

Helmut Stieger und Hans-Dieter Brauer

Über das Biradikalparadoxon beim Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 24. Juli 1970)

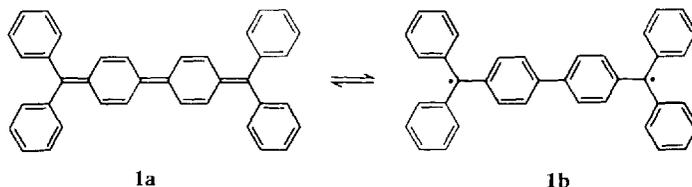
■ Eine Diskussion der bisher vorliegenden Untersuchungen über das magnetische Verhalten des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs führt zu der Auffassung, daß das ESR-Lösungsspektrum dieser Verbindung zum Teil von monomeren Biradikalen und zum Teil von dimeren Biradikalen verursacht wird. Die große chemische Reaktivität dieses Kohlenwasserstoffs und homologer Verbindungen ist auf das Vorliegen von paramagnetischen Molekülen zurückzuführen, die aus den diamagnetischen Molekülen durch thermische Anregung entstehen.

About the Biradical Paradox of *Tschitschibabin's* Hydrocarbon

A discussion of the reported investigations of the magnetic properties of *Tschitschibabin's* hydrocarbon leads to the concept that the e. s. r. solution spectrum of this compound is caused partially by monomer biradicals and partially by dimer biradicals. The high chemical reactivity of this hydrocarbon and some homologueous compounds can be explained by means of the paramagnetic molecules which are formed from diamagnetic molecules through thermal excitation.

1. Ergebnisse bisheriger Untersuchungen und Problemstellung

Das magnetische Verhalten des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs¹⁾ ist bis heute noch nicht endgültig geklärt. Nach älteren theoretischen Vorstellungen²⁾ sollten bei dieser Verbindung schon bei Raumtemperatur thermisch in den Triplettzustand angeregte Moleküle **1b** im Gleichgewicht mit Molekülen im Singulettzustand **1a** vorliegen:



Während hiernach zwischen den ungepaarten Elektronen der paramagnetischen Moleküle eine starke Wechselwirkung bestehen sollte, führten die ESR-Hyperfeinstruktur-Untersuchungen an einer ¹³C-markierten Verbindung **1** in flüssiger Phase überraschenderweise zu dem Resultat, daß zwischen den ungepaarten Elektronen der registrierten Moleküle nur eine geringe Wechselwirkung bestehen kann; *Reitz* und *Weissman*³⁾ fanden nämlich, daß die

¹⁾ *A. E. Tschitschibabin*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 1810 (1907).

²⁾ Zusammenfassende Übersicht bei *E. Müller*, *A. Rieker*, *K. Scheffler* und *A. Moosmayer*, Angew. Chem. **78**, 98 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 6 (1966).

³⁾ *D. C. Reitz* und *S. I. Weissman*, J. chem. Physics **33**, 700 (1960).

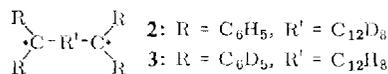
Spinaustauschfrequenz J' kleiner als 70 MHz sein muß. Sie interpretierten dieses Ergebnis unter Berücksichtigung der beobachteten Zunahme des Anteils an paramagnetischen Molekülen mit steigender Temperatur dahingehend, daß es sich bei den ESR-spektroskopisch in Lösung erfaßten Molekülen der Verbindung **1** um thermisch in den Biradikalzustand angeregte Moleküle mit zwei angenähert voneinander unabhängigen Triphenylmethyl-Radikalzentren handelt.

Demgegenüber berechnete *McConnell*⁴⁾ bei der Verbindung **1** für die Spinaustauschfrequenz J' einen wesentlich größeren Wert, nämlich $J' = 15 \cdot 10^6$ MHz, als experimentell gefunden wurde; er bezeichnete diese Diskrepanz als Biradikalparadoxon. Zu dessen Erklärung sind verschiedene Vorschläge gemacht worden^{5,6)}, so auch von *McConnell*⁶⁾. Nach seinen Vorstellungen liegen bei **1** in Lösung mehrere, stets aber monomere, thermisch angeregte, paramagnetische Molekülarten unterschiedlicher Spinaustauschfrequenz J' vor. Seiner Theorie zufolge sind nicht nur, wie bis dahin bei den Berechnungen stets vorausgesetzt wurde, ebene Moleküle im Singulettgrundzustand und ebene Moleküle im Triplettzustand ($J' \gg 70$ MHz) vorhanden, sondern auch z. B. um die zentrale Biphenylbindung verdrehte Moleküle im Biradikalzustand ($J' < 70$ MHz). Nur die letzteren können in Lösung ESR-spektroskopisch erfaßt werden, da nur sie Anlaß zu schmalen Resonanzlinien geben; ihr Anteil beträgt nach einer Abschätzung von *McConnell* nur 0.1–10% aller paramagnetischen Moleküle der Verbindung **1**. Mit diesen Vorstellungen stimmen einige Untersuchungsergebnisse recht gut überein. Die wichtigsten Resultate sind:

a) Der mit der ESR-Methode in einer 0.004 *m* Lösung bestimmte Radikalanteil (bezogen auf Biradikale)⁷⁾ von $0.6 \pm 0.3\%$ bei 20° bzw. $0.9 \pm 0.4\%$ bei 65° ist geringer als der mit der Methode der Para-Orthowasserstoffumwandlung⁸⁾ gefundene Radikalanteil von $2.3 \pm 1.0\%$ bei 20° bzw. von $4.1 \pm 1.0\%$ bei 65°. Nach *McConnell* sollte dies auch der Fall sein, da mit der Methode der Para-Orthowasserstoffumwandlung im Gegensatz zur ESR-Methode in Lösung alle vorhandenen paramagnetischen Moleküle erfaßt werden.

b) Thermisch angeregte Moleküle im Triplettzustand sind durch das ESR-Festkörperspektrum der Verbindung **1** nachweisbar⁷⁾.

Nicht im Einklang mit den Vorstellungen von *McConnell* scheint dagegen das Ergebnis der Analyse des ESR-Hyperfeinstrukturspektrums der gelösten Verbindung **1** zu stehen⁹⁾. Die Untersuchung der Verbindung **1** und ihrer deuterierten Derivate **2** sowie **3** mit Hilfe der



ENDOR-Methode ergaben sieben Kopplungskonstanten (Tab. 1), von denen auf Grund der spezifischen Deuterierung vier den Protonen des mittleren Biphenylsystems zuzuordnen sind, wodurch angedeutet wird, daß das ESR-Hyperfeinstrukturspektrum (Abbild. 1) nicht von monomeren Biradikalen mit zwei praktisch voneinander unabhängigen Triphenylmethyl-

4) H. M. *McConnell*, J. chem. Physics **33**, 115 (1960).

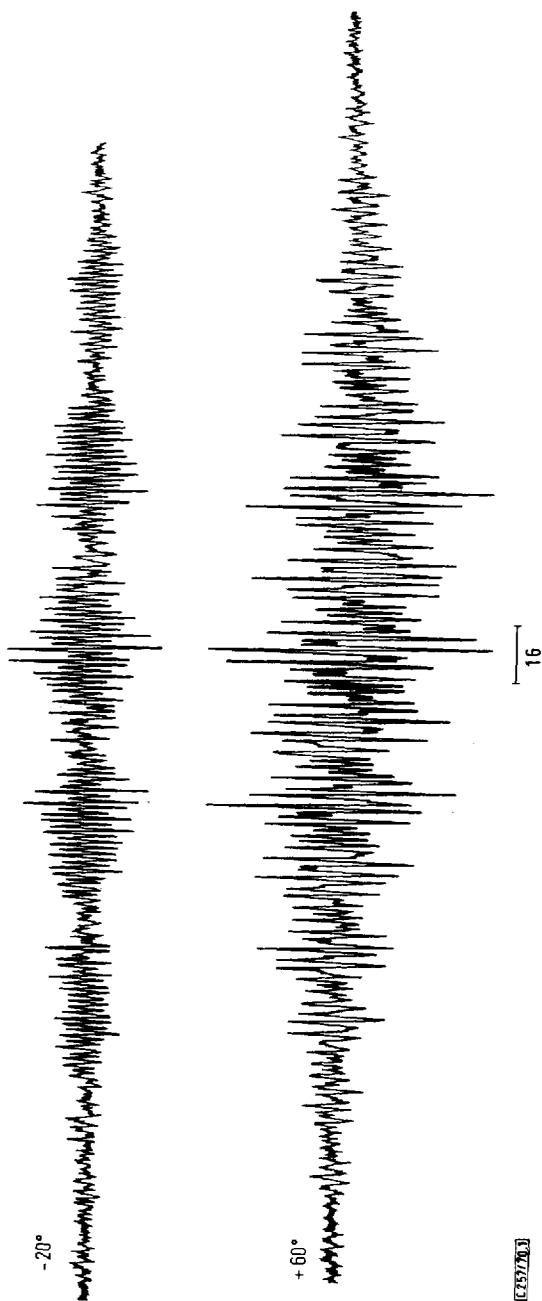
5) A. I. *Burshstein* und Yu. I. *Naberukhin*, Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect. (engl. Übersetzung) **140**, 754 (1961).

6) H. M. *McConnell*, J. chem. Physics **33**, 1868 (1960).

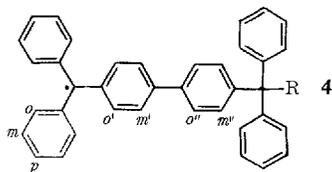
7) H.-D. *Brauer*, H. *Stieger* und H. *Hartmann*, Z. physik. Chem., N. F. **63**, 50 (1969).

8) H. *Hartmann*, H.-D. *Brauer* und H. *Schäfer*, Z. physik. Chem., N. F. **61**, 119 (1968).

9) H.-D. *Brauer*, H. *Stieger*, J. S. *Hyde*, L. D. *Kispert* und G. R. *Luckhurst*, Molecular Physics **17**, 457 (1969).



Abbild. 1. ESR-Spektrum des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs in Toluol bei -20° und $+60^\circ$ ($0.004 m$, Modulationsamplitude 0.03 Gauß)



Radikalzentren, sondern von Molekülen der Art **4** verursacht wird. Das Biradikalparadoxon beruht hiernach beim Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff offenbar darauf, daß Theorie und Experiment an verschiedenen Molekülarten durchgeführt wurden.

Tab. 1. Protonen-Kopplungskonstanten nach den ENDOR-Spektren von Toluollösungen der Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffe **1**, **2** und **3** bei -62°

Stellung	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	<i>o'</i>	<i>m'</i>	<i>o''</i>	<i>m''</i>
Kopplungskonstante	2.50	1.10	2.71	2.75	1.20	0.49	0.20

(Gauß)

Über die Natur des Substituenten R in **4** kann auf Grund der bisherigen Ergebnisse allerdings noch keine sichere Aussage gemacht werden; man ist zunächst auf Vermutungen angewiesen. Schon allein aus diesem Grund kann das Biradikalparadoxon bei der Verbindung **1** noch nicht als vollständig geklärt angesehen werden. Davon abgesehen bestehen Zweifel darüber, ob das ESR-Hyperfeinstrukturspektrum ausschließlich von Molekülen der Art **4** verursacht wird. Es gibt durchaus einige Hinweise, die dafür sprechen, daß noch eine zweite Molekülart ESR-spektroskopisch miterfaßt wird und zumindest teilweise die Hyperfeinstruktur bestimmt. Hierauf sowie insbesondere auf die möglichen Deutungen des Substituenten R in **4** wird im folgenden näher eingegangen.

2. Monoradikale als Ursache des ESR-Hyperfeinstrukturspektrums

In einer früheren Arbeit⁹⁾ wurde bei der Erklärung des ESR-Hyperfeinstrukturspektrums davon ausgegangen, daß es nur von einer einzigen Molekülart, und zwar von Monoradikalen des substituierten *p*-Biphenyldiphenylmethyls der Struktur **4** verursacht wird. Dabei wurde zunächst die naheliegende Frage diskutiert, ob es sich bei dem Substituenten R in dem Radikal **4** um eine OH-Gruppe bzw. ein Cl-Atom handelt. Mit dem Vorliegen derartiger Monocarbinol- bzw. Monochlorradikale muß man zwar rechnen, falls die Reaktionen zur Darstellung von **1** nicht vollständig abgelaufen sind; es läßt sich aber plausibel begründen, daß derartige Verunreinigungen keineswegs allein die ESR-spektroskopischen Befunde verursachen können. U. a. lassen sich hierfür folgende Argumente anführen:

Erfahrungsgemäß besteht zwischen den Monoradikalen des Triarylmethyltyps und den entsprechenden Dimeren ein Gleichgewicht, das im Sinne einer Dissoziation in der allgemeinen Form $\text{Dimeres} \rightleftharpoons 2 \text{ Monomere}$ beschrieben werden kann. Legt man nun dem zu erwartenden Gleichgewicht zwischen den Monoradikalen der Struktur **4** und den entsprechenden diamagnetischen Dimeren die Dissoziationskonstante des Dimeren der *p*-Biphenyldiphenylmethyl-Radikale zugrunde ($K_D = 0.0038 \text{ Mol/l}$ bei 25° ¹⁰⁾), so müßte dieses Gleichgewicht in den von uns untersuchten Lösungen nahezu vollständig auf der Seite der Monoradikale liegen. Hiernach sollte dann aber im Widerspruch zum Experiment der Radikalanteil der untersuchten Lösungen temperaturunabhängig sein. Daraus geht zumindest hervor, daß das ESR-Lösungsspektrum auf keinen Fall allein von einer Verunreinigung der genannten Art verursacht werden kann. Bei den von uns untersuchten Lösungen kann man ferner noch

¹⁰⁾ A. L. Buchachenko, Stable Radicals, S. 41, Consultants Bureau, New York 1965.

einen Schritt weitergehen und das Vorhandensein solcher Monoradikale ganz ausschließen. Als Hinweis darauf sehen wir die Tatsache, daß auch durch mehrmaliges Umkristallisieren von **1** der Radikalanteil nicht verringert werden kann. Dies wäre jedoch beim Vorliegen von Verunreinigungen des Triarylmethyltyps zu erwarten, zumal die Löslichkeit von **1** in Benzol bei Raumtemperatur mit ca. 0.004 Mol/l sehr klein ist, verglichen mit der von Triarylmethylradikalen. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß die registrierten Radikale der Struktur **4** offenbar aus Molekülen der Verbindung **1** gebildet werden und mit diesen im Gleichgewicht stehen.

Als Monoradikal, das möglicherweise diese Bedingungen erfüllen könnte, wurde ein „H-substituiertes“ Monoradikal der Struktur **4** ($R = H$) in Betracht gezogen⁹⁾. Neuere Überlegungen haben uns jedoch zu der Auffassung geführt, daß diese Deutung sehr wahrscheinlich nicht zutrifft; denn vermutlich entstehen solche Monoradikale nur durch thermische oder photochemische Zersetzung von **1**. Zersetzungsreaktionen dieser Art haben zuerst *Schmidlin* und *Garcia-Banus*¹¹⁾ beim Trityl beobachtet. Diese Autoren zeigten, daß beim Erwärmen oder beim Bestrahlen mit sichtbarem Licht das Trityl mit dem Dimeren des Trityls reagiert, wobei das Trityl dem Dimeren zwei Wasserstoffatome entreißt und sich so ein Fluorenderivat einerseits und Triphenylmethan andererseits bildet. Analog sollten bei **1** infolge einer Reaktion zwischen den thermisch angeregten paramagnetischen Molekülen und den diamagnetischen Molekülen neben den entsprechenden Fluorenderivaten als weitere Zersetzungsprodukte eine „Dimethanverbindung“ $C_{38}H_{30}$ sowie das „H-substituierte“ Monoradikal $C_{38}H_{29}$ der Struktur **4** entstehen. Wie die Massenspektren der Verbindungen **1** und **3** zeigen, zu deren Aufnahme die Festkörper auf 200 bis 240° aufgeheizt werden müssen, treten bei diesen Verbindungen unter diesen Bedingungen tatsächlich Bruchstücke mit den Massen 485 und 486 bzw. 506 und 508 auf, die den entsprechenden „H-substituierten“ Verbindungen $C_{38}H_{29}$ und $C_{38}H_{30}$ bzw. $C_{38}H_8D_{21}$ und $C_{38}H_8D_{22}$ zuzuordnen sind. Einen ähnlichen Sachverhalt beobachteten auch *Wittig* und *Steinmetz*¹²⁾ bei Derivaten des *p*-Xylylens. Aber nicht nur im festen Zustand läßt sich eine thermische Zersetzungsreaktion der Verbindungen **1** und **2** nachweisen, sondern auch in Lösung. Man beobachtet nämlich, daß in der Kälte bereitete Lösungen nach beendeter Sauerstoffreaktion farblos sind; demgegenüber weisen die in der Wärme (ca. 80°) hergestellten Lösungen nach der Sauerstoffreaktion eine schwachgelbe Färbung auf, wobei die Intensität der Gelbfärbung mit der Dauer der vorangegangenen Erwärmung zunimmt. Einen Hinweis für das Auftreten des Monoradikals $C_{38}H_{29}$ in zuvor erwärmten Lösungen liefert dabei offensichtlich das ENDOR-Spektrum, das dann ein achties Linienpaar mit einer Kopplungskonstante von ca. 1.04 MHz aufweist, die durchaus dem Wasserstoffkern an dem exocyclischen Kohlenstoffatom in **4** zugeordnet werden kann. Trifft diese Deutung zu, so kann das ESR-Spektrum in der Kälte bereiteter Lösungen von **1** nicht durch das Monoradikal $C_{38}H_{29}$ verursacht werden; denn in derartigen Lösungen werden nur paramagnetische Spezies registriert, die nur 7 Protonen-Kopplungskonstanten aufweisen, wie die entsprechenden ENDOR-Spektren beweisen.

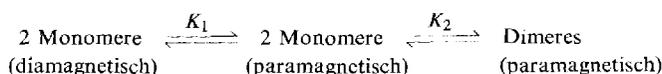
Für den Substituenten R in **4** gibt es aber noch eine andere Erklärungsmöglichkeit, die wir hier zur Diskussion stellen möchten.

11) *J. Schmidlin* und *A. Garcia-Banus*, Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 1344 (1912).

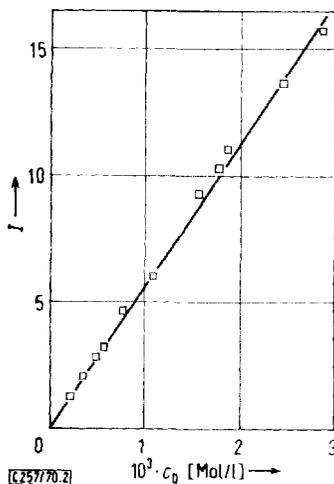
12) *G. Wittig* und *R. Steinmetz*, Liebigs Ann. Chem. **726**, 188 (1969).

3. Biradikale als Ursache des ESR-Hyperfeinstrukturspektrums

Es ist durchaus denkbar, daß das bei -62° aufgenommene ENDOR-Spektrum der Verbindung **1** von dimeren Biradikalen der Verbindung **1** herrührt. In diesem Fall ist also der Substituent in **4** ein zweites Molekül der Verbindung **1** mit einem ungepaarten Elektron. Bei vielen Derivaten von **1**, die hauptsächlich *Theilacker* und Mitarbeiter¹³⁾ sowie *Müller* und Mitarbeiter²⁾ untersucht haben, wurden fast ausschließlich dimere und oligomere Biradikale nachgewiesen. Somit ist es sicher vernünftig, auch bei **1** das Vorliegen dimerer Biradikale im Gleichgewicht mit den monomeren Molekülen anzunehmen. Jedoch führt hier die intramolekulare Spinabsättigung der monomeren paramagnetischen Moleküle offensichtlich unter Ausbildung eines Chino-dimethids zu einem Zustand geringerer freier Enthalpie als die intermolekulare Spinabsättigung unter Ausbildung eines Dimers. Damit ist hier der Anteil an Dimeren zu klein, um durch eine Molekulargewichtsbestimmung¹⁴⁾ nachgewiesen werden zu können. Nach diesen Vorstellungen liegen also in den Lösungen der Verbindung **1** zumindest zwei Gleichgewichte vor, und zwar:



Die dimeren Biradikale können allerdings nicht allein das ESR-Lösungsspektrum verursachen; denn in diesem Fall müßte die Intensität I des ESR-Signals mit dem Quadrat der Gesamtkonzentration c_0 , die durch die Einwaage bei der Herstellung der Lösung gegeben ist, zunehmen. Demgegenüber findet man experimentell (Abbild. 2) einen linearen Zusammenhang.



Abbild. 2. Abhängigkeit der der Radikalkonzentration proportionalen ESR-Signalintensität von der Gesamtkonzentration des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs in Toluol bei Raumtemperatur

¹³⁾ *W. Theilacker, H. Schulz, U. Baumgarte, H. G. Drössler, W. Rhode, F. Thater und H. Uffmann, Angew. Chem.* **69**, 322 (1957).

¹⁴⁾ *H. Hartmann, H.-D. Brauer und H. Stieger, Z. physik. Chem., N. F.* **56**, 104 (1967).

Es muß demnach noch eine zweite, und zwar monomere Molekülarart vorhanden sein, die das ESR-Lösungsspektrum mitbewirkt. Es könnte sich dabei um die von *McConnell*⁶⁾ postulierten, thermisch angeregten, stark verdrillten Moleküle im Biradikalzustand handeln. Allerdings ist auch in diesem Fall keine exakte, lineare Abhängigkeit der Intensität I von der Gesamtkonzentration c_0 zu erwarten, da sich hierbei die Intensität aus zwei Anteilen zusammensetzt, von denen der eine linear, der andere indessen quadratisch mit der Gesamtkonzentration variiert. Unter plausiblen Annahmen läßt sich jedoch zeigen, daß für den untersuchten Konzentrationsbereich der Zusammenhang zwischen Intensität und Gesamtkonzentration unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit und der Fehler in der Konzentrationsbestimmung noch durch eine Gerade darstellbar ist.

Wie man aus den angegebenen Daten in Abschnitt 1 entnimmt, ist in einer gesättigten, 0,004 *m* Lösung die Konzentration aller paramagnetischen Teilchen $9,0 \cdot 10^{-5}$ Mol/l und die der Radikale, die die ESR-Methode registriert, $2,6 \cdot 10^{-5}$ Mol/l. Nimmt man z. B. an, daß der ESR-spektroskopisch registrierte Anteil sich je zur Hälfte aus monomeren und dimeren Biradikalen zusammensetzt, so erhält man für die Konstanten der angegebenen Gleichgewichte die Werte $K_1 = 0,02$ und $K_2 = 2,2 \cdot 10^3$ l/Mol und mithin für die Intensität die Beziehung

$$I = \text{const} \cdot c_0 \cdot (0,17 + 44 \cdot c_0) \quad (1)$$

Für den untersuchten Konzentrationsbereich von 10^{-4} bis zu 0,003 Mol/l variiert der Klammerausdruck von 0,17 bis 0,30. Ersetzt man nun die Klammer durch einen mittleren Wert von etwa 0,23, so erhält man aus (1) eine Gerade, die die nach (1) exakt berechneten Werte innerhalb der Meßfehler noch wiedergibt.

Die gefundene lineare Abhängigkeit läßt sich also durchaus noch im Rahmen der hier diskutierten Vorstellungen verstehen. Gibt es aber experimentelle Ergebnisse, die für das Vorliegen monomerer Biradikale sprechen? Dies trifft u. E. für folgende Befunde zu.

a) Der Abstand der äußersten Hyperfeinstrukturkomponenten des ESR-Spektrums bei 70° einer bei 70° gesättigten Lösung von **1** beträgt ca. 35 Gauß. Demgegenüber erwartet man für ein Monoradikal der Struktur **4** mit den Kopplungskonstanten der Tab. 1 bzw. für das dimere Biradikal von **1** (das zwei völlig voneinander unabhängige Monoradikalzentren besitzt, also ein „Doppelradikal“ darstellt¹⁵⁾) ein ESR-Hyperfeinstrukturspektrum mit einer Maximalbreite von 29,1 Gauß, wie man dies auch bei Raumtemperatur in nicht gesättigten Lösungen findet. Für die monomeren Biradikale dagegen (in denen die beiden Radikalelektronen trotz der starken Verdrillung der Molekülteile gegeneinander nicht völlig unabhängig voneinander sind, also die Elektronenspin-Elektronenspin-Kopplungskonstante J zwar sehr klein aber nicht gleich Null ist) sollte das ESR-Lösungsspektrum breiter sein als das eines entsprechenden Monoradikals oder Doppelradikals; denn in diesem Fall hängt die Breite des Spektrums wesentlich von der Kopplungskonstante J ab³⁾.

b) In die gleiche Richtung dürfte auch die in Abbild. 1 gezeigte auffallende Temperaturabhängigkeit der ESR-Hyperfeinstruktur weisen. Es läßt sich z. B. mit den Kopplungskonstanten der Tab. 1 für eine Radikalart ein ESR-Spektrum berechnen,

¹⁵⁾ H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 2. Aufl., S. 466, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1960.

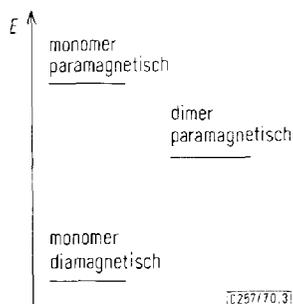
das mit dem bei 20° experimentell ermittelten ziemlich gut übereinstimmt⁹⁾, jedoch nicht mit dem bei -20°.

Derartige Veränderungen lassen sich oft auf eine Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten oder der Linienweiten zurückführen. Diese beiden Erklärungs-möglichkeiten treffen jedoch hier wahrscheinlich nicht zu, da einerseits nach den ENDOR-Untersuchungen⁹⁾ die ermittelten Kopplungskonstanten temperaturunabhängig sind und sich andererseits nach Abbild. 1 die Linienform und -weite einer einzelnen Linie höchstens geringfügig mit der Temperatur ändert.

Nach unserer Vorstellung stellt das ESR-Spektrum eine Überlagerung des Spektrums der monomeren Biradikale mit dem der dimeren dar. Da beide Teilspektren sicherlich nicht identisch sind und sich die Konzentration der beiden Molekülar-ten unterschiedlich mit der Temperatur ändert, läßt sich die Temperaturabhängigkeit der ESR-Hyperfeinstruktur zwanglos verstehen.

Die Erklärung von *McConnell* für das Biradikalparadoxon bei Verbindung 1, wonach monomere Moleküle im Biradikalzustand ($0 < J' < 70$ MHz) das ESR-Lösungsspektrum verursachen, trifft hiernach zumindest teilweise zu. Die *McConnell*-schen Vorstellungen geben die Verhältnisse bei Verbindung 1 demnach insofern richtig wieder, als neben den monomeren Molekülen im Singulettgrundzustand thermisch angeregte Moleküle im Triplettzustand sowie im Biradikalzustand vorhanden sind, wobei in den letzteren die Elektronenspin-Elektronenspin-Kopplung zwar klein aber nicht gleich Null ist. Darüber hinaus liegen aber offenbar auch dimere Biradikale mit zwei völlig voneinander unabhängigen Monoradikalzentren der Struktur 4 vor, die sich mit den monomeren, thermisch angeregten, paramagnetischen Molekülen im Gleichgewicht befinden.

Im Rahmen dieser Vorstellung führt eine Betrachtung der energetischen Verhältnisse unter Zugrundelegung der Resultate der bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Messungen mit der Methode der Para-Orthowasserstoffumwandlung bzw. mit der ESR-Methode zu folgendem Ergebnis: Die monomeren, thermisch angeregten, paramagnetischen Moleküle sind energiereicher als die dimeren Biradikale, deren Energieinhalt wiederum noch größer als der der monomeren diamagnetischen Moleküle ist. Diese Verhältnisse sind in Abbild. 3 schematisch dargestellt; sinngemäß haben *Theilacker* und Mitarbb.¹³⁾ ein solches Energieschema bereits für Derivate der Verbindung 1 diskutiert.



Abbild. 3. Schematische Darstellung der Energieinhalte der in Lösung des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs vorliegenden Molekülar-ten

Dieses Schema steht im Einklang mit der Beobachtung, daß mit steigender Temperatur der Radikalanteil zunimmt; zugleich läßt sich hieraus ableiten, daß das Verhältnis des Anteils an monomeren paramagnetischen Molekülen zu dem an dimeren mit steigender Temperatur größer bzw. bei Temperaturerniedrigung kleiner wird. Das letztere gilt auch auf Grund des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes für zunehmende Gesamtkonzentration; denn mit ihr verschiebt sich dann das Gleichgewicht zwischen monomeren und dimeren Molekülen zugunsten der dimeren. In Lösungen relativ großer Gesamtkonzentration sollten daher vorwiegend die dimeren Biradikale mit der ESR- bzw. ENDOR-Methode registriert werden, und zwar besonders dann, wenn bei tiefen Temperaturen gemessen wird. Damit ist erklärbar, weshalb die ENDOR-Untersuchungen, die an stark übersättigten Lösungen bei -62° ausgeführt wurden, keine Anzeichen für das Vorliegen monomerer Biradikale mit einer Kopplungskonstante $J > 0$ ergeben haben.

Die hier diskutierten Vorstellungen über den Paramagnetismus der Verbindung **1** sind mit sämtlichen bisherigen experimentellen Ergebnissen vereinbar.

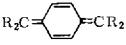
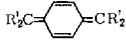
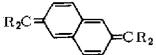
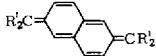
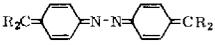
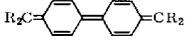
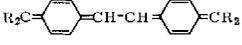
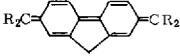
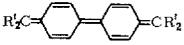
4. Das Paradoxon der chemischen Reaktivität

Außer *McConnell*⁶⁾ haben sich auch *Burshtein* und *Naberukhin*⁵⁾ mit der Deutung des Biradikalparadoxons beschäftigt. Nach ihrer Theorie besteht zwischen den monomeren paramagnetischen Molekülen der Verbindung **1** und den atropen Biradikalen im physikalischen Sinn kein Unterschied. In chemischer Hinsicht dagegen unterscheiden sich die Verbindungen des Typs **1** ganz wesentlich von den atropen Biradikalen. So entfärbt sich z. B. die tiefblauviolette Lösung der Verbindung **1** bei Luftzutritt infolge einer Reaktion mit dem Sauerstoff in einigen Sekunden, ohne dabei das *Schmidlin*-Phänomen zu zeigen, das bei der Sauerstoffreaktion der atropen Biradikale stets beobachtbar ist. Neben ihrer außerordentlichen Reaktionsfähigkeit unterscheiden sich die Verbindungen des Typs **1** von den atropen Biradikalen auch durch ihre intensive Farbigkeit sowie in der Möglichkeit, sie als Chinone zu formulieren. *Müller* und Mitarbb.²⁾ stellen in diesem Zusammenhang die Frage: „Wenn im Sinne des Physikers kein Unterschied zwischen den atropen Biradikalen und den Verbindungen des Typs **1** bestehen soll, wie erklären sich dann die verschiedenen chemischen Eigenschaften? Also doch ein Paradoxon?“

Zur Klärung dieser Frage tragen die Untersuchungen von **1** sowie einiger homologer Verbindungen bei, die in Tab. 2 nach ihrer Reaktivität gegenüber Sauerstoff angeordnet sind. Die Untersuchungen dieser Verbindungen bestätigen die *McConnellsche* Theorie, wonach, wie ausführlich beschrieben, doch ein Unterschied zwischen den atropen Biradikalen und den Verbindungen des Typs **1** besteht.

Die ESR-Untersuchungen der Festkörper und der Lösungen dieser Verbindungen lassen den Schluß zu, daß bei allen Verbindungen analog zur Verbindung **1** ein thermisches Gleichgewicht entsprechend $\mathbf{1a} \rightleftharpoons \mathbf{1b}$ besteht, wobei sich die monomeren paramagnetischen Moleküle je nach dem Ausmaß der mit dem Verdrillungswinkel variierenden Elektronenspin-Elektronenspin-Kopplung im Triplettzustand bzw. im Biradikalzustand befinden. Lediglich bei den ersten beiden in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen war die Meßempfindlichkeit zum Nachweis der paramagnetischen

Tab. 2. Anregungsenergien ΔE in den Triplettzustand für die ebene Molekülanordnung und Dauer der Peroxidbildung einiger Homologer des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs [R = C₆H₅; R' = C₁₂H₉ (*p*-Biphenyl)]

Verbindung	ΔE (kcal/Mol)	Dauer der Peroxidbildung
	> 15	Tage
	> 15	Tage
	12.6 ± 2.0	Stunden
	12.1 ± 1.0	Stunden
	10.1 ± 1.0	Stunden
	5.5 ± 1.0	Sekunden
	6.6 ± 1.6	Sekunden
	5.4 ± 1.4	Sekunden
	4.6 ± 1.1	Sekunden

Moleküle nicht ausreichend. Die in Tab. 2 ebenfalls aufgeführten Energiedifferenzen ΔE zwischen dem niedrigsten Triplettzustand und dem Molekülgrundzustand der betreffenden Verbindung wurden aus der Temperaturabhängigkeit der ESR-Tripletspektren der Festkörper ermittelt. Die gute Korrelation, die hiernach zwischen der für die Sauerstoffreaktion charakteristischen Zeit und der Anregungsenergie in diesen paramagnetischen Zustand besteht, impliziert daher, daß die thermisch angeregten paramagnetischen Moleküle die Träger der Reaktion sind. Werden diese bei einer Reaktion verbraucht, so erfolgt ihre Nachbildung durch die thermische Anregung der Moleküle im Grundzustand, also durch bloße Molekülanregung, praktisch momentan, während bei der Sauerstoffreaktion des Trityls oder der atropen Biradikale zur Nachbildung der verbrauchten Radikale die langsame, geschwindigkeitsbestimmende Dissoziation der Dimeren erforderlich ist, so daß nur hier das *Schmidlin*-Phänomen auftritt.

Aber auch noch aus einem anderen, zugleich trivialen Grund muß das *Schmidlin*-Phänomen bei Verbindungen der Art 1 ausbleiben. Denn für dessen Auftreten ist

außer den bereits diskutierten Geschwindigkeitsverhältnissen noch notwendig, daß die Farbe der Lösungen von den Radikalen stammt, wie es z. B. beim Trityl oder den atropen Biradikalen der Fall ist. Dagegen wird die tiefblauviolette Farbe der gelösten Verbindung **1** hauptsächlich von den diamagnetischen Molekülen verursacht; denn während bei einer Temperaturerhöhung von 20° auf 65° sich die Konzentration der paramagnetischen Moleküle in etwa verdoppelt, bleibt die Absorptionskurve des Elektronenspektrums im Sichtbaren bezüglich der Extinktion nahezu unverändert.

Die wesentlichen Unterschiede der Verbindungen vom Typ **1** gegenüber den atropen Biradikalen sind daher einerseits in der durch die Chinodimethide hervorgerufenen, intensiven Farbigkeit begründet und andererseits in der Möglichkeit des Moleküls, bereits durch thermische Anregung in den tiefsten Triplettzustand überzugehen. Daß der Nachweis des Triplettzustandes bei **1** mittels der ESR-Spektroskopie erst vergleichsweise spät gelang, ist darauf zurückzuführen, daß die amerikanischen Autoren nur Reaktionslösungen untersuchten und nicht den Kohlenwasserstoff isolierten; ESR-Tripletspektren sind aber nur von Systemen im festen Zustand beobachtbar.

Über die Einzelheiten der in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen, wie Nullfeldaufspaltungsparameter und ESR-Hyperfeinstruktur, wird gesondert berichtet werden.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die *Absorptionsspektren* im sichtbaren und ultravioletten Bereich wurden mit dem Gerät „Cary 14“ der Fa. Varian aufgenommen. Es wurden evakuierbare Quarzküvetten von 1 und 3 cm Schichtdicke mit angeschmolzenem Schliffhahn benutzt. Die Lösungsmittel der Uvasolserie der Fa. Merck wurden über Natrium getrocknet, destilliert und sorgfältig entgast. Als Schliff- und Hahnfett diente eine benzolunlösliche Paste, hergestellt durch Erhitzen von wasserfreiem Glycerin mit 20% Mannit und 2% Polyvinylalkohol mittlerer Viskosität.

Die *ESR-Spektren* wurden mit dem V-4502-12-X-Band-Spektrometer der Fa. Varian unter Verwendung der 100-kHz-Modulationseinheit registriert. Für die Temperaturvariation wurde die V-4557-Temperaturereinheit benutzt. Die Klystronleistung wurde auf ca. 1 mW gedämpft.

Die *Darstellung der Verbindungen* erfolgte nach *Tschitschibabin*¹⁾ sowie *Schlenk* und *Brauns*¹⁶⁾. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol bzw. Umfällen mittels Petroläther wurden erhalten:

4,4'-Dibenzhydryliden-bi-[cyclohexadien-(2,5)-yliden] (**1**): Schmp. 250--254° (im Kupferblock unter Stickstoff, ab 230°, Aufheizgeschwindigkeit 5°/Min.).

C₃₈H₂₈ (484.6) Ber. C 94.18 H 5.82

Gef. C 93.98 H 5.83 Mol.-Gew. 460 ± 40 (osmometr. bei 37° in Benzol)
486 (massenspektroskop.)

Absorptionsspektrum in Benzol oder Toluol: Bei 25° $\lambda_{\max} = 572$ nm ($\epsilon = 8.0 \cdot 10^4$); bei 65° $\lambda_{\max} = 568$ ($7.8 \cdot 10^4$).

4,4'-Bis-decadeuterobenzhydryliden-bi-[cyclohexadien-(2,5)-yliden] (**3**): Man setzte den *Biphenyl-dicarbonsäure-(4,4')-dimethylester* nach Grignard mit C₆D₅MgBr (aus Penta-

¹⁶⁾ W. Schlenk und M. Brauns, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 716 (1915).

deuterobrombenzol, Fa. Merck, Deuteriumgehalt >99%) um und verfuhr sonst wie bei *Tschitschibabin* angegeben.

$C_{38}H_8D_{20}$ (504.8) Ber. C 90.40 H 1.60 D 8.00 „H⁽¹⁷⁾ 6.05
 Gef. C 90.32 „H[“] 6.00
 Mol.-Gew. 508 (massenspektroskop.)

4,4'-Dibenzhydryliden-bi-[tetradeuterocyclohexadien-(2,5)-yliden] (2) wurde nach *Schlenk* und *Brauns*¹⁶⁾ dargestellt; das benötigte *Perdeuterobiphenyl* wurde analog einer Vorschrift von *Krizewsky* und *Turner*¹⁸⁾ hergestellt: Zu 28 g wasserfreiem *Kupfer(II)-chlorid* und 4.9 g *Magnesiumspänen* in 150 ccm absol. Äther wurden auf einmal 20 ccm *Pentadeuterobrombenzol* gegeben. Nach der trotz Eiskühlung sehr heftigen Reaktion wurde zunächst mit 50–100 ccm D_2O , dann mit viel Wasser zersetzt; die Weiterverarbeitung folgte l. c.^{16,18)}.

$C_{38}H_{20}D_8$ (492.7) Ber. C 92.62 H 4.10 D 3.28 „H⁽¹⁷⁾ 5.92
 Gef. C 92.35 „H[“] 5.77

¹⁷⁾ Dabei bedeutet „H[“] den aus der gefundenen Wassermenge berechneten Wasserstoffwert, unter der Annahme, daß es sich um Wasser der natürlichen Isotopenzusammensetzung handelt.

¹⁸⁾ *J. Krizewsky* und *F. B. Turner*, *J. chem. Soc. [London]* **115**, 559 (1919).

[257/70]