

WILHELM KLEMM

NOTIZ ÜBER DEN DIAMAGNETISMUS VON AZULEN UND TROPOLON

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)
(Eingegangen am 4. Februar 1957)

Professor Burckhardt Helferich zum 70. Geburtstage

Das magnetische Verhalten von Verbindungen mit Doppelbindungen in ketten- und ringförmigen Verbindungen wird besprochen. Im Gegensatz zum Cyclooctatetraen verhalten sich Azulen und Tropolon magnetisch wie aromatische Verbindungen.

Molrefraktion und Diamagnetismus verlaufen, wie es auch theoretisch zu erwarten ist, vielfach parallel. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich jedoch bezüglich des Einflusses von Doppelbindungen. Während diese die Refraktion stark erhöhen und damit auch den Diamagnetismus vergrößern müßten, ist in Wirklichkeit der Diamagnetismus erniedrigt. Es muß also ein anderer Effekt vorhanden sein, der sich paramagnetisch auswirkt und den Diamagnetismus erniedrigt. Vermutlich handelt es sich dabei um den Einfluß hochfrequenter Übergänge zu angeregten Zuständen, die zu einem in erster Näherung temperaturunabhängigen Paramagnetismus führen, der um so größer sein sollte, je mehr die Lichtabsorption nach langen Wellen verschoben ist. Das Inkrement für eine isolierte Doppelbindung beträgt $+5.5^{1)}$. Es ist dies der Überschuß des Paramagnetismus über den erhöhten Diamagnetismus.

Dieser Wert ändert sich praktisch nicht bei konjugierten Doppelbindungen. Sind jedoch mehr als 2 Doppelbindungen konjugiert, so sinkt der Paramagnetismus ab, wie E. MÜLLER und I. DAMMERAU²⁾ gezeigt haben (vgl. Tab.).

Paramagnetisches Inkrement pro Doppelbindung in ω, ω' -Phenylpolyenen nach MÜLLER und DAMMERAU

| Zahl der Doppelbindungen | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------|-------------|--------|--------|--------|--------|
| Diphenylreihe | $+5.5^{3)}$ | $+5.6$ | $+3.9$ | $+3.1$ | $+2.8$ |
| Tetraphenylreihe | $+5.5^{3)}$ | $+6.4$ | $+4.2$ | $+3.1$ | $+2.8$ |

An sich sollten die paramagnetischen Inkremente ansteigen, da sich die Lichtabsorption nach längeren Wellen verschiebt. Wenn sie in Wirklichkeit abfallen, bedeutet das, daß der Diamagnetismus stärker erhöht ist als der Paramagnetismus. Offenbar führen die π -Elektronen aller Doppelbindungen gemeinsame Schwingungen über die ganze Kette aus, sie bilden eine ausgedehnte Elektronenwolke mit einem entsprechend großen Diamagnetismus.

¹⁾ Der Faktor 10^{-6} ist hier und im folgenden weggelassen.

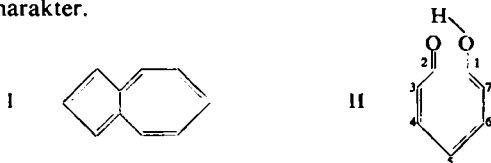
²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2561 [1937].

³⁾ Dieser Wert ist der Berechnung der übrigen zugrunde gelegt!

Wesentlich größer ist dieser Diamagnetismus bei *aromatischen* Ringsystemen. Hier wird der Paramagnetismus der Doppelbindungen durch deren Diamagnetismus nicht nur kompensiert, sondern z. T. sogar überkompensiert, so daß z. T. diamagnetische Korrekturen erforderlich sind. Diese betragen für ein π -Elektronenpaar z. B. für Benzol -0.5 ; Furan -0.8 ; Pyrrol -0.8 ; Thiophen -2.3 ; in anderen Fällen bleibt ein paramagnetisches Inkrement, das aber meist sehr gering ist (z. B. für Pyridin $+0.2$ pro π -Elektronenpaar).

Ganz im Gegensatz zu diesen aromatischen Verbindungen steht das *Cyclooctatetraen*, C_8H_8 , das auch im chemischen Verhalten keinen aromatischen, sondern olefinischen Charakter zeigt. Zwar ist der Diamagnetismus dieses Stoffes nicht sehr genau bekannt (gemessen wurde für χ_{Mol} : -51.6^4 ; -55.9^5 ; -53.96^6 ; nach^{5b}) besteht keine Abhängigkeit von der Temperatur). Auf eine Doppelbindung kommt demnach, je nachdem, welchen Wert man zugrunde legt, ein Inkrement von $+4.0$ bis $+4.9$. Selbst wenn man den niedrigsten Wert zugrunde legt, ist das Inkrement höher, als man nach der Tab. für vier Doppelbindungen in offener Kette findet. C_8H_8 verhält sich also magnetisch in keiner Weise wie eine aromatische Verbindung, sondern es ist noch stärker paramagnetisch, als man für eine offene Kette erwarten sollte!⁷⁾

Bei dem krassen Unterschied zwischen dem Sechsring C_6H_6 und dem Achtring C_8H_8 ist es von besonderem Interesse, wie sich *Siebenringe* verhalten. Von diesen zeigen Azulen (I) und Tropolon (II) nach ihrem chemischen Verhalten weitgehend aromatischen Charakter.



Azulen (I). Der Diamagnetismus des Azulens ist schon von E. D. BERGMANN, J. HOARAU, A. PACAULT und A. und B. PULLMANN⁸⁾ gemessen worden. Sie benutzten ein Präparat von PL. A. PLATTNER. Der gefundene Wert ($\chi_{Mol} = -98.5$) ist etwas höher als der von Naphthalin (-93)⁹⁾. Verzichtet man auf irgendeine Korrektur für die Ringbildung, so kommt auf jede der 5 Doppelbindungen ein Inkrement von -2.2 , was recht hoch und für einen im sichtbaren Gebiet absorbierenden Stoff auffällig ist. Es schien uns daher wichtig, diesen Wert noch einmal zu messen. Herr K. HAFNER stellte uns freundlicherweise einige Gramm eines Präparats zur Verfügung, das nach der von ihm auf Anregung von K. ZIEGLER¹⁰⁾ entwickelten Methode hergestellt und

4) W. KLEMM, zit. bei W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLAGER und T. TOEPEL, Liebigs Ann. Chem. **560**, 9 [1948].

5a) R. C. PINK und A. R. UBBELOHDE, Nature [London] **160**, 502 [1947]; Trans. Faraday Soc. **44**, 708 [1948]; b) F. R. M. McDONNELL, R. C. PINK und A. R. UBBELOHDE, Trans. Faraday Soc. **46**, 156 [1950].

6) SHOJI SHIDA und SAHURO FUJII, Bull. chem. Soc. Japan **24**, 173 [1951].

7) Es ist denkbar, daß die Ringbildung ein gewisses paramagnetisches Inkrement bedingt, wie man es z. B. auch bei Cyclohexan und Cyclopropan findet; vgl. dazu A. PACAULT, Rev. sci. **86**, 39 [1948]; J. FARQUHARSON und M. V. C. SASTRI, Trans. Faraday Soc. **33**, 1474 [1937].

8) J. Chim. physique Physico-Chim. **49**, 474 [1952].

9) K. LONSDALE, Rep. Progr. Physics **4**, 368 [1939].

10) Vgl. dazu K. ZIEGLER und K. HAFNER, Angew. Chem. **67**, 301 [1955].

durch Umkristallisation aus Alkohol sowie durch Sublimation gereinigt war; Schmp. 99° . Nach nochmaliger Sublimation i. Vak. bei 30° ergab die Messung bei Zimmertemperatur $\chi_g = -0.71 (\pm 0.01)$, also $\chi_{\text{Mol}} = -91$; bei -78° ergab sich praktisch der gleiche Wert, bei -183° fand man $-0.69 (\pm 0.02)$.

Der Unterschied gegenüber dem Wert der französischen Autoren ist nicht groß; er hängt vielleicht damit zusammen, daß bei so stark anisotropen Stoffen durch eine bevorzugte Lagerung der Kriställchen Fehler in der Bestimmung der mittleren Suszeptibilität entstehen können. Wir haben versucht, dies durch sorgfältiges Pulvern und dichte Packung der Substanz im Meßröhrchen zu vermeiden, sind uns aber darüber klar, daß hierin eine gewisse Unsicherheit liegt.

Auch nach unserem Wert kommt auf eine Doppelbindung ein diamagnetisches Inkrement (-0.7). Es kann demnach nach dem magnetischen Verhalten kein Zweifel sein, daß *Azulen* sich *magnetisch* wie ein *aromatischer* Stoff verhält und sich im magnetischen Verhalten vom Cyclooctatetraen grundsätzlich unterscheidet.

Tropolon (II). Magnetisch sind von G. HAZATO, T. IKENOUE, Y. KITAHARO, T. NOZOE, J. MARUHA und T. MIURA¹¹⁾ magnetische Messungen am α -Thujaplicin und β -Thujaplicin (Hinokitiol), also an den 3- bzw. 4-Isopropylderivaten des Tropolons durchgeführt worden. Das α -Derivat erhielt man in zwei Formen (Schmp. 34° bzw. 24°) mit den χ_{Mol} -Werten $-100 (\pm 3)$ bzw. $-97 (\pm 2)$, für das β -Derivat fand man $-102 (\pm 1)$. Zieht man von diesen Werten für C_3H_6 -36 ab, so würde man für das Tropolon selbst -64 bzw. -61 bzw. -66 erhalten. Ganz abgesehen von der Verschiedenheit dieser Werte liegt für die Ableitung eines Wertes für Tropolon selbst eine Unsicherheit darin, daß Substituenten den Wert des Grundkörpers etwas verändern können¹²⁾.

Schon ehe uns diese Messungen der japanischen Autoren bekannt wurden, hatte uns Herr H. FERNHOLZ ein Präparat von Tropolon zur Verfügung gestellt. Die 1953 durchgeführte magnetische Messung ergab bei Zimmertemperatur und -78° $\chi_g = -0.50 (\pm 0.01)$, bei -183° $-0.49 (\pm 0.02)$. χ_{Mol} beträgt dementsprechend ohne nennenswerte Temperaturabhängigkeit -61 . Dieser Wert stimmt befriedigend mit dem aus den japanischen Messungen abgeleiteten Mittelwert (-64) überein.

Der Formel II entsprechend (d. h. mit dem Inkrement für eine $-\text{C}=\text{O}$ -Gruppe), berechnet sich ohne Berücksichtigung der drei Doppelbindungen im Ring -59.5 . Auf eine Ringdoppelbindung kommt damit ein Inkrement von -0.5 , d. h. der gleiche Wert wie im Benzol. Es kann demnach kein Zweifel sein, daß sich *Tropolon magnetisch* wie ein *aromatisches* System verhält.

Freilich ist in diesem Falle die genaue Berechnung des Diamagnetismus weniger sicher, da es fraglich ist, ob man wirklich eine $-\text{C}=\text{O}$ - und eine $-\text{OH}$ -Gruppe annehmen darf, oder ob nicht ähnliche Verhältnisse vorliegen wie in der COOH -Gruppe, was ein etwas anderes Inkrement bedingen würde. Das würde aber die Verhältnisse im Grundsätzlichen nicht ändern; eine „olefinische“ Struktur wie im C_8H_8 würde einen Diamagnetismus bedingen, der um 12 bis 15 niedriger ist.

Den Herren K. HAFNER, Marburg, und H. FERNHOLZ, Heidelberg, danke ich für die Überlassung der Präparate. Die magnetischen Messungen führten Frau I. BRENDEL (geb. WAHL) und Fräulein A. KORTLÄNDER durch.

¹¹⁾ Sci. Rep. Research Institutes Tōhoku Univ. A 5, 278 [1953].

¹²⁾ Vgl. dazu z.B. G. B. BONINO und R. MANZONI ANSIDEI, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 553 [1943].