

## NOTIZEN

## Über die magnetischen Eigenschaften des Schlenkschen Tetraphenyl-*m*-xylylens

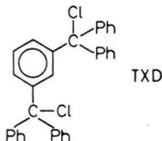
EMIN ULUSOY \*

2. Chemisches Institut der Universität Istanbul

und

HERMANN HARTMANN und JOACHIM HEIDBERG  
Institut für physikalische Chemie der Universität  
Frankfurt am Main(Z. Naturforschg. **21 b**, 249 [1969]; eingegangen am 16. Oktober 1968)

In ihrer eingehenden Untersuchung „Zur Frage der Metachinoide“ kamen SCHLENK und Mitarb.<sup>1</sup> zu dem Schluß, daß der als Prototyp für ein metachinoides System zu betrachtende Kohlenwasserstoff (U), das Schlenksche Tetraphenyl-*m*-xylylen, welcher bei der Einwirkung von Metall auf Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid (TXD) entsteht, nicht metachinoid ist, sondern im Molekül zwei Atome dreiwertigen Kohlenstoffs



enthält. U wandelt sich bereits in verdünnter Lösung bei Zimmertemperatur in ein farbloses, schwer lösliches Produkt der Zusammensetzung von Tetraphenyl-*m*-xylylen um.

Die von SCHLENK beschriebene Violettfärbung der benzolischen Lösung nach der vollständigen Abspaltung des Chlors von TXD beobachteten MÜLLER und Mitarb.<sup>2</sup> nicht. REITZ und WEISSMAN<sup>3</sup> berichteten, daß in dem „Biradikal“ U die Geschwindigkeit des Spinaustausches zwischen den beiden Triphenylmethylgruppen klein im Vergleich zu <sup>13</sup>C-Hyperfeinwechselwirkung ( $\Delta\nu \approx 100$  MHz) ist. Nach diesem Befund sollte die Triplett-Singulett-Aufspaltung  $\Delta E$  klein gegen  $h\Delta\nu$  sein (wo  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum ist), i. e. praktisch Entartung zwischen Singulett- und Triplettzustand vorliegen. Gerade für das Molekül U ist aber für die bei Zimmertemperatur zugänglichen Kernkonfigurationen  $|\Delta E| \gg h\Delta\nu$  zu erwarten. Um dieses Paradoxon aufzuklären, führten wir weitere Elektronenspinresonanz (ESR)-Untersuchungen sowie Messungen der statischen magnetischen Suszeptibilität an chemisch definierten Systemen aus.

Bei der Darstellung von TXD nach der Grignard-Methode folgten wir dem Verfahren von SCHLENK und

BRAUNS<sup>1</sup>. Erhalten wurden farblose Kristalle von TXD. Schmp. 141 °C<sup>1</sup>. Das Protonenresonanz-Spektrum von TXD, in Tetrachlorkohlenstoff sowie in Thionylchlorid bei Zimmertemperatur aufgenommen, zeigt ein Signal mit der chemischen Verschiebung 0,1 ppm feldaufwärts von Benzol. Unmittelbar vor der Chlorabspaltung wurde die Lösung des extrem feuchtigkeitsempfindlichen TXD (1 g) in Benzol (3 ml) mit Acetylchlorid (3 ml) 1 Stde. im Sieden gehalten und anschließend das Flüchtige entfernt. Diese und alle folgenden Operationen wurden im Hochvakuum unter Luftausschluß ausgeführt. Chlor wurde nach Zugabe von Benzol bzw. Toluol (10 ml) mit Kupferbronze, die einen Tag bei 150° i. Vak. getrocknet worden war, bei 80–90° in etwa 3 Stdn. unter Schütteln abgespalten. Die anfangs farblose Lösung schlug über gelb, die Farbe des Monoradikals, orange nach violett um. In der filtrierten, klaren Lösung von U begann sich nach 4 bis 5 Stdn. bei Zimmertemperatur der weiße Niederschlag abzuscheiden<sup>1,2</sup>. Zur Messung kamen die klaren Lösungen unmittelbar nach der Chlorabspaltung. Ältere, schwach violette Proben mit bereits teilweise abgeschiedenem Niederschlag zeigten die gleichen qualitativen Ergebnisse.

Mit Hilfe des ESR-Spektrometers E-3 der Fa. Varian konnte in der Lösung von U bei Zimmertemperatur ein Signal, welches eindeutig U zuzuordnen ist, nicht beobachtet werden. Die glasig erstarrten Lösungen von U in Toluol zeigten im Halbfeldbereich ( $g \approx 4$ ) bei 80 °K keine Absorption. In Lösung ließen sich zwar Spuren eines Radikals nachweisen; das wohlaufgelöste ESR-Spektrum scharfer Linien besitzt keine Mittellinie, was darauf hinweist, daß von den Gruppen äquivalenter Protonen, die mit dem ungepaarten Elektron gekoppelt sind, mindestens eine ungerade Anzahl Protonen enthält. Messungen der statischen magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  nach der Protonenresonanz-Methode<sup>4</sup> ergaben, daß  $\chi(U) < \chi(TXD) \approx \chi(\text{Benzol})$ . Das Molekül U ist mithin im Grundzustand diamagnetisch (und möglicherweise assoziiert). Daß U stärker diamagnetisch als TXD, kann im Sinne des Selwood-Effekts<sup>5</sup> gedeutet werden. Damit ist der eingangs diskutierte Widerspruch aufgehoben. Gleichwohl überrascht, daß bei der vollständigen Chlorabspaltung von TXD ein diamagnetisches Produkt entsteht.

Wir danken Herrn J. v. JOUANNE für sorgfältige Hilfe bei den Kernresonanzmessungen, Herrn Dr. H.-D. BRAUER und Herrn Dr. H. STIEGER für die freundliche Mitteilung von Versuchsergebnissen vor ihrer Veröffentlichung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für eine Sachbeihilfe.

\* Forschungsaufenthalt am Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main, Juni bis Oktober 1966. Die Untersuchung wurde während dieser Zeit ausgeführt.

<sup>1</sup> W. SCHLENK u. M. BRAUNS, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 661 [1915].

<sup>2</sup> EU. MÜLLER u. W. BUNGE, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2164 [1936]; EU. MÜLLER u. I. MÜLLER-RODLOFF, Liebigs Ann. Chem. **517**, 149 [1935].

<sup>3</sup> D. C. REITZ u. S. I. WEISSMAN, J. chem. Physics **33**, 700 [1960].

<sup>4</sup> W. C. DICKINSON, Phys. Rev. **81**, 717 [1951]; J. HEIDBERG u. J. A. WEIL, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5173 [1964]; H. J. FRIEDRICH, Z. Naturforschg. **19 b**, 663 [1964].

<sup>5</sup> P. W. SELWOOD, Magnetochemistry, 2nd Ed., Interscience, New York–London 1956, S. 262; EU. MÜLLER, A. RIEKER, K. SCHEFFLER u. A. MOOSMAYER, Angew. Chem. **78**, 98 [1966]. Ein Anisotropie-Effekt kann hier nicht ausgeschlossen werden.