

*Journal of Organometallic Chemistry*, 101 (1975) 145–170  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## PARAMAGNETISCHE ORGANOTHALLIUMVERBINDUNGEN IN LÖSUNG

### I. ESR-UNTERSUCHUNGEN VON DIPHENYL-THALLIUM(III)-IONENPAAREN MIT BRENZCATECHINEN, PYROGALLOLEN UND 1,2-DIKETONEN

H.B. STEGMANN\*, K.B. ULMSCHNEIDER und K. SCHEFFLER (mitbearbeitet von  
ULRIKE BÖSENBERG)

*Chemisches Institut der Universität, D-74 Tübingen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 23. Mai 1975)

#### Summary

Diphenylthallium hydroxide reacts very smoothly in organic solvents with catechols, pyrogallols and 1,2-diketones to stable paramagnetic diphenylthalliumsemiquinone and diphenylthalliumsemidione complexes respectively. This reaction has been investigated with 43 different ligands in numerous solvents. Therefore its general application is proofed.

The ESR-spectra of these solutions show the hydrogen hyperfine structure of the ligands and an unusual large coupling which we assign to magnetic interaction of the free electron with the  $^{203}\text{Tl}$  and  $^{205}\text{Tl}$  nuclei. The thallium splittings observed depend remarkably on the ligands used. We refer this to different solvation phenomena.

Semiquinones of the pyrogallol type show on principle two different radical types. Small concentrations of diphenylthallium hydroxide produce 1/1 complexes. These can be converted into 1/2 complexes by addition of further amounts of diphenyl thallium hydroxide.

The ESR-spectra of the semiquinone- and the semidione-thallium complexes exhibit an unusually strong solvent dependence of the thallium coupling and of the  $g$ -factor. It is possible to explain both variations uniformly by the different donor ability of the solvents used.

All complexes investigated indicate remarkable temperature dependence of the thallium splitting and the  $g$ -factor. The thallium couplings show a positive temperature gradient whereas the  $g$ -factors decrease with increasing temperature as expected.

Based on the sum of the observed effects, we assume that the radicals observed by us are ion pairs in which a diphenylthallium cation interacts with the semiquinone- or semidione-anion, respectively.

## Zusammenfassung

Diphenylthalliumhydroxid reagiert ohne weiteres in organischen Lösungsmitteln mit Brenzcatechinen, Pyrogallolen und 1,2-Diketonen zu stabilen paramagnetischen Diphenylthallium-Semichinon- bzw. -Semidion-Komplexen. Diese Reaktion wurde von uns mit 43 verschiedenen Liganden in zahlreichen Lösungsmitteln untersucht, so dass ihre allgemeine Anwendung sichergestellt ist.

Die ESR-Spektren dieser Lösungen zeigen neben der Wasserstoff-Hyperfeinstruktur eine ungewöhnlich grosse Kopplung, die wir der magnetischen Wechselwirkung des freien Elektrons mit den  $^{203}\text{Tl}$ - und  $^{205}\text{Tl}$ -Kernen zuordnen. Die beobachteten Thalliumaufspaltungen sind stark abhängig von den eingesetzten Komplexbildnern; dies führen wir auf unterschiedliche Solvationsphänomene zurück.

An Semichinonen des Pyrogalloltyps lassen sich grundsätzlich zwei verschiedene Radikaltypen beobachten. Kleine Konzentrationen von Diphenylthalliumhydroxyd erzeugen 1/1-Komplexe, aus denen durch weitere Zugabe von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TlOH}$  die entsprechenden 1/2-Komplexe entstehen.

Die ESR-Spektren der Semichinon- und der Semidion-Diphenylthallium-Komplexe zeigen eine ungewöhnlich grosse Lösungsmittelabhängigkeit der Thalliumaufspaltung und des  $g$ -Faktors. Beide Änderungen können einheitlich mit der unterschiedlichen Donorstärke der Lösungsmittel interpretiert werden.

Alle untersuchten Komplexe zeigen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Thalliumkopplung und des  $g$ -Faktors. Die Temperaturgradienten der Thalliumaufspaltungen sind positiv, während die  $g$ -Faktoren erwartungsgemäss mit steigender Temperatur abnehmen.

Aufgrund der Summe der beobachteten Effekte nehmen wir an, dass es sich bei den von uns beobachteten Radikalen um Ionenpaare handelt, in denen ein Diphenylthallium-Kation mit dem paramagnetischen Semichinon- bzw. Semidionanion in Wechselwirkung tritt.

## Einleitung

Die ESR-Untersuchung von Ionenpaaren mit paramagnetischen Anionen und diamagnetischen Gegenionen hat in den vergangenen Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen, da diese Methode sehr empfindliche Kriterien für die Natur der Ion—Ion-Wechselwirkung in organischer Lösung und der Solvation von Ionen durch organische Lösungsmittel liefert. Eine Zusammenfassung der vorliegenden Ergebnisse ist in der Literatur [1] zu finden.

Als allgemeine Kriterien für das Vorliegen von Ionenpaaren können die folgenden ESR-spektroskopischen Befunde *a-f* angesehen werden.

(a) Die Kation-HFS\* zeigt eine grosse Abhängigkeit von der Art des Lösungsmittels, während die Anionkopplungen nur gering variieren. Die Kation—Anion-Wechselwirkung nimmt mit steigender Donorstärke des Lösungsmittels ab.

(b) Die Kation-HFS ist stark temperaturabhängig infolge der Temperaturabhängigkeit der Solvation.

\* HFS = Hyperfeinstruktur.

(c) Die Kation-HFS ändert sich mit der Elektronenaffinität, den mesomeren und sterischen Eigenschaften des paramagnetischen Anions.

(d) Die Anion-HFS zeigt eine Abhängigkeit von den elektronischen und sterischen Eigenschaften des Kations.

(e) Die  $g$ -Faktoren von Ionenpaaren zeigen eine grosse Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit entsprechend der Abhängigkeit der Kation—Anion-Wechselwirkung von der Solvatation.

(f) Die ESR-Spektren der Ionenpaare zeigen vielfach Linienbreitenvariationen, die auf zeitabhängige Wechselwirkung zwischen Anion und Kation hinweisen.

Der grösste Teil der bisher vorliegenden systematischen Untersuchungen von Ionenpaare wurde an einer grossen Zahl paramagnetischer Anionen (Kohlenwasserstoffe, Ketyle, Semichinone und Semidione sowie an funktionellen Verbindungen) mit Gegenionen der ersten und zweiten Hauptgruppe durchgeführt. Dabei hat sich gezeigt, dass die Kationkopplung, abgesehen von einigen Sonderfällen [2], sehr klein und damit schwer auswertbar ist. Diese Schwierigkeiten konnten zum Teil durch NMR-Untersuchungen umgangen werden [3-5]. Aber auch bei Anwendung dieser Untersuchungsmethode ist eine aufwendige Technik zur Radikalerzeugung (strenger Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff) unumgänglich. Darüberhinaus ist die Auswahl der Lösungsmittel durch die Art der Radikalerzeugungsreaktion stark eingeschränkt, und bei der Wahl der Substituenten im Anion muss auf mögliche Sekundärreaktionen Rücksicht genommen werden.

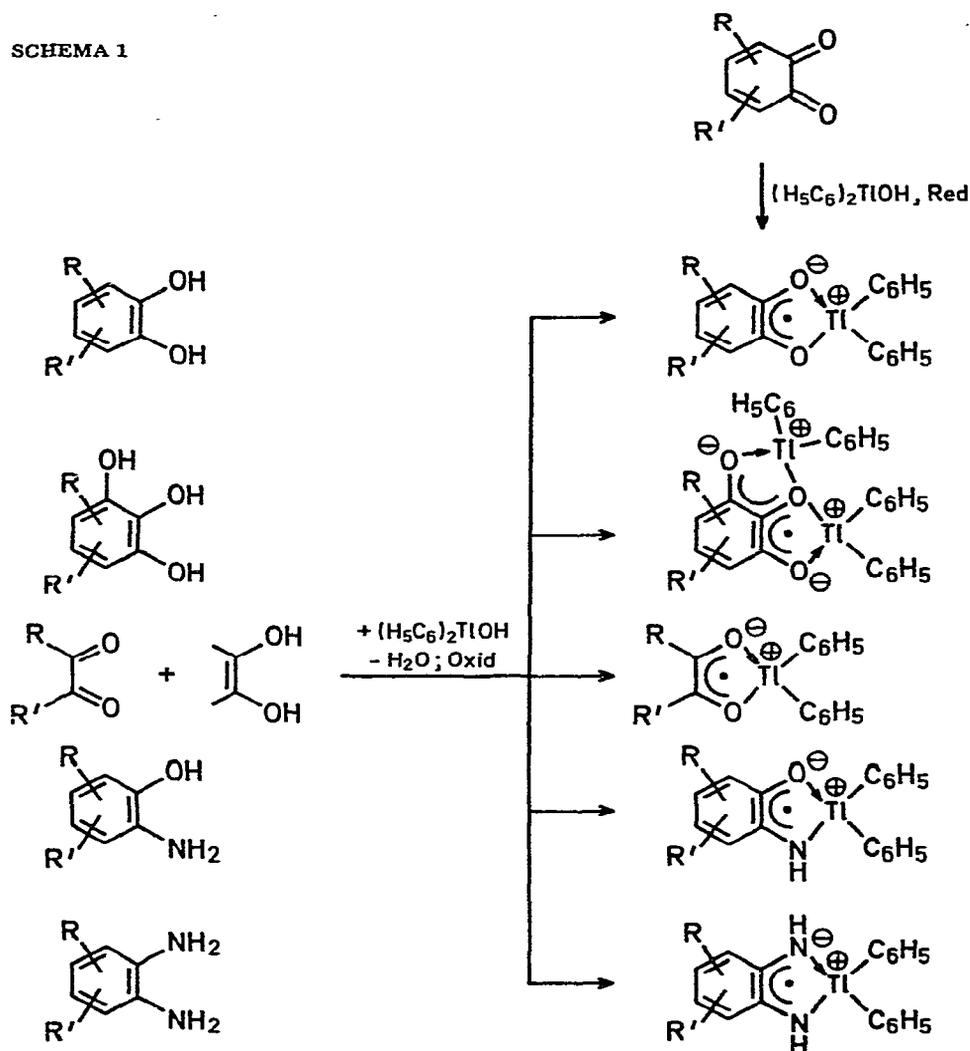
Wir haben in einer früheren Arbeit [6] gezeigt, dass die Umsetzung von Aryllithium(III)-Verbindungen mit substituierten *o*-Aminophenolen und Brenzcatechinen zu paramagnetischen Primärkomplexen mit sehr grossen Thalliumkopplungen führt. Diese Verbindungen haben die oben angegebenen Eigenschaften, so dass es sich dabei um Ionenpaare handeln dürfte. Da diese Primärkomplexe noch einen beweglichen elektronegativen Rest enthalten haben, dessen Dissoziation Folgereaktionen begünstigt, so dass die Verhältnisse unübersichtlicher werden, haben wir Diphenylthalliumhydroxid synthetisiert und mit Brenzcatechinen, Pyrogallolen und 1,2-Diketonen umgesetzt. Dabei entstehen die gewünschten thalliumorganischen Ionenpaare, deren Stabilität eine bequeme ESR-Untersuchung gestattet. Die anzuwendende Technik ist denkbar einfach, da die Reaktionspartner lediglich in einem Lösungsmittel aufgelöst werden müssen. Als Lösungsmittel sind sowohl schwache Donoren wie Kohlenwasserstoffe als auch starke Donoren wie primäre Amine verwendbar. Einschränkungen hinsichtlich der Substituenten im Anion sind gering. Die beobachteten Hyperfeinstrukturen sind infolge der grossen Thalliumaufspaltung leicht zu interpretieren. Unsere Systeme sind somit gut geeignet intensive Untersuchungen über die Wechselwirkung in Ionenpaaren durchzuführen und gestatten zudem einen empfindlichen analytischen Nachweis von Radikalanionbildnern einerseits und Organothalliumverbindungen andererseits.

## Ergebnisse

Diphenylthalliumhydroxid reagiert in organischen Lösungsmitteln in sehr universeller Weise mit zur Chelatbildung geeigneten Radikalanionen-Vorläufern

zu stabilen paramagnetischen Diphenylthallium-Komplexen (Schema 1).

SCHEMA 1

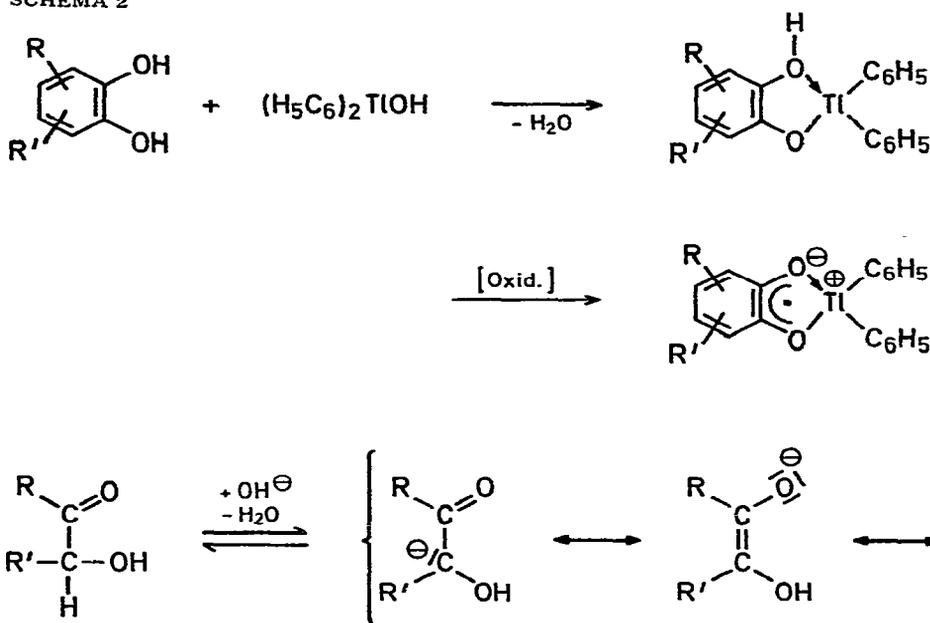


In dieser Arbeit sollen nur die Ergebnisse, die bei der Umsetzung von Brenzcatechinen, Pyrogallolen und 1,2-Diketonen mit Diphenylthalliumhydroxid gewonnen wurden, diskutiert werden. Die paramagnetischen Ionenpaare, die aus *o*-Aminophenolen bzw. *o*-Phenylendiaminen entstehen, werden in einer zweiten Mitteilung beschrieben.

Die Umsetzung von Brenzcatechinen mit Diphenylthalliumhydroxid läuft beim einfachen Lösen beider Reaktionspartner in den meisten Fällen ohne weiteres ab. Da oft die Radikalkonzentration mit zunehmender Reaktionszeit stark ansteigt, während die Auflösung der Organothalliumkomponente unter Komplexbildung schnell verläuft, nehmen wir an, dass im ersten Reaktionsschritt die Ausbildung des neutralen Komplexes I stattfindet, aus dem durch Oxidation die beobachteten Ionenpaare II entstehen. Da in keinem Fall eine Reduktion der

Thalliumkomponente beobachtet wurde, nehmen wir in Übereinstimmung mit der Literatur [7] an, dass der in Lösung immer vorhandene Sauerstoff als Oxidationsmittel wirkt.

SCHEMA 2



Zur Erklärung der Tatsache, dass *o*-Chinone mit Diphenylthalliumhydroxid ebenfalls die gleichen paramagnetischen Komplexe in hohen Konzentrationen liefern, können Beobachtungen aus der Literatur herangezogen werden.

Wie Maruyama et al. zeigten [8], erfolgt in Wasser/Amin-Gemischen spontaner Elektronenübertritt auf einfache *o*-Chinone unter Bildung von Semichinonen. Da in unseren Systemen geringe Mengen Wasser durch die Bildungsreaktion vorhanden sind, könnte dieser Mechanismus für die Bildung der Thalliumsemichinone aus *o*-Chinonen in Aminen verantwortlich sein.

Nach Brandon und Lucken werden *o*-Chinone auch in stark alkalischem Äthanol zu den entsprechenden Radikalanionen reduziert, wobei angenommen wird, dass dabei das Alkoxidion zum Peroxidradikal oxidiert wird [9]. Bei unseren Systemen könnte eine ähnliche Reaktion bereits im neutralen Medium stattfinden. Unter diesen Bedingungen werden Sekundärreaktionen weitgehend vermieden, so dass auch dadurch die Stabilität der Radikale wesentlich ansteigt. Allerdings können wir die gleichen Ionenpaare ESR-spektroskopisch nachweisen, wenn *o*-Chinone mit Diphenylthalliumtrifluoracetat umgesetzt werden, so dass offenbar auch noch andere Mechanismen für die Reduktion der Liganden wirksam sein können.

Nach neueren Untersuchungen [10,11] sind z.B. metallorganische Verbindungen in der Lage, ein Elektron auf *o*-Chinone unter Bildung der entsprechenden Radikalanionen zu übertragen.

Die Herstellung der Semidione erfolgt am zweckmässigsten durch Symproportionierung, wobei die Enolisierung des Acyloins der entscheidende Schritt

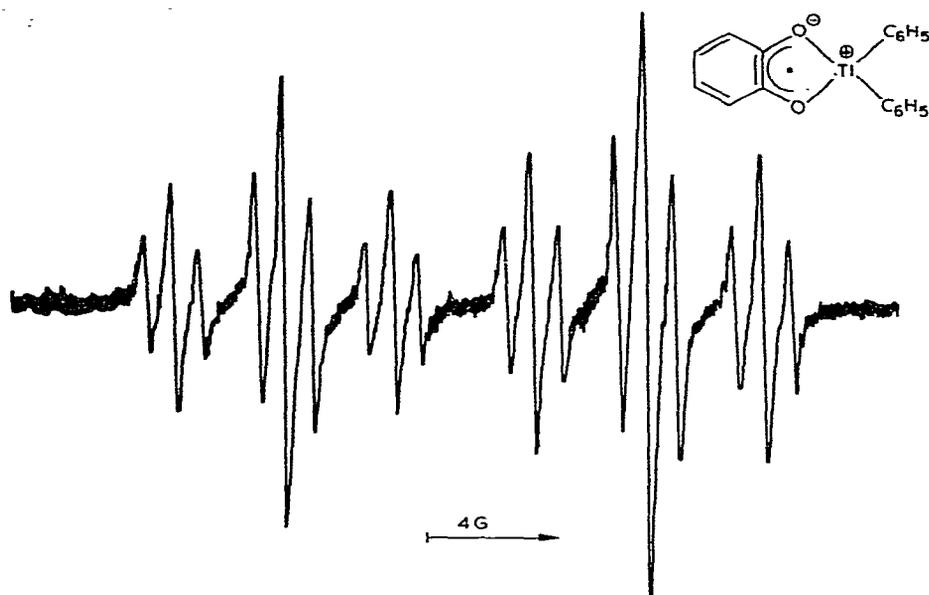


Fig. 1. ESR-Spektrum des *o*-Benzosemichinon-diphenylthallium-Komplexes (I) in Pyridin bei Raumtemperatur.

zu sein scheint. Die Radikale werden jedoch auch aus dem Acyloin bzw. dem 1,2-Diketon allein erhalten. Wir nehmen deshalb an, dass für diese Bildung der Semidione die oben erwähnten Mechanismen verantwortlich zu machen sind.

Die durch Umsetzung der oben beschriebenen Komplexbildner mit Diphenylthalliumhydroxid erhaltenen paramagnetischen Lösungen zeigen leicht interpretierbare ESR-Signale, deren Kopplungen sich ohne weiteres zuordnen lassen.

In Fig. 1 ist als charakteristisches Beispiel das ESR-Spektrum für das *o*-Benzosemichinon-Ionenpaar angegeben. Die drei Triplets jeder Spektrenhälfte sind der magnetischen Wechselwirkung des freien Elektrons mit den beiden unterschiedlichen Protonenpaaren des Semichinonliganden zuzuordnen, während für die grosse Dublettaufspaltung ein weiteres  $I = \frac{1}{2}$  Teilchen verantwortlich ist. Das natürliche Isotopengemisch des Thallium enthält die beiden magnetischen Isotope  $^{203}\text{Tl}$  ( $I = \frac{1}{2}$ ;  $\mu_I = 1.5960 \mu_K$ ; 29.5%) und  $^{205}\text{Tl}$  ( $I = \frac{1}{2}$ ;  $\mu_I = 1.6144 \mu_K$ ; 70.5%), so dass diese Kerne für die Dublettstruktur verantwortlich sein können. Eine unterschiedliche Wechselwirkung der beiden Thalliumkerne ist aufgrund der geringen Differenz ihrer magnetischen Momente erst bei Kopplungsparametern in der Größenordnung von 50 G zu beobachten. Die unterschiedlichen "peak to peak" Intensitäten des low field Teils des Spektrums gegenüber den entsprechenden high field Komponenten sind auf unterschiedliche Linienbreiten und nicht auf eine Änderung der Radikalkonzentration zurückzuführen.

Die ESR-spektroskopischen Daten — Kopplungskonstanten  $a$ ,  $g$ -Faktoren und Linienbreiten  $\Delta H_{\text{hf}}$  bzw.  $\Delta H_{\text{lf}}$  für die high field bzw. low field Thalliumkomponenten — der untersuchten Komplexe sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Zuordnung der Protonenkopplungen erfolgte in vielen Fällen in Analogie zu den bereits bekannten "freien" Anionradikalen [1].

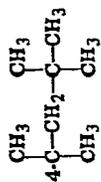
(Fortsetzung s. S. 158)

TABELLE 1. ESR-DATEN DER DIPHENYLTHALLIUM-SEMICHINON-, PYROGALLOL- UND SEMIDION-IONENPAARE

Messtemperatur 20°C

Alle Kopplungen und Linienbreiten sind in Gauss (G) angegeben

LM = Lösungsmittel; Py = Pyridin; t-BA = t-Butylamin; MTHF = 2-Methyl-tetrahydrofuran; EtOD = Monodeuterioäthanol

| Nr.  | Ligand  | LM     | $a_{\text{H}}$ | $a_3$   | $a_4$   | $a_5$ | $a_6$ | $a_7$   | $a_x$ | $a_x$ | $g$     | $\Delta H_{\text{Hf}}$ | $\Delta H_{\text{Hf}}$ | Anmerkungen |
|------|---|--------|----------------|---------|---------|-------|-------|---------|-------|-------|---------|------------------------|------------------------|-------------|
| I    | 1/1-Komplexe<br> | Py     | 11.72          | 0.88    | 3.56    | 3.56  | 0.88  |         |       |       | 2.00364 | 0.16                   | 0.14                   | a           |
|      |   | MTHF   | 14.64          | 0.83    | 3.57    | 3.57  | 0.83  |         |       |       | 2.00360 | 0.18                   | 0.17                   | a           |
|      |   | Dioxan | 15.50          | 0.78    | 3.57    | 3.57  | 0.78  |         |       |       | 2.00359 | 0.21                   | 0.17                   | a           |
| II   | 4-CH <sub>3</sub>   | Py     | 11.58          | 0.31    | 4.38(3) | 3.71  | 0.98  |         |       |       | 2.00364 | 0.16                   | 0.14                   | b           |
|      |   | MTHF   | 14.25          | 0.29    | 4.37(3) | 3.69  | 0.96  |         |       |       | 2.00344 | 0.17                   | 0.15                   | b           |
|      |   | Dioxan | 15.18          | 0.23    | 4.46(3) | 3.74  | 0.91  |         |       |       | 2.00346 | 0.16                   | 0.14                   | b           |
| III  | 4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | Py     | 10.65          | 0.43    |         | 3.78  | 0.79  | 0.30(9) |       |       | 2.00365 | 0.16                   | 0.12                   | b,d         |
|      |   | MTHF   | 13.55          | 0.32    |         | 3.79  | 0.70  | 0.32(9) |       |       | 2.00342 | 0.16                   | 0.14                   | b,d         |
|      |   | Dioxan | 14.30          | 0.32    |         | 3.82  | 0.65  | 0.32(9) |       |       | 2.00361 | 0.16                   | 0.14                   | b,d         |
| IV   |                  | Py     | 12.70          |         |         | 3.78  |       |         |       |       | 2.00350 | 1.60                   | 1.60                   |             |
|      |   | MTHF   | 15.68          |         |         | 3.90  |       |         |       |       | 2.00335 | 1.60                   | 1.50                   |             |
|      |   | Dioxan | 16.18          |         |         | 3.94  |       |         |       |       | 2.00337 | 1.65                   | 1.45                   |             |
| V    | 3-CH <sub>3</sub>   | Py     | 12.95          | 0.55(3) | 2.93    | 3.80  | 0.64  |         |       |       | 2.00354 | 0.18                   | 0.14                   | c           |
|      |   | MTHF   | 15.22          | 0.47(3) | 3.04    | 3.77  | 0.53  |         |       |       | 2.00344 | 0.19                   | 0.17                   | c           |
|      |   | Dioxan | 16.35          | 0.44(3) | 3.05    | 3.79  | 0.46  |         |       |       | 2.00344 | 0.20                   | 0.16                   | c           |
| VI   | 3-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | Py     | 13.88          | 0.49    | 2.95    | 3.82  | 0.49  |         |       |       | 2.00355 | 0.18                   | 0.16                   | c           |
|      |   | MTHF   | 16.44          | 0.45    | 3.07    | 3.74  | 0.49  |         |       |       | 2.00344 | 0.19                   | 0.17                   | c           |
|      |   | Dioxan | 17.18          | 0.45    | 3.06    | 3.79  | 0.45  |         |       |       | 2.00346 | 0.20                   | 0.18                   | c           |
| VII  | 3,5-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | Py     | 12.96          | 0.24    | 2.45    | 3.18  | 0.24  | 0.24(6) |       |       | 2.00348 | 0.16                   | 0.14                   | c,d         |
|      |   | MTHF   | 15.63          | 0.20    | 2.43    | 3.24  | 0.20  | 0.23(6) |       |       | 2.00342 | 0.19                   | 0.16                   | c,d         |
|      |   | Dioxan | 16.12          | 0.19    | 2.51    | 3.25  | 0.19  | 0.24(6) |       |       | 2.00340 | 0.17                   | 0.15                   | c,d         |
| VIII | 3,5-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | Py     | 14.55          |         | 3.28    | 3.28  | 0.30  | 0.28(9) |       |       | 2.00355 | 0.20                   | 0.18                   | d           |
|      |   | MTHF   | 17.33          |         | 3.41    | 3.41  | 0.28  | 0.28(9) |       |       | 2.00336 | 0.20                   | 0.16                   | d           |
|      |   | Dioxan | 17.58          |         | 3.48    | 3.48  | 0.29  | 0.29(9) |       |       | 2.00337 | 0.24                   | 0.21                   | d           |
| IX   | 3-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub><br>5-C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>              | Py     | 15.25          | 0.31    | 3.12    | 3.48  |       |         |       |       | 2.00349 | 0.25                   | 0.20                   |             |
|      |   | MTHF   | 18.65          | 0.36    | 3.36    | 3.36  |       |         |       |       | 2.00334 | 0.27                   | 0.25                   |             |
|      |   | Dioxan | 18.70          | 0.36    | 3.32    | 3.32  |       |         |       |       | 2.00336 | 0.35                   | 0.27                   |             |
| X    | 4-OH  | Py     | 10.56          | 1.56    | 0.65    | 4.21  | 0.73  |         |       |       | 2.00403 | 0.18                   | 0.17                   | b,f,d       |
|      |   | MTHF   | 12.44          | 1.54    | 0.64    | 4.21  | 0.80  |         |       |       | 2.00339 | 0.18                   | 0.16                   | a           |
|      |   | Dioxan | 13.60          | 1.47    | 0.65    | 4.18  | 0.78  |         |       |       | 2.00347 | 0.18                   | 0.16                   | d           |

(fortgesetzt)

TABELLE 1 (Fortsetzung)

| Nr.   | Ligand | LM     | $\sigma_{Tl}$ | $\sigma_3$ | $\sigma_4$ | $\sigma_5$ | $\sigma_6$ | $\sigma_y$ | $\sigma_x$ | $\sigma_x$ | g       | $\Delta H_{Hf}$ | $\Delta H_{Hf}$ | Anmerkungen |       |
|-------|--------|--------|---------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------|-----------------|-----------------|-------------|-------|
| XI    |        | Py     | 8.40          | 0.35       | 1.98       | 2.60       | 0.81       |            |            |            | 2.00439 | 0.20            | 0.17            | a,b,c       |       |
|       |        | MTHF   | 11.65         | 0.33       | 1.72       | 2.68       | 0.75       |            |            |            | 2.00424 |                 |                 |             | a,b,c |
|       |        | Dioxan | 13.30         | 0.29       | 1.66       | 2.76       | 0.68       |            |            |            | 2.00424 | 0.20            | 0.17            |             | a,b,c |
| XII   |        | Py     | 11.00         | 0.72       |            | 3.20       | 1.25       |            |            |            | 2.00405 | 0.23            | 0.20            | a,b,H       |       |
|       |        | MTHF   | 12.40         | 0.72       |            | 2.96       | 1.64       |            |            |            | 2.00400 | 0.29            | 0.25            | a,b         |       |
|       |        | Dioxan | 14.60         | 0.62       |            | 3.20       | 1.30       |            |            |            | 2.00400 | 0.40            | 0.36            |             | a,b   |
| XIII  |        | Py     | 9.55          | 0.82       |            | 2.84       | 1.83       | 0.21(3)    |            |            | 2.00414 | 0.16            | 0.14            | b,d         |       |
|       |        | MTHF   | 12.50         | 0.70       |            | 2.92       | 1.72       | 0.20(3)    |            |            | 2.00403 | 0.17            | 0.14            | b           |       |
|       |        | Dioxan | 14.23         | 0.71       |            | 2.92       | 1.62       | 0.20(3)    |            |            | 2.00400 | 0.16            | 0.13            | b           |       |
| XIIIa |        | Py     | 9.46          | 0.82       |            | 2.85       | 1.81       | 0.20(2)    |            |            | 2.00414 | 0.15            | 0.14            | b,d         |       |
|       |        | MTHF   | 12.40         | 0.78       |            | 2.91       | 1.70       | 0.20(2)    |            |            | 2.00406 | 0.18            | 0.16            | b           |       |
| XIIIb |        | Dioxan | 14.05         | 0.71       |            | 2.96       | 1.60       | 0.20(2)    |            |            | 2.00403 | 0.20            | 0.16            | b           |       |
|       |        | Py     | 9.49          | 0.81       |            | 2.86       | 1.79       | 0.18       |            |            | 2.00414 | 0.30            | 0.28            | b,d         |       |
|       |        | MTHF   | 12.40         | 0.77       |            | 2.92       | 1.68       | 0.18       |            |            | 2.00407 | 0.30            | 0.29            | b           |       |
| XIV   |        | Dioxan | 13.98         | 0.70       |            | 2.98       | 1.59       | 0.18       |            |            | 2.00405 | 0.30            | 0.28            | b           |       |
|       |        | Py     | 10.70         | 0.64(3)    | 1.43       | 4.27       | 0.30       |            |            |            | 2.00375 | 0.20            | 0.17            | a,c         |       |
|       |        | MTHF   | 13.23         | 0.63(3)    | 1.57       | 4.24       | 0.28       |            |            |            | 2.00356 | 0.23            | 0.20            | a,c         |       |
| XIV   |        | Dioxan | 14.40         | 0.64(3)    | 1.51       | 4.31       | 0.32       |            |            |            | 2.00356 | —               | —               | a,c         |       |
|       |        | Py     | 12.00         |            | 2.77       | 4.84       | 1.90       |            |            |            | 2.00370 | 0.20            | 0.16            | a,c         |       |
|       |        | MTHF   | 13.76         |            | 2.87       | 4.79       | 1.80       |            |            |            | 2.00365 | 0.27            | 0.25            | a,c         |       |
| XVa   |        | Dioxan | 15.40         |            | 2.93       | 4.70       | 1.69       |            |            |            | 2.00365 | 0.24            | 0.20            | a,c         |       |
|       |        | Py     | 12.00         | 0.40       | 2.85       | 4.75       | 1.84       |            |            |            | 2.00368 | 0.20            | 0.20            | a,c         |       |
|       |        | MTHF   | 13.96         | 0.32       | 2.95       | 4.70       | 1.80       |            |            |            | 2.00365 | 0.30            | 0.25            | a,c         |       |
| XVb   |        | Dioxan | 15.68         | 0.31       | 3.00       | 4.62       | 1.61       |            |            |            | 2.00363 | 0.26            | 0.19            | a,c         |       |
|       |        | Py     | 12.00         | 0.40       | 3.21(2)    | 3.67       | 0.88       |            |            |            | 2.00365 | 0.18            | 0.15            | b,d         |       |
|       |        | MTHF   | 14.22         | 0.32       | 3.10(2)    | 3.70       | 0.88       |            |            |            | 2.00351 | 0.17            | 0.15            | b,d         |       |
| XVI   |        | Dioxan | 15.35         | 0.31       | 3.10(2)    | 3.70       | 0.83       |            |            |            | 2.00352 | 0.20            | 0.17            | b,d         |       |
|       |        | Py     | 11.82         | 0.40       | 3.21(2)    | 3.67       | 0.88       |            |            |            | 2.00365 | 0.18            | 0.15            | b,d         |       |
|       |        | MTHF   | 14.22         | 0.32       | 3.10(2)    | 3.70       | 0.88       |            |            |            | 2.00351 | 0.17            | 0.15            | b,d         |       |

(x = Tl)

0.49

0.60

0.53

|        |   |        |       |      |      |      |      |                                     |      |      |     |
|--------|---|--------|-------|------|------|------|------|-------------------------------------|------|------|-----|
| XVII   | 3-OH  | Py     | 9.72  | 0.31 | 1.31 | 4.29 | 0.39 | 2.00365                             | 0.17 | 0.14 | c,f |
|        | MTHF  | MTHF   | 10.85 | 0.37 | 1.55 | 4.22 | 0.37 | 2.00356                             | 0.18 | 0.17 | c   |
| XVIII  | 3-OH  | Dioxan | 12.35 | 0.37 | 1.68 | 4.20 | 0.37 | 2.00353                             | 0.18 | 0.14 | c   |
|        |   | Py     | 9.65  |      | 1.18 |      |      | 2.00403                             |      |      | j   |
| XIX    | 5-C   | MTHF   | 10.40 |      | 1.60 |      |      | 2.00384                             |      |      | j   |
|        | 3-OH  | Dioxan | 12.00 |      | 1.50 |      |      | 2.00397                             |      |      | j   |
| XX     | 3-OH  | Py     | 9.08  | 0.25 | 0.88 |      | 0.26 | 2.00409                             | 0.13 | 0.11 | d   |
|        | 5-C   | MTHF   | 10.40 | 0.29 | 1.13 |      | 0.29 | 2.00397                             | —    | 0.11 | a,i |
| XXI    | 3-OH  | Dioxan | 11.98 | 0.33 | 1.24 |      | 0.26 | 2.00395                             | 0.15 | 0.12 | a   |
|        |   | Py     | 9.05  |      | 1.04 |      |      | 2.00395                             |      |      | j   |
| XXII   | 3-OH  | MTHF   | 10.45 |      | 1.21 |      |      | 2.00379                             |      |      | j   |
|        |   | Dioxan | 11.86 |      | 1.34 |      |      | 2.00387                             |      |      | j   |
| XXIII  | 3-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                | Py     | 13.98 |      | 3.03 |      |      | 2.00364                             | 0.52 | 0.47 |     |
|        | 5-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                | MTHF   | 16.35 |      | 3.16 |      |      | 2.00352                             | 0.56 | 0.55 |     |
| XXIV   | 6-Cl  | Dioxan | 17.16 |      | 3.18 |      |      | 2.00352                             | 0.50 | 0.45 |     |
|        | 3,4,5,6-Cl  | Py     | 9.10  |      |      |      |      | nicht analysierbares Radikalgemisch | 0.25 | 0.25 | d   |
| XXV    | 3,4,5,6-Br  | MTHF   | 10.32 |      |      |      |      | 2.00500                             | 0.30 | 0.30 | a   |
|        |   | Dioxan | 7.38  |      |      |      |      | 2.00498                             | 0.30 | 0.30 | a   |
| XXVI   | 3,4,5,6-Br  | Py     | 9.90  |      |      |      |      | 2.00868                             | 1.50 | 1.40 | a   |
|        |   | MTHF   | 11.32 |      |      |      |      | 2.00888                             | 2.50 | 2.20 | a   |
| XXVII  | 4-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C | Dioxan | 8.73  | 0.47 | 4.30 | 0.20 | 1.48 | 2.00889                             | 2.00 | 2.00 | a   |
|        |   | Py     | 10.68 | 0.48 | 4.27 | 0.14 | 1.49 | 2.00341                             | 0.90 | 0.08 | d,e |
| XXVIII | 4-SO <sub>3</sub> Na                              | MTHF   | 11.78 | 0.53 | 4.31 | 0.17 | 1.50 | 2.00330                             | 0.14 | 0.13 | d,e |
|        |   | Dioxan | 7.43  | 0.48 |      | 0.14 |      | 2.00333                             | 0.12 | 0.11 | d,e |
| XXIX   | 4-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C | Py     | 10.18 | 0.50 |      |      |      | 2.00347                             | 0.16 | 0.14 | d,h |
|        |   | MTHF   | 10.78 | 0.53 |      |      |      | 2.00331                             | 0.28 | 0.25 | j   |
| XXX    | 4-SO <sub>3</sub> Na                              | Dioxan | 9.02  | 0.49 |      | 0.15 |      | 2.00333                             | 0.29 | 0.25 | j   |
|        |   | Py     | 9.58  |      |      |      |      | 2.00352                             | 0.14 | 0.12 | d,e |
| XXXI   | 4-SO <sub>3</sub> Na                              | MTHF   | 11.10 |      |      | 1.30 |      | 2.00352                             |      | 0.10 | j   |
|        |   | Dioxan | 7.43  |      |      | 1.32 |      | 2.00352                             |      | 0.13 | j   |

(fortgesetzt)

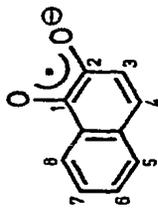
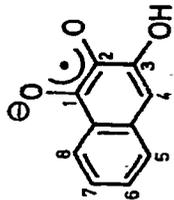
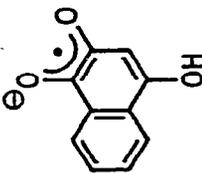
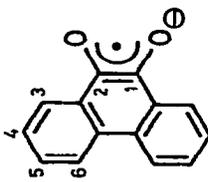
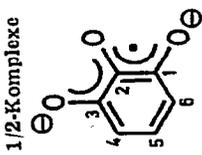
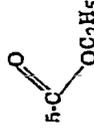
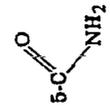
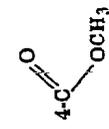
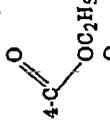
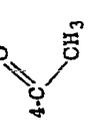
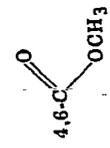
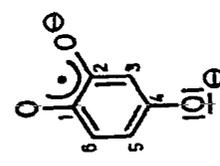


TABELLE I (Fortsetzung)

| Nr.                 | Ligand   | LM               | $\sigma_{TI}$ | $\alpha_3$ | $\alpha_4$ | $\alpha_5$ | $\alpha_6$ | $\alpha_\gamma$ | $\alpha_x$ | $\alpha_x$ | f       | $\Delta H_{if}$ | $\Delta H_{hf}$ | Anmerkungen |
|---------------------|--|------------------|---------------|------------|------------|------------|------------|-----------------|------------|------------|---------|-----------------|-----------------|-------------|
| XXVIIa <sup>†</sup> |                   | Py               | 7.03          | 2.43       | 0.28       | 1.44       | 1.44       | 1.44            |            |            | 2.00325 | 0.24            | 0.22            | d,h         |
|                     |  | Dioxan           | 9.35          | 2.45       |            | 1.35       | 1.35       | 1.35            |            |            |         | 2.00324         |                 |             |
| XXVIIb              |                   | Py               | 7.63          | 0.90       | 0.21       | 1.65       | 1.33       | 1.33            |            |            | 2.00331 |                 | 0.10            | d,h         |
|                     |  | t-BA             | 9.16          | 0.39       | 0.20       | 1.95       | 1.52       | 1.52            |            |            | 2.00329 | 0.16            | 0.14            | d,h         |
| XXVIII              |                   | Py               | 7.43          | 1.59(2)    | 1.71(2)    | 0.37(2)    |            |                 |            |            | 2.00338 | 0.12            | 0.10            | d,h         |
|                     |  | MTHF             | 9.08          | 1.50(2)    | 1.70(2)    | 0.38(2)    |            |                 |            |            | 2.00331 | 0.13            | 0.12            | h           |
|                     |  | Dioxan           | 10.13         | 1.61(2)    | 1.69(2)    | 0.38(2)    |            |                 |            |            | 2.00334 | 0.13            | 0.11            | h           |
| XXIX                | 1/2-Komplexe<br> | Py               | 8.05          | 0.67       | 4.52       | 0.67       |            |                 |            |            | 2.00295 | 0.25            | 0.19            | f           |
|                     |  | t-BA             | 11.02         | 0.77       | 4.28       | 0.77       | 11.02      |                 |            |            | 2.00287 | 0.22            | 0.18            | a           |
|                     |  | Dioxan           | 10.35         | 0.57       | 4.50       | 0.57       | 10.35      |                 |            |            | 2.00262 | 0.32            | 0.27            | a           |
| XXX                 |                 | Py               | 8.27          | 0.73       |            | 0.73       | 8.27       | 0.19            |            |            | 2.00342 | 0.23            | 0.16            | d,f         |
|                     |  | Py/EtOH<br>(10%) | 7.93          | 0.71       |            | 0.71       | 7.93       | 0.32            |            |            | 2.00344 | 0.30            | 0.17            | a,d         |
|                     |  | t-BA             | 10.98         | 0.82       |            | 0.82       | 10.98      | 0.27            |            |            | 2.00327 | 0.25            | 0.16            | d           |

x = TI [2,3] x = TI

|         |  |                          |   |                                      |                                      |   |                        |                         |                               |                     |                   |
|---------|--|--------------------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|---|------------------------|-------------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------|
| XXXI    |   | Py<br>t-BA<br>Dioxan     | 8.35<br>11.45<br>10.78                  | 0.84<br>0.94<br>0.75                 | 0.84<br>0.94<br>0.75                 | 0.28(2)<br>0.30(2)                      | 8.35<br>11.45<br>10.78 | 0.26<br>0.24<br>2.00304 | 2.00344<br>2.00337<br>2.00304 | 0.26<br>0.17        | a,d,f<br>a,d<br>j |
| XXXII   |   | Py                       | 8.12                                    | 0.76                                 | 0.76                                 | 8.12                                    | 0.27                   | 2.00326                 | 0.18                          | d,f,g               |                   |
| XXXIIIa |   | Py/EtoD<br>(10%)<br>t-BA | 7.65<br>11.26                           | 0.72<br>0.88                         | 0.72<br>0.88                         | 7.65<br>11.26                           | 0.27                   | 2.00324                 | 0.18                          | a,d<br>j            |                   |
| XXXIIIb |   | Py<br>t-BA               | 9.21<br>12.66                           | 4.23<br>4.45                         | 0.70<br>0.73                         | 7.43<br>10.08                           | 0.28<br>0.25           | 2.00326<br>2.00319      | 0.25<br>0.21                  | a,k,f<br>a,k        |                   |
| XXXIV   |   | Py<br>t-BA<br>Dioxan     | 9.35<br>12.74<br>8.14<br>10.93<br>10.46 | 4.25<br>4.44<br>4.21<br>4.42<br>4.16 | 0.68<br>0.73<br>0.70<br>0.75<br>0.64 | 7.34<br>10.05<br>7.08<br>10.24<br>10.00 | 0.29<br>0.28           | 2.00318<br>2.00317      | 0.27<br>0.26                  | a,k,f<br>a,k        |                   |
| XXXV    |   | Py<br>t-BA               | 8.96<br>11.98                           | 3.96<br>4.15                         | 8.96<br>11.98                        | 0.30<br>0.24                            | 2.00332<br>2.00339     | 0.35<br>0.27            | k,f<br>k                      |                     |                   |
| XXXVI   |  | Py<br>t-BA<br>Dioxan     | 9.90<br>12.20<br>14.05                  | 5.30<br>4.94<br>4.70                 | 0.58<br>0.67<br>0.73                 | 5.30<br>8.22<br>10.60                   | 0.25<br>0.30           | 2.00319<br>2.00382      | 0.25<br>0.25<br>0.45          | a,b,f<br>a,b<br>a,b |                   |

(fortgesetzt)

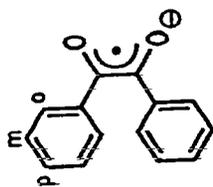


h  
d,h

2.00356 0.09 0.08  
2.00379 0.07 0.07

0.87(4) 0.40(4) 0.95(2)  
0.88(4) 0.40(4) 0.94(2)

Py 9.05  
t-BA 10.05



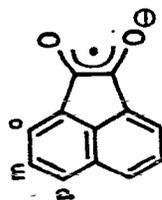
XLII

h  
h

2.00388 0.10 0.12  
2.00394 0.12 0.16

1.14(2) 0.28(2) 1.30(2)  
1.15(2) 0.29(2) 1.32(2)

Py 7.77  
Dioxan 5.15



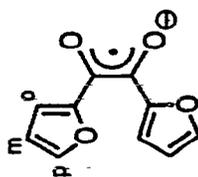
XLIII

h  
h  
h

2.00397 0.15 0.13  
2.00397 0.18 0.15  
2.00405 0.15 0.13

1.44(2) 0.41(2) 1.92(2)  
1.50(2) 0.40(2) 1.96(2)  
1.48(2) 0.40(2) 1.97(2)

Py 4.08  
MTHF 5.10  
Dioxan 6.08



XLIV

a Auftreten von Sekundärradikalen beobachtet. b Zuordnung der Kopplungen zu den Stellungen 3 and 6 ist unsicher. c Zuordnung der Kopplungen zu den Stellungen 4 und 5 ist unsicher. d Spektrum kann mit den angegebenen Kopplungsparametern in befriedigender Übereinstimmung simuliert werden. e Zuordnung der kleinsten Protonenkopplungen ist unsicher. f Zuordnung von HO- und HN-Protonen durch Austausch mit EtOD bewiesen. g Radikal besitzt keine austauschbaren Protonen. h Zuordnung der Protonen-HSF ist unsicher. i Betrag der kleinsten Protonenkopplungen ist unsicher. j Weitere, schlecht aufgelöste HFS. k Zuordnung der beiden Thalliumkopplungen zu Position 1, 2 bzw. 2, 3 ist unsicher. l Zuordnung zu 1/1- oder 1/2-Komplexen nicht sicher. Bei Variation der Diphenylthalliumhydroxid-Konzentration wird nur ein Radikal mit der angegebenen HFS gefunden.

In Tab. 1 bedeuten  $a_3$ ,  $a_4$ ,  $a_5$  usw. die  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Protonen in den entsprechenden Ringpositionen. Mit  $a_\gamma$  sind Aufspaltungen durch  $\gamma$ -Protonen in 4- bzw. 5-Stellung benzoider Semichinon und Pyrogallolkomplexe bezeichnet, während  $a_x$  für Aufspaltungen der Heterokerne Tl, N, H (in  $\text{NH}_2$ ), Cl steht.

Die Protonenkopplungen unserer Ionenpaare zeigen gegenüber den in der Literatur [1] beschriebenen "freien" Anionradikalen deutliche Abweichungen. Da ein direkter Vergleich wegen der bekannten Lösungsmittelabhängigkeit der ESR-Spektren nur in Einzelfällen möglich ist, haben wir Messungen unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt, auf die in der Diskussion näher eingegangen wird.

Die Thalliumkopplungen der einfachen Ionenpaare I-XIII variieren zum Beispiel in Pyridin bei Raumtemperatur zwischen 8 und 15 G. Bei Einführung von Alkylgruppen in die 4-Stellung des Semichinonsystems (II-IV) lässt sich kein eindeutiger Zusammenhang mit der beobachteten Thalliumkopplung finden. Demgegenüber bewirkt 3-Alkylsubstitution (V, VI) und 3,5-Dialkylsubstitution (VII-IX) ein deutliches Ansteigen der Thalliumkopplung mit zunehmender Substituentengröße. Da in allen Fällen die Organometallkomponente nicht verändert wurde und die elektronischen Unterschiede der betrachteten Alkylgruppen gering sind, sollten die beobachteten Effekte im wesentlichen die Solvationsunterschiede des Anionteiles wiedergeben. Sterisch anspruchsvolle Liganden in Nachbarschaft zu den Koordinationszentren des Semichinonliganden sollten somit infolge Zurückdrängung der Anionsolvatation die Anion-Kation-Beziehung verstärken und somit die Thalliumaufspaltung erhöhen. Das wird tatsächlich beobachtet, wie ein Vergleich von (III) und (IV) mit (V) und (VI) zeigt.

Der sehr einheitliche Gang der Lösungsmittelabhängigkeit der Thalliumkopplung für alle Semichinonliganden deutet an, dass hierfür die Solvatation des Kationteiles ausschlaggebend ist.

Polare Substituenten im Semichinonsystem bewirken gegenüber der unsubstituierten Verbindung und vor allem im Vergleich den Alkylsemichinonen im allgemeinen eine Abnahme der Thalliumkopplung, unabhängig, ob es sich um Elektronendonatoren oder -acceptoren handelt, wie ein Vergleich von (X-XVI) zeigt.

Auch hier sind offenbar die elektronischen Einflüsse des Substituenten auf die Ionenpaar-Wechselwirkung gering, denn (XII) und (XVI) zeigen sehr ähnliche Thalliumkopplungen, obwohl es sich einmal um eine Benzoesäure (XII) und zum anderen um eine Phenyllessigsäure (XVI) handelt. Wir nehmen deshalb an, dass auch diese Effekte auf Solvationsphänomene zurückgeführt werden müssen.

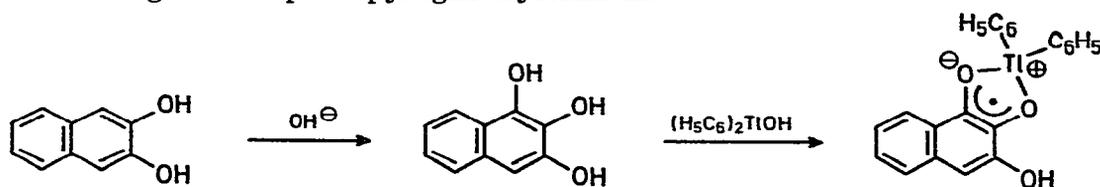
Mit dieser Auffassung stimmen auch die Beobachtungen überein, dass sowohl bei den alkyl-substituierten Systemen als auch bei den funktionellen Verbindungen deutliche Unterschiede zwischen Substitution in 3- bzw. 4-Stellung zu beobachten sind. Im allgemeinen ist die Anion-Kation-Wechselwirkung bei den in 3-Stellung substituierten Verbindungen grösser als wenn der gleiche Rest sich in *para*-Position bezüglich eines Sauerstoff-Atoms befindet, wie z.B. ein Vergleich von (V) mit (II) oder (XV) mit (XIII) zeigt.

Eine gewisse Sonderstellung nehmen Semichinone vom Pyrogallol (XVII-XIX) ein. Diese paramagnetischen Ionenpaare zeigen unabhängig von den anderen Substituenten ausgesprochen kleine Thalliumaufspaltungen. Offenbar

wird hier durch Wasserstoffbrücken die Chelierung des Diphenylthallium-Kations abgeschwächt, so dass die interionische Wechselwirkung dadurch geringer wird.

Die perhalogenierten Semichinone (XXII) und (XXIII) und die polycyclischen Verbindungen (XXIV-XXVIII) zeigen ebenfalls relativ kleine Thalliumaufspaltungen. Dies kann auf die zunehmende Delokalisierung der Ladung und des freien Elektrons zurückgeführt werden, wodurch die Thallium-Anion-Wechselwirkung geschwächt wird.

Naphthalindiol-2,3 gibt mit Diphenylthalliumhydroxid erst nach längerer Zeit ein Radikal mit Thallium-HFS, dessen Protonenaufspaltung aber nicht auf das korrespondierende Semichinon zurückgeführt werden kann. Es muss sich um ein Sekundärprodukt handeln. Wir nehmen in Übereinstimmung mit neueren Ergebnissen aus der Literatur [12] die Einschlebung einer OH-Gruppe unter Ausbildung eines Naphthopyrogallolsystems an:



Bei Semichinonen vom Pyrogalloltyp lassen sich grundsätzlich zwei verschiedene Ionenpaartypen beobachten. Je nach dem Mol-Verhältnis, in dem die entsprechenden Phenole mit Diphenylthalliumhydroxid umgesetzt werden, entstehen die 1/1-Komplexe (XVII-XX), die durch weitere Zugabe der Thalliumkomponente in die 1/2-Komplexe (XXIX-XXXII) überführt werden können.

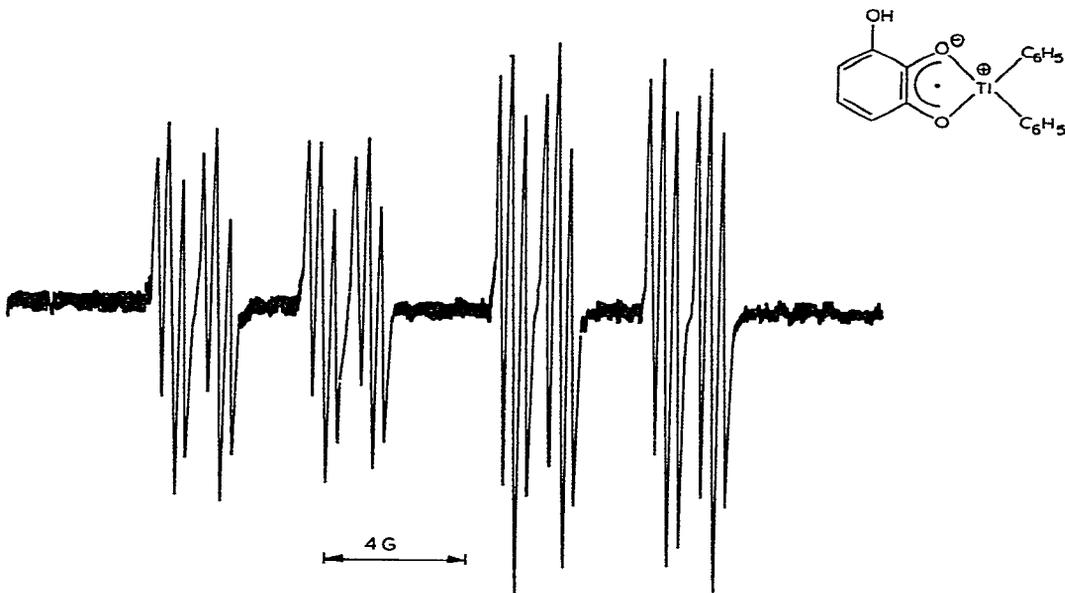


Fig. 2. ESR-Spektrum des Pyrogallol-semichinon-diphenylthallium-Komplexes (XVII) in Pyridin bei Raumtemperatur.

In Fig. 2 und 3 sind die ESR-Spektren für das System Diphenylthallium—Pyrogallol wiedergegeben. Die HFS des 1/1-Komplexes (XVII) lässt sich ohne weiteres interpretieren durch die Kopplung des freien Elektrons mit 2 näherungsweise äquivalenten  $I = \frac{1}{2}$  Kernen kleiner Kopplung, die wir einem OH-Proton und dem Wasserstoffkern in 6-Stellung zuordnen. Diese Interpretation kann für das OH-Proton durch Austausch gegen Deuterium experimentell gesichert werden. Darüber hinaus lassen sich aus dem Spektrum Aufspaltungen entsprechend zwei nicht äquivalenten  $I = \frac{1}{2}$  Kernen entnehmen, die dem 4- bzw. 5-Proton zuzuordnen sind. Die Annahme, dass die grösste Kopplung dem Thalliumkern zuzuordnen ist, wird durch ihre starke Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit sowie durch die Linienbreitenvariation belegt.

Bei Erhöhung der Diphenylthalliumhydroxid-Konzentration wird schliesslich aus dem in Fig. 2 abgebildeten Spektrum das in Fig. 3 angegebene Signal erhalten. Diese HFS lässt sich ohne weiteres interpretieren, wenn angenommen wird, dass sich jetzt die Symmetrie des Liganden erhöht hat. Das Radikalelektron koppelt nun mit zwei äquivalenten  $I = \frac{1}{2}$  Kernen, entsprechend der kleinsten Aufspaltung, die den 4,6-Protonen des Ringes zuzuordnen ist, und einem  $I = \frac{1}{2}$  Kern grösserer Kopplung, die wir dem 5-Proton zuordnen. Ausserdem lässt sich eine Aufspaltung entsprechend zwei äquivalenten  $I = \frac{1}{2}$  Kernen grösster Kopplung leicht erkennen, die wir zwei äquivalenten Thalliumkernen zuordnen. Das Spektrum beweist somit den Eintritt einer zweiten Diphenylthallium-Gruppierung in das Pyrogallolsystem. Mit dem Ersatz des OH-Protons durch einen zweiten Thalliumkern ist eine starke Zunahme der Gesamtaufspaltung verbunden. Auch diese Interpretation wird wiederum durch die Beobachtung von Linienbreitenvariationen und die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der grossen Aufspaltung gestützt.

Die Bis-diphenylthallium-Ionenpaare zeigen gegenüber den 1/1-Komplexen

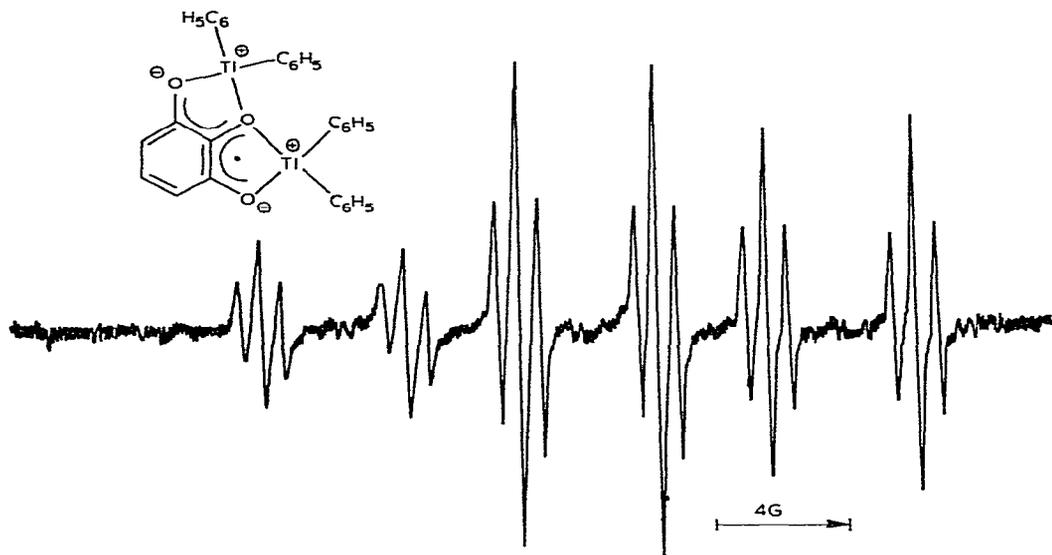


Fig. 3. ESR-Spektrum des Pyrogallol-semichinon-bis-(diphenylthallium)-Komplexes (XXIX) in Pyridin bei Raumtemperatur. [+ Form. 12].

erwartungsgemäss geringere Thalliumkopplungen, da in diesen Fällen freie Elektronendichte auf zwei Kationen übertragen werden muss. Jedoch beobachten wir eine deutliche Zunahme der Gesamthalliumaufspaltung sowie deutlich kleinere  $g$ -Faktoren. Die symmetrisch substituierten Komplexe (XXIX-XXXII) und (XXXV) zeigen eine Metall-HFS, die zwei äquivalenten Thalliumkernen entspricht, während die unsymmetrischen Pyrogallolderivate (XXXIII und XXXIV) und die Oxidationsprodukte der Hydroxyhydrochinone (XXXVI-XXXVIII) unterschiedliche Kopplungen der Gegenionen zeigen.

Semidione lassen sich analog den Semichinonen zur Chelierung des Diphenylthallium-Kations einsetzen (XXXIX-XLIII). Offenbar ist jedoch die Anion-Kation-Wechselwirkung geringer, da die Thalliumaufspaltungen im allgemeinen kleiner als bei den Semichinonen sind. Hierfür könnten einerseits sterische Faktoren, geringere Coplanarität des Liganden und andererseits Elektronegativitäts-Unterschiede verantwortlich sein. Eine nähere Abschätzung dieser Parameter ist aufgrund der geringen Zahl der untersuchten Verbindungen zur Zeit nicht möglich.

Die ESR-Spektren der Semidionthallium-Komplexe zeigen ausser der Thalliumkopplung eine Aufspaltung, die auf die Protonen des Liganden zurückgeführt werden muss.

Die sechs Liniengruppen der in Fig. 4 abgebildeten HFS werden durch Überlagerung der vier Methylprotonenlinien mit der Thalliumaufspaltung hervorgerufen. Die neun Komponenten jeder Liniengruppe sind durch die magnetische Kopplung des freien Elektrons mit den Protonen des Phenylsubstituenten ohne weiteres zu erklären.

Die Beträge der Protonenkopplung unserer Komplexe unterscheiden sich von denen der freien Semidion-Anion-Radikale [13] erheblich. Wir nehmen an, dass durch die Ionenpaarbildung die Geometrie des Liganden wesentlich verändert wird.

### Lösungsmittelabhängigkeit

Die ESR-Spektren sowohl der Semichinon- als auch der Semidionthallium-Komplexe zeigen eine ungewöhnlich grosse Lösungsmittelabhängigkeit des

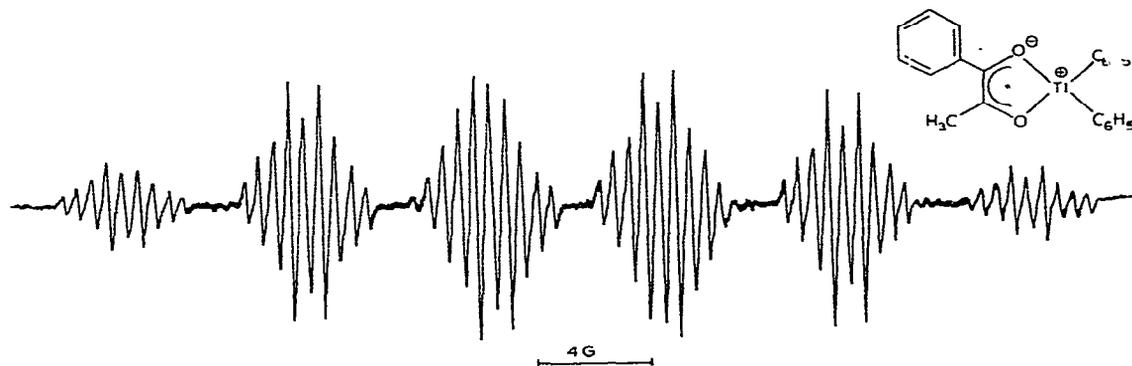


Fig. 4. ESR-Spektrum des 1-Phenyl-propan-semidion-1,2-diphenyl-thallium(III)-Komplexes (XL) in *t*-Butylamin bei Raumtemperatur.

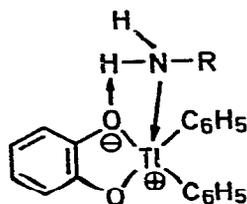
TABELLE 2

LÖSUNGSMITTELABHÄNGIGKEIT DER THALLIUMKOPPLUNG UND DES  $g$ -FAKTORS EINIGER KOMPLEXE  
 Messtemperatur 20°C

| Lösungsmittel                     | Komplex I    |         | Komplex IX   |         | Komplex XL   |         |
|-----------------------------------|--------------|---------|--------------|---------|--------------|---------|
|                                   | $a_{Tl}$ (G) | $g$     | $a_{Tl}$ (G) | $g$     | $a_{Tl}$ (G) | $g$     |
| Pyridin                           | 11.70        | 2.00364 | 15.25        | 2.00349 | 9.92         | 2.00329 |
| Methanol                          | 10.61        | 2.00368 | 15.28        | 2.00333 | 10.45        | 2.00322 |
| Äthanol                           | 10.84        | 2.00360 | 15.80        | 2.00331 |              |         |
| n-Propylamin                      | 11.35        | 2.00379 | 15.90        | 2.00356 | 9.85         |         |
| Dimethoxyäthan                    | 13.35        | 2.00358 | 16.15        | 2.00335 |              |         |
| Acetonitril                       | 14.05        | 2.00378 | 16.40        | 2.00334 |              |         |
| 2-Propylamin                      | 12.61        | 2.00385 | 17.40        | 2.00352 | 11.36        | 2.00330 |
| Tetrahydrofuran                   | 14.00        | 2.00363 | 17.80        | 2.00339 |              |         |
| 2-Methyl-tetrahydrofuran          | 14.65        | 2.00360 | 18.65        | 2.00334 |              |         |
| Dioxan                            | 15.50        | 2.00359 | 18.70        | 2.00336 |              |         |
| t-Butylamin                       | 14.40        | 2.00380 | 20.10        | 2.00351 | 12.60        | 2.00346 |
| Chloroform                        | —            | —       | 21.36        | 2.00324 |              |         |
| 1,2-Dichloroäthan                 | 18.25        | 2.00340 | 21.60        | 2.00317 |              |         |
| Toluol                            | 20.85        | 2.00349 | 23.30        | 2.00325 |              |         |
| n-Hexan                           | 21.90        | 2.00338 | 26.70        | 2.00307 |              |         |
| Var ( $a_{Tl}$ ) bzw. Var ( $g$ ) | 107%         | 23      | 75%          | 24      |              |         |

Kopplungsparameters  $a_{Tl}$  — seine Beträge können um 100% variieren — und des  $g$ -Faktors. Die Kopplungskonstante des Thalliumatoms hat ihren kleinsten Wert in Lösungsmitteln, denen aufgrund der allgemeinen Erfahrungen eine grosse Donorstärke zugeordnet wird und erreicht maximale Werte in Solventien wie n-Hexan oder Toluol. Die Variation des Lösungsmittels in der gleichen Richtung, vgl. Tab. 2, bewirkt eine eindeutige Abnahme des  $g$ -Faktors. Jedoch gestatten beide Parameter keine eindeutige Korrelation mit den Donorstärken, die an anderen Akzeptorsystemen erhalten wurden [14].

Beide Grössen sind somit empfindliche Sensoren für die Solvataion der Ionenpaare. Abweichungen von der angegebenen Tendenz lassen sich zwanglos mit der Änderung der Solvationsstruktur erklären. So wird beim Übergang von 3-t-Butyl-5-triphenylmethylsemichinon (IX) zum unsubstituierten Semichinon (I) an den stark abnehmenden Thalliumkopplungen in protischen Lösungsmitteln (Äthanol und primäre Amine) deutlich, dass hier eine starke Anionsolvatisierung stattfinden muss, die im ersten Fall offenbar durch Effekte der Ringsubstituenten zurückgedrängt ist.



Ein formales Mass für die Lösungsmittelabhängigkeit von  $a_{Tl}$  und  $g$  wird

gegeben durch die Grössen

$$\text{Var}(a_{\text{Tl}}) = \frac{a_{\text{max}} - a_{\text{min}}}{a_{\text{min}}} \times 100 \quad \text{und} \quad \text{Var}(g) = \frac{g_{\text{max}} - g_{\text{min}}}{g_{\text{max}}} \times 10^5$$

für eine Lösungsmittelreihe ( $a_{\text{max}}$  = maximale Thalliumkopplung,  $a_{\text{min}}$  = minimale Thalliumkopplung in der Reihe, analog für  $g$ )

Ein Vergleich von  $\text{Var}(a_{\text{Tl}})$  der Radikale IX und I zeigt, dass I eine grössere Empfindlichkeit gegenüber den verschiedenen Lösungsmitteln als IX hat. Dieser Befund steht auch mit den Kopplungsbeträgen von IX und I (vgl. Tab. 2) in entsprechenden Lösungsmitteln in guter Übereinstimmung, da aufgrund der Substituenteneinflüsse (IX) schwerer solvatisierbar sein sollte. Demgegenüber sind die Unterschiede in  $\text{Var}(g)$  zwischen beiden Radikalen sehr gering, so dass hierfür offenbar gegenläufige Parameter verantwortlich sind.

Die graphische Darstellung der  $g$ -Faktoren des Diphenylthallium-Semichinons (IX) als Funktion der in verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Thalliumkopplung (vgl. Fig. 5) zeigt als allgemeinen Trend eine Abnahme des  $g$ -Faktors mit zunehmender Thalliumkopplung. Wir werten diese Ergebnisse als einen Hinweis dafür, dass bei den Diphenylthalliumsemichinon-Ionenpaaren freie Elektrodendichte von dem Semichinon- bzw. Semidion-Anion-Radikal auf das Diphenylthallium-Kation übertragen wird.

Die qualitative Auswertung von Fig. 5 zeigt jedoch klar, dass die Korrelation des  $g$ -Faktors mit der Thalliumkopplung keiner einfachen funktionellen Abhängigkeit entspricht, sondern dass spezifische Lösungsmittelwechselwirkungen berücksichtigt werden müssen. So scheinen insbesondere (wie bereits erwähnt)

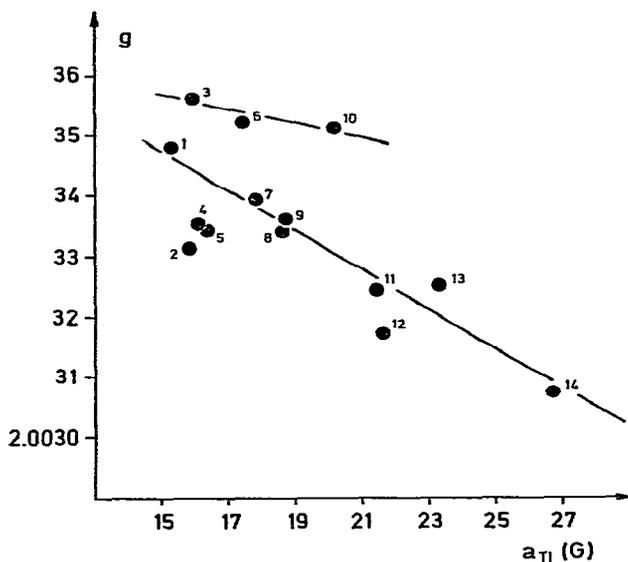


Fig. 5. Abhängigkeit des  $g$ -Faktors von der Thalliumkopplung für das Ionenpaar IX in verschiedenen Lösungsmitteln (1 = Pyridin; 2 = Äthanol; 3 = n-Propylamin; 4 = Dimethoxyäthan; 5 = Acetonitril; 6 = 2-Propylamin; 7 = Tetrahydrofuran; 8 = 2-Methyltetrahydrofuran; 9 = Dioxan; 10 = t-Butylamin; 11 = Chloroform; 12 = (1,2)-Dichloräthan; 13 = Toluol; 14 = n-Hexan).

primäre aliphatische Amine hinsichtlich ihres Solvationsverhaltens eine Sonderstellung einzunehmen, die sich nicht allein aus der Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zum Anionteil begründen lässt, wie das Beispiel des Äthanol zeigt.

### Temperaturabhängigkeit der Thalliumkopplung und des $g$ -Faktors

Alle untersuchten Ionenpaare zeigen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Thalliumkopplungen und des  $g$ -Faktors. Diese experimentellen Ergeb-

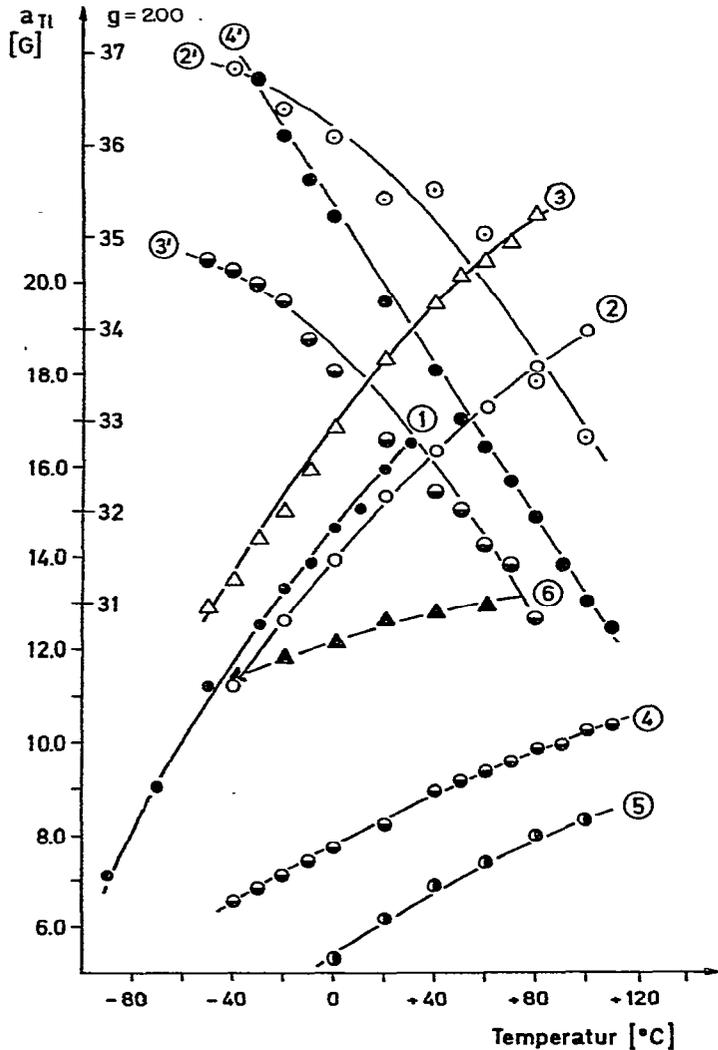


Fig. 6. Abhängigkeit der Thalliumkopplung  $a_{Tl}$  und des  $g$ -Faktors von der Temperatur für einige Ionenpaare in verschiedenen Lösungsmitteln (1 =  $a_{Tl}$  von Ionenpaar IX in *n*-Propylamin; 2 =  $a_{Tl}$  von Ionenpaar IX in Pyridin; 2' =  $g$ -Faktor von Ionenpaar IX in Pyridin; 3 =  $a_{Tl}$  von Ionenpaar IX in 2-Methyl-tetrahydrofuran; 3' =  $g$ -Faktor von Ionenpaar IX in 2-Methyl-tetrahydrofuran; 4 =  $a_{Tl}$  von Ionenpaar XXXI in Pyridin; 4' =  $g$ -Faktor von Ionenpaar XXXI in Pyridin; 5 =  $a_{Tl}$  von Ionenpaar XXXIX in Pyridin; 6 =  $a_{Tl}$  von Ionenpaar XL in *t*-Butylamin).

nisse sind in Fig. 6 für einige repräsentative Systeme in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt.

Die Thalliumkopplungen aller vermessenen Semichinone und Semidione haben positive Temperaturgradienten, während ihre  $g$ -Faktoren erwartungsgemäss negative Gradienten besitzen. Dieses Ergebnis, das bei Ionenpaaren ziemlich allgemein gefunden wird [1], lässt sich in Übereinstimmung mit den Erwartungen so interpretieren, dass mit steigender Temperatur die Solvataion des Ionenpaares durch Lösungsmittelmoleküle abnimmt, d.h. die Beziehung zwischen Diphenylthallium-Kation und Radikalanion wird mit steigender Temperatur fester.

Die Steigung der Temperaturfunktionen der Thalliumkopplungen ist für ein bestimmtes System über einen weiten Bereich näherungsweise konstant, hängt aber stark vom Anion ab (Fig. 6). So haben Semichinone mit kleiner Thalliumkopplung im allgemeinen auch kleinere Temperaturgradienten. Dies gilt insbesondere für Semichinone vom Pyrogalloltyp mit zwei äquivalenten Thalliumkopplungen.

Die Darstellung des  $g$ -Faktors in Abhängigkeit von der Thalliumkopplung liefert für eine bestimmte Temperaturmessreihe eine eindeutige Korrelation (Fig. 7). Mit zunehmender Thalliumkopplung nimmt der  $g$ -Faktor des betreffenden Komplexes stetig ab. Dieses Ergebnis indiziert eine in dieser Richtung zunehmende Übertragung freier Spindichte auf das Schwermetallatom.

In Fig. 7 lässt sich die Differenz der Kurven 2 und 3 zwanglos interpretieren mit dem Unterschied des Solvataionseinflusses der beiden Lösungsmittel auf das Ionenpaar IX. In Übereinstimmung mit den Erwartungen sind die Unterschiede in der Solvataion besonders gross im unteren Temperaturbereich, also

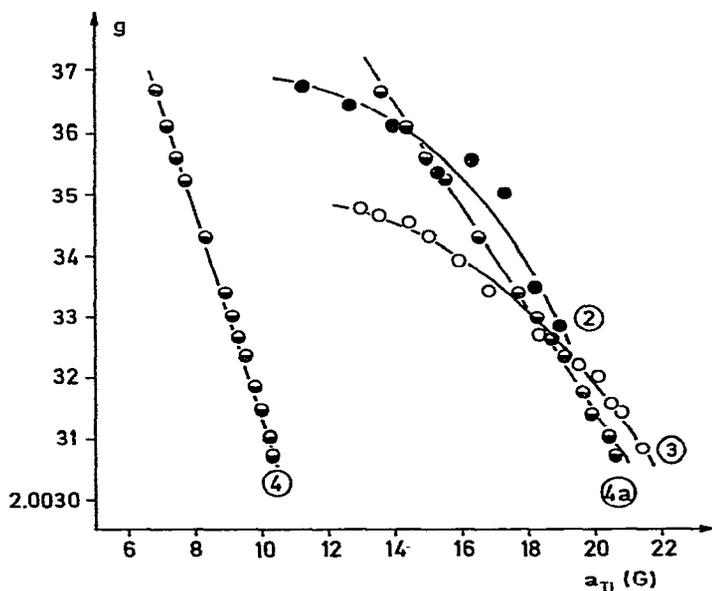


Fig. 7. Abhängigkeit des  $g$ -Faktors von der Thalliumkopplung für einige Temperaturmessreihen (2 = Ionenpaar IX in Pyridin; 3 = Ionenpaar IX in 2-Methyltetrahydrofuran; 4 = Ionenpaar XXXI in Pyridin ( $g$  als Funktion von  $a_{Tl}$ ); 4a = Ionenpaar XXXI in Pyridin ( $g$  als Funktion von  $2a_{Tl}$ )).

im Gebiet starker Solvatation, während sie mit zunehmender Temperatur — also abnehmender Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel — geringer werden.

Der Übergang von dem 1/1-Ionenpaar (IX) zu dem 1/2-Ionenpaar (XXXI) im selben Lösungsmittel (Differenz von Kurve 2 und 4 in Fig. 7) zeigt einen ausserordentlich signifikanten Unterschied, der jedoch sofort verschwindet, wenn für den Komplex (XXXI) der  $g$ -Faktor als Funktion der Gesamtthalliumaufspaltung dargestellt wird (Kurve 4a).

### Der Vergleich mit den "freien" Semichinonanionen

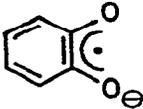
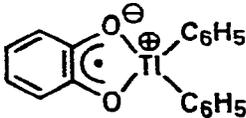
Zur Klärung der Struktur unserer Ionenpaare muss neben den beschriebenen Abhängigkeiten der Thalliumkopplung und des  $g$ -Faktors vor allem auch der Vergleich der "freien" Semichinonanionen mit den entsprechenden Diphenylthallium-Komplexen herangezogen werden. Die Gegenüberstellung der ESR-Daten für das "freie" *o*-Benzosemichinon und das "komplexierte" *o*-Benzosemichinon in protischen Aminen (Tab. 3) zeigt eine deutliche Erniedrigung des  $g$ -Faktors bei Komplexierung und gleichzeitig eine Verschiebung der Verteilung des freien Elektrons im Semichinonteil. Die Gesamtaufspaltung durch die magnetischen Kerne des Anions nimmt jedoch nur unwesentlich ab. Wir interpretieren dieses Ergebnis so, dass bei der Wechselwirkung des Semichinonanions mit dem Diphenylthallium-Kation im wesentlichen nur die freie Spindichte an den kontaktierenden O-Atomen erniedrigt wird, wobei eine zusätzliche Spindelokalisierung auf des Thallium-Gegenion erfolgen kann. Auch der shift des  $g$ -Faktors zu kleinerem Wert ist mit diesem Bild konsistent. Einmal ist eine Erniedrigung des  $g$ -Faktors wegen abnehmender Spindichte am O-Atom anzunehmen. Zum anderen sollte auch eine Spindelokalisierung auf das Schwermetallatom mit einem  $g$ -shift zu kleinerem Wert verbunden sein. Diese Ergebnisse befinden sich in Übereinstimmung mit Beobachtungen, die an anderen Radikaltypen gewonnen wurden [15].

### Linienbreiteneffekte

Bei allen vermessenen Semichinon-, Pyrogallol- und Semidion-Komplexen werden im Gegensatz zu den entsprechenden Alkalimetallionenpaaren [16]

TABELLE 3

VERGLEICH DER ESR-DATEN DES "FREIEN" *o*-BENZOSEMICHINONS MIT DEN DATEN DES DIPHENYLTHALLIUM-KOMPLEXES I

| Lösungsmittel |  |                          |                          |  |                          |                          |
|---------------|---|--------------------------|--------------------------|--|--------------------------|--------------------------|
|               | $g$   | $a_{\text{H}}^{(2)}$ (G) | $a_{\text{H}}^{(2)}$ (G) | $g$  | $a_{\text{H}}^{(2)}$ (G) | $a_{\text{H}}^{(2)}$ (G) |
| n-Propylamin  | 2.00476   | 1.24                     | 3.48                     | 2.00379  | 0.90                     | 3.55                     |
| 2-Propylamin  | 2.00475   | 1.25                     | 3.39                     | 2.00385  | 0.89                     | 3.48                     |
| t-Butylamin   | 2.00476   | 1.22                     | 3.42                     | 2.00380  | 0.87                     | 3.56                     |

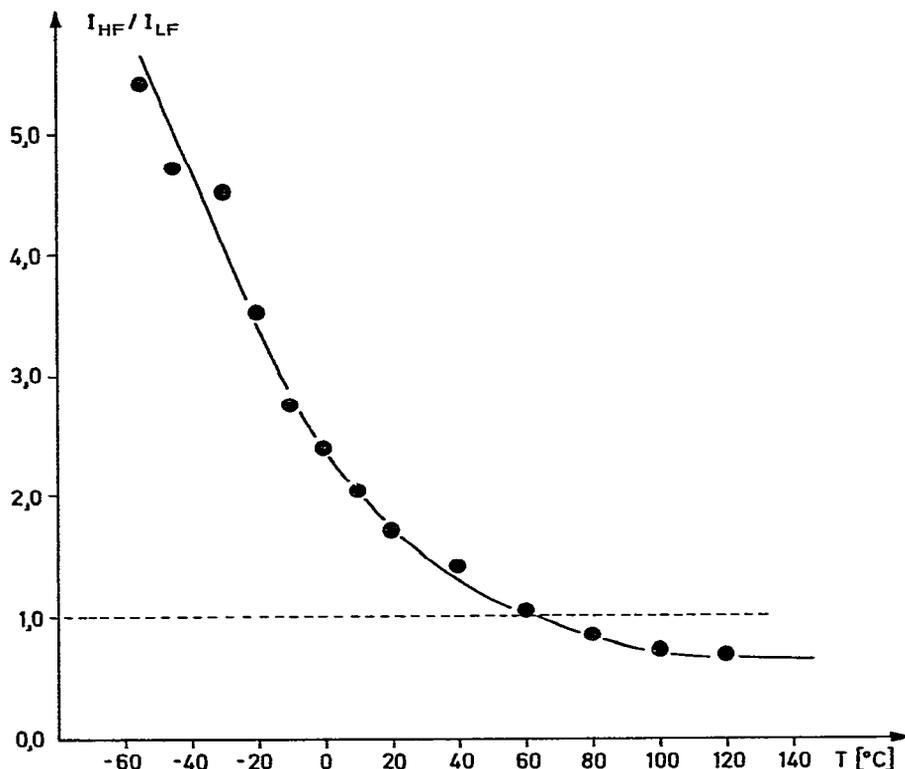


Fig. 8. Verhältnis der peak to peak Intensitäten  $I_{hf}/I_{lf}$  für das Ionenpaar XXXV in Pyridin in Abhängigkeit von der Messtemperatur.

starke Unterschiede zwischen der Linienbreite  $\Delta H_{lf}$  der low field Thalliumkomponente und der Linienbreite  $\Delta H_{hf}$  der high field Thalliumkomponente registriert. Die Grösse des Effektes ist dabei abhängig vom verwendeten System, vom Lösungsmittel und in besonders charakteristischer Weise von der Messtemperatur.

Mit Ausnahme des Azenaphthensemichinon-Komplexes XLII zeigt bei Raumtemperatur stets die high field Komponente eine geringere Breite als die low field Komponente. Mit abnehmender Temperatur verbreitert sich das low field Spektrum sehr viel rascher als das high field Spektrum, so dass bei tieferen Temperaturen extreme Auflösungsunterschiede registriert werden. Dagegen wird bei Temperatursteigerung über einen Bereich mit  $\Delta H_{lf} \approx \Delta H_{hf}$  schliesslich ein Temperaturbereich mit  $\Delta H_{lf} < \Delta H_{hf}$  erreicht.

Zur Illustrierung dieser Beobachtungen haben wir in Fig. 8 den Quotienten  $I_{hf}/I_{lf}$  der peak to peak Intensitäten einer low field Thalliumkomponente und einer high field Thalliumkomponente für das ESR-Spektrum des Komplexes XXXV in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Die genauere Untersuchung zeigt weiter, dass die Linienbreitenvariation nicht auf die Thalliumaufspaltung beschränkt ist, sondern sich in den Protonenkopplungen — in allerdings abgeschwächter Weise — fortsetzt. Die Klärung dieser Effekte soll Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

## Experimenteller Teil

### *Synthese der Ausgangsverbindungen*

#### *Diphenylthalliumhydroxid (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TlOH*

1 mmol Diphenylthalliumtrifluoracetat [17] wird in der minimalen Menge Methanol ( $\approx 5$  ml) gelöst und unter Rühren mit 5 mmol 1 *m* Kaliumhydroxid in Methanol/Wasser (1/1) versetzt. Es fällt sofort ein weisser, feinkristalliner Niederschlag von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TlOH aus, der nach einigen Minuten filtriert und gut mit Methanol/Wasser gewaschen wird.

Die Ausbeute beträgt praktisch 100%, die Substanz zersetzt sich oberhalb 220°C. Anal.: Gef.: C, 38.39; H, 2.89. C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Tl ber.: C, 38.36; H, 2.93%. Mol. Gew.: 375.59.

#### *Brenzcatechine, o-Chinone und Pyrogallolderivate*

Die käuflichen Substanzen wurden durch ein- oder mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt.

2,3,4-Trihydroxy-benzoesäure, 2,4,5-Trihydroxy-benzoesäure, 2,3,4-Trihydroxy-isophthalsäure, 3,4,5-Trihydroxy-benzoesäureamid wurden nach Literaturvorschriften erhalten und charakterisiert, ebenso die Polyhydroxycarbonsäureester 2,3-Dihydroxy-benzoesäureester, 3,4-Dihydroxy-benzoesäureester, 3,4,5-Trihydroxy-benzoesäureäthylester, 2,3,4-Trihydroxybenzoesäureester und 2,3,4-Trihydroxy-isophthalsäuremethylester.

3-Chlor-4,6-di-*t*-butyl-benzochinon-1,2 ist nach einem bekannten Verfahren aus 3,5-Di-*t*-butyl-benzochinon synthetisiert worden [18].

4-(1,1,2,2-Tetramethyl)-propylbenzochinon-1,2 wurde den Autoren in dankenswerter Weise von der Bayer AG (Leverkusen) zur Verfügung gestellt.

4-Triphenylmethyl-naphthochinon-1,2 wurde durch Oxidation von 4-Triphenylmethyl-naphthol-1 mit Chrom(VI)-oxid in wässrigem Eisessig dargestellt [19]. Die Substanz kristallisiert in orangen Nadeln vom Schmelzpunkt 260-262°C. Sie wurde charakterisiert durch das IR-Spektrum und das Protonenresonanzspektrum.

Anal.: Gef.: C, 87.25; H, 5.18. C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> ber.: C, 86.98; H, 5.03%. Mol.-Gew.: 400.49.

Die analoge Umsetzung führt mit 2-*t*-Butyl-4-triphenylmethylphenol nicht zu dem gewünschten *o*-Chinon. Jedoch erhält man den 4-Triphenylmethyl-6-*t*-butyl-semichinon-Diphenylthallium-Komplex in allen untersuchten Solventien als paramagnetisches Hauptprodukt der Umsetzung von 2-Amino-4-triphenylmethyl-6-*t*-butylphenol mit Diphenylthalliumhydroxid. Wir werden zu einem späteren Zeitpunkt auf diese Austauschreaktionen eingehen. Auch 2-*t*-Butyl-4-triphenylmethylphenol liefert mit Diphenylthalliumhydroxid in basischen Medien das Semichinon IX als vorherrschendes paramagnetisches Produkt.

#### *Acyloine und o-Diketone*

Benzil und Benzoin wurden in analysenreiner Form käuflich erworben. Die übrigen Acyloine und *o*-Diketone wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

### Probenzubereitung

$(C_6H_5)_2TlOH$  und der betreffende Radikalanionbildner werden im Molverhältnis 1/1 in das ESR-Messröhrchen eingewogen, bei Ionenpaaren mit mehr als einer  $(C_6H_5)_2Tl$ -Gruppierung wird entsprechend mehr Diphenylthalliumhydroxid eingesetzt. Nach Überschichten des Gemisches mit dem gewünschten Lösungsmittel werden die Röhrchen abgeschmolzen und die Reaktionspartner durch Umschütteln in Lösung gebracht. Die Bildung des Ionenpaares deutet sich durch eine Absorption im sichtbaren Bereich an. Die Lösung kann im allgemeinen sofort vermessen werden, da der vorhandene Sauerstoff zur Bildung der Semichinone verbraucht wird. Wenn dies nicht der Fall war, wurde die Lösung einige Minuten mit Reinststickstoff gespült.

Bei elektronenziehend substituierten Brenzcatechinderivaten kann zur Erzielung höherer Radikalkonzentrationen mit  $PbO_2$  oxidiert werden. Die Semidione werden zweckmässig durch Komproportionierung des Acyloins mit dem entsprechenden Diketon in Gegenwart der Thalliumkomponente erhalten, wobei im allgemeinen eine Reaktionszeit von einigen Minuten beobachtet wird.

Die Einhaltung des äquimolaren Verhältnisses der Reaktionspartner ist bei allen einfachen Semichinonvorstufen (d.h. solchen, bei denen nicht mehrere  $(C_6H_5)_2Tl$ -Gruppen gebunden werden) unwichtig, da innerhalb der ESR-Zeitskala kein Anion- oder Kationaustausch stattfindet, jedoch ergibt sich, dass bei Überschuss an  $(C_6H_5)_2TlOH$  Sekundärreaktionen des Semichinons stark vermindert werden.

### ESR-Messungen

Die ESR-Messungen wurden durchgeführt mit dem Gerät E 12 der Firma Varian mit 10 bzw. 100 kHz Feldmodulation. Die  $g$ -Faktoren wurden durch Vergleichsmessungen in der Doppelcavity an den  $g$ -Faktor des 4-*t*-Butoxy-2,6-di-*t*-butylphenoxyls ( $g = 2.004627$  in Benzol) angeschlossen und sind auf Felddifferenzen am Ort der beiden Proben und Verschiebung zweiter Ordnung korrigiert. Die Simulation erfolgte mit dem Datengerät S 122, die Temperaturvariation mit der Einheit V 4540, wobei die Temperatur des Kühl- bzw. Heizmittels am Probenort mit Hilfe eines Thermoelements auf  $\pm 3^\circ C$  abgelesen wurde.

Die Reproduzierbarkeit der Thalliumkopplung, die durch Temperaturschwankung und Nichtlinearität des  $H_0$ -Vorschubes beeinträchtigt ist, ist innerhalb 1% erfüllt. Die  $g$ -Faktoren sind, von wenigen Ausnahmen (insbesondere Tieftemperaturmessungen) abgesehen, innerhalb  $\pm 1 \times 10^{-5}$  reproduzierbar.

### Dank

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben diese Untersuchungen unterstützt. Wir danken beiden Institutionen für ihre grosszügige Hilfe.

### Literatur

- 1 M. Szwarc, *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Wiley—Interscience, New York, 1972; E.T. Kaiser und L. Kevan, *Radical Ions*, Wiley—Interscience, New York, 1968.
- 2 B.J. Herold, A.F. Neiva Correia und J. dos Santos Veiga, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2661.

- 3 B.M.P. Hendriks, G.W. Canters, C. Corvaja, J.W.M. de Boer und E. de Boer, *Mol. Phys.*, 20 (1971) 193.
- 4 G.W. Canters, B.M.P. Hendriks, J.W.M. de Boer und E. de Boer, *Mol. Phys.*, 25 (1973) 1135.
- 5 G.W. Canters und E. de Boer, *Mol. Phys.*, 26 (1973) 1185; 27 (1973) 665.
- 6 H.B. Stegmann, K.B. Ulmschneider und K. Scheffler, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 41.
- 7 K. Scheffler und H.B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz*, Springer, Berlin, 1970.
- 8 K. Maruyama, S. Suzue und J. Osugi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44 (1971) 1161.
- 9 R.W. Brandon und E.A.C. Lucken, *J. Chem. Soc.*, (1961) 4273.
- 10 G.A. Abakumov, E.N. Gladyshev, N.S. Vyazankin, G.A. Razuvaev, P.Ya. Bayushkin und V.A. Muraev, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 327.
- 11 C. Blomberg, H.H. Grootveld, T.H. Gerner und F. Bickelhaupt, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 549.
- 12 P. Ashworth und W.T. Dixon, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1974) 739.
- 13 G.A. Russell in M. Szwarc (Ed), *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- 14 V. Gutmann, *Coordination Chemistry in Nonaqueous Solvents*, Springer, Wien-New York, 1968.
- 15 A.H. Reddoch, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 3411; W.G. Williams, J.R. Pritchett und G.K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 5584.
- 16 E. Warhurst und A.M. Wilde, *Trans. Faraday Soc.*, 65 (1969) 1413.
- 17 A. McKillop, J.D. Hunt und E.C. Taylor, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 77.
- 18 E. Müller, F. Günter und A. Rieker, *Z. Naturforsch. B*, 18 (1963) 1002.
- 19 J. Miller, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 16 (1884) 414.