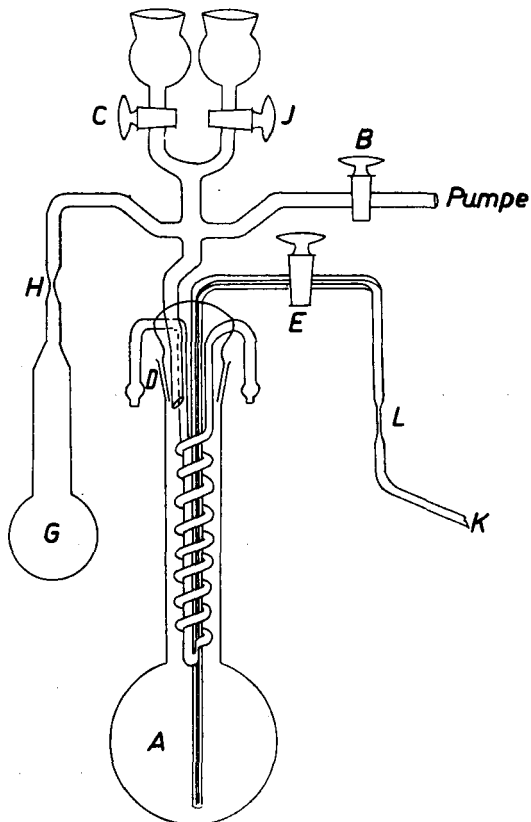
schmierten Hahn J 90 ccm thiophenfreies, trocknes, mit Wasserstoff gesättigtes Benzol eingeführt. Nun wurde wieder zur Sättigung der Lösung am Rückflußkühler gekocht und nach Erkalten die braune Lösung in die an K angeblasene Meßbirne der von G.-M. Schwab und E. Agallidis<sup>12)</sup> beschriebenen Apparatur übergesaugt, durch J mit 10 ccm reinem Benzol nachgespült und bei L, abgeschmolzen. Es verblieb ein Rest von ungelöstem Biradikal in A.

Dann wurde die Lösung in der früher<sup>12)</sup> beschriebenen Apparatur und Arbeitsweise mit *p*-Wasserstoff enthaltendem Wasserstoff geschüttelt und die *p*-Wasserstoff-Konzentration vorher, nachher und im Gleichgewichts-Wasserstoff in der beschriebenen Weise gemessen.

Die Konzentration der Benzol-Lösung wurde wieder aus ihrer Sauerstoffaufnahme annähernd ermittelt, auf Grund der Angabe von Weitz und Ludwig<sup>10)</sup>, daß 1 Mol. Biradikal durchschnittlich 1 Mol. Sauerstoff verbraucht. Es ergab sich (vergl. Tafel 1), daß 0.73 mMol Substanz vorlagen, also 66.5% in Lösung gegangen waren, was einer Löslichkeit von 0.25 Vol.-% entspricht.

Es wurde auch versucht, sowohl den Inhalt der Birne nach dem Versuch, wie den Extrakt des Kolbens A nach Eindampfen zur Trockne zur Wägung zu bringen und dadurch zu einer unabhängigen Konzentrationsbestimmung zu gelangen. Es ergab sich in beiden Fällen, wie auch bei den entsprechenden Bestimmungen des Monoradikals, daß solche Wägungen zu hohe und stetig wachsende Gewichte liefern.

Die Tafel 1 enthält in den ersten beiden Zeilen die Ergebnisse eines Versuchs mit 2-maliger Probenahme (a und b) aus derselben *p*-Wasserstoff-Füllung (1) der Meßbirne.  $\Delta w$  ist der an der Wheatstoneschen Brücke abgelesene Widerstandsunterschied des Wärmeleitfähigkeitsdrahts in der Probe gegenüber Gleichgewichtswasserstoff,  $\Delta w_0$  der Unterschied zwischen dem ursprünglichen Para- und dem Gleichgewichtswasserstoff. (Die Werte sind größer als bei den früheren Mitteilungen<sup>2)</sup> <sup>12)</sup>, weil eine empfindlichere Brücken-



Apparatur zur Darstellung von *NN'*-Dibenzyl- $\gamma\gamma'$ -dipyridinium (Biradikal).

<sup>12)</sup> Ztschr. physik. Chem. (B) 41, 59 [1938].

Tafel 1.

Substanz	Vers. Nr.	Zeit t Stdn.	$\Delta w$	$\Delta w_0$	$k = \frac{1}{t} \lg \frac{\Delta w_0}{\Delta w}$ Stdn. <sup>-1</sup> · 10 <sup>2</sup>	O <sub>2</sub> abs. 760 mm 0°	Ein- waage g	Rück- waage g	v <sub>Flüss.</sub>	v <sub>Birne</sub>	(ac + b) · 10 <sup>2</sup>	$\frac{c}{l}$ in Mol Birad.	c <sub>ges.</sub>	% Radikal
NN'-Dibenzyl- $\gamma\gamma'$ -dipyridinium . . . .	1a	21.3	11	120	0.20	16.35			90.3	186	3.20	0 ± 0.13	8.1	< 1.5
	1b	71	38.5	120	0.24				90.3	186	3.84			
Methanol . . . .	1a	48	59	122	0.65				91.5	186	8.00			
	1b	64.6	45	122	0.67				91.5	186	7.75			
	2	96	39	123	0.52				88	186	7.05			
NN'-Dibenzyl- $\gamma\gamma'$ -dipyridinium-monochlorid . . . .	3	6.33	60	120	4.75	28.6	0.9635	0.1181	86.5	186	62.6	21 ± 2	25 ± 3	84 ± 15

schaltung benutzt wurde.) Aus der Konstanten erster Ordnung für den Gesamtwasserstoff k wird die Konstante für den gelösten Wasserstoff ac + b berechnet nach<sup>12)</sup>:

$$k = (ac + b) \frac{\beta \cdot v_{\text{Flüss.}}}{v_{\text{Birne}} - (1 - \beta) v_{\text{Flüss.}}}$$

Hier bedeutet: c die Radikalkonzentration in mMol/l, a die spezifische Umwandlungskonstante für die Einheitskonzentration des Radikals, b die Umwandlungskonstante des Lösungsmittels,  $\beta$  die Löslichkeit (Verteilungskoeffizient) des Wasserstoffs im Lösungsmittel,  $v_{\text{Flüss.}}$  das Volumen der Lösung, das nach dem Versuch gemessen und auf Verdampfungsverluste korrigiert wird,  $v_{\text{Birne}}$  das Volumen des ganzen Birnenraumes bis zum Bodenstein-Ventil. Wir haben für unseren Versuch  $\beta_{20^\circ} = 0.0707^{13)}$  zu setzen und erhalten so für ac + b die angeführten Zahlen. Da nun für Benzol  $b = 4.16 \times 10^{-2}$  Stdn.<sup>-1</sup> ist<sup>12)</sup>, sieht man, daß die Biradikal-Lösung sich von reinem Benzol nicht unterscheidet. Sie wandelt sogar, wohl infolge sekundärer Einflüsse, wie Löslichkeitsbeeinflussung, Versuchsfehler usw., etwas langsamer um. Unter Berücksichtigung dieser Abweichungen hat daher wegen  $a = 5.2 \times 10^{-2}$  Stdn.<sup>-1</sup>  $\times l \times \text{m Mol}^{-1}$  die Radikalkonzentration Null die angegebene Fehlergrenze. Aus der Sauerstoffaufnahme erhalten wir (s. o.) die unter c<sub>ges.</sub> angegebene Gesamtkonzentration des Diyls und können somit angeben, daß sicher weniger als 1.5% davon in Biradikalform vorliegen.

#### Methanol.

Da das Monoradikal, wie wir uns überzeugten, in Benzol unlöslich ist und daher in Methanol gemessen werden sollte, mußte auch die Umwandlungskonstante dieses Lösungsmittels zunächst bestimmt werden. Es wurde also Methanol des angegebenen Reinheitsgrades in die Birne gefüllt und wie oben beschrieben, verfahren. Die Ergebnisse sind wieder in der Tafel 1 ver-

<sup>13)</sup> Gmelins Handb. d. Anorgan. Chem. Syst.-Nr. 2, Wasserstoff, S. 117.

zeichnet. Die Löslichkeit  $\beta_{20}^{\circ}$  ist hier 0.0945<sup>13</sup>). Man erhält so die unter „ac + b“ verzeichneten b-Werte, deren gewogenes Mittel zu

$$b_{\text{CH}_3\text{OH}} = 7.7 \times 10^{-2} \text{ Stdn.}^{-1}$$

anzusetzen ist. Die Einzelwerte unterscheiden sich vermutlich nur wegen kleiner Temperatur-Differenzen.

#### NN'-Dibenzyl- $\gamma\gamma'$ -dipyridinium-monochlorid (Monoradikal).

Nach Weitz, König und v. Wistinghausen<sup>6</sup>) entsteht das Monochlorid in glatter Reaktion aus äquivalenten Mengen des Dichlorids und des Biradikals in methylalkohol. Lösung. Wir gingen deshalb folgendermaßen vor: In die Meßbirne brachten wir die Hälfte (40 ccm) einer Lösung von 963.5 mg = 2.355 mMol des Dichlorids in 80 ccm Methanol und bliesen den oben beschriebenen Reaktionskolben, mit dem 9-fachen Überschuß an Natrium-Amalgam beschickt, daran. In den Kolben brachten wir, wie beim Biradikal beschrieben, die andere Hälfte der Lösung, spülten nach und setzten sie, wie dort, zum Biradikal um. Die schmutzig-braune Suspension des letztgenannten wurde rasch, ehe das schwerlösliche Biradikal noch ausfiel, mit Wasserstoff in die Birne hinübergedrückt, wo sofort die tiefblaue Farbe des Monoradikals auftrat. Der Kolben wurde noch mit 14 ccm Methanol nachgespült und dann von der Birne abgeschmolzen.

Die Umwandlung wurde in gleicher Weise wie sonst gemessen.

Für die Konzentrationsbestimmung der gesamten, als Monochlorid vorliegenden Substanzmenge wurden verschiedene Methoden benutzt. Die Sauerstoffaufnahme entspricht einer Menge von 2.576 mMol, also, entsprechend der von Weitz und Mitarbeitern angegebenen Fehlergrenze, 10% mehr als der Einwaage, die ihrerseits mit 2.355 mMol eine obere Grenze darstellen sollte. Eine untere Grenze gewinnt man aus der Rückwaage des am Amalgam haftenden Biradikal-Restes als Peroxyd, die (s. w. o.) stets zu hoch ausfällt. So ist auch hier der so erhaltene Wert von 1.78 mMol Monoradikal in der Birne sicher zu niedrig. In andern Fällen ist eine ebenso behandelte Rückstandsprobe 3-mal zu schwer ausgefallen; korrigiert man die Rückwaage in dieser Weise, so erhält man 2.15 mMol; denselben Wert liefert auch die maximale Fehlergrenze der Sauerstoff-Aufnahme sowie endlich das Mittel der unkorrigierten Rückwaagemessung und der Sauerstoff-Aufnahme, so daß wir ihn als wahrscheinlichsten Wert, freilich mit  $\pm 15\%$  Fehlergrenze, ansehen können. Er entspricht einer Konzentration von  $25 \pm 3 \frac{\text{mMol}}{l}$ .

In der Tafel 1 sind wieder alle Messungsdaten zusammengestellt. Die Löslichkeit  $\beta_{20}^{\circ}$  ist wieder, wie oben, 0.0945. Es ist zu bemerken, daß die Umwandlung ungewöhnlich groß ist und daß daher während der ganzen Meßdauer geschüttelt werden muß, um das Lösungsgleichgewicht für beide Wasserstoff-Modifikationen aufrechtzuerhalten. Ohne Schütteln fand man die Hälfte, bei 56% Schüttelzeit  $\frac{3}{4}$  der angegebenen richtigen Konstanten  $k$ . Unter vorsichtiger Berücksichtigung aller Fehlerquellen bedeutet unser Resultat, daß das Monoradikal ganz oder doch fast ganz als freies Radikal vorliegt.

## Besprechung der Ergebnisse.

Methanol: An die Umwandlungskonstante in Methanol schließt sich eine interessante Betrachtung an. L. Farkas und L. Sandler<sup>14)</sup> haben die Umwandlung an einer Reihe anderer Lösungsmittel gemessen und aus ihren Werten geschlossen, daß außer den schon von L. Farkas und H. Sachsse<sup>15)</sup> herangezogenen Kernmomenten der Protonen noch induzierte Momente mitwirken, die unabhängig von der Natur der Flüssigkeit sind. Da von H-haltigen Flüssigkeiten nur Wasser und Benzol gemessen waren, konnten die Autoren diesen Gesichtspunkt nicht quantitativ prüfen, was aber jetzt durch die Hinzunahme von Methanol möglich ist.

In Tafel 2 stellen wir die Werte von Farkas und Sandler mit den unseren zusammen. Wir rechnen unser  $b$  dazu in das „ $c$ “ der genannten Autoren um. Es ist nämlich:

$$„c“ = b \times \frac{\ln 10}{60}$$

Für Benzol führen wir zwei Werte an, nämlich den von Farkas und Sandler (F) und unseren (S). Über die Ursache des Unterschiedes der von beiden Seiten reproduzierten Messungen (s. a. Fußnote 12) können wir keine Rechenschaft geben.

Tafel 2.

Substanz	„ $c$ “ · 10 <sup>3</sup> Min. <sup>-1</sup>	X Mol/l	10 <sup>5</sup> $\kappa$	10 <sup>5</sup> $\kappa_H$	H	10 <sup>5</sup> $\gamma$
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (F) .....	1.92	11.2	17.1	14.6	6	2.4
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (S) .....	1.60		14.3	11.8		2.0
CH <sub>3</sub> OH .....	2.94	28	10.5	8.0	4	2.0
H <sub>2</sub> O .....	3.77	55.5	6.8	4.3	2	2.2
D <sub>2</sub> O .....	1.64		2.96	0.46	2	0.23
CS <sub>2</sub> .....	0.38 <sub>3</sub>	16.4	2.34	0	0	—
CCl <sub>4</sub> .....	0.27 <sub>6</sub>	10.4	2.66	0	0	—

Unter X ist die molare Konzentration der konz. Flüssigkeiten angeführt, so daß  $\kappa = „c“/X$  eine die Umwandlung durch ein Mol des Lösungsmittels kennzeichnende Konstante wird. Wenn man von dieser den Beitrag der induzierten Momente  $\kappa_0$  abzieht, also das  $\kappa$  der H-freien Lösungsmittel von  $2.5 \times 10^{-5}$ , so muß ein  $\kappa_H$  übrig bleiben, das, durch die Zahl H der H-Atome in der Molekel dividiert, eine universelle, die Umwandlung durch das Kernmoment eines Protons darstellende Konstante  $\gamma$  sein muß. Es sollte also gelten:

$$„c“ = X (\kappa_0 + \gamma H).$$

Wie man sieht, ist dies in guter Annäherung tatsächlich der Fall. Ja, noch mehr: Die molaren Umwandlungskonstanten leichten und schweren Wassers  $\kappa_{(H_2O)} : \kappa_{(D_2O)}$  verhalten sich nicht wie die theoretisch maßgebenden Quadrate der Kernmomente, also wie 10 : 1, sondern wie 2.3 : 1. Farkas und Sandler führten dies schon vermutungsweise auf die Beteiligung der

<sup>14)</sup> Trans. Faraday Soc. **35**, 337 [1939].

<sup>15)</sup> Ztschr. physik. Chem. (B) **23**, 1 [1935].

induzierten Momente zurück. Ziehen wir nun auf Grund unserer neugewonnenen Beziehung diese ab und vergleichen die nur auf die Wasserstoffkerne bezogenen  $\gamma$ -Werte, so finden wir quantitativ das Verhältnis 9.6:1, also nahezu 10.

Es ist beabsichtigt, die Gültigkeit dieser quantitativen Beziehung auf andere Flüssigkeiten auszudehnen.

**Monoradikal:** Das von Weitz beschriebene blaue Monochlorid ist nach unserem Befund in Lösung ein echtes Radikal, und der Befund von E. Müller, wonach die Verbindung aus 1 Mol. Monochlorid und 1 Mol. Biradikal im festen Zustand den Diamagnetismus des Merichinons zeigt, steht in einem gewissen Gegensatz dazu. Wenn die blaue Farbe Radikalzustand bedeutet, könnte es sich auch hier wieder um einen Fall handeln, in dem entkoppelte  $\pi$ -Elektronen wegen im Gitter paarweise antiparalleler Spins magnetisch nicht bemerkbar sind. Wie aber Müller selbst betont, kann eine Aussage erst gemacht werden, wenn das stöchiometrisch zusammengesetzte Monoradikal selbst magnetisch im festen und gelösten Zustand gemessen ist.

**Biradikal:** Für das Biradikal hingegen stimmen die Befunde der magnetischen und der *p*-Wasserstoff-Methode völlig überein: Diese Verbindung ist kein Radikal, sondern jedenfalls chinoid gebaut, d. h. die freien Elektronen der beiden Valenzstellen kompensieren ihre Spins auf dem Wege über das System konjugierter Doppelbindungen in den beiden chinoiden Pyridon-Kernen hinweg, und zwar in vollständigerem Maße, als in dem isocyclischen Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff, wo noch 10% der Biradikalform zum gesamten Molekeltypus beitragen.

Auffallend ist die Reaktion, die von 1 Mol. des Pyridons und 1 Mol. des Bichlorids, also valenzgesättigten Systemen, glatt zum Monoradikal führt. Die Abspaltung eines der beiden  $\pi$ -Elektronen unter Bildung eines Kations führt also immer noch zu einem stabileren System, als die innermolekulare Absättigung beider miteinander.

#### Zusammenfassung.

Die Messung der *p*-Wasserstoff-Umwandlung in Methanol zeigt zusammen mit fremden Messungen an andern Lösungsmitteln, daß die molare Umwandlungsgeschwindigkeit in valenzgesättigten Flüssigkeiten additiv aus einem konstanten Beitrag induzierter magnetischer Momente und einem Beitrag der Kernmomente je Proton zusammengesetzt werden kann.

NN'-Dibenzyl- $\gamma\gamma'$ -dipyridinium ist gegenüber *p*-Wasserstoff kein Biradikal.

NN'-Dibenzyl- $\gamma\gamma'$ -dipyridinium-monochlorid ist gegenüber *p*-Wasserstoff ein völlig dissoziiertes Monoradikal.

Der Gesellschaft „Oxygonon“, Athen, besonders Hrn. Schwamberg, danken wir herzlich für die freie Überlassung größerer Mengen flüssiger Luft.