

Über das Radikal 1,3,5-Benzoltris(diphenylmethyl). Tetramere und Quartetzustand

Wolfgang Wilker, Gerd Kothe und Herbert Zimmermann*

Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.,
D-7800 Freiburg, Albertstr. 21

Eingegangen am 12. Dezember 1974

Das Dreispinsystem 1,3,5-Benzoltris(diphenylmethyl) (**1**) wurde durch Umsetzung äquivalenter Mengen von 1,3,5-Benzoltris(diphenylmethyl)natrium in flüssigem Ammoniak und 1,3,5-Tris(chlorodiphenylmethyl)benzol in Toluol dargestellt. Das sehr sauerstoffempfindliche Kohlenstoffradikal assoziiert in toluolischer Lösung bei 293 K nahezu vollständig zu diamagnetischen Tetrameren. Der Assoziationsgrad ist im Intervall $1.8 \cdot 10^{-3} \leq c_0 \leq 2.2 \cdot 10^{-2}$ mol/Liter konzentrationsunabhängig. Die Struktur der Tetrameren wird diskutiert. Die Tetrameren stehen in Lösung mit kleinen Mengen paramagnetischer Spezies im Gleichgewicht, die sich ESR-spektroskopisch nachweisen lassen. Sie werden durch Öffnen einer oder mehrerer C–C-Bindungen im Tetrameren gebildet. Drei Typen von Radikalspezies lassen sich ESR-spektroskopisch unterscheiden. Unter ihnen beansprucht das monomere Dreispinsystem **1** mit Quartetzustand ($\uparrow\uparrow\uparrow$) besonderes Interesse.

1,3,5-Benzenetris(diphenylmethyl). Tetramers and Quartet State

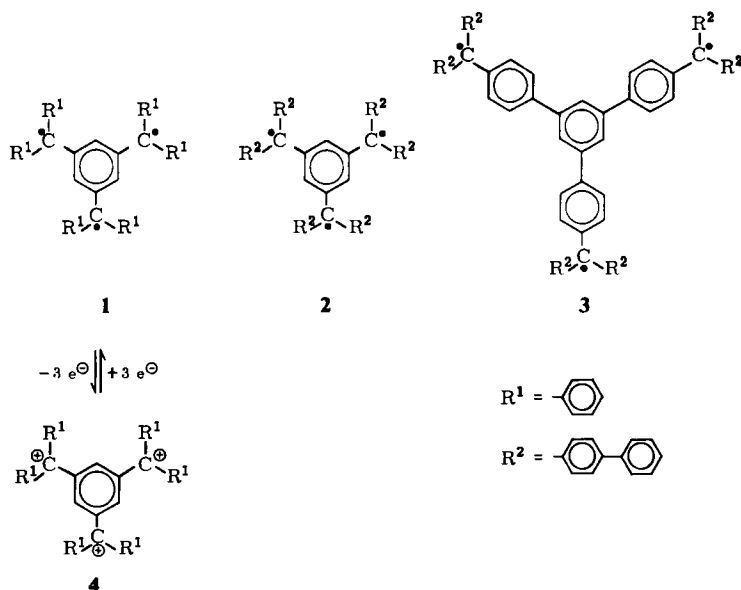
1,3,5-Benzenetris(diphenylmethyl) (**1**) has been prepared by reaction of equimolar solutions of 1,3,5-benzenetris(diphenylmethyl)sodium in liquid ammonia and 1,3,5-tris(chlorodiphenylmethyl)benzene in toluene. The carbon radicals **1**, which are extremely air-sensitive, associate in solution to form diamagnetic tetramers. The degree of association does not depend on the concentration within the range $1.8 \cdot 10^{-3} \leq c_0 \leq 2.2 \cdot 10^{-2}$ mole/litre. The structure of the tetramers is discussed. They are in equilibrium with a small amount of paramagnetic species formed by C–C bond opening. Three types of radical species have been detected by e.s.r. spectroscopy. Among them the monomeric three-spin system **1**, which has a quartet state ($\uparrow\uparrow\uparrow$), is of particular interest.

Organische Radikale mit drei ungepaarten Elektronen (Dreispinsysteme)^{1–11} interessieren einerseits wegen ihres Spinzustands, der Einblick in die Wechselwirkung der Radikal-

- ¹⁾ G. Schmauß, H. Baumgärtel und H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **77**, 619 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 596 (1965).
- ²⁾ M. B. Neiman, E. G. Rozantsev und V. A. Golubev, *Izv. Acad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1965**, 548 [*C. A.* **63**, 572 d (1965)].
- ³⁾ R. Kuhn, F. A. Neugebauer und H. Trischmann, *Angew. Chem.* **77**, 43 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 72 (1965).
- ⁴⁾ A. Hudson und G. R. Luckhurst, *Mol. Phys.* **13**, 409 (1967).
- ⁵⁾ J. Bretschneider und K. Wallenfels, *Tetrahedron* **24**, 1069 (1968).
- ⁶⁾ G. Kothe, C. Nowak, K.-H. Denkel, E. Ohmes und H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **82**, 521 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 520 (1970).
- ⁷⁾ G. Kothe, E. Ohmes, J. Brickmann und H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **83**, 1015 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 938 (1971).
- ⁸⁾ G. Kothe, F. A. Neugebauer und H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **84**, 890 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 830 (1972).
- ⁹⁾ G. Kothe und H. Zimmermann, *Tetrahedron* **29**, 2305 (1973).
- ¹⁰⁾ G. Kothe, J. Brickmann und H. Zimmermann, *Advan. Mol. Relax. Proc.* **5**, 277 (1973).
- ¹¹⁾ C. Nowak, G. Kothe und H. Zimmermann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78**, 265 (1974).

elektronen gewährt, andererseits wegen ihres Assoziationsverhaltens. Im Gegensatz zur Dimerisierung bei Monoradikalen kann hier mit der Ausbildung von Assoziaten höherer Ordnung gerechnet werden.

Unter den Dreispinsystemen beanspruchen die Kohlenstoffradikale 1–3 besonderes Interesse. Sie sind als Abkömmlinge des Gomberg'schen Radikals aufzufassen, das zu den bestuntersuchten Monoradikalen gehört. Triphenylmethyl ist bei Raumtemperatur in unpolaren Lösungsmitteln weitgehend dimerisiert¹²⁾. Demgegenüber liegt Tris(4-biphenyl)methyl unter den gleichen Bedingungen praktisch vollständig als Monomeres vor¹³⁾. Dieses Assoziationsverhalten sollte in abgewandelter Form auch bei 1–3 wiederzufinden sein.



ESR-Spektroskopische Untersuchungen am Dreispinsystem **2** haben ergeben, daß die Molekel einen Quartett-Grundzustand ($\uparrow\uparrow$) besitzt. Sie steht in Toluol mit Dimeren im Gleichgewicht. Die Assoziationskonstante bei 263 K beträgt $K = (6.7 \pm 0.3) \cdot 10^3$ Liter/mol, die Assoziationsenthalpie $\Delta H^0 = 0$. Die beobachtete Enthalpie läßt eine Assoziation über σ -Bindungen als unwahrscheinlich erscheinen. Die Dimerisierung von **2** ist thermodynamisch gesehen ausschließlich eine Folge der Entropiezunahme des Systems, $\Delta S^0 = 17.6$ cal/grad mol. Die Bindung im Dimeren wurde deshalb als Entropiebindung bezeichnet^{7, 10)}.

Das Dreispinsystem **3** hat nach ESR-spektroskopischen Untersuchungen ebenfalls einen energetisch tief liegenden Quartettzustand. Wegen der sehr geringen Löslichkeit des Radikals und wegen Folgereaktionen, die das Radikal mit dem Lösungsmittel eingeht, war es nicht möglich, das Assoziationsverhalten von **3** aufzuklären. Einiges spricht jedoch dafür, daß **3**, ähnlich wie sein Grundkörper, in toluolischer Lösung weitgehend monomer ist⁹⁾.

Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen sind die physikalischen Eigenschaften des Dreispinsystems 1,3,5-Benzoltris(diphenylmethyl) (**1**). Erste Versuche zur Herstellung

¹²⁾ K. H. Fleurke, J. de Jong und W. Th. Nauta, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **82**, 713 (1963).

¹³⁾ E. Ohmes, G. Kothe, A. Naujok und H. Zimmermann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **75**, 895 (1971).

der Verbindung wurden bereits 1937 von *Leo* beschrieben¹⁴⁾. Die Ergebnisse dieses Autors decken sich jedoch nicht mit unseren eigenen Resultaten. Es erscheint uns deshalb fraglich, ob *Leo* bei seinen Versuchen das gewünschte Radikal **1** in Händen hielt.

In unserem Laboratorium gelang die Darstellung von **1** durch Umsetzung äquivalenter Mengen von 1,3,5-Benzoltris(diphenylmethylnatrium) in flüssigem Ammoniak mit 1,3,5-Tris(chlordiphenylmethyl)benzol in Toluol. Aus der toluolischen Phase läßt sich das Radikal nach Abtrennung des gebildeten Natriumchlorids als gelbes Pulver in praktisch quantitativer Ausbeute isolieren¹⁵⁾.

Zur Synthese geht man von Trimesinsäure-triäthylester aus, der mit Phenyllithium in 1,3,5-Benzoltris(diphenylmethanol) und anschließend mit Acetylchlorid in das Trichlorid umgewandelt wird. Die direkte Enthalogenerierung unter schonenden Bedingungen in ätherischer Lösung mit Zinkpulver oder mit Molekularsilber lieferte Präparate, deren geringer Enthalogenerierungsgrad eine Isolierung von **1** nicht ermöglichte. Dieser Befund ist überraschend, da Monoradikale der Triarylmethyl-Reihe auf diesem Weg gut zugänglich sind.

Demgegenüber erfolgt die oben beschriebene, indirekte Enthalogenerierung praktisch quantitativ. Dazu wird die blaue Lösung von Natrium in Ammoniak mit dem Trichlorid in geringem Unterschub zur Reaktion gebracht unter Bildung des Trinatriumsalzes. Anschließend setzt man die bordeauxrote Lösung unter kräftigem Rühren mit der äquivalenten Menge einer Lösung des Trichlorids in Toluol um. Nach beendeter Reaktion ist die Ammoniakphase farblos, die Toluolphase orange-gelb. Nach Abziehen des Ammoniaks wird die Toluolphase vom ausgeschiedenen Natriumchlorid befreit, i. Vak. eingedampft und i. Hochvak. getrocknet. Das Radikal **1** ist sehr sauerstoffempfindlich, alle Operationen müssen deshalb unter strengem Sauerstoffausschluß in geschlossener Apparatur ausgeführt werden.

Trotz Trocknen i. Hochvak. gelang es nicht, die Substanz unter schonenden Bedingungen restlos vom Lösungsmittel zu befreien. Toluol war im IR-Spektrum anhand der aliphatischen CH-Valenzschwingung bei 2900 cm^{-1} nachweisbar. Die Elementaranalyse weist darauf hin, daß die Menge des eingeschlossenen Lösungsmittels wechselt. Auf 1 mol **1** entfallen je nach Versuchsbedingungen 1–3 mol Toluol. Demzufolge besitzen Präparate von **1** keinen definierten Festpunkt.

Bei den anschließend beschriebenen quantitativen Messungen haben wir auf die Isolierung des Radikals **1** wegen der damit verbundenen Gefährdung durch Folgereaktionen verzichtet. Die Konzentration der Lösungen ergibt sich aus der Einwaage an eingesetztem Trichlorid und der Menge des verwendeten Lösungsmittels.

Die Existenz des Dreispinsystems **1** ist ebenfalls durch elektrochemische Untersuchungen gesichert. Wie früher gezeigt wurde, geht das Tricarbenium-Ion **4** unter Aufnahme von drei Elektronen reversibel in **1** über, wobei als Zwischenstufen Radikal-Kationen durchlaufen werden¹⁵⁾.

¹⁴⁾ M. Leo, Ber. Deut. Chem. Ges. **70**, 1691 (1937).

¹⁵⁾ G. Kothe, W. Sümmerrmann, H. Baumgärtel und H. Zimmermann, Tetrahedron **28**, 5949 (1972).

Bestimmung der mittleren Zähligkeit der Assoziat von 1

Bereits früher wurde beobachtet, daß 1 in toluolischer Lösung stark assoziiert ist¹⁾. Wir haben die Messungen mit einer verbesserten Technik wiederholt und die Konzentrationsabhängigkeit des mittleren Teilchengewichts bei 293 K im Intervall $1.8 \cdot 10^{-3} \leq c_0 \leq 2.2 \cdot 10^{-2}$ mol/Liter osmometrisch bestimmt (Abb. 1). Der Meßbereich ist einerseits durch die Löslichkeit des Radikals, andererseits durch die Genauigkeit der Mol.-Masse-Bestimmung bei kleinen Konzentrationen begrenzt.

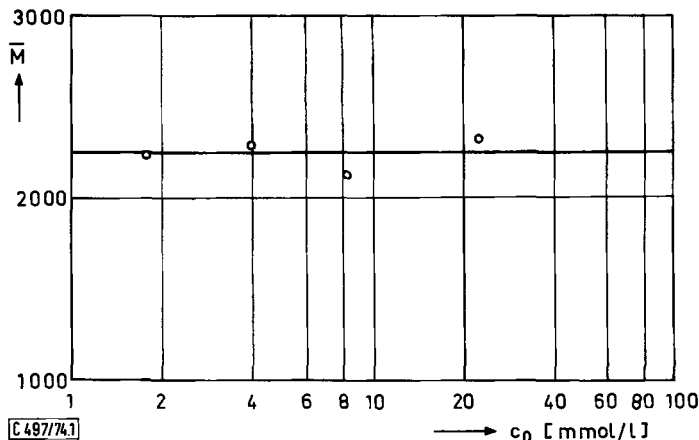


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit der mittleren Mol.-Masse \bar{M} von 1 in Toluol bei 293 K. c_0 = Einwaagekonzentration, bezogen auf Formelgewicht 1

Es ergab sich, daß die mittlere Mol.-Masse von 1 innerhalb der Fehlergrenzen des Verfahrens im betrachteten Intervall unabhängig von der Konzentration ist und bei 293 K im Mittel $\bar{M} = 2250 \pm 50$ g/mol beträgt. Die Mol.-Masse des Monomeren ergibt sich zu $M_1 = 574$ g/mol. Daraus folgt die mittlere Zähligkeit des Assoziats zu $f = 3.9 \pm 0.1$. Die Fehlerangaben beziehen sich auf die Standardabweichung der gemessenen Werte.

Aus der Konzentrationsunabhängigkeit von f kann man schließen, daß im wesentlichen nur eine Teilchensorte die mittlere Mol.-Masse bestimmt. Würden nämlich mehrere Teilchensorten in vergleichbarem Anteil in Lösung miteinander im Gleichgewicht stehen, so sollte die Lage dieser Gleichgewichte von der Konzentration abhängen und damit ebenfalls die mittlere Mol.-Masse. Das Radikal 1 liegt damit in Toluol vorzugsweise als Tetrameres vor, $f = 4$. Kleine Anteile anderer Teilchensorten können jedoch nicht ausgeschlossen werden, da die Genauigkeit der Messungen an den sehr empfindlichen Radikal-lösungen beschränkt ist.

Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der relativen molaren paramagnetischen Suszeptibilität χ/χ_s von 1

Um weiteren Einblick in die Assoziat des Dreispinsystems 1 zu gewinnen, haben wir die molare paramagnetische Suszeptibilität χ von toluolischen Lösungen des Radikals 1 bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen ESR-spektroskopisch gemessen. Die verwendete Anordnung wurde an anderer Stelle ausführlich beschrieben¹³⁾.

Es hat sich bei Messungen an ähnlichen Mehrspinsystemen als zweckmäßig erwiesen, die relative molare paramagnetische Suszeptibilität χ/χ_s einzuführen, die auf die molare paramagnetische Suszeptibilität eines freien Monoradikals χ_s als Standard bezogen ist. Für ein Molekül mit Quartettzustand beträgt $\chi/\chi_s = 5$, mit Dublettzustand $\chi/\chi_s = 1^8)$.

Die Konzentrationsabhängigkeit von χ/χ_s bei 298 K ist in Abb. 2 wiedergegeben. Eine Meßreihe, die für die Temperaturabhängigkeit repräsentativ ist, findet man für die Konzentration $c_0 = 1.17 \cdot 10^{-2}$ mol/Liter in Abb. 3. An beiden Meßreihen fällt auf, daß die relative paramagnetische Suszeptibilität sehr klein ist und sich weder bei großer Verdünnung noch bei hoher Temp. auch nur größenordnungsmäßig einem der oben angegebenen Grenzwerte nähert. Dabei ist zu vermerken, daß die verwendeten Radikalproben, entsprechend der eingangs erörterten Methode der Probenvorbereitung, praktisch vollständig enthalogeniert waren und damit nur das Radikal 1 bzw. seine Assoziate enthalten sollten.

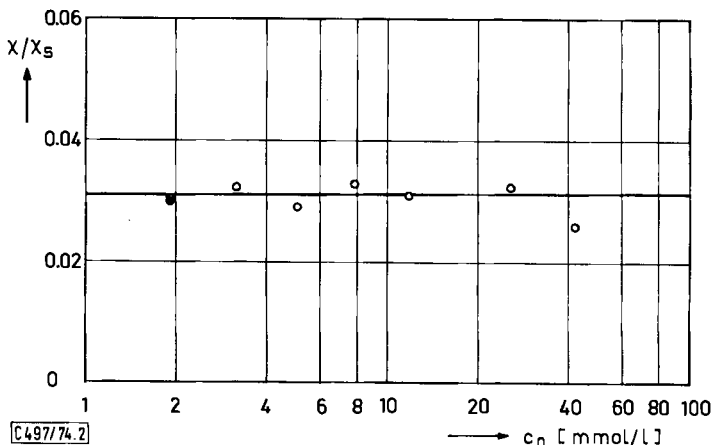


Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit der relativen molaren paramagnetischen Suszeptibilität χ/χ_s von 1 in Toluol bei 298 K. c_0 = Einwaagekonzentration, bezogen auf Formelgewicht 1

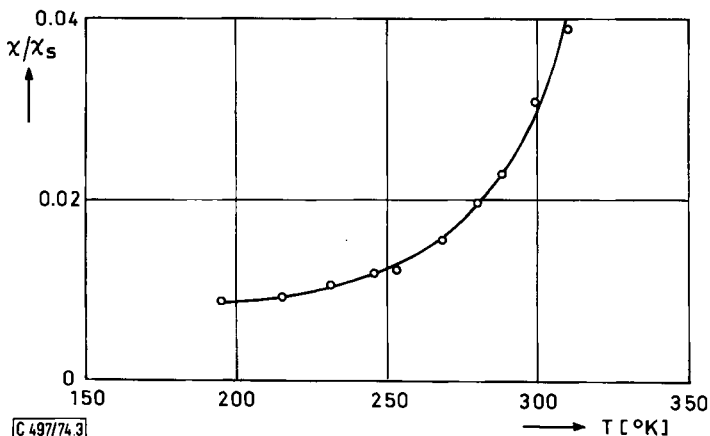


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der relativen molaren paramagnetischen Suszeptibilität χ/χ_s von 1 in Toluol. Die Einwaagekonzentration $c_0 = 1.17 \cdot 10^{-2}$ mol/Liter wurde auf das Formelgewicht von 1 bezogen

Paramagnetische Suszeptibilitäten, die im Vergleich zur Suszeptibilität eines freien Radikals zu gering sind, werden bei anderen Radikalen der Triphenylmethyl-Reihe häufig beobachtet. Als Ursachen werden Assoziation zu diamagnetischen Polymeren, Folgereaktionen zu diamagnetischen Reaktionsprodukten, der Selwood-Effekt und Einschlüsse von Lösungsmitteln in festen Radikalproben zur Diskussion gestellt.

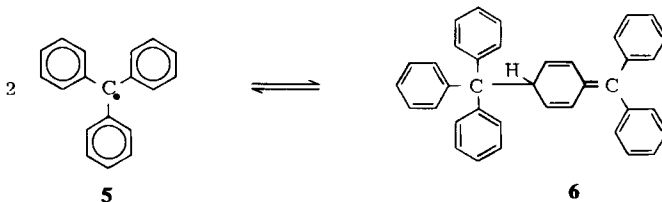
Einschlüsse von Lösungsmittelmolekülen in festen Radikalproben können als Ursache für das Radikaldefizit bei unseren Messungen aufgrund der angewandten Probentechnik ausgeschlossen werden. Desgleichen spielt der Selwood-Effekt keine Rolle. Er wird bekanntlich als Anomalie des diamagnetischen Anteils der Gesamtsuszeptibilität von Radikalen interpretiert und kann damit nur Messungen auf der magnetischen Waage beeinflussen. Dort wird die paramagnetische Suszeptibilität als Differenz aus der gemessenen Gesamtsuszeptibilität und der diamagnetischen Korrektur ermittelt, während die von uns verwandte ESR-spektroskopische Methode direkt die gewünschte paramagnetische Suszeptibilität liefert. Ganz abgesehen davon konnte am Beispiel des Tris(4-biphenyl)methyls gezeigt werden, daß der Selwood-Effekt keine Rolle bei der Interpretation der Gesamtsuszeptibilität spielt¹³⁾.

Als Folgereaktionen sind photochemische Disproportionierungen und Reaktionen mit dem Lösungsmittel zu diskutieren, die beide bei Triphenylmethyl und seinen Derivaten beschrieben wurden^{16, 17)}. Es ist jedoch zu bemerken, daß eine derart starke Abnahme der paramagnetischen Suszeptibilität, wie sie bei **1** beobachtet wurde, unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht mit den Befunden bei anderen Radikalen in Einklang steht. Außerdem ist schwer verständlich, warum der Radikalgehalt der Proben mit steigender Temperatur zunimmt, während bei thermisch beeinflussten Reaktionen eher das Entgegengesetzte zu erwarten wäre.

Als einzige plausible Ursache für den extrem kleinen Radikalgehalt der Proben kommt damit die Assoziation des Dreispinsystems **1** zu diamagnetischen Tetrameren in Frage. Die beobachtete paramagnetische Suszeptibilität ist demgegenüber ein Effekt höherer Ordnung und bedarf einer gesonderten Diskussion.

Struktur und Eigenschaften der Tetrameren **7** von **1**

Das Dreispinsystem **1** kann als Derivat des Triphenylmethyls aufgefaßt werden. Von Triphenylmethyl (**5**) ist bekannt, daß es in Lösung im Gleichgewicht mit diamagnetischen Dimeren **6** steht¹⁸⁾.

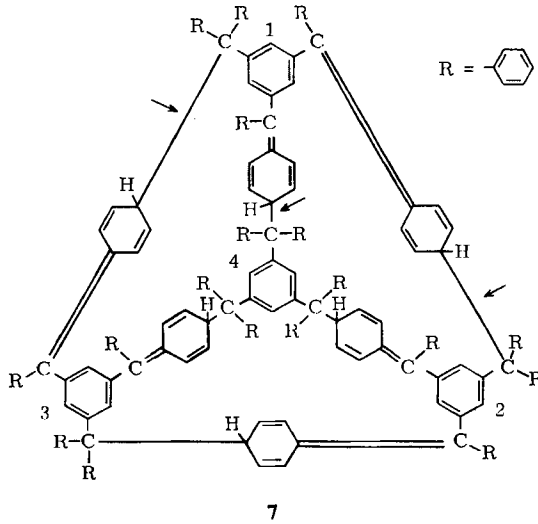


¹⁶⁾ R. L. Letsinger, R. Collat und M. Magnusson, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4185 (1954).

¹⁷⁾ R. M. Dobres und P. W. Selwood, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5731 (1950).

¹⁸⁾ H. Lankamp, W. Th. Nauta und C. MacLean, Tetrahedron Lett. 1968, 249.

Die Assoziationskonstante bei 298 K beträgt $K = 1.52 \cdot 10^3 \text{ Liter/mol}^{12}$. Geht man davon aus, daß im Assoziat von **1** das gleiche Verknüpfungsprinzip realisiert ist wie in Dimeren des Triphenylmethyls, so kann man dem Tetrameren die Struktur **7** zuordnen. Alle klassischen Radikalzentren von **1** sind in **7** abgesättigt und das Assoziat ist diamagnetisch. Anhand eines Kalottenmodells kann man zeigen, daß **7** ein vollständig spannungsfreies Molekül darstellt, bei dem die vier Benzolringe 1–4 tetraederartig angeordnet sind. Das Tetramere ist eine in sich abgeschlossene, relativ stabile Einheit, die in Lösung bevorzugt gebildet wird und die offenbar wenig Neigung zeigt, weitergehend zu assoziieren. Die Zähligkeit $f = 4$ ist damit von der Konzentration an **1** unabhängig.



Um die Struktur **7** abzusichern, haben wir NMR-Spektren des Tetrameren in Hexadeuteriobenzol gegen einen externen DMS-Standard vermessen. Man erkennt ein schwaches Signal bei $\delta = 5.1$ und eine breite intensive Signalgruppe bei 6.5–6.9 ppm. Nach *Lankamp, Nauta und MacLean*¹⁸⁾ beobachtet man im NMR-Spektrum des Dimeren **6** von Triphenylmethyl die Signale des aliphatischen Protons bei $\delta = 5.0$, der olefinischen Protonen bei 5.8–6.4 und der Phenylprotonen bei 6.8–7.4 ppm. Nimmt man an, daß sich im Spektrum des Tetrameren **7** die Signale der olefinischen und aromatischen Protonen überlagern, so steht das beobachtete Spektrum von **7** mit demjenigen von **6** in guter Übereinstimmung. Auch das Intensitätsverhältnis der Signale entspricht innerhalb der Fehlergrenzen der Integrationsmethode den Erwartungen.

Das Tetramere **7** ist ein Assoziat des Dreispinsystems **1**. Deshalb muß man damit rechnen, daß in **7** Bindungen unter Freisetzen klassischer Radikalzentren geöffnet werden. Die Zahl der geöffneten Bindungen nimmt mit steigender Temperatur zu, wodurch sich zwanglos der Temperaturgang von χ/χ_s erklären läßt.

Die beim Öffnen einer C–C-Bindung in **7** freigesetzten Radikalzentren sind zunächst an das Tetramere fixiert. Die Mol.-Masse des Assoziats wird dadurch nicht geändert. Erst wenn gleichzeitig in einem Molekül **7** drei C–C-Bindungen, noch dazu an bestimmten,

in der Formel durch Pfeile gekennzeichneten Stellen, geöffnet werden, kann ein monomeres Molekül **1** freigesetzt werden. Da dieser Fall statistisch unwahrscheinlich ist, hängt die mittlere Zähligkeit der Assoziat in Lösung praktisch nicht von der Temperatur ab.

ESR-Spektren flüssiger Proben bei Raumtemperatur

Das ESR-Spektrum einer frisch bereiteten Lösung von **1** in Toluol bei Raumtemperatur zeigt ein Signal, in dem mehrere verbreiterte Hyperfeinstrukturlinien zu erkennen sind (Abb. 4). Läßt man die Probe etwa 1 Woche stehen, so verändert sich das Spektrum während dieser Zeit grundlegend. Offenbar werden durch Zersetzungsreaktionen neue Radikale gebildet.

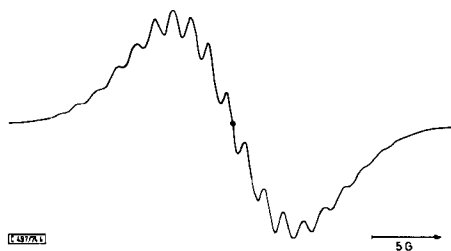


Abb. 4. ESR-Spektrum einer frisch bereiteten Lösung von **1** in Toluol bei 298 K

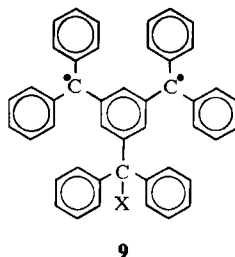
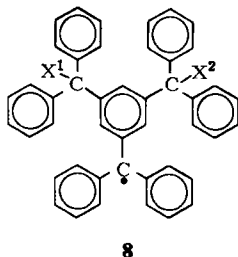
Geht man davon aus, daß in den frisch bereiteten Lösungen der Anteil an Radikalen, die durch Folgereaktionen entstanden sind, verschwindend klein ist, so kann der Paramagnetismus dieser Proben nur auf Radikalzentren zurückgeführt werden, die durch Öffnen geeigneter C–C-Einfachbindungen im Tetrameren **7** gebildet wurden. Je nach der Zahl der geöffneten Bindungen sind verschiedene paramagnetische Spezies denkbar:

1. Durch Öffnen einer σ -Bindung entstehen zwei klassische Radikalzentren im gleichen Tetrameren, die relativ weit voneinander entfernt sind. Jedes Zentrum ist vom Typ **8**. Die Reste X charakterisieren das Assoziat, dem die beiden Radikalzentren angehören.

2. Es werden zwei σ -Bindungen in einem Tetrameren geöffnet. Dabei ergeben sich zwei Möglichkeiten:

a) Es entstehen zwei Zentren vom Typ **8**, die weit entfernt sind, und ein Rest vom Typ **9** mit zwei dicht benachbarten Radikalzentren.

b) Das Tetramere enthält vier Reste vom Typ **8**.



3. Es werden gleichzeitig drei C—C-Bindungen in einem Tetrameren geöffnet. Dabei ergeben sich drei Möglichkeiten:

- a) Das Tetramere enthält zwei Reste 9 und zwei Reste 8.
- b) Es entsteht ein Tetrameres, das drei Reste 9 enthält mit jeweils zwei dicht benachbarten Radikalzentren.
- c) Das Tetramere dissoziiert in ein Monomeres 1 und ein Trimeres mit drei Radikalzentren 8 in großem Abstand.

Nimmt die Zahl der geöffneten σ -Bindungen zu, so werden zwar mehr Radikalzentren gebildet, sie treten aber immer wieder in den gleichen Kombinationen auf. Als paramagnetische Spezies sind neben dem Dreispinsystem 1 nur noch Assoziate mit den Strukturelementen 8 und 9 zu diskutieren. Der Hauptanteil besteht aus Radikalen vom Typ 8, die für die Hyperfeinstruktur verantwortlich sind. Dabei ist zu berücksichtigen, daß diese Reste keine normalen Monoradikale darstellen, sondern jeweils mehrfach im gleichen Assoziat auftreten. Ihrer magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist die Verbreiterung der Hyperfeinstruktur zuzuschreiben.

ESR-Spektren glasartig erstarrter Proben bei Tieftemperatur

Mehrspinsysteme lassen sich in fester Matrix anhand charakteristischer ESR-Signale nachweisen. Wir haben das ESR-Spektrum frisch bereiteter toluolischer Lösungen bei 138 K in glasartig erstarrtem Zustand gemessen. Abb. 5b) zeigt das ESR-Signal im $\Delta m = 1$ -Bereich.

Die anisotrope Feinstruktur eines Mehrspinsystems läßt sich durch den effektiven Spin-Hamiltonoperator beschreiben^{19, 20)}:

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{H}\vec{S} + D[S_z^2 - (1/3)\vec{S}^2] + E[S_x^2 - S_y^2] \quad (1)$$

Es bedeuten:

\vec{H} = äußeres Magnetfeld; \vec{S} = Gesamtspinoperator mit den kartesischen Komponenten S_x, S_y, S_z ; β = Bohrsches Magneton; g = isotrop angenommener g -Tensor, D und E = Nullfeldparameter.

Der Operator spaltet die entarteten Spinzustände auf. Die Energien hängen von der Orientierung der Moleküle relativ zur Richtung des äußeren Magnetfeldes, von der Feldstärke H und von den Nullfeldparametern D und E ab. Sie sind ein Maß für die Stärke der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Radikalelektronen. Im allgemeinen ist $D \gg E$ oder, bei Dreispinsystemen mit dreizähliger Hauptsymmetrieachse, $E = 0$. Damit genügt es, in einfacher Näherung nur den Nullfeldparameter D zu berücksichtigen.

Bei glasartig erstarrten Radikalproben beobachtet man trotz statistischer Verteilung der Radikale ein strukturiertes ESR-Spektrum. Die größten Intensitätsänderungen des Signals treten bei den axialen Resonanzfeldstärken auf. Sie ergeben sich für Zweispinsysteme im Triplettzustand ($\uparrow\uparrow$):

$$\begin{aligned} H_{xy1} &= H_0 - D_1/2g\beta & H_{xy2} &= H_0 + D_1/2g\beta & \vec{H} &\perp \vec{z} \\ H_{z1} &= H_0 - D_1/g\beta & H_{z2} &= H_0 + D_1/g\beta & \vec{H} &\parallel \vec{z} \end{aligned} \quad (2)$$

¹⁹⁾ E. Wassermann, L. C. Snyder und W. A. Yager, J. Chem. Phys. 41, 1763 (1964).

²⁰⁾ J. Brickmann und G. Kothe, J. Chem. Phys. 59, 2807 (1973).

Für Dreispinsysteme im Quartetzustand ($\uparrow\uparrow\uparrow$):

$$\begin{aligned} H_{xy1} &= H_0 - D_q/g\beta & H_{xy2} &= H_0 + D_q/g\beta & \vec{H} &\perp \vec{z} \\ H_{z1} &= H_0 - 2D_q/g\beta & H_{z2} &= H_0 + 2D_q/g\beta & \vec{H} &\parallel \vec{z} \\ H_{yz} &= H_0 & & & \vec{H} &\text{beliebig zu } \vec{z} \end{aligned} \quad (3)$$

\vec{z} charakterisiert in einem molekülfesten Koordinatensystem die Vorzugsrichtung im Radikal.

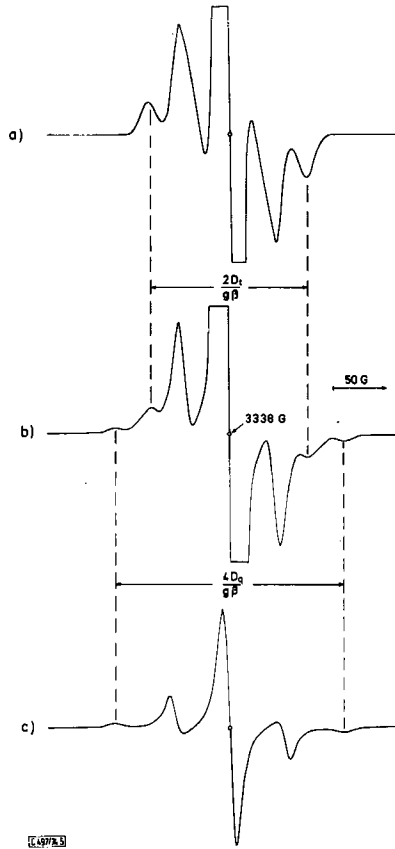


Abb. 5. ESR-Spektren in fester Matrix

- a) Experimentelles Spektrum des Zweispinsystems **10** in Toluol bei 138 K
 b) Experimentelles Spektrum des Dreispinsystems **1** in Toluol bei 138 K
 c) Berechnetes Spektrum für monomeres **1** im Quartetzustand. Nullfeldparameter $D_q/g\beta = 52.5$ G;
 Halbwertsbreiten der Lorentz-Kurven $2W_0 = 16$ G, $2W_1 = 14$ G²⁶⁾

Unter der gegebenen Voraussetzung $D \gg E$ sollte ein Triplett durch vier, ein Quartett durch fünf Feinstrukturkomponenten im ESR-Spektrum charakterisiert sein.

Der Abstand der z -Satelliten des Triplets beträgt $H_{z2} - H_{z1} = 2D_q/g\beta$, des Quartetts $H_{z2} - H_{z1} = 4D_q/g\beta$.

Das experimentelle ESR-Spektrum in fester Matrix (Abb. 5b) zeigt sechs Satelliten, die paarweise symmetrisch um das intensive Signal bei $H_0 = 3338$ G zentriert sind. Es stellt

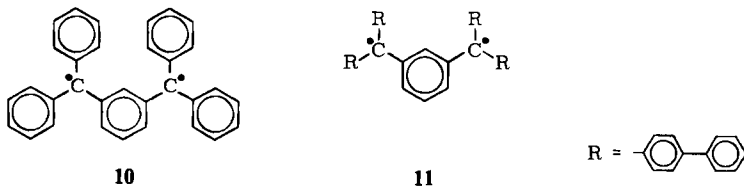
eine Überlagerung der Signale der oben diskutierten Mehrspinsysteme dar, die sich im Triplett- bzw. Quartettzustand befinden können.

Das spektroskopische Erscheinungsbild hängt von der Zahl und der magnetischen Wechselwirkung der Radikalelektronen ab. Die Wechselwirkung und damit der Nullfeldparameter D sind um so kleiner, je weiter die wechselwirkenden Elektronen voneinander entfernt sind. Im Grenzfall $D = 0$ ist nur ein einziges unstrukturiertes Signal bei H_0 zu erwarten.

Von diesem Grenzfall ausgehend kann man formal durch stufenweises Einschalten der Wechselwirkung die experimentellen ESR-Spektren der verschiedenen Radikale entwickeln. Im ersten Schritt wird man dabei das Spektrum derjenigen Spezies erhalten, die den kleinsten Nullfeldparameter besitzt, bei der die Radikalelektronen demnach im Mittel am weitesten entfernt sind. Nach den früheren Erörterungen handelt es sich dabei vorzugsweise um Tetramere, in denen durch Öffnen einer σ -Bindung zwei Radikalzentren vom Typ **8** in großer Entfernung gebildet wurden. Die Wechselwirkung der Radikalelektronen ist gering. Da das Öffnen einer σ -Bindung gegenüber denjenigen Fällen, bei denen mehrere Bindungen gelöst werden, bevorzugt ist, handelt es sich gleichzeitig um den Radikaltyp, der in der Probe das größte statistische Gewicht besitzt. Es erscheint sinnvoll, die intensive, zentrale Komponente des ESR-Signals bei H_0 diesen Radikalen zuzuordnen. Dabei gehen wir davon aus, daß der Nullfeldparameter der Spezies sehr klein ist. Die Feinstrukturkomponenten des Mehrspinsystems überlagern sich und können nicht mehr getrennt wahrgenommen werden. Phänomenologisch ergibt sich dann das ESR-Spektrum eines Monoradikals in fester Matrix.

Im Monomeren **1** und in **9** sind die Radikalelektronen dicht benachbart. Damit kann man große Nullfeldparameter D bei diesen Spezies erwarten. Die Feinstrukturkomponenten sollten jetzt im ESR-Spektrum sichtbar sein. In der Tat erkennt man im experimentellen Spektrum Satelliten, die symmetrisch zu H_0 angeordnet sind. Wir ordnen sie den Spezies **9** bzw. **1** zu.

Dem Strukturelement **9** eng verwandt ist das Zweispinsystem **10** von Schlenk. Die ESR-Spektren beider Spezies in fester Matrix sollten sich nur geringfügig unterscheiden.



Das Spektrum von **10** wurde bereits untersucht^{21, 22)}. Es ist in Abb. 5a) dargestellt. **10** besitzt einen Triplettzustand. Die vier zu H_0 symmetrischen Satelliten sind im ESR-Spektrum deutlich zu erkennen. Das intensive zentrale Signal ist – ähnlich wie in den Tetrameren von **1** – auf Assoziat von **10** zurückzuführen. Aus dem Abstand der äußeren z-Satelliten ergibt sich der Nullfeldparameter von **10** zu $D_1/g\beta = 73.6 \text{ G}$ ²³⁾.

²¹⁾ G. Kothe, K.-H. Denkel und W. Sümmerrmann, *Angew. Chem.* **82**, 935 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 906 (1970).

²²⁾ G. R. Luckhurst und G. F. Pedulli, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 329.

²³⁾ Infolge eines Druckfehlers wurde der Nullfeldparameter in l. c.²¹⁾ irrtümlich mit $D = 0.0079 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. Es muß jedoch heißen: $D = 0.0069 \text{ cm}^{-1} \cong 74 \text{ G}$.

Vergleicht man das experimentelle ESR-Spektrum einer Probe, die Tetrameres **1** enthält, mit demjenigen von **10**, so ist die Analogie unverkennbar. Die vier inneren Satelliten von **1** stimmen in Lage und Intensität mit denjenigen von **10** praktisch überein. Wir haben sie deshalb dem Strukturelement **9** zugeordnet, dem damit ein Triplettzustand zukommt. Aus dem Abstand der *z*-Satelliten ergibt sich der Nullfeldparameter von **9** zu $D_z/g\beta = 73.0$ G.

9 wird vorzugsweise durch Öffnen von zwei σ -Bindungen im Tetrameren gebildet. Die Triplettmoleküle sollten deshalb in der Probe kleineres statistisches Gewicht besitzen als diejenigen Radikale, die durch Lösen nur einer σ -Bindung im Tetrameren entstehen. Ein Vergleich der Intensitäten der ESR-Signale bestätigt diese Überlegung.

Bei hoher Verstärkung beobachtet man im experimentellen ESR-Spektrum einer festen Lösung von **1** am Rande zwei sehr schwache Satelliten, die einer weiteren paramagnetischen Spezies zuzuordnen sind. Da die Signale der Strukturelemente **8** und **9** bereits aufgefunden wurden, kann es sich nur noch um die *z*-Satelliten des Monomeren **1** im Quartettzustand handeln, die in diesem Bereich zu erwarten sind. Aus dem Abstand der Satelliten folgt der Nullfeldparameter des Quartetts zu $D_q/g\beta = 52.5$ G.

Das Verhältnis der Nullfeldparameter von Triplett und Quartett sollte für strukturell verwandte Radikale nach theoretischen Überlegungen annähernd konstant sein²⁴⁾. Es beträgt im vorliegenden Fall für die betrachteten Derivate des Triphenylmethyls $D_t/D_q = 1.39$. Für die analog gebauten Radikale **2** und **11** ergibt sich $D_t/D_q = 1.57$ ²⁵⁾.

Die Übereinstimmung ist befriedigend, wodurch die getroffene Zuordnung gestützt wird.

Mit Hilfe des experimentellen Nullfeldparameters D_q läßt sich das vollständige ESR-Spektrum des Quartettmoleküls **1** simulieren²⁶⁾ (Abb. 5c). Es enthält neben den *z*-Satelliten H_{z1} , H_{z2} , noch die Komponenten H_{xy1} , H_{xy2} und H_{xyz} . Letztere werden im experimentellen Spektrum von den intensiven Signalen der übrigen Radikalspezies der Probe überdeckt und entziehen sich deshalb dem Nachweis.

Die geringe Intensität des Quartettsignals ist darauf zurückzuführen, daß zur Bildung eines freien Moleküls **1** drei σ -Bindungen gleichzeitig im Tetrameren geöffnet werden müssen. Dieser Prozeß ist unwahrscheinlich, und die Konzentration an freiem Monomeren **1** ist sehr klein. Trotzdem läßt sich der Quartettzustand von **1** im experimentellen ESR-Spektrum der Probe eindeutig nachweisen, da die *z*-Satelliten im fraglichen Spektralbereich durch die Signale anderer Radikalspezies nicht gestört werden.

Neben den intensiven $\Delta m = 1$ -Übergängen beobachtet man im ESR-Spektrum glasartig erstarrter Radikallösungen ein schwaches $\Delta m = 2$ -Signal bei $H = 1669$ G.

Experimenteller Teil

1,3,5-Tris(chlordiphenylmethyl)benzol: Darstellung nach Lit.¹⁴⁾

1,3,5-Benzoltris(diphenylmethyl) (**1**): Alle Operationen zur Herstellung von **1** müssen unter strengem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß in geschlossener Apparatur in Stickstoffatmosphäre ausgeführt werden. Es ist darauf zu achten, daß die verwendeten Lösungsmittel wasserfrei und mit Stickstoff gesättigt sind.

²⁴⁾ H. Seidl, M. Schwoerer und D. Schmid, Z. Phys. **182**, 398 (1965).

²⁵⁾ G. Kothe, A. Naujok und H. Zimmermann, Veröffentlichung in Vorbereitung.

²⁶⁾ K. Reibisch, G. Kothe und J. Brickmann, Chem. Phys. Lett. **17**, 86 (1972).

In einem Rundkolben kondensiert man 100 ml trockenes Ammoniak und trägt 58.5 mg (2.5 mmol) Natrium unter Rühren ein. Die blaue Lösung des Metalls wird mit 225 mg (0.33 mmol) 1,3,5-Tris(chlordiphenylmethyl)benzol versetzt. Man rührt auf einem Kältebad (Methanol/Trockeneis), bis die Farbe der Lösung bei Bildung des Trinatriumsalzes von blau nach bordeauxrot umgeschlagen ist. In die ammoniakalische Lösung des Natriumsalzes tropft man langsam unter kräftigem Rühren auf dem Kältebad eine Lösung aus 340 mg (0.50 mmol) 1,3,5-Tris(chlordiphenylmethyl)benzol in 75 ml Toluol bis zum Äquivalenzpunkt der Reaktion. Gegen Ende der Reaktion ist die Toluolphase blaßrosa, die Ammoniakphase bordeauxrot. Man unterbricht das Zutropfen für einige min. Anschließend wird der Äquivalenzpunkt durch Zugabe weniger Tropfen der toluolischen Lösung erreicht. Die Ammoniakphase ist jetzt farblos, die Toluolphase gelb. In der Regel werden ca. $\frac{5}{8}$ der vorbereiteten toluolischen Lösung des Trichlorids bei der Umsetzung verbraucht. Man entfernt das Kältebad und dampft das Ammoniak ab. Es verbleibt eine gelbe toluolische Lösung des Radikals, in der Natriumchlorid suspendiert ist. Das bei der Reaktion gebildete Natriumchlorid fällt im allgemeinen in fein disperser Form an. Es läßt sich durch Filtration über eine Kieselgelsäule entfernen. Das verwendete Kieselgel wird durch mehrstündiges Erhitzen auf 150°C i. Vak. entwässert. Anschließend läßt man unter Stickstoff abkühlen. Die vom Natriumchlorid befreite, gelbe toluolische Radikallösung wird bei Raumtemp. zur Trockne eingedampft und anschließend i. Hochvak. bei 80°C getrocknet. Ausb. an 1 150 mg, gelbes Produkt. Die Radikalpräparate enthalten wechselnde Mengen Toluol (aliph. $\nu_{\text{CH}} = 2900 \text{ cm}^{-1}$) und besitzen keinen definierten Schmelzpunkt. Entsprechend schwanken die Analysenwerte. Alle Produkte waren chlorfrei²⁷⁾.

1 C₄₅H₃₃ (573.8) Ber. C 94.20 H 5.80

1 · 1 Toluol (665.9) Ber. C 93.79 H 6.21 Gef. C 93.97 H 6.37

1 · 2 Toluol (757.0) Ber. C 93.48 H 6.52 Gef. C 93.65 H 6.47

1 · 3 Toluol (849.2) Ber. C 93.24 H 6.76 Gef. C 93.27 H 6.55

Bei sehr langsamer Reaktionsführung fällt das gebildete Natriumchlorid grob dispers an und läßt sich durch Filtration über eine G4-Fritte entfernen. Man kann dann das zeitraubende und verlustreiche Filtrieren über Kieselgel umgehen. Die Fritte wird vor dem Filtrieren ausgeheizt und mit einem Vorlauf an Radikallösung gespült. Der Restchlorgehalt der Radikalpräparate, die nach Abziehen des Toluols und Trocknen i. Hochvak. erhalten wurden, betrug weniger als 1%.

Da die gemessene paramagnetische Suszeptibilität von Proben, die erst isoliert und dann eingewogen wurden, häufig fehlerhafte Werte ergab, wurde bei quantitativen ESR-Messungen wegen der Gefahr von Folgereaktionen auf die Isolierung des Radikals verzichtet. Auch die Filtration über Kieselgel wurde vermieden und statt dessen über eine G4-Fritte filtriert. Spuren von Natriumchlorid, die bei dieser Arbeitsweise in die Probe gelangen können, verfälschen die ESR-spektroskopischen Messungen nicht. Dagegen können Reste von Ammoniak die ESR-spektroskopische Bestimmung der paramagnetischen Suszeptibilität stören. Deshalb wurden die toluolischen Radikallösungen nach dem Filtrieren nochmals um ca. 10% eingeengt, um Spuren Ammoniak zu entfernen. Die Radikalkonzentration der Lösungen ergab sich aus der Einwaage an Trichlorid und der verwendeten Lösungsmittelmenge.

Die Apparatur und das Verfahren der ESR-spektroskopischen Bestimmung der molaren paramagnetischen Suszeptibilität wurde an anderer Stelle ausführlich beschrieben^{1,3)}. — Die ESR-Spektren wurden mit einem E9-Spektrometer der Firma Varian gemessen. — Die Bestimmung der Mol.-Massen erfolgte mit einem Dampfdruckosmometer 115 der Firma Hitachi-Perkin-Elmer, das für Arbeiten unter Schutzgas eingerichtet war.

Die numerischen Rechnungen wurden an der UNIVAC 1106 des Rechenzentrums der Universität Freiburg ausgeführt.

²⁷⁾ G. Schmauß, H. Baumgärtel und H. Zimmermann, unveröffentlichte Arbeitsvorschrift.