

ÜBER DEN PIEZOMAGNETISMUS DER BIFLAVENYLIDENE

Ernst Bayer, Kurt Müller, Bruno Krämer und Klaus Scheffler

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 6 July 1964)

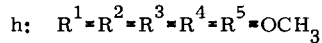
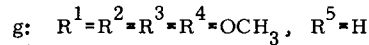
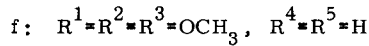
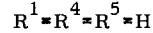
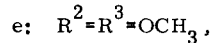
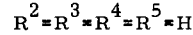
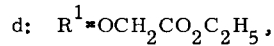
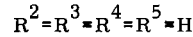
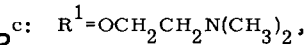
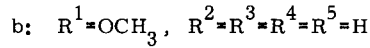
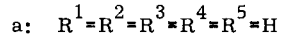
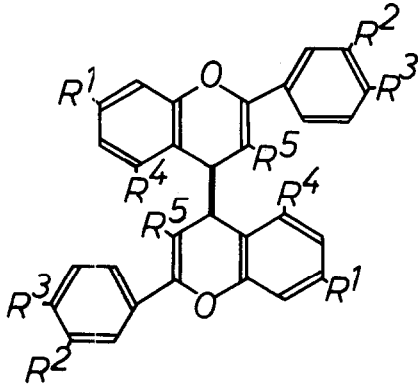
Unter den kürzlich (1) synthetisierten substituierten Biflavenylidenen (Ia-h) finden sich Substanzen, die neben Piezochromie ein neues Phänomen zeigen, das wir Piezomagnetismus nennen. In Analogie zur Piezochromie (2-5) verstehen wir unter Piezomagnetismus die Erscheinung, daß diamagnetische Substanzen unter Druckeinwirkung paramagnetisch werden, also Radikalcharakter annehmen.

Schon beim Reiben mit dem Spatel verändern die gelben Biflavenylidene (Ib-g) ihre Farbe nach Blutrot und gleichzeitig tritt ein partieller Radikalcharakter auf. Die in Tab. 1 angegebenen Radikalgehalte sind nach 10-stündigem Reiben unter Stickstoffatmosphäre in einer Porzellankugelmühle erhalten worden, wonach der optimale Wert jeweils erreicht ist. Der Radikalgehalt ist mittels Elektronenspinresonanz (Gerät V 4500, Varian AG) durch Vergleich mit Diphenylpicrylhydrazyl als Standard ermittelt worden.

Normalerweise zeigen die Substanzen unbehandelt keinen Radikalanteil. Lediglich bei Ie, If und Ig kann bei hoher Empfindlichkeit (Nachweisgrenze 0,001 %) eine Spur Radikalgehalt festgestellt werden, da bei der Füllung der Meßröhrchen Reibungsdruck auch bei vorsichtigem Arbeiten nicht völlig auszuschließen ist.

Beim Reiben der Substanzen in der Kugelmühle werden Radikalgehalte bis zu 2 % erhalten. Bei den Methoxybiflavenylidenen ist der Radikalgehalt der in 3- und 5-Stellung unsubstituierten Verbindungen am

größten. Eine behindernde Gruppe in Nachbarschaft zu der die beiden Ringsysteme verknüpfenden Doppelbindung (Ig) setzt den erreichbaren Radikalgehalt herab. Beim Quercetylen-decamethyläther (Ih) mit zwei behindernden Methoxylgruppen tritt kein Piezomagnetismus mehr auf; diese Substanz zeigt auch keine Piezochromie. Neben dem sterischen Effekt treten aber auch elektronische Beeinflussungen des Piezomagnetismus auf, wie die Werte für verschiedene Alkoxygruppen in 7-Stellung (Ic, d) zeigen.



Der Piezomagnetismus klingt bei den Verbindungen Ia-e innerhalb von 3-45 Tagen nach der Druckeinwirkung ab (vgl. Abbild. 1).

Im gleichen Maß, wie der Magnetismus abklingt, geht auch die rote Farbe auf ihren ursprünglichen Gelbton zurück. Dieser parallele reversible Verlauf von Piezochromie und Piezomagnetismus legt nahe, daß beide Effekte bei den Biflavenylidenen gleichen Ursprungs sind.

Tab. 1 RADIKALGEHALTE VERSCHIEDENER BIFLAVENYLIDENE

Biflavenyliden	Radikalgehalt (%)	
	ungerieben	gerieben
Biflavenyliden-(4) (Ia)	----	0,33
Bis-[7-( $\beta$ -dimethylaminoäthyl- oxy)-flavenyliden-(4)] (Ic)	----	0,004
Bis-[7-(carbäthoxy-methoxy)- flavenyliden-(4)] (Id)	----	0,007
Bis-[3',4'-Dimethoxy-flavenyl- iden-(4)] (Ie)	0,002	0,4
Bis-[7,3',4'-Trimethoxy-flave- nyliden-(4)] (If)	0,004	2,0
Bis-[5,7,3',4'-Tetramethoxy- flavenyliden-(4)] (Ig)	0,004	0,08
Bis-[3,5,7,3',4'-Pentamethoxy- flavenyliden-(4)] (Ih)	----	----
Dehydrobianthron	0,005	0,008

Tab. 2 RADIKALGEHALTE VON BIFLAVENYLIDENEN NACH VER-  
SCHIEDENEN BEHANDLUNGEN

Biflavenyliden	Radikalgehalt (%)		
	unge- rieben	gerieben	geriebene Form mit Methanol be- handelt
Bis-[3',4'-Dimethoxy-flavenyl- iden-(4)] (Ie)	0,002	0,48	0,03
Bis-[7,3',4'-Trimethoxy-flave- nyliden-(4)] (If)	0,007	1,5	0,07

Bei dem partiell sterisch gehinderten Octamethoxybiflavenyliden (Ig) und bei dem am stärksten paramagnetischen Hexamethoxybiflavenyliden (If) klingen Magnetismus (vgl. Ig in Abbild. 1) und Farbe über längere Zeit hinweg nur langsam ab. Auch mit zunehmender Temperatur nehmen bei den untersuchten Substanzen (Ie - g) Magnetismus (Abbild. 2a) und Farbe ab. Bei dem Octamethoxybiflavenyliden (Ig) konnte die Temperaturabhängigkeit nicht weiter als bis  $90^{\circ}\text{C}$  verfolgt werden, da diese Substanz sich ab  $100^{\circ}\text{C}$  auch unter Stickstoff zu zersetzen beginnt.

Man braucht nun jedoch nicht solange zu warten bis Magnetismus und Farbe von selbst abklingen, sondern kann durch Lösen der roten piezomagnetischen und piezochromen Form in wenig Methanol und Abdampfen des Methanols die in ihren Analysendaten sowie chemischem und physikalischem Verhalten identische Ausgangsverbindung sofort wieder erhalten, (vgl. Abklingen des Magnetismus beim Umlösen in Tab. 2).

Da die ESR-Spektren im Festzustand vermessen werden müssen, können keine Feinstrukturen erhalten werden.

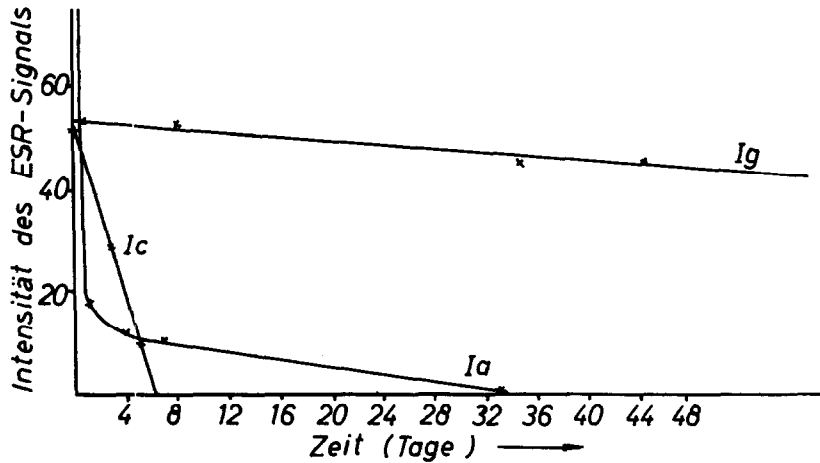
#### DISKUSSION DER ERGEBNISSE

G. Kortüm und Mitarb. nehmen an, daß Piezochromie und Thermo-  
chromie allgemein auf die gleiche Konstellationsisomerie zurückzu-  
führen sei. Dieser Ansicht ist für die Thermo-  
chromie des Dehydrobianthrone von verschiedenen Seiten widersprochen worden (7-9), da  
bei der thermochromen Form des Dehydrobianthrone Paramagnetis-  
mus nachgewiesen worden ist. Nach diesen Autoren (7-9) sollte des-  
halb die Thermo-  
chromie auf ein Biradikal zurückgehen. Der von uns  
erstmalig geführte Nachweis, daß auch bei den piezochromen Formen  
der Biflavenylidene Paramagnetismus nachzuweisen ist, scheint für  
Radikale und gegen Konstellationsisomere zu sprechen. Nun ist aber

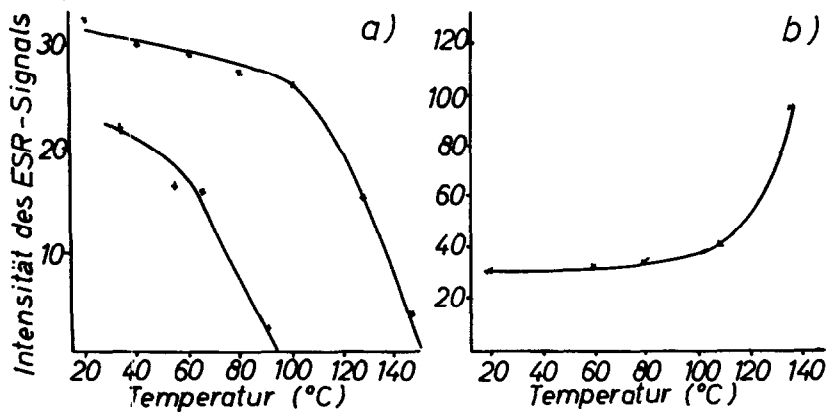
der paramagnetische Anteil des Dehydrobianthrone auch nach dem Reiben in der Kugelmühle bei Raumtemperatur sehr klein (Tab. 1). Auffallend ist darüber hinaus, daß sich bei den Biflavenylidenen nach den in Tab. 1 angegebenen Werten der Radikalgehalt um nahezu drei Zehnerpotenzen unterscheidet, während die Intensität der roten Farbe immer annähernd die gleiche ist. Dies legt nahe, daß für den Piezomagnetismus und für die Piezochromie zwei verschiedene Zustandsformen des Biflavenylidens verantwortlich sind.

Die gelbe und die rote Form des Biflavenylidens könnten demnach diamagnetische Konstitutionsisomere sein, die über eine paramagnetische radikalische Zwischenstufe ineinander umgewandelt werden. Einen Aufschluß hierüber kann nur der Vergleich der Abklingkurven mittels der Reflektionsspektroskopie und Elektronenresonanz ergeben. Eine Übertragung dieser Ansichten auf die Verhältnisse bei der Thermochromie könnte die widersprüchlichen Ansichten beim Dehydrobianthron auf einer Nenner bringen. Leider zeigen die Biflavenylidene keine Thermochromie und auch keine Zunahme des paramagnetischen Anteils mit erhöhter Temperatur, wie dies beim Dehydrobianthron zu beobachten ist. (vgl. Abb. 2b). Durch diesen Befund wird aber sichergestellt, daß die Piezochromie tatsächlich ein Effekt des Reibungsdruckes ist und nicht eine verkappte Thermochromie, verursacht durch einen evtl. lokalen Temperaturanstieg beim Reiben, wie dies für alle Moleküle, die sowohl Thermochromie als auch Piezochromie zeigen, möglich wäre.

Die ungewöhnliche Beobachtung, daß man die physikalischen Eigenschaften von einigen organischen Molekülen durch alleinige Druckanwendung grundlegend verändern und diese sogar in Radikale überführen kann, ist demnach gesichert, wenngleich vorderhand theoretisch auch schwer zu deuten.



Abbild. 1 Zeitliche Abnahme des Paramagnetismus nach dem Reiben in der Kugelmühle bei Biflavenyliden-(4) (Ia), Bis-[7-( $\beta$ -dimethylamino-äthoxy)-flavenyliden-(4)] (Ic) und Bis-[5, 7, 3', 4'-tetramethoxy-flavenyliden-(4)] (Ig)



Abbild. 2 Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus a) bei der geriebenen Form von Bis-[7, 3', 4'-trimethoxy-flavenyliden-(4)] (If) und Bis-[5, 7, 3', 4'-tetramethoxy-flavenyliden-(4)] (Ig) sowie b) bei der piezochromen Form des Dehydrobianthrons

## LITERATUR

- (1) E. Bayer und B. Krämer, Chem. Ber. 97, 1057 (1964).
- (2) G. Kortüm, Angew. Chemie 70, 14 (1958).
- (3) W. Theilacker, G. Kortüm und G. Friedheim, Chem. Ber. 83, 5081 (1950).
- (4) J. F. D. Mills und S. C. Nyburg, J. chem. Soc. (London) 1963, 927.
- (5) J. H. Day, Chem. Reviews 63, 65 (1963).
- (6) G. Kortüm, W. Theilacker und G. Schreyer, Z. physik. Chem. 11, 182 (1957).
- (7) Y. Hirshberg, E. Loewenthal, E. D. Bergmann und B. Pullman, Bull. Soc. chim. France 18, 88 (1951).
- (8) R. B. Woodward und E. Wasserman, J. Amer. Chem. Soc. 81, 5007 (1959).
- (9) W. G. Nielsen und G. K. Fraenkel, J. Chem. Physics 21, 1619 (1953).