

*Journal of Organometallic Chemistry*, 118 (1976) 259–287  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## PARAMAGNETISCHE ORGANOTHALLIUM(III)-VERBINDUNGEN IN LÖSUNG

### II \*. ESR-UNTERSUCHUNGEN PARAMAGNETISCHER DIPHENYLTHALLIUM(III)-KOMPLEXE MIT *o*-AMINOPHENOLEN UND *o*-PHENYLENDIAMINEN

HARTMUT B. STEGMANN \*, KARL B. ULMSCHNEIDER, KLAUS HIEKE und KLAUS SCHEFFLER

*Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, D-7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle 18 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 11. März 1976)

#### Summary

Diphenylthalliumhydroxide reacts in organic solvents with *o*-aminophenols and *o*-phenylenediamines to form paramagnetic species, the ESR spectra of which have been investigated. The reaction has been run using 32 ligands in numerous solvents, therefore the general application of the reaction is proved.

The ESR spectra of the solutions show typical hydrogen and nitrogen hyperfine structures indicating a NH-analogue semiquinone structure for the ligands. Furthermore a very large splitting due to magnetic coupling of the free electron with  $^{203}\text{Tl}$ - and  $^{205}\text{Tl}$ -nuclei is observed. In contrast to the paramagnetic diphenylthallium—semiquinone complexes [1a], the different coupling of  $^{203}\text{Tl}$ - and  $^{205}\text{Tl}$ -nuclei could be resolved in several cases.

The thallium splitting observed increases from the semiquinone complexes ( $\sim 10$  G) to the aminophenol radicals ( $\sim 40$  G) and reaches a maximum value for the *o*-phenylenediamine derivatives ( $\sim 90$  G). The corresponding *g*-values decrease strongly in this direction. Thus a clear distinction of these classes of ligands becomes possible.

The experimental thallium coupling constants and the *g*-factors depend largely on the substituent of the ligand, the solvent and the temperature. These effects are interpreted in terms of solvation phenomena.

Based on the sum of the observed effects we assume that in all cases the radicals investigated are ion pairs in which the diphenylthallium cation interacts with a new type of ligand, namely NH-analogue semiquinones.

\* I. Mitteilung siehe Ref. 1a.

## Zusammenfassung

Diphenylthalliumhydroxid reagiert in organischen Lösungsmitteln mit *o*-Aminophenolen und *o*-Phenylendiaminen zu paramagnetischen Primärkomplexen, die ESR-spektroskopisch untersucht werden. Die Reaktion wurde mit insgesamt 32 Liganden in zahlreichen Lösungsmitteln durchgeführt, so dass die allgemeine Anwendung sichergestellt ist.

Die ESR-Spektren der Lösungen zeigen Wasserstoff- und Stickstoff-Hyperfeinstrukturen, die für die Liganden eine NH-analoge Semichinonanionstruktur wahrscheinlich machen. Ausserdem wird eine sehr grosse Aufspaltung, die der magnetischen Kopplung des freien Elektrons mit den  $^{203}\text{Tl}$ - und  $^{205}\text{Tl}$ -Kernen zugeordnet werden muss, beobachtet. In einigen Fällen kann im Gegensatz zu den paramagnetischen Diphenylthallium-Semichinon-Komplexen [1a] hier die unterschiedliche Kopplung der  $^{203}\text{Tl}$ - und der  $^{205}\text{Tl}$ -Kerne aufgelöst werden.

Die beobachtete Tl-Kopplung nimmt von den Semichinon-Komplexen (ca. 10 G) zu den Aminophenolradikalen ( $\sim 40$  G) zum Maximalwert bei den *o*-Phenylendiamin-Derivaten ( $\sim 90$  G) zu. In derselben Reihe nehmen die *g*-Faktoren stark ab. Dadurch wird eine klare Unterscheidung dieser Ligandklassen ermöglicht.

Die beobachteten Thalliumaufspaltungen und die *g*-Faktoren sind stark vom Substitutionstyp des Liganden, vom Lösungsmittel und von der Messtemperatur abhängig. Diese Effekte lassen sich einheitlich mit Solvationseffekten erklären.

Aufgrund der beobachteten Effekte nehmen wir an, dass es sich bei den von uns untersuchten Radikalen um Ionenpaare handelt, in denen ein Diphenylthalliumkation mit einem neuen Ligandentyp, nämlich dem NH-analogen Semichinonanion, in Wechselwirkung tritt.

## Einleitung

Brenzcatechine können durch monovalente Oxidation leicht in *o*-Semichinonradikale übergehen, die je nach den Versuchsbedingungen als Radikalanionen, Neutralradikale oder Radikalkationen vorliegen. Von diesen drei Radikaltypen sind die Semichinonanionen am besten untersucht.

Im Gegensatz hierzu sind uns von den *o*-Aminophenolen, die sich formal durch Ersatz einer OH-Gruppe gegen eine  $\text{NH}_2$ -Funktion von den Brenzcatechinen ableiten, nur Neutralradikale bekannt, die als *o*-Aminoaroxyle aufgefasst werden müssen und bei Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten bzw. Vergrößerung der Radikalmesomerie hinreichend stabil sind, um im stationären System gemessen zu werden.

Aus der Gruppe der *o*-Phenylendiamine, die sich von Brenzcatechinen formal durch Ersatz beider OH-Funktionen gegen  $\text{NH}_2$  ableiten, konnten erst in neuerer Zeit durch Einelektronenübertragung paramagnetische Oxidationsprodukte nachgewiesen werden. Russell et al. erhielten bei der Behandlung von *o*-Phenylendiamin (A) mit Kalium-*t*-butylat in Dimethylsulfoxid ein nicht interpretiertes 19-Linien-ESR-Signal, das sie vorläufig dem Radikalanion (B) zuordneten [2]. Wir konnten eindeutig zeigen, dass sterisch geschützte *o*-Phenylendiamine unter oxidativen Bedingungen eine Radikalkationstufe (C) durchlaufen. Diese "o-Wursterschen" Salze sind reaktiv und können in verschiedene Folgeprodukte übergehen [3].



Wir haben in einer kürzlich erschienenen Arbeit über ESR-Untersuchungen an Semichinon-, Pyrogallol- und Semidion-Ionenpaaren mit Diphenylthallium(III)-Kationen berichtet [1a]. Wir fanden einmal eine ausserordentliche Stabilisierung der betreffenden Radikalanionen durch die Komplexbildung mit dem Organometallkation, die eine sehr breite Anwendung der Methode zulies. Darüberhinaus fanden wir, dass die experimentell leicht zugängliche Thalliumkopplung  $a_{Tl}$  mit ihrer ausgeprägten Substituenten-, Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit sowie der  $g$ -Faktor, der entsprechende starke Abhängigkeiten aufwies, offenbar sehr empfindliche Sonden für die Solvatisierung dieser Ionenpaare sind.

Nach Publikation dieser Arbeit erfuhren wir, dass russische Autoren [1b] Diäthylthallium-Semichinon-Komplexe in Lösung erhalten und ESR-spektroskopisch untersucht haben. Die beschriebenen Ergebnisse sind mit unseren bisher unveröffentlichten Befunden an Dialkylthallium-Semichinon-Komplexen hinsichtlich der Lösungsmittelleffekte vergleichbar.

In der vorliegenden Arbeit haben wir unsere Untersuchungen auf *o*-Aminophenole und *o*-Phenylendiamine ausgedehnt. Aus diesen Verbindungen entstehen beim Lösen in Gegenwart von Diphenylthalliumhydroxid ohne weiteres die gewünschten paramagnetischen Organothalliumkomplexe. Aufgrund der vorliegenden Untersuchungsergebnisse dürfte es sich auch hier um Ionenpaare handeln, so dass damit paramagnetische Ligandensysteme, die sich von Brenzcatechinen, von Aminophenolen oder von Phenylendiaminen ableiten, bekannt sind. Die ESR-Spektren aller untersuchten Systeme zeigen sehr grosse Tl-Aufspaltungen, deren Beträge für die verschiedenen Chelatsysteme stark differieren, so dass sie als analytische Hilfsmittel verwendbar sind.

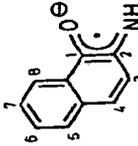
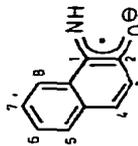
## Ergebnisse

Diphenylthalliumhydroxid reagiert mit *o*-Aminophenolen und *o*-Phenylendiaminen rasch unter intermediärer Bildung paramagnetischer Spezies. Beim Auflösen der Komponenten wird zunächst eine leichte Grünfärbung registriert. ESR-spektroskopisch lassen sich zu diesem Zeitpunkt paramagnetische Spezies nachweisen. Die Reaktionsmischungen verfärben sich selbst unter Luftausschluss sehr schnell, so dass im Verlauf von Minuten oder Stunden intensiv farbige Lösungen erhalten werden. Die Radikale haben eine Lebensdauer, die in Abhängigkeit vom verwendeten Solvens und vom Substitutionsgrad des Liganden von wenigen Minuten bis zu einigen Wochen reichen.

In Analogie zu unserer bei den Brenzcatechinsystemen dargelegten Auffassung nehmen wir in Übereinstimmung mit den vorliegenden Ergebnissen an, dass zunächst durch Deprotonierung diamagnetische Primärkomplexe (I) entstehen, aus denen durch monovalente Oxidation die beobachteten paramagnetischen Komplexe (II) gebildet werden.

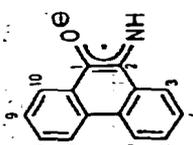
Als Oxidationsmittel genügt im allgemeinen gelöster Luftsauerstoff. In Einzelfällen wurde Bleidioxid zugesetzt.

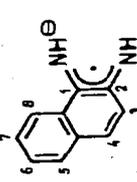
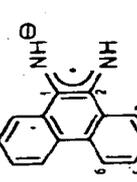


AP(VIII)	4-C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> 6-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Py n-PA MTHF	55.3 54.4 53.3	6.12 6.10 6.25	7.75 7.80 7.98	1.63 1.58 1.65	— — —	4.05 4.00 4.28	— — —	2.00222 2.00214 2.00189	0.55 0.28 0.55	c, d c c, d
AP(IX)	4-Cl 6-Cl	Py Dioxan	36.7 31.4	6.10 6.10	8.00 8.20	1.95 2.05	— —	4.25 4.70	— —	2.00287 2.00255	0.60 <sup>b</sup> 0.75	a, c c
AP(X)	4-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> 6-NH <sub>2</sub>	Py n-PA Dioxan	48.8 48.6 43.8	5.50 5.35 5.70	7.00 6.75 7.10	0.95 1.25 0.90	1.35 1.40 1.30	2.10 2.00 2.15	— — —	2.00232 2.00217 2.00198	1.00 1.00 1.00	c, d, f c c, d, f
AP(XI)	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 6-NH <sub>2</sub>	Py n-PA Dioxan	48.2 — 43.2	5.45 — 5.60	7.40 — 7.30	— — —	— — —	2.30 — 2.50	— — —	2.00221 — 2.00197	1.60 — 1.60	c, d, f — c, d, f
AP(XII)	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 6-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Py n-PA MTHF	37.8 — 49.7	7.40 — 7.40	NCH <sub>2</sub> 10.02 (2) 11.10 (2)	1.90 — 1.70	— — —	4.35 — 4.30	— — —	2.00204 — 2.00192	1.00 — 0.95	c — c
AP(XIII)	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 4-C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> 6-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Py n-PA MTHF	37.9 — 50.5	7.65 — 7.55	9.95 (2) — 10.70 (2)	1.96 — 1.82	— — —	4.12 — 4.16	— — —	2.00200 — 2.00189	0.75 — 0.75	c — c
AP(XIV)		Py n-PA MTHF	42.9 40.2 39.7	5.68 5.60 5.70	7.70 7.60 7.80	1.55 1.55 1.60	a <sub>3</sub> — —	a <sub>5</sub> ≤0.30 ≤0.30	a <sub>6</sub> 1.85 1.75	2.00223 2.00217 2.00200	0.38 0.40 0.50	d, e e d, e
AP(XV)	4-C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Py n-PA MTHF	43.0 42.6 39.4	5.90 5.75 5.90	7.50 7.45 7.50	1.60 1.43 1.58	— — —	— — —	1.60 1.53 1.68	2.00225 2.00215 2.00196	0.85 0.80 0.80	c, d c c, d
AP(XVI)		Py n-PA MTHF	37.8 35.5 39.2	5.60 5.60 5.70	7.60 7.40 7.50	≤0.30 ≤0.30 ≤0.33	4.85 4.80 4.85	0.70 0.60 0.65	1.05 0.75 0.75	2.00216 2.00211 2.00195	0.45 0.45 0.45	d, e e d, e
AP(XVII)	4-SO <sub>3</sub> H	Py n-PA EtOH	37.8 34.9 37.6	5.40 5.20 5.40	7.00 7.20 7.35	— — 0.50	— — —	— — 0.57	— — 0.62	2.00221 2.00216 2.00242	1.80 1.80 0.45	c, d c d, e

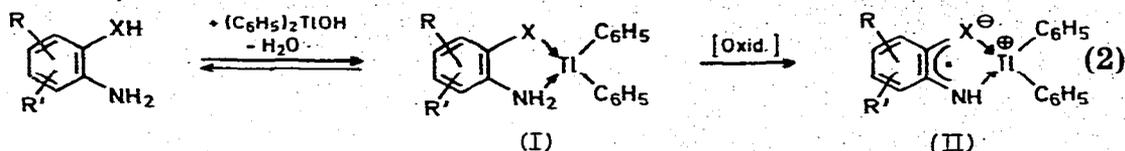
Fortgesetzt

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Komplex	$\alpha$ -Aminophenolderivate	LM	$\alpha_{PI}^{AP}$	$\alpha_N$	$\alpha_{NH}$ $\alpha_{NCH_2}$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\alpha_x$	$\alpha_z$	$g^{AP}$	P/P	Anmerkungen
AP(XVIII)		Py	37.8									2.00219	0.45	d, f, l
		n-PA	36.4									2.00220	0.45	f
														
Komplex	$\alpha$ -Phenylendiamine	LM	$\alpha_{PI}^{PD}$	$\alpha_N^{(2)}$	$\alpha_{NH}^{(2)}$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$			$g^{PD}$	P/P	Anmerkungen
PD(I)		Py	85.1	5.05 (2)	6.20 (2)	1.45	3.00	3.00	1.45			2.00054	0.70	c
		n-PA	85.8	5.05 (2)	6.20 (2)	1.60	3.00	3.00	1.60			2.00056	0.70	c
		Dioxan	91.0	5.10 (2)	6.40 (2)	1.40	2.90	2.90	1.40			2.00055	0.70	c
PD(II)	4-CH <sub>3</sub>	Py	84.0									—	—	B
		n-PA	85.3									2.00045	—	g
		Dioxan	89.7	5.20 (2)	6.30 (2)	0.70	3.40 (3)	2.90	1.40			2.00043	0.45	f, h
PD(III)	4-C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Py	85.5	5.00 (2)	6.30 (2)	1.10	1.30	2.95	—			2.00066	0.70	b, c, h
		n-PA	86.5	4.98 (2)	6.35 (2)	1.10	1.30	3.00	—			2.00057	0.70	b, c, h
		Dioxan	92.5	5.05 (2)	6.35 (2)	1.00	1.10	2.95	—			2.00053	0.70	b, c, h
PD(IV)	3-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Py	95.5	4.65 (2)	6.20 (2)	—	2.60	2.80	1.20			2.00056	0.75	b, c, h
		n-PA	94.0	4.75 (2)	6.35 (2)	—	2.80	2.90	1.30			2.00053	0.55	c, h
		Dioxan	102.0	4.83 (2)	6.30 (2)	—	2.80	2.90	1.25			2.00058	0.65	b, c, h
PD(V)	3-CH <sub>3</sub>	Py	87.0									2.00041	—	B
		n-PA	87.2									2.00062	—	g
		Dioxan	92.3	4.70 (2)	5.90 (2)	0.65 (3)	2.90	3.55 (3)	0.65			2.00050	0.45	f
PD(VI)	3-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Py	94.5	4.70 (2)	6.10 (2)	0.85	3.20	—	—			2.00049	1.00	c
		n-PA	92.4	4.65 (2)	6.20 (2)	0.90	3.10	—	—			2.00051	1.00	c
		Dioxan	100.2	4.85 (2)	6.15 (2)	0.90	3.25	—	—			2.00057	1.10	c

PD(VII)	3-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5-C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Py n-PA Dioxan	96.8 95.8 104.1	4.75 (2) 4.72 (2) 4.80 (2)	5.90 (2) 6.20 (2) 6.20 (2)	— — —	2.80 2.90 2.90	— — —	1.20 1.05 1.00	2.00057 2.00052 2.00052	1.10 <sup>b</sup> 0.40 <sup>c</sup> 0.75 <sup>c</sup>
PD(VIII)	4-Cl 5-Cl	Py n-PA Dioxan	72.2 74.0 79.8	4.80 (2) 4.85 (2) 4.85 (2)	6.40 (2) 6.35 (2) 6.45 (2)	1.70 1.65 1.55	— — —	— — —	1.70 1.65 1.55	2.00144 2.00146 2.00143	0.85 <sup>c</sup> 0.80 <sup>b</sup> 0.75 <sup>c</sup>
PD(IX)		Py n-PA Dioxan	74.5 71.3 81.0	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	2.00126 2.00096 2.00099	— <sup>g</sup> — <sup>g</sup> — <sup>g</sup>
PD(X)	1-(N-CH <sub>3</sub> ) 3-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Py n-PA MTHF	96.1 95.2 105.1	4.30	5.60	—	3.40	—	1.30	2.00077 2.00068 2.00062	1.00 1.00 1.00
PD(XI)	1-(N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) 3-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Py n-PA MTHF	99.5 97.0 107.9	4.30 4.55 4.30	5.60 5.70 5.60	—	3.10 3.15 3.10	—	1.00 1.25 1.00	2.00065 2.00069 2.00069	1.00 <sup>f</sup> 1.00 <sup>c</sup> 1.10 <sup>f</sup>
PD(XII)		Py n-PA Dioxan	77.1 78.4 82.5	4.70 (2) 4.70 (2) 4.70 (2)	6.05 (2) 6.10 (2) 6.20 (2)	—	3.35 3.25 3.25	—	1.40 1.30 1.30	2.00053 2.00041 2.00046	0.55 <sup>c, d</sup> 0.50 <sup>c</sup> 0.45 <sup>c</sup>
PD(XIII)	4-CH <sub>2</sub> 5-CH <sub>2</sub>	Py n-PA MTHF	75.4 76.8 84.5	—	—	—	—	—	—	2.00054 2.00050 2.00028	— <sup>g</sup> 0.45 <sup>f</sup> — <sup>g</sup>
PD(XIV)		Py n-PA Dioxan	76.5 78.5 82.6	4.60 (2) 4.68 (2) 4.65 (2)	5.75 (2) 5.85 (2) 5.90 (2)	1.30 (2) 1.30 (2) 1.30 (2)	—	—	1.55 (2) 1.55 (2) 1.55 (2)	2.00087 2.00058 2.00079	0.60 <sup>c</sup> 0.75 <sup>c</sup> 0.80 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Radikal instabil. <sup>b</sup> HFS ist schwach übermoduliert, die stationäre Radikalkonzentration gering. <sup>c</sup> Radikal kann mit den angegebenen Kopplungsparametern unter Berücksichtigung von  $\alpha(203\text{Ti}) \neq \alpha(205\text{Tl})$  in befriedigender Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum simuliert werden. <sup>d</sup> Kopplung des NH-Protons durch Austausch gegen Deuterium betragsmäßig bestimmt. <sup>e</sup> Beträge und Zuordnung der kleinsten Protonenkopplungen unsicher. <sup>f</sup> Kopplungsbeträge von Kernen außer Tl unsicher. <sup>g</sup> HFS des O-N bzw. N-N-Liganden nicht bzw. nicht ausreichend aufgelöst. <sup>h</sup> Zuordnung der Protonenkopplungen zu Position 3, 6 bzw. 4, 5 ist nicht gesichert. <sup>i</sup> Weitere unbekannte paramagnetische Verbindung im Radikalgemisch enthalten.



R, R' = H, Alkyl, Aryl, Halogen

X = O, NH

Ausser den freien Aminen selbst lassen sich auch ihre Hydrochloride mit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TlOH}$  unter Bildung der Ionenpaare (II) umsetzen. Die Untersuchung zeigt jedoch, dass die Radikalstabilität in diesem Falle geringer ist. Nachweislich wird die Organothalliumkomponente durch Überführung in das schwerlösliche  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TlCl}$  aus der Reaktionslösung ausgefällt, so dass die Komplexstabilisierung der Radikalanionen entfällt.

Die ESR-spektroskopischen Daten (Kopplungskonstanten,  $g$ -Faktoren und mittlere Peak-to-Peak-Linienbreiten P/P) der untersuchten paramagnetischen Komplexe sind für Raumtemperatur in Tab. 1 zusammengestellt. Die Zuordnung der Protonenkopplungen erfolgte dabei im allgemeinen durch Vergleich verschieden substituierter Verbindungen unter Berücksichtigung der Ergebnisse an Semichinonen.

In Tab. 1 bedeuten  $a_3, a_4, a_5 \dots$  usw. die Kopplungen der  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Protonen in den entsprechenden Ringpositionen. Die Aufspaltung von  $\gamma$ -Protonen in 4- oder 5-Stellung benzoider Komplexe kann im Gegensatz zu den Semichinonkomplexen im allgemeinen nicht befriedigend aufgelöst werden. Wie in der Diskussion näher gezeigt wird, sind die beobachteten Linienbreiten oft durch nicht aufgelöste  $^{203}\text{Tl}$ - und  $^{205}\text{Tl}$ -Hyperfeinstruktur(HFS)-Komponenten bestimmt.

Das Auftreten der Signale des freien  $o$ -Aminoaroxyls oder des korrespondierenden Semichinonkomplexes in den ESR-Spektren von  $o$ -Aminophenolderivaten ist, wie weiter unten ausführlich dargelegt wird, eine allgemeine Beobachtung und wird in Tab. 1 nicht besonders erwähnt.

Ebenfalls wird das Auftreten der Signale korrespondierender  $o$ -Aminophenol- und Brenzcatechin-Diphenylthallium-Komplexe bei den paramagnetischen  $o$ -Phenylendiaminderivaten nicht vermerkt.

Im folgenden bezeichnen wir die paramagnetischen  $o$ -Aminophenol-Diphenylthallium-Komplexe als AP-Komplexe, oder, wenn dies wünschenswert erscheint, als  $\text{O}\dot{\text{N}}$ -Komplexe. Die Tl-Aufspaltung dieser Komplexe wird durch  $a_{\text{Tl}}^{\text{AP}}$ , der dazugehörige  $g$ -Faktor durch  $g^{\text{AP}}$  symbolisiert.

Analog kürzen wir die  $o$ -Phenylendiamin-Komplexe als PD- oder  $\text{N}\dot{\text{N}}$ -Komplexe ab. Für die entsprechenden Tl-Kopplungen und  $g$ -Faktoren benutzen wir die Symbole  $a_{\text{Tl}}^{\text{PD}}$  und  $g^{\text{PD}}$ .

Schliesslich werden Referenzsemichinonderivate als S- oder  $\text{O}\dot{\text{O}}$ -Komplexe mit ESR-Parametern  $a_{\text{Tl}}^{\text{S}}$  und  $g^{\text{S}}$  zitiert.

Die durch Umsetzung molarer Mengen von  $o$ -Aminophenol und Diphenylthalliumhydroxid erhaltenen paramagnetischen Lösungen zeigen gewöhnlich ein binäres Radikalgemisch, das aus dem freien  $o$ -Aminophenoxy und dem Diphenylthalliumionenpaar besteht. Durch Vergrösserung der Diphenylthalliumhydroxidkonzentration kann das offenbar immer vorhandene Gleichgewicht 3 weitgehend auf die Seite des Organothalliumkomplexes verschoben werden. Die Lage des Gleichgewichtes lässt sich auch durch Variation der Basizität des Lösungsmittels



stark beeinflussen. So ist schon in mässig basischen Lösungsmitteln wie *N,N*-Dimethylformamid oder Pyridin bei ausreichender Diphenylthalliumhydroxidkonzentration nur noch das komplexierte paramagnetische Derivat nachzuweisen. Die Abhängigkeit ist leicht verständlich, da der wesentliche Schritt des Gleichgewichtes die Deprotonierung des *o*-Aminoaroxyls sein sollte. Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes ist wegen zusätzlich vorhandener Reaktionsmöglichkeiten (siehe weiter unten) nicht einfach zu verfolgen.

In Fig. 1 ist als charakteristisches Beispiel das ESR-Spektrum des Aminophenol-Diphenylthallium-Komplexes AP(VIII) abgebildet. Wir interpretieren die sofort auffallende grosse Dublettaufspaltung als Wechselwirkung des Radikalelektrons mit dem Tl-Kern. Das natürliche Isotopengemisch dieses Elements enthält die Isotope  $^{203}\text{Tl}$  (29.5%,  $I = \frac{1}{2}$ ,  $\mu_I = 1.5960$ ) und  $^{205}\text{Tl}$  (70.5%,  $I = \frac{1}{2}$ ,  $\mu_I = 1.6114$ ). Somit sind grundsätzlich zwei Dubletts im Intensitätsverhältnis 3 : 7 zu erwarten. Bei der beobachteten Kopplung von  $a_{\text{Tl}} = 53.8$  G ergibt sich theoretisch eine Separierung der beiden entsprechenden high field bzw. der beiden low field Terme von  $\frac{1}{2} \{a(^{205}\text{Tl}) - a(^{203}\text{Tl})\} = 0.26$  G. Wegen der experimentell gefundenen Peak-to-Peak-Linienbreite von 0.28 G ist aber eine Auflösung der beiden Isotope hier nicht zu erreichen. Jedoch zeigt die genauere Analyse des Spektrums, dass das Vorhandensein der beiden Tl-Isotope zu deutlichen Linienverzerrungen in high field und low field Teil des ESR-Spektrums führt. In Fig. 2 haben wir dazu den Anfang der beiden Dublett-komponenten aus Fig. 1 vergrössert abgebildet. Es ist sofort zu erkennen, dass die intensitätsstärkeren  $^{205}\text{Tl}$ -Linien sowohl im high als auch im low field Teil symmetrisch in Richtung auf das Spektrenzentrum von den intensitätsschwächeren  $^{203}\text{Tl}$ -Linien überlagert werden.

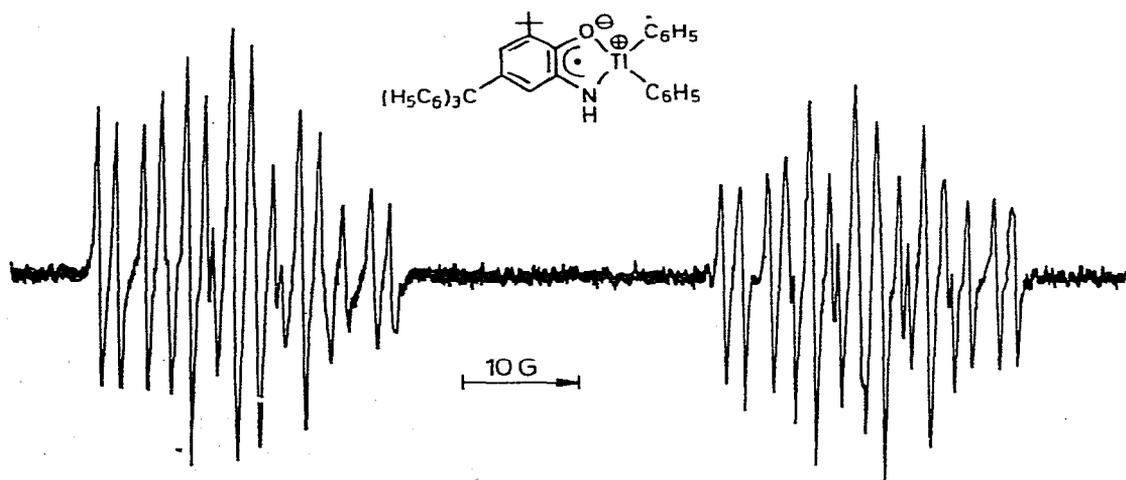


Fig. 1. ESR-Spektrum des 2-Amino-6-t-butyl-4-triphenylmethylphenol-Diphenylthallium-Komplexes AP(VIII) in *n*-Propylamin bei Raumtemperatur.

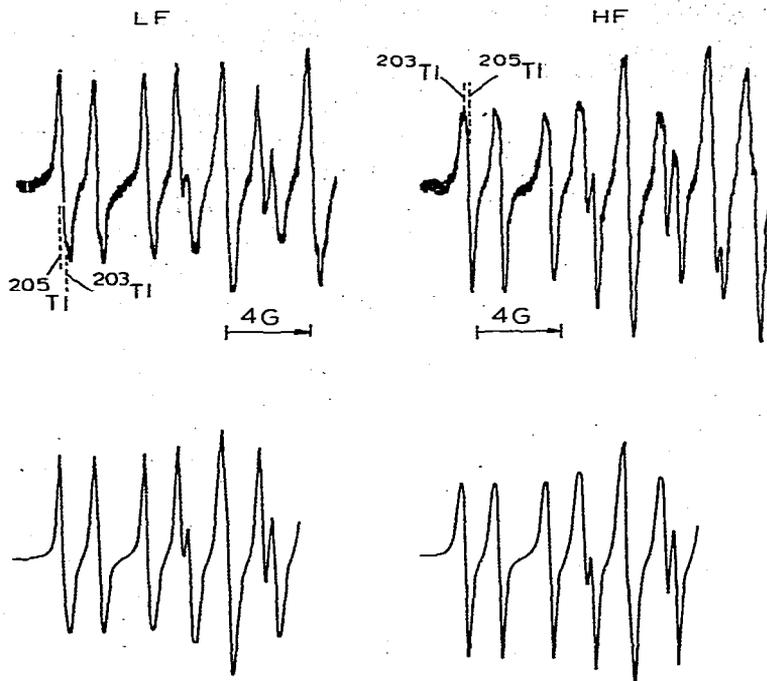


Fig. 2. ESR-Spektrum von AP(VIII) bei 20°C in Propylamin. Obere Hälfte experimentelles Spektrum, Anfang der low field (LF) und high field (HF) Komponente. Untere Hälfte simuliertes Spektrum  $\frac{1}{2} (a(^{205}\text{Tl}) - a(^{203}\text{Tl})) = 0.25$  G, peak-to-peak Linienbreite 0.28 G.

Durch genaue Simulation der Linienform konnte eine  $^{203/205}\text{Tl}$ -Separierung von 0.25 G in Übereinstimmung mit dem aus den unterschiedlichen magnetischen Momenten abgeleiteten Wert ermittelt werden.

Aus dem in Fig. 1 abgebildeten ESR-Spektrum von AP(VIII) lassen sich neben der grossen Tl-Kopplung weitere Kopplungen zweier verschiedener  $I = \frac{1}{2}$  Teilchen entnehmen, die wir den Protonen in 3- und 5-Stellung des Aminophenolliganden zuordnen, sowie eine  $I = 1$  Aufspaltung, die dem  $^{14}\text{N}$ -Kern entspricht. Eine weitere  $I = \frac{1}{2}$  Kopplung kann unschwer als Aufspaltung des NH-Protons erkannt werden, da sie durch Austausch gegen Deuterium zugeordnet werden kann. Diese Interpretation wird durch Simulation des Spektrums mit den in Tab. 1 angegebenen Daten gesichert.

Bei den *o*-Phenylendiaminen lassen sich nach der Umsetzung mit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TlOH}$  in hinreichend basischen Lösungsmitteln nur die paramagnetischen  $\text{N}\overset{\cdot}{\text{N}}$ -Komplexe (II) nachweisen. Im Gegensatz zu den *o*-Aminophenolen sind keine Beweise für ein Gleichgewicht zwischen Diphenylthalliumkomplex und freiem *o*-Amino-iminyl-Radikal aufzufinden. Jedoch wurden bei der Herstellung der *o*-Phenylendiamin-Ionenpaare mit Diphenylthalliumhydroxid in vielen Fällen Tl-freie paramagnetische Spezies ESR-spektroskopisch nachgewiesen. Die *g*-Faktoren dieser Zentralspektren nehmen dabei Werte um 2.0028 an und deuten damit auf Stickstoff-Radikale hin [3]. Jedoch ist die HFS dieser Radikale sehr

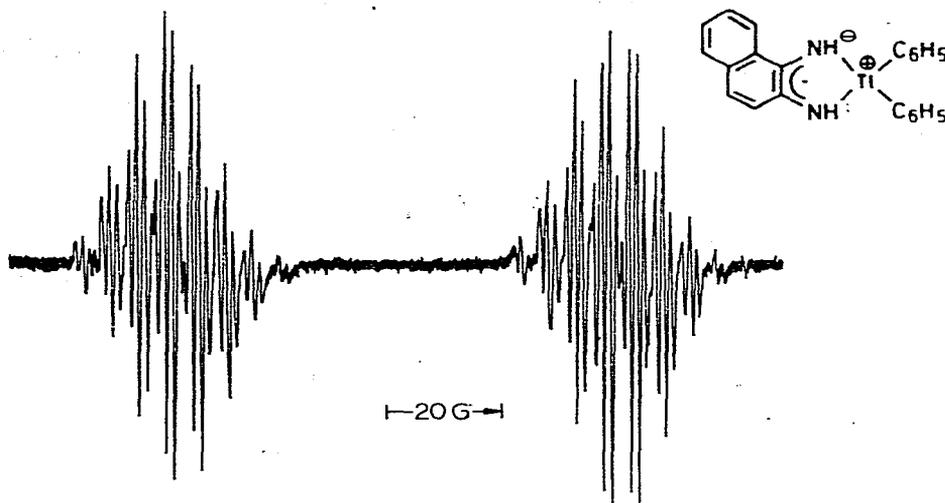


Fig. 3. ESR-Spektrum des Diaminonaphthalin-Komplexes PD(XII) in Pyridin bei Raumtemperatur.

komplex und bisher völlig ungeklärt. Die paramagnetischen  $\text{N}\ddot{\text{N}}$ -Ionenpaare sind im allgemeinen stabiler als die analog substituierten  $\text{O}\ddot{\text{N}}$ -Ionenpaare, die aus den entsprechenden Aminophenolen entstehen, und zeigen wesentlich grössere Tl-Aufspaltungen.

Als Beispiel ist in Fig. 3 das ESR-Spektrum des 1,2-Diaminonaphthalin-diphenylthallium-Komplexes PD(XII) wiedergegeben. Aus dem Spektrum ist leicht die grosse Kopplung eines  $I = \frac{1}{2}$  Teilchens, die wir dem Tl-Kern zuschreiben, zu entnehmen. Weiterhin sind an der HFS zwei nahezu äquivalente  $I = \frac{1}{2}$  Kerne kleiner Kopplung sowie ein  $I = \frac{1}{2}$  Teilchen grösserer Kopplung beteiligt. Die restlichen HFS-Komponenten können durch die magnetische Kopplung des freien Elektrons mit zwei äquivalenten  $I = 1$  Teilchen, die beiden Stickstoffatome des 1,2-Diaminonaphthalin-Systems sowie mit zwei weiteren äquivalenten  $I = \frac{1}{2}$  Kernen grosser Kopplung erklärt werden. Da diese beiden Kerne sehr leicht gegen Deuterium ausgetauscht werden können, zum Beispiel durch Vermessen des Radikals in Pyridin unter geringem Zusatz von Deuteroäthanol, handelt es sich offenbar um Aminprotonen. Die Tatsache, dass nur zwei derartige Protonen an der HFS beteiligt sind, spricht für die als II angegebene Formulierung der paramagnetischen 1,2-Diaminoaryl-Komplexe.

Bei den drei weiteren koppelnden  $I = \frac{1}{2}$  Kernen sollte es sich somit um Ringprotonen des Naphthalingerüsts handeln. In Analogie zum 1,2-Naphthosemichinon können diese den Wasserstoffatomen in 4-, 6- und 8-Stellung des Ringes zugeordnet werden. Eine Bestätigung dieser Auffassung war durch die Untersuchung der in Tab. 1 angegebenen anderen Systeme möglich, bei denen Kopplungen entsprechend aller im Molekül vorhandenen Protonen aufgefunden werden konnten. Diese Spektreninterpretation konnte durch Simulation mit den in Tab. 1 angegebenen Werten gesichert werden, so dass offenbar bei den 1,2-Diaminonaphthalin-Systemen drei Ringprotonen so kleine Kopplungsparameter besitzen, dass sie ohne Einfluss auf die HFS bleiben.

Während bei *o*-Aminophenol-Diphenylthallium-Komplexen eine eindeutige

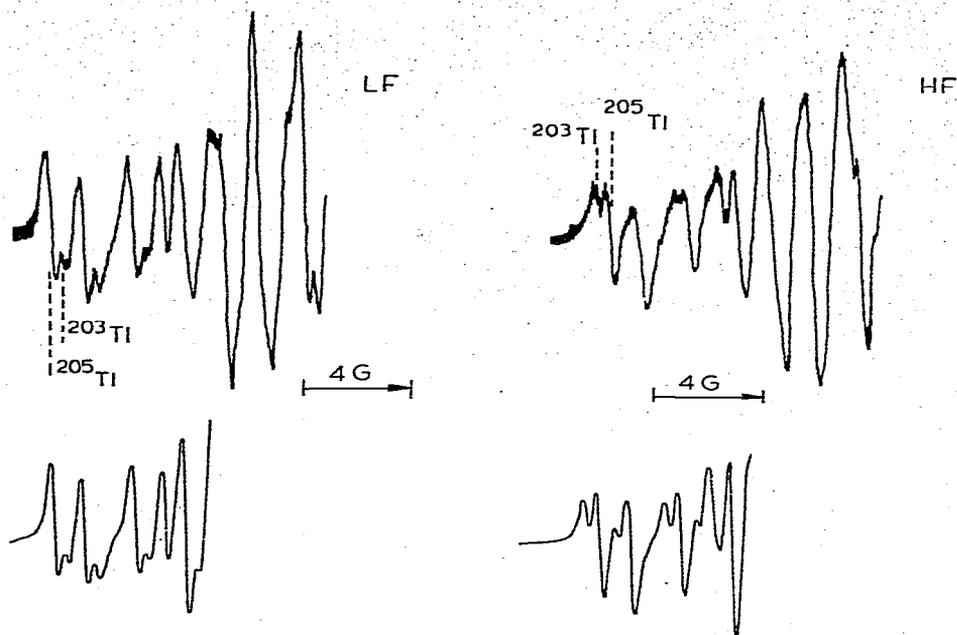


Fig. 4. ESR-Spektrum des *o*-Phenylendiamin-Komplexes PD(VII) in *n*-Propylamin bei 10°C. Obere Hälfte: Anfang des experimentellen Spektrums, links low field (LF), rechts high field (HF) Gruppe. Untere Hälfte: Anfang des simulierten Spektrums:  $1/2 \{a(^{205}\text{Tl}) - a(^{203}\text{Tl})\} = 0.48$  G; peak-to-peak Linienbreite 0.38 G.

Separierung benachbarter  $^{203/205}\text{Tl}$ -Linien wegen der ungünstigen Relation zwischen Linienbreite und Thalliumaufspaltung nicht beobachtet werden kann, können beide Tl-Kopplungen bei den *o*-Phenylendiamin-Komplexen unter günstigen Bedingungen besser aufgelöst beobachtet werden. In Fig. 4 ist der Anfang des low field und des high field Teils des ESR-Spektrums von Komplex PD(VII) abgebildet. Es ist leicht zu erkennen, dass am Anfang der beiden Komponenten jede HFS-Linie verdoppelt ist. Jeder Linie ist in Richtung auf das Spektrenzentrum eine intensitätsschwächere Linie überlagert. Die Separierung dieser Linien beträgt 0.48 G, in Übereinstimmung mit dem für  $^{203/205}\text{Tl}$  bei der experimentellen Kopplung von  $a_{\text{Tl}} = 95.8$  G theoretisch zu erwartenden Wert von 0.46 G. Durch diesen Befund ist die Annahme einer Kopplung mit dem Tl-Kern völlig gesichert.

Alle in dieser Hinsicht untersuchten ESR-Spektren der *o*-Phenylendiamin-Komplexe lassen sich nur unter Berücksichtigung der beiden Thalliumaufspaltungen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment simulieren.

### Folgeprodukte

Während bei den Brenzcatechinen die entstandenen Semichinon-Diphenylthallium-Ionenpaare im allgemeinen sehr stabil sind, handelt es sich bei den *o*-Aminophenol- und *o*-Phenylendiamin-Diphenylthallium-Ionenpaaren (II) offenbar um Zwischenstufen, die auch im abgeschlossenen System zu stabilen dia- und paramagnetischen Produkten weiterreagieren. Wir haben bisher drei hauptsäch-

liche Reaktionsmöglichkeiten der Komplexe I bzw. II nachgewiesen.

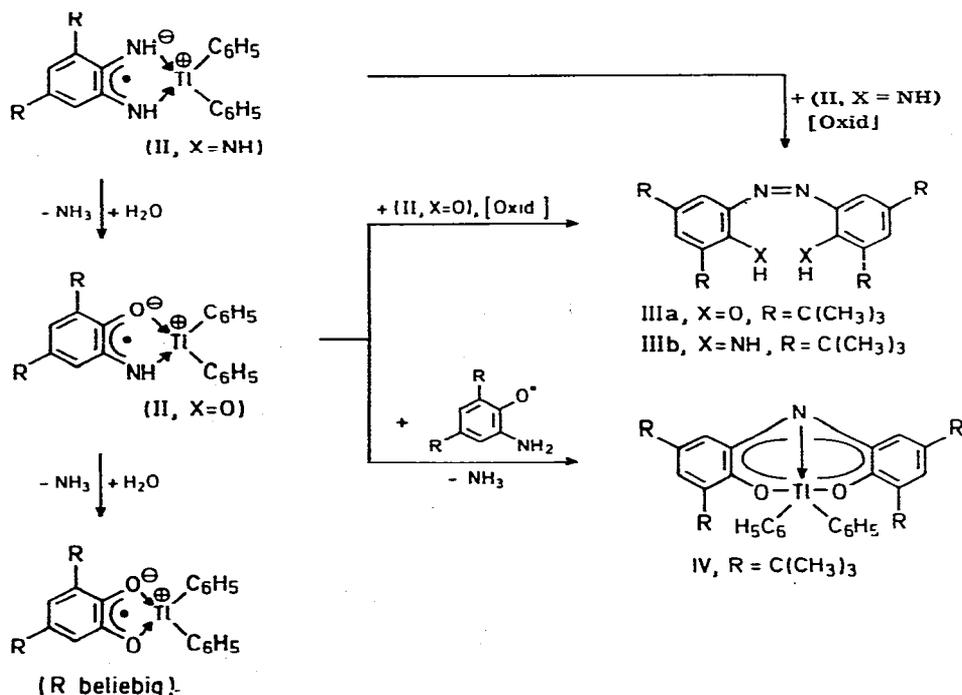
Erstens: Die oxidative Kupplung zweier Moleküle I bzw. II (mit  $X = O$  oder  $NH$ ) unter Bildung stabiler diamagnetischer *o,o'*-Dihydroxy- bzw. *o,o'*-Diamino-azo-Verbindungen (IIIa,b). Die Verbindung IIIb ist identisch mit der bei Oxidation von 1,2-Diamino-3-*t*-butyl-5-triphenylmethyl-benzol mit Blei(IV)-oxid erhaltenen Azoverbindung, deren experimentelle Daten bereits publiziert sind [3]. Die Verbindung IIIa wurde durch saure Aufarbeitung des intensiv farbigen Reaktionsgemisches in orangen Kristallen isoliert und charakterisiert [4].

Zweitens: Als Konkurrenzreaktion zum ersten Reaktionstyp wird die Kondensation eines Moleküls I bzw. II (mit  $X = OH$ ) mit einem weiteren Aminophenol- bzw. Aminophenoxymolekül unter Eliminierung eines Moleküls Ammoniak beobachtet, die zu stabilen Organothallium-Komplexen der Struktur IV führt. Auch in diesem Fall stimmen die Daten des isolierten Endproduktes (IV,  $R = C(CH_3)_3$ ) völlig mit früher veröffentlichten Ergebnissen überein [5].

Drittens: Der Austausch einer oder zweier NH-Funktionen in I bzw. II gegen Sauerstoff unter Bildung paramagnetischer *o*-Aminophenol- bzw. *o*-Semichinon-Diphenylthallium-Komplexe.

Die erwähnten Reaktionstypen sind im Schema 1 wiedergegeben.

SCHEMA 1



Als Beispiele für den Austausch der NH-Gruppe in I bzw. II gegen Sauerstoff haben wir in Fig. 5a und 5b die ESR-Spektren des Diphenylthallium-Komplexes aus 2-Amino-6-*t*-butyl-4-triphenylmethyl-phenol sowie des Komplexes aus 3-*t*-Butyl-1,2-diamino-5-triphenylmethyl-benzol mit ihren Folgeprodukten abgebildet.

In Fig. 5a erkennt man ausser dem bekannten ESR-Spektrum des Aminophenol-

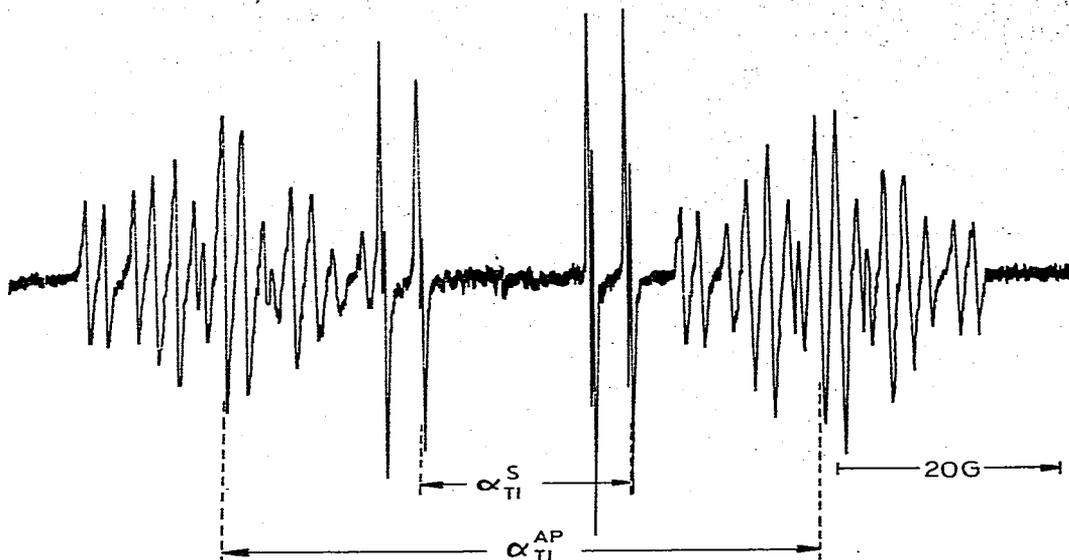


Fig. 5a. ESR-Spektrum von Komplex AP(VIII) in MTHF nach 4 Minuten Reaktionszeit, Messtemperatur  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $a_{\text{TI}}^{\text{S}} = 18.6\text{ G}$ ;  $a_{\text{TI}}^{\text{AP}} = 53.3\text{ G}$ .

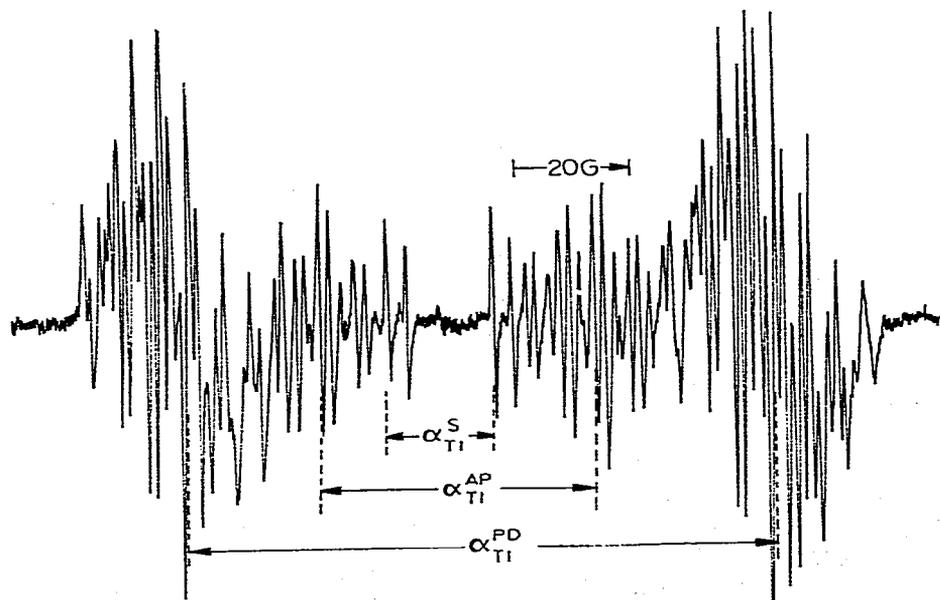


Fig. 5b. ESR-Spektrum vom Komplex PD(VII) in Dioxan nach 4 Minuten Reaktionszeit, Messtemperatur  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $a_{\text{TI}}^{\text{S}} = 18.8\text{ G}$ ;  $a_{\text{TI}}^{\text{AP}} = 48.7\text{ G}$ ;  $a_{\text{TI}}^{\text{PD}} = 104.4\text{ G}$ .

Komplexes AP(VIII) (vgl. Fig. 1) in Richtung auf das Radikalzentrum hin verschoben 8 weitere HFS-Komponenten eines zweiten Radikals, dessen Aufspaltungskonstanten und  $g$ -Faktor identisch sind mit den Daten, die für das Diphenylthallium-Ionenpaar des entsprechenden Semichinons ermittelt wurden. Die Konzentration des Semichinonkomplexes wächst dabei als Funktion der Zeit stetig an, während die Konzentration des Aminophenolkomplexes abnimmt.

Noch eindrucksvoller sind die Ergebnisse beim 1,2-Diamino-3-*t*-butyl-5-triphenylmethyl-benzol (Fig. 5b), wo man von aussen nach innen die sich teilweise überlappenden Signale des Diaminkomplexes PD(VII), des durch Austausch der 1-ständigen NH-Funktion daraus hervorgehenden *o*-Aminophenol-Komplexes AP(VIII) und schliesslich durch Austausch beider NH-Gruppen auch des entsprechenden Semichinon-Komplexes registriert. Sämtliche ESR-Parameter sind identisch mit den Daten der reinen Komplexe.

Fig. 5a und b zeigen in anschaulicher Weise, inwieweit unsere Untersuchungsmethode geeignet ist, zwischen Ligandentypen  $\widehat{O}O$ ,  $\widehat{O}N$  und  $\widehat{N}N$  zu unterscheiden.

### *Substituentenabhängigkeit der Tl-Kopplung und des $g$ -Faktors*

Während 4-Alkylsubstitution der *o*-Aminophenole oder der *o*-Phenylendiamine keine nennenswerte Auswirkung auf die Tl-Kopplung und den  $g$ -Faktor der entsprechenden Ionenpaare hat [AP(I–III) und PD(I–III)], führen derartige Substituenten in Nachbarstellung zu den Chelatzentren  $\widehat{O}N$  bzw.  $\widehat{N}N$  stets zu einem deutlichen Ansteigen der Tl-Kopplungen [AP(VI–VIII) und (PD(IV–VII))]. Die Zunahme des Betrags von  $a_{Tl}$  ist dabei um so ausgeprägter, je sterisch anspruchsvoller der Substituent ist. Dieses Ergebnis befindet sich in Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen an den *o*-Semichinon-Diphenylthallium-Ionenpaaren und lässt sich ohne weiteres mit der Verminderung der Solvation des Ionenpaares infolge sterischer Abschirmung erklären.

Die klare Verminderung der Tl-Kopplung beim Übergang vom Benzolsystem zu kondensiert aromatischen Stammkörpern [AP(XIV–XVIII) und PD(XII–XIV)] lässt sich zwanglos mit der Vergrösserung der Radikalmesomerie im Anionteil unter Verminderung der Spindichte an den Kontaktstellen zurückführen. Eine ähnliche Auswirkung haben offenbar auch polare Substituenten im Radikalanion [AP(IV, V, IX–XI) und PD(VIII)]. Dieser Abnahme der Spindichte entspricht die angedeutete Abnahme von  $a_N$  und  $a_{NH}$  bei diesen Derivaten. *N*-Monoalkylierung bewirkt bei  $\widehat{O}N$ -Liganden in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel eine mehr oder weniger deutliche Abnahme von  $a_{Tl}^{AP}$  [AP(XI, XIII)], bei  $\widehat{N}N$ -Liganden dagegen eher eine Zunahme [PD(X, XI)]. Wir führen diesen Effekt auf deutliche Unterschiede in den Bindungsverhältnissen bei beiden Komplextypen zurück. Die Einführung einer *N*-Phenylgruppe in das *o*-Phenylendiamin bewirkt dagegen eine drastische Abnahme von  $a_{Tl}^{PD}$  [PD(IX)]. Offenbar wird durch diese aussergewöhnlich starke Veränderung der sterischen und elektronischen Verhältnisse an den Chelatzentren die Struktur des Ionenpaares stark beeinflusst. Die ESR-Spektren indizieren eine deutliche Beteiligung des *N*-Phenylringes an der Radikalmesomerie.

Auch zur H-Brückenbindung befähigte Substituenten in Nachbarstellung zu den Chelatzentren erniedrigen bei den  $\widehat{O}N$ -Ionenpaaren die Tl-Kopplung stark

[AP(X, XI)]. Dieses Ergebnis ist in voller Übereinstimmung mit den bei Semichinon-Ionenpaaren gefundenen Beobachtungen.

### Lösungsmittelabhängigkeit der Tl-Kopplungen und der $g$ -Faktoren

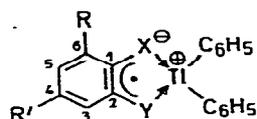
Diese ESR-Parameter zeigen sowohl für die  $\text{O}^{\ominus}\text{N}$ -Ionenpaare als auch für die  $\text{N}^{\ominus}\text{N}$ -Komplexe deutliche Lösungsmittelabhängigkeiten. Wir haben in Tab. 2 für zahlreiche Lösungsmittel Tl-Kopplungen und  $g$ -Faktoren identisch substituierter  $\text{O}^{\ominus}\text{O}$ ,  $\text{O}^{\ominus}\text{N}$  und  $\text{N}^{\ominus}\text{N}$ -Ionenpaare mit Diphenylthalliumgeniegeion bei Zimmertemperatur angegeben.

Die qualitative Auswertung der Tab. 2 lässt erkennen, dass die Tl-Kopplung  $a_{\text{Tl}}^{\text{AP}}$  des  $\sigma$ -Aminophenolkomplexes AP(VIII) eine grundsätzlich andere Lösungsmittelabhängigkeit zeigt als die Aufspaltung  $a_{\text{Tl}}^{\text{S}}$  des Referenzsemichinon-Ionen-

TABELLE 2

LÖSUNGSMITTELABHÄNGIGKEIT DER Tl-KOPPLUNGEN  $a_{\text{Tl}}$  UND  $g$ -FAKTOREN FÜR DREI IDENTISCH SUBSTITUIERTE REPRÄSENTATIVE KOMPLEXE

Messtemperatur 20°C. Alle Kopplungen sind in Gauss (G) angegeben



R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

R' = C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

Lösungsmittel

Lösungsmittel	O <sup>⊖</sup> O-Komplex (X = O; Y = O) S(IX)		O <sup>⊖</sup> N-Komplex (X = O; Y = NH) AP(VIII)		N <sup>⊖</sup> N-Komplex (X = NH; Y = NH) PD(VII)	
	$a_{\text{Tl}}^{\text{S}}$	$g^{\text{S}}$	$a_{\text{Tl}}^{\text{AP}}$	$g^{\text{AP}}$	$a_{\text{Tl}}^{\text{PD}}$	$g^{\text{PD}}$
Hexamethylphosphorsäure-triamid	—	—	60.9	2.00197	105.4	2.00060
Dimethylsulfoxid	12.47	2.00343	53.8	2.00205	98.3	2.00043
Dimethylformamid	12.98	2.00345	52.9	2.00207	99.8	2.00060
Pyridin	15.25	2.00349	55.3	2.00222	96.8	2.00057
Äthanol	15.80	2.00331	55.8	2.00201	—	—
n-Propylamin	15.90	2.00356	54.4	2.00214	95.8	2.00051
1,2-Dimethoxyäthan	16.15	2.00335	53.4	2.00197	—	—
Acetonitril	16.40	2.00334	49.8	2.00195	96.3	2.00054
Di-n-propylamin	17.13	2.00339	54.9	2.00202	106.4	—
2-Propylamin	17.40	2.00352	53.2	2.00207	100.7	2.00041
Tetrahydrofuran	17.80	2.00339	52.2	2.00204	—	—
2-Methyl-tetrahydrofuran	18.65	2.00334	53.4	2.00189	106.9	2.00052
Dioxan	18.70	2.00335	48.8	2.00197	104.1	2.00053
Di-i-propylamin	19.60	2.00337	55.8	2.00185	109.0	—
t-Butylamin	20.10	2.00351	52.2	2.00197	107.8	2.00043
Chloroform	21.36	2.00324	52.2	2.00171	102.4	2.00021
1,2-Dichloräthan	21.60	2.00317	50.8	2.00171	100.0	2.00036
Toluol	23.30	2.00325	53.2	2.00189	103.9	2.00053
n-Hexan	26.70	2.00307	54.3	2.00169	—	—
Var ( $a_{\text{Tl}}$ ) bzw. Var ( $g$ ) <sup>a, b</sup>	87	20	13	25	12.5	20

<sup>a</sup> Dabei Var ( $a_{\text{Tl}}$ ) =  $\frac{a_{\text{max}} - a_{\text{min}}}{a_{\text{min}}} \times 100$ ; Var ( $g$ ) =  $\frac{g_{\text{max}} - g_{\text{min}}}{g_{\text{min}}} \times 10^5$  wie in Ref. [1] für identische

Lösungsmittelreihen. <sup>b</sup> Geschätzte Fehlergrenze für  $a_{\text{Tl}} \pm 1\%$ ; geschätzte Fehlergrenze für  $g g^{\text{S}} = \pm 1 \times 10^{-5}$ ;  $g^{\text{AP}} = \pm 3 \times 10^{-5}$ ;  $g^{\text{PD}} = \pm 8 \times 10^{-5}$ .

paares S(IX). Während  $a_{\text{TI}}^{\text{S}}$  in einfacher Weise mit den Donoreigenschaften des Lösungsmittels korreliert ist [1], lässt sich zwischen  $a_{\text{TI}}^{\text{AP}}$  und der Donorstärke kein vergleichbarer Zusammenhang auffinden. Die grössten Aufspaltungen  $a_{\text{TI}}^{\text{AP}}$  werden im Bereich starker Donoren gefunden, die kleinsten bei mittleren Donorstärken und für sehr schwach donierende Lösungsmittel ist wiederum ein Ansteigen der TI-Aufspaltungen zu beobachten. Ein genauer Vergleich entsprechender Daten zeigt, dass die grössten Abweichungen der Kopplung  $a_{\text{TI}}^{\text{AP}}$  vom Verhalten der Referenzkopplung  $a_{\text{TI}}^{\text{S}}$  offenbar in stark anionsolvatisierenden Lösungsmitteln, zu denen insbesondere die Wasserstoffbrückenbindungen ausbildenden Alkohole und Amine gehören, auftreten. Jedoch zeigt ein Blick auf die Temperaturabhängigkeit von  $a_{\text{TI}}^{\text{AP}}$  in diversen Lösungsmitteln (Fig. 6a), dass bei Variation der Messtemperatur drastische Umkehrungen in der Anordnung der Lösungsmittel zu erwarten sind.

Im Gegensatz zu der TI-Aufspaltung  $a_{\text{TI}}^{\text{AP}}$  zeigt der entsprechende  $g$ -Faktor  $g^{\text{AP}}$  ein zum Referenz- $g$ -Faktor  $g^{\text{S}}$  analoges Verhalten, d.h.  $g^{\text{AP}}$  wird ebenfalls kleiner mit abnehmender Donorstärke des Lösungsmittels. Der  $g$ -Faktor  $g^{\text{AP}}$  indiziert somit eine zunehmende Übertragung freier Spindichte auf das Schwermetallatom beim Übergang zu schwächer solvatisierenden Lösungsmitteln.

Insgesamt interpretieren wir dieses divergente Lösungsverhalten von  $g^{\text{AP}}$  und  $a_{\text{TI}}^{\text{AP}}$  als Hinweis, dass hier offenbar ein komplizierter Aufspaltungsmechanismus für die TI-Kopplung vorliegt, der vom verwendeten Lösungsmittel, d.h. der jeweiligen Solvatationsstruktur, abhängt.

Die Auswertung der Solvatationsabhängigkeit der TI-Kopplung  $a_{\text{TI}}^{\text{PD}}$  des *o*-Phenylendiamin-Komplexes PD(VII) zeigt, dass hier ähnlich komplizierte Verhältnisse wie bei dem *o*-Aminophenolderivat AP(VIII) bestehen. Die grössten Abweichungen vom Verhalten des Referenzsemichinons S(IX) werden wieder bei den stark anionsolvatisierenden Donorlösungsmitteln gefunden. Die totale Variation der TI-Kopplung ist jedoch relativ gering, so dass bei den  $\widehat{\text{N}}\widehat{\text{N}}$ -Komplexen anzunehmen ist, dass zwischen Diphenylthalliumkation und dem paramagnetischen Anion bereits beträchtliche kovalente Bindungsanteile vorliegen und damit andere Solvatationsstrukturen wahrscheinlich werden.

Die  $g$ -Faktoren  $g^{\text{PD}}$  zeigen in Abhängigkeit vom verwendeten Solvens ebenfalls ein uneinheitliches Bild. Jedoch erscheint eine genauere Diskussion dieser Messgrösse wegen der beträchtlichen Fehlerbreite nicht sinnvoll.

### *Temperaturabhängigkeit der TI-Kopplungen und der $g$ -Faktoren*

Sowohl die  $\widehat{\text{O}}\widehat{\text{N}}$ -Komplexe als auch die  $\widehat{\text{N}}\widehat{\text{N}}$ -Komplexe zeigen deutlich temperaturabhängige TI-Kopplungen  $a_{\text{TI}}^{\text{AP}}$  bzw.  $a_{\text{TI}}^{\text{PD}}$  und  $g$ -Faktoren  $g^{\text{AP}}$  bzw.  $g^{\text{PD}}$ . Einige experimentelle Resultate sind in Fig. 6a für die  $\widehat{\text{O}}\widehat{\text{N}}$ -Komplexe AP(VIII) und AP(XV), in Fig. 6b für die  $\widehat{\text{N}}\widehat{\text{N}}$ -Komplexe PD(VII) und PD(XII) dargestellt.

Die TI-Kopplung  $a_{\text{TI}}^{\text{AP}}$  der *o*-Aminophenol-Komplexe AP(VIII) und AP(XV) zeigt in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel positive, negative oder keine Temperaturabhängigkeit, während die  $g$ -Faktoren in allen untersuchten Fällen negative Temperaturcharakteristik aufweisen (Fig. 6a). Dieses Verhalten ist dabei nicht auf die angegebenen Aminophenol-Komplexe beschränkt, sondern wurde analog bei den Komplexen AP(VII) und AP(XIV) gefunden und ist

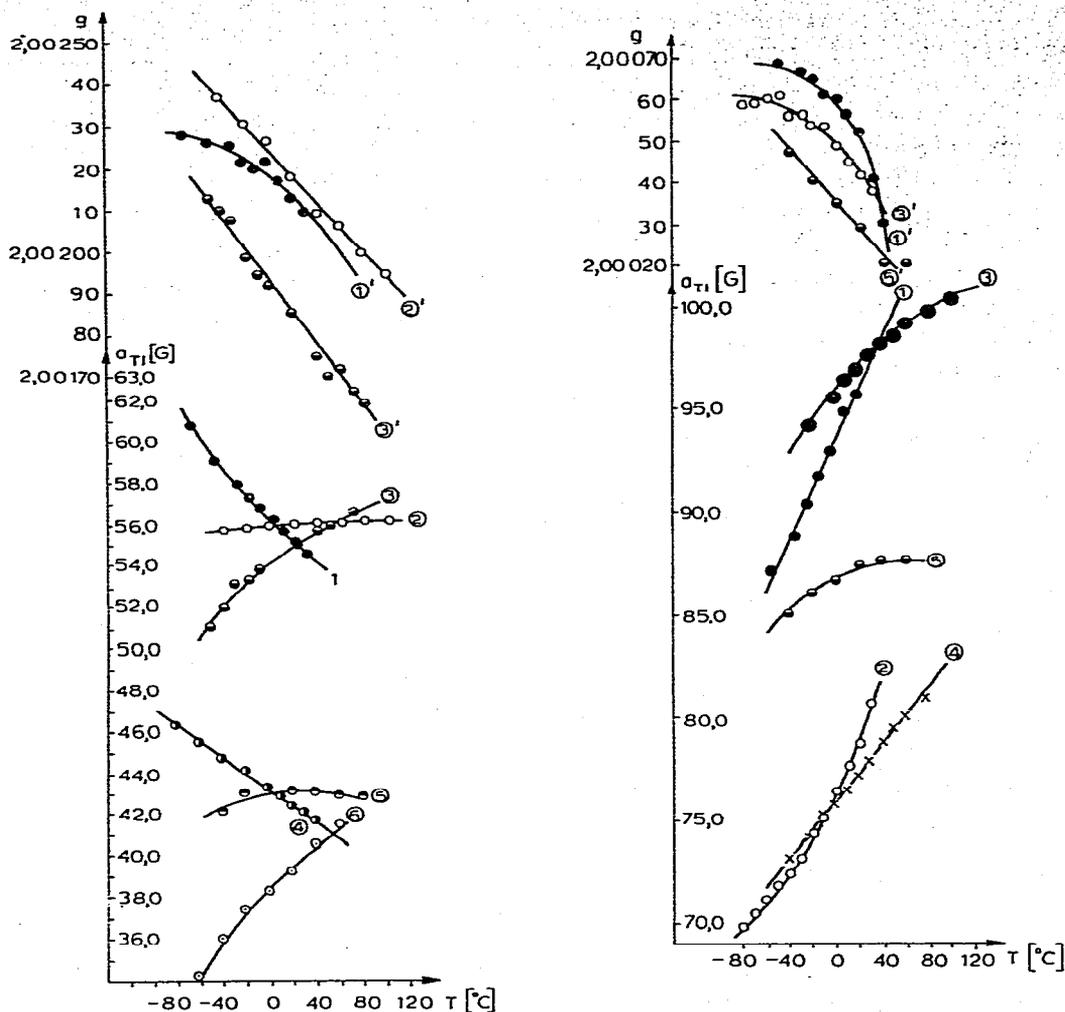


Fig. 6. a (links) und b (rechts).

Fig. 6a. Temperaturabhängigkeit von  $a_{Tl}^{AP}$  und  $g^{AP}$  für die *o*-Aminophenol-Komplexe AP(VIII) und AP(XV). 1  $a_{Tl}^{AP}$  von AP(VIII) in *n*-Propylamin; 2  $a_{Tl}^{AP}$  von AP(VIII) in Pyridin; 3  $a_{Tl}^{AP}$  von AP(VIII) in 2-Methyl-tetrahydrofuran; 4  $a_{Tl}^{AP}$  von AP(XV) in *n*-Propylamin; 5  $a_{Tl}^{AP}$  von AP(XV) in Pyridin; 6  $a_{Tl}^{AP}$  von AP(XV) in 2-Methyl-tetrahydrofuran; 1', 2', 3'  $g^{AP}$  von AP(VIII) in den entsprechenden Lösungsmitteln.

Fig. 6b. Temperaturabhängigkeit von  $a_{Tl}^{PD}$  und  $g^{PD}$  für die *o*-Phenylen-diamin-Komplexe PD(VII) und PD(XII). 1  $a_{Tl}^{PD}$  von PD(VII) in *n*-Propylamin; 2  $a_{Tl}^{PD}$  von PD(XII) in *n*-Propylamin; 3  $a_{Tl}^{PD}$  von PD(VII) in Pyridin; 4  $a_{Tl}^{PD}$  von PD(XII) in Pyridin; 5  $a_{Tl}^{PD}$  von PD(XII) in 2-Methyl-tetrahydrofuran; 1', 3'  $g^{PD}$  von PD(VII) bzw. PD(XII) in *n*-Propylamin; 5'  $g^{PD}$  von PD(XII) in 2-Methyl-tetrahydrofuran.

offenbar ein allgemein zu beobachtendes Phänomen bei den  $\widehat{N}\widehat{O}$ -Komplexen.

Wir nehmen aufgrund der vorliegenden Resultate an, dass die komplizierte Temperaturabhängigkeit von  $a_{Tl}$  bei den  $\widehat{O}\widehat{N}$ -Komplexen durch Überlagerung zweier antagonistischer Effekte zustande kommt.

Zum ersten entspricht die positive Temperaturabhängigkeit von  $a_{Tl}^{AP}$  in 2-Methyl-tetrahydrofuran durchaus den Erwartungen. Ein solches Verhalten würde

zum Beispiel bei den Semichinon-Diphenylthallium-Komplexen stets gefunden [1]. Wir können in Übereinstimmung mit den Literaturergebnissen [6] annehmen, dass die Solvataion in beliebigen Lösungsmitteln eine negative Temperaturcharakteristik aufweist, d.h. stets mit abnehmender Temperatur zunimmt. Wenn keine zusätzlichen Effekte vorhanden sind, sollte daher mit abnehmender Temperatur die Wechselwirkung zwischen Radikalanion und Kation abnehmen und damit die Kation-HFS betragsmässig abnehmen, was hier offenbar für 2-Methyltetrahydrofuran der Fall ist.

Darüberhinaus zeigt der Vergleich der Tl-Kopplungen für die  $\widehat{O}O$ -,  $\widehat{O}N$ - und  $\widehat{N}N$ -Ligandensysteme, dass der Betrag der isotropen Tl-Kopplung in der Reihenfolge  $\widehat{O}O \ll \widehat{O}N < \widehat{N}N$  sehr stark zunimmt, d.h. die Erzeugung der Tl-HFS erfolgt vom NH-Zentrum aus wesentlich effektiver als vom O-Kontaktzentrum aus.

Um die negative Temperaturcharakteristik von  $a_{Tl}^{AP}$  in n-Propylamin zu erklären, gehen wir von der Inäquivalenz der Tl—O- und Tl—NH-Bindung in den  $\widehat{O}N$ -Komplexen aus. Nach Resultaten aus der Organothalliumchemie sollte die Tl—O-Beziehung eindeutig ionischeren Bindungscharakter haben als die Tl—NH-Beziehung. Insbesondere sollte damit in starken Donorlösungsmitteln, vorzugsweise aber in solchen, die ein gutes Anionsolvatationsvermögen aufweisen, die Tl—O-Bindung stärker gelockert werden als die Tl—NH-Bindung.

Als Konsequenz einer solchen einseitigen Vergrösserung des Tl—O-Bindungsabstandes wird eine Umhybridisierung des Tl-Atoms wahrscheinlich. Dieser Vorgang sollte sich stark in der isotropen Tl-Kopplung auswirken. Da mit abnehmender Temperatur infolge der hierbei zunehmenden Donorstärke des Lösungsmittels die Inäquivalenz der Tl—O- und der Tl—NH-Bindung zunehmen sollte, ist anzunehmen, dass auch der Grad der Umhybridisierung mit abnehmender Temperatur zunimmt. Unter der zusätzlichen Annahme, dass die Umhybridisierung zu einer Vergrösserung des Betrages der Tl-Kopplung führt, wäre dadurch die negative Temperaturcharakteristik von  $a_{Tl}^{AP}$  bei starken anionsolvatisierenden Lösungsmitteln verständlich. Wir nehmen an, dass dieser zweite Effekt bei n-Propylamin als Lösungsmittel vorherrschend ist und die dort beobachtete negative Temperaturcharakteristik von  $a_{Tl}^{AP}$  bedingt. Im Fall des Pyridins könnten sich beide Effekte kompensieren, so dass insgesamt eine verschwindende Temperaturabhängigkeit von  $a_{Tl}^{AP}$  resultiert.

Eine genauere Untersuchung dieses Phänomens würde die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von  $a_{Tl}^{AP}$  und die Auswertung des  $a_N/a_{NH}$ -Verhältnisses in weiteren Lösungsmitteln notwendig machen.

Die durchweg negative Temperaturcharakteristik des  $g$ -Faktors  $g^{AP}$ , unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel, indiziert eine zunehmende Übertragung von Spindichte auf das Schwermetallzentrum mit steigender Temperatur. Dieses Verhalten des  $g$ -Faktors ist konsistent mit unserer Modellvorstellung für die Temperaturabhängigkeit von  $a_{Tl}^{AP}$ , wenn in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedene Kopplungsmechanismen zur Tl-HFS beitragen.

Im Unterschied zu den  $\widehat{N}O$ -Komplexen zeigen die untersuchten  $\widehat{N}N$ -Ionenpaare in allen verwendeten Lösungsmitteln eine positive Temperaturabhängigkeit von  $a_{Tl}^{PD}$  und eine negative für  $g^{PD}$ . Die  $\widehat{N}N$ -Komplexe verhalten sich in dieser Hinsicht damit analog zu den Semichinon-Diphenylthallium-Ionenpaaren. Dieses Ergebnis ist mit unserer Vorstellung für die  $o$ -Aminophenol-Komplexe verträglich. Bei den Diaminkomplexen ist, wie insbesondere auch die HFS der in Bezug

auf die beiden NH-Gruppen symmetrisch substituierten Komplexe PD(I, VIII, XIV) zeigt, von einer völligen Äquivalenz der beiden Kontaktzentren auszugehen, was auch bei den Semichinonkomplexen offensichtlich der Fall ist, so dass unsere Erklärung für die bei den  $\widehat{N}\widehat{O}$ -Komplexen gefundenen Anomalien bei den  $\widehat{N}\widehat{N}$ -Komplexen nicht zutrifft und somit "normales" Temperaturverhalten verständlich ist.

Sowohl bei den  $\widehat{N}\widehat{O}$ - als auch bei den  $\widehat{N}\widehat{N}$ -Diphenylthallium-Ionenpaaren kann beobachtet werden, dass die  $g$ -Faktoren für tiefe Temperaturen schliesslich einem konstanten Wert zustreben, während die Tl-Aufspaltungen noch temperaturabhängig sind. Wir betrachten dies als Hinweis darauf, dass bei diesen Temperaturen die Anion-Kation-Geometrie weitgehend eingefroren ist und nur noch Unterschiede in der externen Solvation des Ionenpaares auftreten, die zwar noch die empfindliche Tl-Kopplung beeinflussen, jedoch nicht mehr den unempfindlicheren  $g$ -Faktor. Es ist allerdings zu beachten, dass bei tiefen Temperaturen die  $g$ -Faktor-Bestimmung wegen der sich verstärkenden Anisotropien unsicherer wird.

### *Linienbreitenphänomene*

Bei der Untersuchung der Semichinon-Diphenylthallium-Ionenpaare [1a] wurden temperatur- und lösungsmittelabhängige Linienbreitenunterschiede zwischen low field und high field Thalliumterm festgestellt, die sich in abgeschwächter Form in den weiteren Kopplungen fortsetzen.

Wie aus Fig. 1 und Fig. 3 hervorgeht, sind auch bei den  $\widehat{N}\widehat{O}$ - und  $\widehat{N}\widehat{N}$ -Komplexen vergleichbare Linienbreiteneffekte in geringerem Umfang zu finden. Darüberhinaus scheint in den beiden Abbildungen in der low field Komponente die wohlbekanntere Linienverbreiterung entsprechend der magnetischen Orientierung des  $^{14}\text{N}$ -Kerns verstärkt zu sein, während sie in der high field Komponente offenbar durch einen entgegengesetzten Effekt kompensiert ist.

Die einfachste Deutung dieses Phänomens könnte in der Annahme bestehen, dass hier nicht nur die Quantisierung  $m(^{14}\text{N})$  des Stickstoffkerns bzw.  $m(^{205}\text{Tl})$  des Thalliumkerns die Linienbreitenvariation beherrscht, sondern dass diese durch eine korrelierte Einstellung beider Kerne, also das Produkt  $m_{\text{N}} \times m_{\text{Tl}}$  bestimmt wird.

Diese Beobachtungen machen eine dipolare Wechselwirkung zwischen Tl- und N-Kern wahrscheinlich und weisen damit auf eine räumlich enge Beziehung zwischen den beiden Kernen hin. Sie sind damit mit unserem Bild enger Ionenpaare in Übereinstimmung.

### **Zusammenfassender Vergleich der paramagnetischen Diphenylthalliumkomplexe mit $\widehat{O}\widehat{O}$ -, $\widehat{O}\widehat{N}$ - und $\widehat{N}\widehat{N}$ -Liganden**

#### *Die Auswirkung der Komplexierung durch $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Tl}^+$ -Kationen*

In Tab. 3 haben wir für ausgewählte  $\widehat{O}\widehat{O}$ -,  $\widehat{N}\widehat{O}$ - und  $\widehat{N}\widehat{N}$ -Radikalderivate die uns zugänglichen ESR-Daten thalliumfreier paramagnetischer Spezies und die entsprechender Diphenylthallium-Ionenpaare zusammengestellt. Für die  $\widehat{O}\widehat{O}$ -Liganden wurden dabei die in protischen Aminen leicht zugänglichen freien Se-

michinonanionen, für die  $\text{N}\overset{\cdot}{\text{O}}$ -Liganden die elektroneutralen *o*-Aminoaroxyle und schliesslich für die  $\text{N}\overset{\cdot}{\text{N}}$ -Liganden die erst in neuester Zeit gefundenen Radikalkationen ausgewählt.

(a) Der Vergleich der Kopplungen der Ring-H-Atome der  $\text{O}\overset{\cdot}{\text{O}}$ - und  $\text{N}\overset{\cdot}{\text{N}}$ -Liganden in den "freien" Radikalderivaten ( $\text{SQ}^-$ ,  $\text{DA}^+$ ) und in den  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Tl}$ -Komplexen (S(IX), PD(VII)) zeigt, dass die Gesamtaufspaltung  $\Sigma_R$  der magnetischen Ring-Atome nicht wesentlich verändert wird. Damit sollten bei diesen Typen die Veränderungen des Liganden bei der Komplexierung vor allem die Kontaktzentren betreffen. Aus das abweichende Verhalten der  $\text{O}\overset{\cdot}{\text{N}}$ -Derivate gehen wir weiter unten ein.

(b) Der Vergleich der Gesamtaufspaltungen  $\Sigma_R$  der Ring-H-Atome der  $\text{O}\overset{\cdot}{\text{O}}$ -,  $\text{O}\overset{\cdot}{\text{N}}$ - und  $\text{N}\overset{\cdot}{\text{N}}$ -Liganden in S(I), AP(I) und PD(I) ergibt keine nennenswerten Unterschiede, so dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des freien Elektrons im aromatischen Kern bei diesen drei Systemen nahezu gleich ist. Dabei ist vorausgesetzt, dass keine Vorzeichenwechsel entsprechender Kopplungen in der Reihe  $\text{O}\overset{\cdot}{\text{O}}$ ,  $\text{O}\overset{\cdot}{\text{N}}$ ,  $\text{N}\overset{\cdot}{\text{N}}$  auftreten.

(c) Bei allen drei Ligandentypen äussert sich die Komplexierung durch  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Tl}$ -Kationen im Auftreten einer beträchtlichen Tl-HFS und in einer Verschiebung des *g*-Faktors zu kleinerem Wert.

Sowohl Tl-Kopplung als auch *g*-Verschiebung  $\delta g$  nehmen dabei in der Reihenfolge  $\text{O}\overset{\cdot}{\text{O}} \ll \text{N}\overset{\cdot}{\text{O}} < \text{N}\overset{\cdot}{\text{N}}$  stark zu und indizieren damit eine Zunahme der Radikalanion—Kation-Wechselwirkung in dieser Reihenfolge. Bei den  $\text{N}\overset{\cdot}{\text{O}}$ - und erst recht bei den  $\text{N}\overset{\cdot}{\text{N}}$ -Komplexen ist der Wert des *g*-Faktors des Tl-Ionenpaares bereits wesentlich kleiner als der Wert 2.0023 für das freie Elektron, so dass hier eine Beteiligung von *p*, *d*- oder höheren Atomfunktionen des Tl-Atoms als gesichert gelten kann [7].

(d) Die Symmetrie des Liganden. Symmetrisch substituierte bzw. unsubstituierte Semichinon-Komplexe wie S(I) und ebenso entsprechend substituierte *o*-Phenylendiamin-Komplexe wie PD(I, VIII) weisen äquivalente 3,6- bzw. 4,5-Ringkopplungen auf. Somit ist ein symmetrischer Angriff des Diphenylthalliumkations bei gleichartigen Kontaktzentren bewiesen. Darüberhinaus zeigen die ESR-Parameter für das  $\text{N}\overset{\cdot}{\text{N}}$ -Radikalanion klar eine semichinon-analoge Spindichteverteilung im aromatischen Ring.

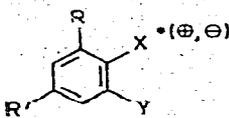
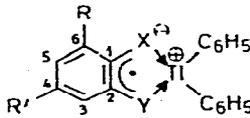
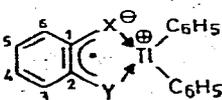
Bei den symmetrisch substituierten *o*-Aminophenolderivaten AP(I, XVIII) sind dagegen die Kopplungen aller Ringprotonen des Liganden verschieden. Dabei legt der Vergleich mit den substituierten *o*-Aminophenolkomplexen AP(II—XI) nahe, dass offenbar die zum NH-Kontaktzentrum *ortho*- bzw. *para*-ständigen Ringprotonen die weitaus grösseren Kopplungsbeträge aufweisen als die zum Sauerstoff *ortho*- bzw. *para*-ständigen Kerne. Wir schliessen daraus auf das Vorhandensein verschiedener Spindichten an den beiden Kontaktzentren. Betrachtet man die für den Liganden wesentlichen mesomeren Strukturen V—X, so sollten die Grenzstrukturen V—VII mit negativem Sauerstoff grösseres statistisches Gewicht als VIII—X mit negativem NH-Zentrum erhalten, so dass zwanglos  $a(\text{H}_4) < a(\text{H}_5)$  und  $a(\text{H}_6) < a(\text{H}_3)$  folgen würde.

Dies bedeutet, dass das *o*-Aminoaroxyl (AA) und der davon abgeleitete anionische  $\text{O}\overset{\cdot}{\text{N}}$ -Ligand im Diphenylthalliumkomplex AP(VIII) (vgl. Tab. 3) durch stark differierende Radikal-Molekülorbitale (MO) gekennzeichnet sind. Während (AA) durch ein Aroxyl-MO mit Substituenten in 2,4,6-Stellung und zwei wenig ver-

TABELLE 3

VERGLEICH DER ESR-DATEN UNKOMPLEXIERTER  $\sigma$ O-,  $\sigma$ N- UND  $\pi$ N-RADIKALSPEZIES MIT DEN KORRESPONDIERENDEN DIPHENYLTHALLIUMIONENPAAREN

Messtemperatur 20° C; Kopplungsbeträge in Gauss (G)

Struktur <sup>a</sup>	Radikal	Abkürz.	X	Y	LM <sup>b</sup>	g
 <p>R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> R' = C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub></p>	freies Semi- chinon- radikal- anion	SQ <sup>-</sup>	O	O	n-PA	2.00466
	freies Amino- aroxyl	AA	O	NH <sub>2</sub>	Py n-PA Diox	2.00398 2.00401 2.00402
	freies Diamino- benzol- radikal- kation	DA <sup>+</sup>	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	MeOH	2.00285
 <p>R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> R' = C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub></p>	Semi- chinon- Diphe- nylthal- lium- ionen- paar	S(IX)	O	O	Py n-PA MTHF Diox	2.00349 2.00356 2.00336
	Amino- phenol- Diphenyl- thallium- ionenpaar	AP(VIII)	O	NH	Py n-PA MTHF Diox	2.00222 2.00214 — 2.00197
	Phenylen- diamin- Diphenyl- thallium- ionenpaar	PD(VII)	NH	NH	Py n-PA Diox	2.00057 2.00052 2.00052
	Semi- chinon- Diphenyl- thallium- ionenpaar	S(I)	O	O	Py Diox	2.00364 2.00359
	Amino- phenol- Diphenyl- thallium- ionenpaar	AP(I)	O	NH	Py Diox	2.00206

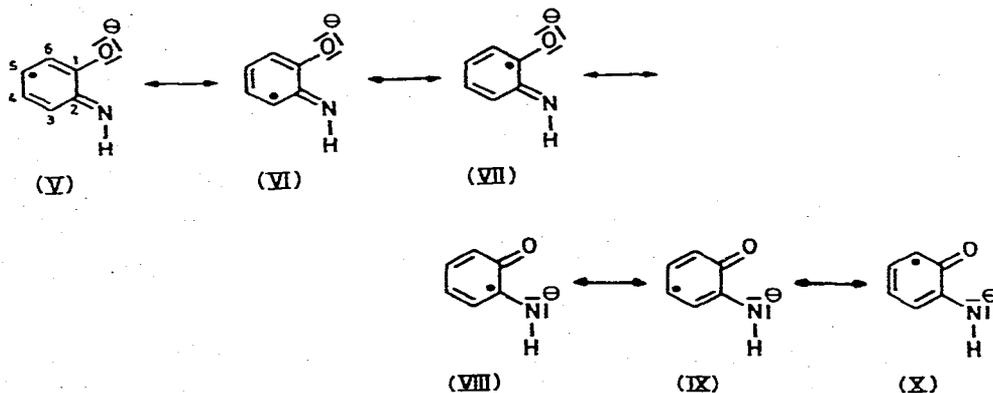
$\delta g^c$ ( $\times 10^4$ )	$^aH_3$	$^aH_4$	$^aH_5$	$^aH_6$	$^aN$	$^aN/^aNH$			
	0.60	—	2.89						
	0.75	—	1.28	—	3.82	1.03 <sup>d</sup>			
	0.63	—	1.40	—	4.10	1.04 <sup>d</sup>			
	0.90	—	1.08	—	3.70	1.03 <sup>d</sup>			
	—	—	3.53	—	4.48 (2)	0.86 <sup>d</sup>			
							$^aTl$	$\frac{(da_{Tl}/dt)}{\bar{a}_{Tl}}$	$(dg/dt)$ $\times 10^6$
								$\times 10^3$	
—	0.31	—	3.12	—			15.25	+3.8	-2.6
11.0	—	—	—	—			15.90	+5.0	—
—	0.36	—	3.32	—			18.65	+3.8	-3.2
							18.70		
17.6	1.63	—	4.05	—	6.12	0.79	55.3	+0.1	-3.1
18.7	1.58	—	4.00	—	6.10	0.78	54.4	-1.2	-2.2
—								+0.8	-4.8
20.5	1.65	—	4.20	—	6.35	0.78	48.9		
22.8 <sup>e</sup>	1.20	—	3.00	—	4.65 (2)	0.78	96.8	+0.7	—
23.3 <sup>e</sup>	1.25	—	2.90	—	4.70 (2)	0.78	95.8	+1.7	-3.3
23.3 <sup>e</sup>	1.00	—	2.90	—	4.80 (2)	0.77	104.1	—	—
								$\Sigma_R^f$	
	0.88	3.56	3.56	0.88			11.72	8.9	
	0.78	3.56	3.56	0.78			15.50	8.7	
	1.65	2.25	4.50	—	6.35	0.75	46.6	8.4	
	1.53	2.32	4.60	—	6.35	0.75	40.4	8.4	

fortgesetzt

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Struktur <sup>a</sup>	Radikal	Abkürz.	X	Y	LM <sup>b</sup>	g
	Phenylen-				Py	2.00054
	diamin-	PD(I)	NH	NH	Diox	2.00055
	Diphenyl-					
	thallium-					
	ionenpaar					

<sup>a</sup> Zur besseren Vergleichbarkeit der  $\text{O}^{\ominus}\text{O}$ -,  $\text{O}^{\ominus}\text{N}$ - und  $\text{N}^{\ominus}\text{N}$ -Derivate sind wir von der üblichen Bezifferung (vgl. Tab. 1) abgewichen, so dass einheitlich zweifach substituierte Verbindungen als 4,6-Substitutionen ausgewiesen werden. <sup>b</sup> LM = Lösungsmittel; Py = Pyridin; n-PA = 1-Aminopropan; 2-PA = 2-Aminopropan; MeOH = Methanol; Diox = Dioxan. <sup>c</sup> Die  $g$ -Faktor-Verschiebung  $\delta g$  ist dabei definiert als  $\delta g = g_{\text{frei}} - g_{\text{Tl}}$ , wobei  $g_{\text{frei}}$  der  $g$ -Faktor



schiedenen *meta*-Protonen  $\text{H}_3$  und  $\text{H}_5$  von relativ kleinem Kopplungsbetrag beschrieben werden kann, muss das MO des Radikalelektrons im Diphenylthalliumkomplex PD(VIII) durch ein 4,6-disubstituiertes semichinon-ähnliches MO mit einem 3-Proton kleiner Kopplung und einem 5-Proton grösserer Aufspaltung beschrieben werden. Sichere Hinweise für diese Beschreibung sind auch die starke Vergrößerung von  $a_{\text{N}}$  und  $a_{\text{NH}}$  bei dem Übergang vom Aminoaroxyl (AA) zum Thalliumkomplex AP(VIII) sowie die damit einhergehende Verringerung des Verhältnisses  $a_{\text{N}}/a_{\text{NH}}$ . Sowohl die Vergrößerung der Kopplungsbeträge als auch die Abnahme des  $a_{\text{N}}/a_{\text{NH}}$ -Quotienten sprechen für eine coplanare Anordnung des N-H-Fragments zur Benzolebene und stützen somit die angegebene Beschreibung des Liganden [8]. Die Verteilung des Radikalelektrons im aromatischen Kern deutet darüberhinaus bereits einen Übergang zu einem Radikal des Aminyltyps an.

#### Analytische Unterscheidung der Ligandenklassen $\text{O}^{\ominus}\text{O}$ , $\text{N}^{\ominus}\text{O}$ und $\text{N}^{\ominus}\text{N}$

Durch Vergleich der in einer früheren Arbeit [1] an Semichinonen erhaltenen Resultate mit den in Tab. 1 angegebenen Daten für *o*-Aminophenol- und *o*-

$\delta g^c$ ( $\times 10^4$ )	$a_{H_3}$	$a_{H_4}$	$a_{H_5}$	$a_{H_6}$	$a_N/a_{NH}$			
1.45	3.00	3.00	1.45	5.05 (2)	0.81	85.1	8.9	
1.40	2.90	2.90	1.40	5.10 (2)	0.79	91.0	8.6	

des unkomplexierten  $\dot{O}O$ -,  $\dot{N}O$ - bzw.  $\dot{N}N$ -Radikals und  $g_{T1}$  der  $g$ -Faktor des entsprechenden T1-Komplexes ist. <sup>d</sup>  $NH_2$ -Protonen sind nicht entartet, daher wurde der arithmetische Mittelwert für die Verhältnisse  $a_N/a_{NH}$  angegeben. <sup>e</sup>  $g$ -Faktor bezogen auf den  $g$ -Faktor des Radikalkations  $DA^+$  in MeOH. <sup>f</sup>  $\Sigma R$  = Summe der Ringkopplungen des Liganden (ohne  $a_N$ ,  $a_{NH}$ ) in Gauss (G).

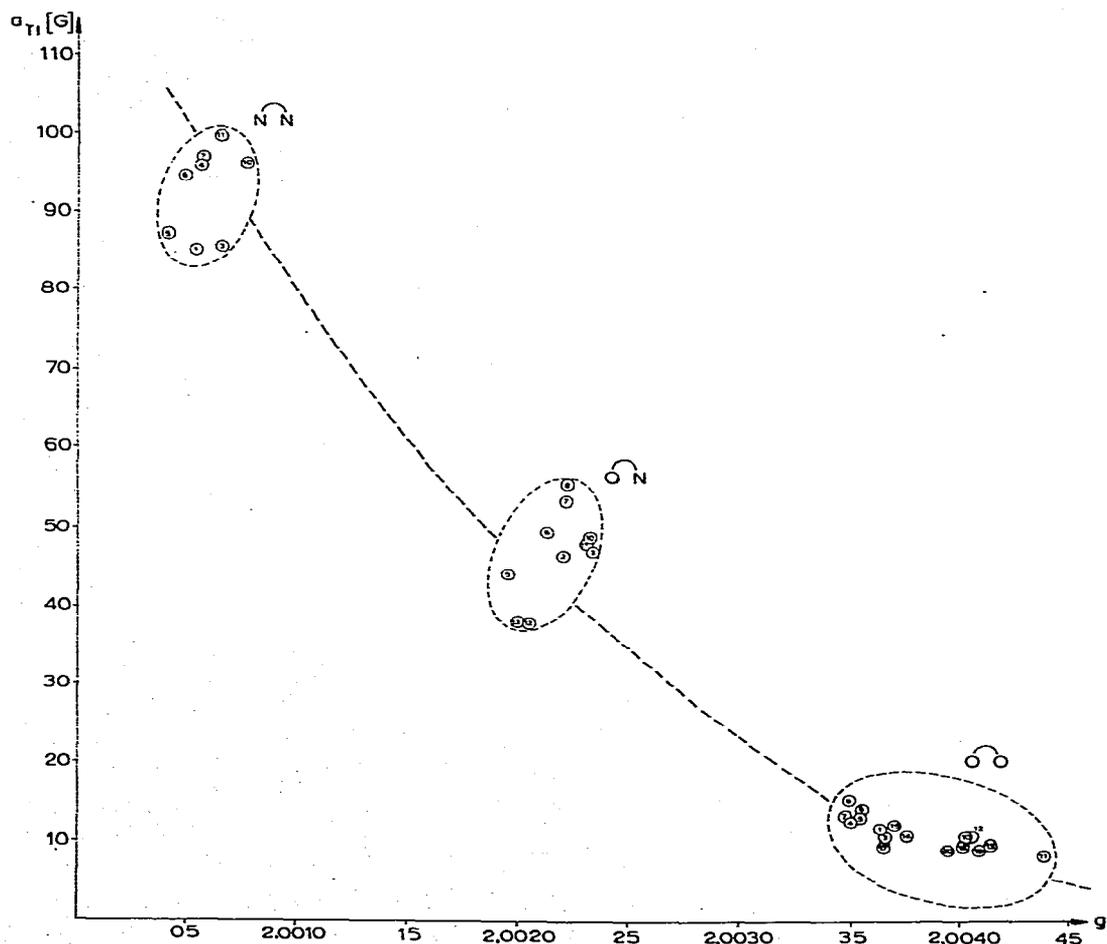


Fig. 7. Korrelation der T1-Kopplung mit dem  $g$ -Faktor für die untersuchten benzoiden  $\dot{O}O$ -,  $\dot{O}N$ - und  $\dot{N}N$ -Diphenylthallium-Komplexe (bei Raumtemperatur, in Pyridin).

Phenylendiamin-Derivate kann sofort erkannt werden, dass mit den ESR-Daten der Diphenylthalliumkomplexe ein analytisches Instrument zur Identifizierung solcher Komplexbildner gegeben ist. Wir haben in Fig. 7 die Tl-Kopplungen und  $g$ -Faktoren benzoider Semichinon-, *o*-Aminophenol- und *o*-Phenylendiamin-Diphenylthallium-Komplexe gegeneinander aufgetragen. Daraus ist zu entnehmen, dass wegen der Selektivität von  $a_{\text{Tl}}$  und  $g$  eine klare Unterscheidung dieser drei Ligandentypen ohne weiteres möglich ist. Die Liganden-HFS wird zur Identifikation der Ligandenklasse nicht benötigt, was bei sehr linienreichen Spektren von Nutzen sein könnte.

### *Ionenpaarcharakter der Komplexe*

Für die paramagnetischen *o*-Semichinon-Diphenylthallium-Komplexe hatten wir nachgewiesen, dass sie als Ionenpaare aus *o*-Semichinonanion und Diphenylthalliumkation zu beschreiben sind [1].

Die starke Wechselwirkung zwischen den Ionen, messbar durch  $a_{\text{Tl}}$  und die beträchtliche  $g$ -Faktor-Verschiebung sowie die Veränderung der Liganden-HFS gegenüber den freien Ionen legt die Folgerung nahe, diese Ionenpaare als Kontaktionenpaare zu formulieren, in denen sich das Radikalanion in der ersten Koordinationssphäre des Diphenylthalliumkations befindet und das Lösungsmittel sowohl Bindungen zum koordinativ nicht abgesättigten Tl-Atom als auch zu den Kontaktzentren bzw. polaren Substituenten des Radikalanions ausbildet.

Der Übergang zu den  $\text{N}\overset{\cdot}{\text{O}}$ -Komplexen ist nach den vorliegenden Ergebnissen durch die Unsymmetrie der beiden Kontaktstellen O und NH gekennzeichnet. Bedingt durch den starken kovalenten Bindungsanteil der Tl—NH-Beziehung wird eine effektivere Übertragung von freier Spindichte auf das Schwermetallatom über das NH-Kontaktzentrum ermöglicht.

Der kovalente Anteil verstärkt sich offenbar beim Übergang zu den  $\text{N}\overset{\cdot}{\text{N}}$ -Komplexen. Wir nehmen an, dass hier Ionenpaare mit stark kovalenten Anteilen der Tl—NH-Bindungen vorliegen. Die Interpretation als Ionenpaare wird gestützt durch die beachtliche Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der ESR-Parameter.

Auch die hohe Reaktivität des chelierten *o*-Aminophenol- und der *o*-Phenylendiamin-Liganden spricht für die Mobilität der Radikalanionen, die offenbar leicht abdissoziieren können und dann sehr schnell weiterreagieren. Die Struktur der gebildeten diamagnetischen Endprodukte ist mit der Annahme der Komplexe I und II gut verträglich.

Die Abnahme des Ionenpaarcharakters bzw. die Zunahme des homöopolaren Bindungsanteils in der Folge  $\text{O}\overset{\cdot}{\text{O}}$ ,  $\text{N}\overset{\cdot}{\text{O}}$ ,  $\text{N}\overset{\cdot}{\text{N}}$  lässt sich aus dem Verhalten der mittleren, auf  $a_{\text{Tl}}$  normierten Temperatursteigungen von Tl-Kopplung und  $g$ -Faktor in dieser Reihe entnehmen. Ergänzend ist den Werten  $\text{Var}(a_{\text{Tl}})$  und  $\text{Var}(g)$  (vgl. Tab. 2) zu entnehmen, dass in dieser Richtung auch die Solvatationsabhängigkeit abnimmt.

In Tab. 3 sind die über den Bereich  $-80^\circ\text{C} \dots +80^\circ\text{C}$  gemittelten Temperaturgradienten  $(da_{\text{Tl}}/dt)/\bar{a}_{\text{Tl}}$  und  $dg/dt$  der Tl-Kopplungen und  $g$ -Faktoren der Komplexe S(IX), AP(VIII) und PD(VII) in einigen ausgewählten Lösungsmitteln wiedergegeben. Die auf die Tl-Kopplung normierte mittlere Steigung  $(da_{\text{Tl}}/dt)/\bar{a}_{\text{Tl}}$  der Tl-Kopplung erreicht demnach bei dem  $\text{O}\overset{\cdot}{\text{O}}$ -Ionenpaar maximale Werte. Für

das O<sup>-</sup>N-Ionenpaar, bei dem die betragsmässig kleinsten normierten Temperatursteigerungen angenommen werden, ist offenbar die grosse Streuung des  $(da/dt)/\bar{a}$ -Wertes als Funktion des Lösungsmittels besonders charakteristisch.

Bei allen drei Komplexen ist dagegen die mittlere Temperaturabhängigkeit des  $g$ -Faktors von derselben Richtung und betragsmässigen Grössenordnung.

## Experimenteller Teil

### *Synthese der eingesetzten Verbindungen*

Die Synthese von Diphenylthalliumhydroxid ist beschrieben [1]. Käufliche *o*-Aminophenole und *o*-Diamine wurden durch Umkristallisation gereinigt.

Nach bekannten Verfahren wurden dargestellt: 2-Amino-4,6-dimethyl-phenol [9]; 2-Amino-4,6-di-*t*-butyl-phenol [10]; 2-Amino-6-*t*-butyl-4-triphenylmethyl-phenol [4]; 2-Amino-1-naphthol [11] und 9-Amino-10-hydroxy-phenanthrenhydrochlorid [12]. 2-Amino-4-triphenylmethyl-phenol, 4-Cyclohexyl-2,6-di-amino-phenol und 4-*t*-Butyl-2,6-di-amino-phenol wurden den Autoren von H. Müller zur Verfügung gestellt [13]. 2-Amino-4-triphenylmethyl-naphthol wurde durch Nitrierung von 4-Triphenylmethyl-naphthol und anschliessender Reduktion nach folgenden Vorschriften erhalten\*.

*4-Triphenylmethyl-naphthol-(1)* [14]. 60 g (230 mmol) Triphenylcarbinol (Schmp. 160–162°C) und 60 g (416 mmol) frisch dest. Naphthol-(1) (Sdp. 147°C/15 mmHg) werden in 600 ml Eisessig gelöst. Bei Raumtemp. werden anschliessend 100 g konz. Schwefelsäure so langsam zugetropft, dass sich die Temperatur der Reaktionsmischung nicht erhöht. Der Ansatz bleibt 24 h bei Raumtemp. stehen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und in siedendem Äthylalkohol gelöst. Nach dem Abkühlen kristallisiert das gewünschte Triphenylmethyl-naphthol aus. Es kann zur weiteren Reinigung aus Petroläther (Sdp. 50–70°C) umkristallisiert werden. Ausb.: 71 g (44% d.Th., bezogen auf Naphthol-(1)); Schmp. 198–200°C. Analyse: Gef.: C, 89.93; H, 5.59; Mol.-Masse 386 (massenspektrometr.). C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>O<sub>1</sub> (386.29) ber.: C, 90.15; H, 5.69%.

*2-Nitro-4-triphenylmethyl-naphthol (1)* [18]. 10 g (25 mmol) 4-Triphenylmethyl-naphthol-(1) werden in 200 ml Chloroform bei Raumtemp. gelöst. Danach werden insgesamt 8.55 ml 40 proz. Salpetersäure in kleinen Portionen innerhalb von 10 min zugefügt. Diese Reaktionsmischung wird noch 30 min nachgerührt, anschliessend wird die rote Lösung mehrfach mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und abdestilliert. Der kristalline Rückstand lässt sich durch Umkristallisation aus Toluol reinigen. Ausb.: 6.5 g (59% d.Th.); Schmp. 221–223°C. Das so gereinigte Produkt enthält geringe Mengen an 4-Triphenylmethyl-naphthochinon-(1,2). Dieses kann durch Säulenchromatographie abgetrennt werden. Dazu werden 2 g Reaktionsprodukt in Toluol gelöst und auf eine Säule, die mit neutralem Aluminiumoxid, Aktivitätsstufe III (180 g) beschickt worden ist, gegeben. Das Naphthochinon wird mit Toluol zuerst eluiert. Danach wird das Nitronaphthol durch Wechsel der mobilen Phase über Chloroform zu Aceton eluiert. Es wurden 1.2 g reines Produkt erhalten. Analyse: Gef.: C, 80.56; H, 4.96; N, 3.08; Mol.-Masse 431 (massenspektrometr.). C<sub>29</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub> (431.29) ber.: C, 80.74; H, 4.87; N, 3.25%.

\* Diese Synthese wurde von F. Stöcker durchgeführt.

**2-Amino-4-triphenylmethyl-naphthol-(1).** 1.2 g (3 mmol) 2-Nitro-4-triphenylmethyl-naphthol wurden in einer Mischung Benzol/Essigsäureäthylester (1 : 1) gelöst und mit Platin als Katalysator bei Raumtemp. und unter Normaldruck hydriert. Nachdem die berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen war, wurde vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel in einem Doppelschlenkrohr abgezogen. Zur Umkristallisation wurde das Schlenkrohr geöffnet, das Destillat entfernt und durch eine Mischung aus Benzol und Dioxan im Verhältnis 1 : 1 ersetzt. Aus diesem Lösungsmittelgemisch kristallisierte das Aminonaphthol in graugrünen Schuppen aus. Berechnete Wasserstoffmenge: 201 ml, gefundene Wasserstoffmenge: 184 ml. Ausb.: 0.9 g (81% d.Th.); Schmp. 246–250° C. Analyse: Gef.: C, 86.61; H, 5.77; N, 3.60; Mol.-Masse 401 (massenspektrometr.).  $C_{29}H_{23}NO$  (401.29) ber.: C, 86.78; H, 5.73; N, 3.49%.

2-[*N*-Äthylamino]-4,6-di-*t*-butyl-phenol und 2-[*N*-Äthylamino]-6-*t*-butyl-4-triphenylmethyl-phenol wurden durch Acetylierung der Ausgangsaminophenole und  $LiAlH_4$ -Reduktion der entstandenen *N*-Acetylderivate hergestellt [4].

Die Synthesen der substituierten *o*-Phenylendiamine, 1,2-Diamino-4-triphenylmethyl-benzol, 1,2-Diamino-3,5-dimethyl-benzol, 1,2-Diamino-3,5-di-*t*-butyl-benzol, 1,2-Diamino-3-*t*-butyl-5-triphenylmethyl-benzol und 2-Amino-3,5-di-*t*-butyl-1-[*N*-Methylamino]-benzol sind bekannt [3,15].

1-[*N*-Äthylamino]-2-amino-3,5-di-*t*-butyl-benzol wurde durch  $LiAlH_4$ -Reduktion von 1.20 g 1-[*N*-Acetylamino]-2-amino-3,5-di-*t*-butyl-benzol [15] in absol. Diäthyläther nach Standardvorschriften erhalten [16]. Ausb.: 0.70 g (65% d.Th.); Schmp. 58° C (aus Petroläther, Sdp. 35–40° C). Analyse: Gef.: C, 77.58; H, 11.46; N, 11.32; Mol.-Masse 248 (massenspektrometr.).  $C_{16}H_{28}N_2$  (248.39) ber.: C, 77.36; H, 11.36; N, 11.27%.

3-*t*-Butyl-1,2-diamino-benzol ist durch katalytische Hydrierung von 0.84 g 2-Amino-3-*t*-butyl-1-nitro-benzol [15] mit Platin in Äthanol dargestellt worden. Berechnete Wasserstoffaufnahme 253 ml, experimentell gefundene Wasserstoffmenge 250 ml. Nach Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 35–40° C) erhält man die Verbindung in langen Nadeln, die sich an der Luft rasch braun färben. Ausb.: 0.50 g (75% d.Th.); Schmp. 52° C. Analyse: Gef.: C, 73.36; H, 10.04; N, 17.01; Mol.-Masse 164 (massenspektrometr.).  $C_{10}H_{16}N_2$  (164.23) ber.: C, 73.06; H, 9.81; N, 17.05%.

Die Synthese der Referenzverbindungen 3-*t*-Butyl-5-triphenylmethyl-benzochinon-(1,2) und 3-*t*-Butyl-5-triphenylmethyl-brenzcatechin erfolgte nach bekannten Vorschriften [17].

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung dieser Untersuchungen.

## Literatur

- 1 (a) H.B. Stegmann, K.B. Ulmschneider und K. Scheffler, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) 145. (b) E.S. Klimov, G.A. Abakumov, E.N. Gladyshev, P.Ja. Bayuškin, V.A. Muraev und G.A. Razuvaev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 218 (1974) 844.
- 2 G.A. Russell, R. Konaka, E.T. Strom, W.C. Danen, K.Y. Chang und G. Kaupp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4646.

- 3 H.B. Stegmann, K. Hieke, K.B. Ulmschneider und K. Scheffler, Chem. Ber., im Druck.
- 4 G. Bauer, H.B. Stegmann und K. Scheffler, Chem. Ber., im Druck.
- 5 H.B. Stegmann, K.B. Ulmschneider und K. Scheffler, J. Organometal. Chem., 72 (1974) 41.
- 6 M. Szwarc, Ions and Ion Pairs, Wiley-Interscience, New York, N.Y., 1972.
- 7 z.B. K. Scheffler und H.B. Stegmann, Elektronenspinresonanz, Springer, Berlin, 1970.
- 8 W.C. Danen und R.C. Rikard, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 3254; F.A. Neugebauer, S. Bamberger und W.R. Groh, Chem. Ber., 108 (1975) 2406.
- 9 W.R. Hodginson und L. Limpach, J. Chem. Soc., 63 (1893) 104.
- 10 H.B. Stegmann, K. Scheffler, F. Stöcker und H. Bürk, Chem. Ber., 101 (1968) 262.
- 11 R.D. Desai, R.F. Hunter and A.R. Khalidi, J. Chem. Soc., (1938) 321.
- 12 H. Pschorr, Chem. Ber., 35 (1902) 2734.
- 13 H. Müller, Zulassungsarbeit, Tübingen, 1975.
- 14 D.V.N. Hardy, J. Chem. Soc., (1929) 1007.
- 15 K. Hieke, Dissertation, Tübingen, 1975.
- 16 Organikum, 13. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1974, S. 549.
- 17 R. Mayer, Dissertation, Tübingen, 1959.
- 18 E. Baroni und W. Kleinau, Monatsh. Chem., 86 (1936) 251.

*Erratum zu Teil I dieser Untersuchungen (J. Organometal. Chem., 101 (1975) 145).*

Tab. 1, S. 154/155 im Tabellenkopf

muss  $a_3 a_4 a_5 a_6 a_7$  und das erste  $a_x$  jeweils um eine Spalte nach links verschoben werden. Bei Verbindung XXXI sind die Werte 0.28 bzw. 0.30 G die Kopplungen der  $\text{CH}_2$ -Protonen des Äthylrestes.

Tab. 1, S. 153/154 bei den Verbindungen XXIV, XXV, XXVI, XXVIIa und XXVIIb

statt  $a_7$  lies  $a_7$

statt  $a_x$  lies  $a_8$