

Hans-Dieter Brauer

Untersuchung des Wittigschen Kohlenwasserstoffs in benzolischer Lösung mit Hilfe der Parawasserstoff-Methode

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 4. Dezember 1970)



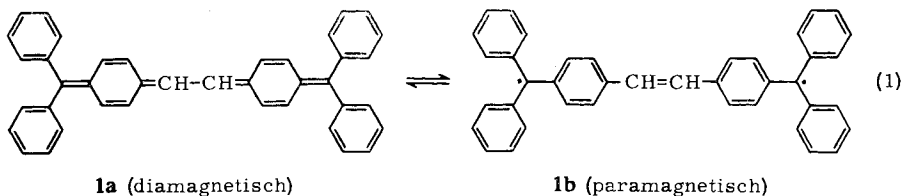
Mit Hilfe der Parawasserstoff-Methode wurde das magnetische Verhalten des Wittigschen Kohlenwasserstoffs in benzolischer Lösung untersucht. Der Anteil an paramagnetischen Molekülen wurde bei 20° zu <3% und bei 65° zu ca. 5% bestimmt.

Investigation of the Wittig's Hydrocarbon in Benzene Solution by Means of the Para-Ortho-hydrogen Conversion

The magnetic properties of Wittig's hydrocarbon in benzene solution was investigated by means of the para-ortho-hydrogen conversion. The fraction of paramagnetic molecules was determined to be <3% at 20° and about 5% at 65°.



In früheren Untersuchungen war von Schwab und Mitarbb.^{1,2)} gefunden worden, daß bei einigen organischen Biradikaloiden³⁾ die Parawasserstoff-Methode wesentlich höhere Radikalgehalte anzeigt als die magnetische Methode von Gouy. Beim Wittigschen Kohlenwasserstoff (KW)⁴⁾ (1), bei dem ein thermisches Gleichgewicht zwischen den valenztautomeren Molekülarten **1a** und **1b** bestehen sollte, ergaben die magnetischen Messungen³⁾ bei 20° einen Biradikalgehalt $4 \pm 2\%$, die Parawasserstoffmessungen dagegen $22.5 \pm 2\%$.



Zur Klärung dieser unterschiedlichen Ergebnisse wurde von uns eine experimentelle Nachprüfung der Parawasserstoffmessungen vorgenommen. Untersucht wurde dabei eine bei 20° gesättigte Benzollösung des reinen Wittigschen KW. Die Ergebnisse der

1) G.-M. Schwab und N. Agliardi, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 95 (1940).

2) G.-M. Schwab und E. Schwab-Agallidis, Naturwissenschaften **28**, 412 (1940).

3) E. Müller, Fortschr. chem. Forsch. **1**, 383 (1949).

4) G. Wittig und W. Wiemer, Liebigs Ann. Chem. **483**, 144 (1930).

bei 20° und 65° durchgeführten Messungen sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt. (Bezüglich der Bedeutung der in den Tab. verwendeten Symbole sei auf frühere Arbeiten^{5,6)} verwiesen.)

Tab. 1. Meßergebnisse der Para-Orthowasserstoffumwandlung des Wittigschen KW in Benzollösung bei 20°; Löslichkeitskoeffizient $\beta = 0.0679$, analytische Konzentration der Lösung $c_{20} = 1.15 \text{ mMol/l}$

Versuch Nr.	ΔW_0 [Ω]	ΔW [Ω]	t [Std]	V_{fl} [cm^3]	V_{ges} [cm^3]	$(a \cdot c_R + b)$ [Std^{-1}]	$a \cdot c_R$ [Std^{-1}]	% Biradikal
1	1.183	0.742	196.0	45.4	191.0	4.99	0	—
2	1.158	0.642	237.1	45.4	191.0	5.21	0.12	2
6	1.085	0.455	362.5	44.4	191.0	5.17	0.08	1.3

Tab. 2. Meßergebnisse der Para-Orthowasserstoffumwandlung des Wittigschen KW in Benzollösung bei 65°; Löslichkeitskoeffizient $\beta = 0.1075$, analytische Konzentration der Lösung $c_{65} = 1.09 \text{ mMol/l}$

Versuch Nr.	ΔW_0 [Ω]	ΔW [Ω]	t [Std]	V_{fl} [cm^3]	V_{ges} [cm^3]	$(a \cdot c_R + b)$ [Std^{-1}]	$a \cdot c_R$ [Std^{-1}]	% Biradikal
3	1.145	0.466	215.5	48.1	191.0	5.19	0.28	3
4	1.125	0.553	168.8	47.6	191.0	5.30	0.39	7
5	1.105	0.435	232.5	47.0	191.0	5.14	0.23	4

Parawasserstoffmessungen an Lösungen des Wittigschen KW sind dadurch erschwert, daß diese Verbindung in den in Frage kommenden Lösungsmitteln, z.B. in Benzol, sehr schwer löslich ist. Die Meßgenauigkeit ist deshalb nicht groß. Die Auswertung der Messungen erfolgte in der gleichen Weise wie im Falle des Tschitschibabinschen KW⁶⁾. Bei der Abschätzung der Biradikalgehalte wurden für die sogenannten Blindkonstanten des Benzols die Werte $b_{20} = (5.09 \pm 0.12) \cdot 10^{-2} \text{ Std}^{-1}$ für 20° und $b_{65} = (4.91 \pm 0.18) \cdot 10^{-2} \text{ Std}^{-1}$ für 65° verwendet. Weiterhin wurde davon ausgegangen, daß den Biradikalen des Wittigschen KW die temperaturunabhängige spezifische Umwandlungskonstante $a = 5.2 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mMol}^{-1} \cdot \text{Std}^{-1}$ zugeordnet werden kann.

Aus diesen Messungen geht also hervor, daß nur die bei 65° untersuchte Benzollösung des Wittigschen KW (Tab. 2) eine gegenüber dem reinen Lösungsmittel eindeutig erhöhte Para-Orthowasserstoffumwandlung bewirkt, während die bei 20° untersuchte Benzollösung (Tab. 1) innerhalb der Meßgenauigkeit die gleiche Umwandlung verursacht wie das reine Lösungsmittel. Der Biradikalgehalt des Wittigschen KW beträgt nach diesen Messungen bei 65° $5 \pm 2\%$. Aus dem Untersuchungsergebnis bei 20° kann man schließen, daß der Biradikalgehalt bei dieser Temperatur kleiner als 3% ist.

Dieser Befund unterscheidet sich also erheblich von dem Ergebnis der Schwabschen Untersuchungen²⁾. Mit dem Resultat der magnetischen Messungen von Müller³⁾ stimmt er dagegen größenordnungsmäßig überein. Das Schwabsche Ergebnis kann dabei zweifellos nicht auf Meßungenauigkeiten zurückgeführt werden, sondern findet offensichtlich seine Erklärung darin, daß in der von Schwab und Mitarb.²⁾ unter-

⁵⁾ G.-M. Schwab und E. Agallidis, Z. physik. Chem., Abt. B **41**, 59 (1938).

⁶⁾ H. Hartmann, H.-D. Brauer und H. Schäfer, Z. physik. Chem. N. F. [Frankfurt/M.] **61**, 119 (1968).

suchten Reaktionslösung, die neben dem Wittigschen KW nachweislich auch noch nicht umgesetzte Dichlorverbindung ($C_{40}H_{30}Cl_2$) enthielt, radikalische Zwischen- bzw. Nebenprodukte vorgelegen haben. Der gleiche Sachverhalt wurde auch beim Tschitschibabinschen KW festgestellt. Auch bei dieser Verbindung ergaben die magnetischen Messungen^{7,8)} und die Parawasserstoffmessungen⁶⁾ an Benzollösungen der reinen Substanz übereinstimmend, daß in diesen Lösungen ein deutlich geringerer Anteil an paramagnetischen Molekülen (bei 20° etwa 2%) vorliegt als in der von Schwab und Mitarb.¹⁾ untersuchten Reaktionslösung (bei 20° ca. 10%).

Bereits Theilacker und Mitarb.⁹⁾ machten darauf aufmerksam, daß radikalische Zwischenprodukte in den Reaktionslösungen des Wittigschen bzw. Tschitschibabinschen KW die von Schwab und Mitarb. gefundenen Biradikalgehalte vorgetäuscht haben könnten. Für die Richtigkeit dieser Deutung sprechen insbesondere auch die Untersuchungen an derartigen Mischlösungen mit Hilfe der ESR-Methode. Fügt man z. B. zu einer Lösung des reinen Wittigschen KW eine Lösung der Dichlorverbindung zu, so steigt der Radikalgehalt der Mischlösung — zweifellos infolge einer Reaktion des Kohlenwasserstoffs mit der Dichlorverbindung, bei der intermediär radikalische Produkte gebildet werden — zunächst stark an, erreicht nach einiger Zeit einen Maximalwert und nimmt danach allmählich wieder ab. Gleichzeitig beobachtet man dabei eine Veränderung der ursprünglichen Farbe der Lösung des Kohlenwasserstoffs. Je nach der Menge der zugegebenen Dichlorverbindung tritt innerhalb weniger Stunden bzw. mehrerer Tage ein Farbumschlag von Tiefblauviolett über Rot, Orange nach Gelb ein. Die qualitativen Untersuchungen ergaben folgendes: Mischlösungen der genannten Art des Wittigschen sowie des Tschitschibabinschen KW weisen, sofern sie augenscheinlich noch die Farbe der Lösungen der Kohlenwasserstoffe zeigen, wie dies z. B. auch bei den von Schwab und Mitarb. untersuchten Reaktionslösungen der Fall war, einen deutlich größeren Radikalgehalt auf als die Lösungen der reinen Kohlenwasserstoffe. Die roten bzw. orangefarbenen Mischlösungen sind ebenfalls noch paramagnetisch; erst die schwach gelben Mischlösungen sind diamagnetisch. Über den Mechanismus der in den Mischlösungen ablaufenden Reaktion, die letztlich zur Bildung von diamagnetischen Molekülen führt, sowie über die Natur der intermediär gebildeten radikalischen Produkte kann auf Grund der bisher durchgeführten Untersuchungen noch keine verbindliche Aussage gemacht werden.

Die mit der p-H₂-Methode an Benzollösungen des reinen Wittig-KW gefundenen Ergebnisse stehen im Einklang mit den theoretischen Vorstellungen, wonach der im thermischen Gleichgewicht gemäß Schema (1) vorliegende Anteil an Biradikalen mit steigender Temperatur zunehmen sollte. Die für den Übergang des diamagnetischen Singulettzustandes in den paramagnetischen Biradikalzustand notwendige Energie ergibt sich nach dem Boltzmannschen Verteilungsgesetz⁶⁾ unter Zugrundelegung des bei 65° festgestellten Biradikalgehaltes von 5% zu 2.9 kcal/Mol. Dieser Wert stimmt mit dem von Seel¹⁰⁾ berechneten Wert von 4 kcal/Mol recht gut überein. Der An-

⁷⁾ E. Müller und I. Müller-Rodloff, Liebigs Ann. Chem. **517**, 134 (1935).

⁸⁾ W. Theilacker, H. Schulz, U. Baumgarte, H.-G. Drössler, W. Rhode, F. Thater und H. Uffmann, Angew. Chem. **69**, 322 (1957).

⁹⁾ W. Theilacker und W. Ozegowski, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 898 (1940).

¹⁰⁾ F. Seel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 182 (1948).

regungsenergie von 2.9 kcal/Mol entspricht nach dem Boltzmannschen Verteilungsgesetz bei 20° ein Biradikalgehalt von 2.5%. Hiernach sollten also in der bei 20° untersuchten $1.15 \cdot 10^{-3}$ m Benzollösung des Wittigschen KW ca. $1.7 \cdot 10^{16}$ Biradikale/cm³ vorgelegen haben, deren Beitrag zur Katalyse der Para-Orthowasserstoffumwandlung allerdings -- wie bereits erwähnt -- meßtechnisch nicht mehr erfaßt werden konnte. Zweifellos wird hierdurch die Sicherheit, die man den gemachten Aussagen beimessen kann, eingeschränkt.

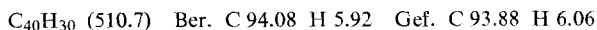
Obwohl die hier beschriebenen Untersuchungen nur eine grobe Abschätzung der Biradikalgehalte des Wittigschen KW bei 20° und 65° erlauben, so haben sie doch einwandfrei einen weiteren Nachweis dafür erbracht, daß die Parawasserstoff-Methode durchaus zum Studium des magnetischen Verhaltens von Verbindungen der Art des Tschischibabinschen KW, also von Biradikaloiden brauchbar ist (vgl. hierzu die Arbeiten von Müller und Mitarbb.¹¹⁾ sowie von Hartmann und Mitarbb.⁶⁾). Nähere Informationen über den Radikalzustand der paramagnetischen Moleküle dieser Verbindungen liefert diese Methode -- genauso wie die Methode von Gouy -- allerdings nicht. Für eine detaillierte Untersuchung des Paramagnetismus der Biradikaloidoide muß die ESR-Methode herangezogen werden¹²⁾. Über derartige Untersuchungen des Wittigschen KW wird in einer weiteren Arbeit berichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die zur Messung benutzte Apparatur sowie die Meßmethode wurden bereits früher im einzelnen beschrieben^{5,6)}.

Der Wittigsche Kohlenwasserstoff (1.2-Bis-(4-benzhydryliden-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-äthan) wurde nach einer Vorschrift von Wittig und Mitarb.¹³⁾ dargestellt. Die Analyse des zweifach umkristallisierten Kohlenwasserstoffs ergab folgende Werte:



Für die kinetischen Untersuchungen wurde Benzol p. a. von Merck verwendet. Es wurde mit Natrium vollständig entwässert und durch sechsmaliges Einfrieren mit flüssigem Stickstoff und Evakuieren (10^{-3} Torr) sorgfältig entgast. Die kinetischen Messungen wurden stets unter Lichtausschluß durchgeführt.

¹¹⁾ E. Müller, A. Rieker, K. Scheffler und A. Moosmayer, *Angew. Chem.* **78**, 98 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 6 (1966).

¹²⁾ H.-D. Brauer, H. Stieger und H. Hartmann, *Z. physik. Chem. N. F.* [Frankfurt/M.] **63**, 50 (1969).

¹³⁾ G. Wittig und B. Fartmann, *Liebigs Ann. Chem.* **554**, 213 (1943).