

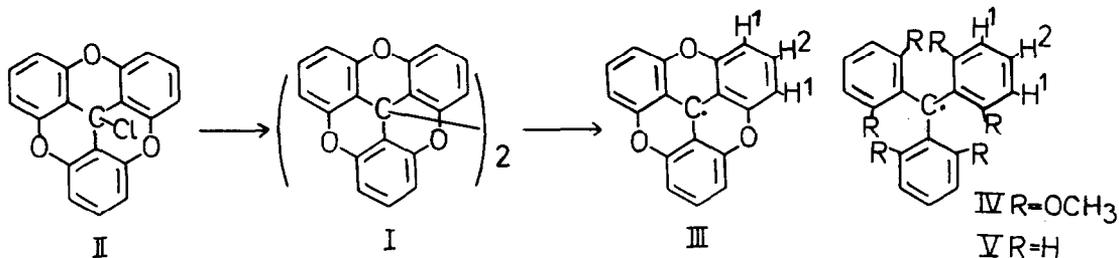
SESQUIXANTHYDRYL, EIN "EBENES" TRIARYLMETHYL RADIKAL

Eugen Müller, Alfred Moosmayer, Anton Rieker und Klaus Scheffler

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 19 June 1967)

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zum Magnetismus freier Radikale (1) synthetisierten wir die Verbindung I durch 3 - 4 stdg. Behandeln des Chlorids II (2) (2.0 g) in Dimethylformamid (200 ml) mit Quecksilber (5 - 10 g) unter Reinstickstoff.



Nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol (Stickstoff) fällt I in Form farbloser Kristalle an, die sich in der Stickstoffkapillare bei 385 - 400^o zersetzen und im IR-Spektrum (KBr) keine chinoiden Banden bei 6 μ zeigen. Der Peak größter Masse liegt bei e/m = 285, entsprechend M⁺/2. Diese Beobachtungen, wie auch die Elementaranalyse (C: ber. 79.99, gef. 79.71; H: ber. 3.18, gef. 3.37), stimmen mit der Struktur I überein. Nach Modellbetrachtungen läßt sich eine solche "Äthan"-Struktur nur dann aufbauen, wenn die Sauerstoffatome in den beiden Hälften "auf Lücke" stehen.

Über eine Substanz I mit ähnlichen Eigenschaften (Zers.-Pkt. 300^o; C: gef. 79.32; H: gef. 3.40) wurde kürzlich von J. C. Martin et al. (3) berichtet.

Bei Raumtemperatur ist I in Methanol, Äthanol, Äther, Benzol, Chlorbenzol, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Petroläther und Nitrobenzol praktisch unlöslich. Erhitzt man

es dagegen in Nitrobenzol, Diglyme oder α -Methylnaphthalin im geschlossenen Rohr unter Luftausschluß, dann erscheint eine grüne Lösungsfarbe, die beim Abkühlen reversibel wieder verschwindet. Durch längeres Erhitzen auf 150 - 250° zersetzen sich die Lösungen; in Gegenwart von Sauerstoff färbt sich I in siedendem Xylol rasch dunkelbraun.

Im Gegensatz zu Martin et al. (3) beobachten wir an Lösungen von I in Diglyme oder Xylol bei höherer Temperatur ein gut aufgelöstes ESR-Signal, dessen Intensität mit steigender Temperatur stark zunimmt. Abgesehen von einer noch ungeklärten Linienverbreiterung bei den Temperaturen, bei denen das Signal im Falle des Hochheizens von I erstmals erscheint (in Diglyme ab 150°, in Xylol ab 90 - 100°), ist die Signalintensität als Funktion der Temperatur reversibel.

Das ESR-Spektrum (Abb. 1) besteht aus einem Quartett von Septetts, jeweils im Binomialverhältnis (1 : 3 : 3 : 1 bzw. 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1), muß also von 2 Gruppen zu 3 bzw. 6 gleichwertigen Protonen verursacht werden. Es unterliegt daher keinem Zweifel, daß das beobachtete ESR-Spektrum von dem Sesquixanthryl III verursacht wird, das bei ebener Anordnung tatsächlich 3 gleichwertige para-Protonen H^2 und 6 gleichwertige meta-Protonen H^1 besitzen muß. Infolge der Schwerlöslichkeit von I ist eine quantitative Ermittlung des Radikalgehaltes schwierig. Eine vorläufige Bestimmung ergab für eine gesättigte (10^{-3} m) Lösung von I in Xylol bei 140° einen Dissoziationsgrad von 1 - 2%. Gesättigte Lösungen in α -Methylnaphthalin zeigen einen ca. 5 mal (140°) bzw. 35 mal (180°) größeren Radikalgehalt, wobei sich die Lösungsfarbe bei 180° deutlich vertieft.

Tabelle 1 enthält die Kopplungsparameter und den g-Faktor von III. Zum Vergleich wurden die entsprechenden Werte für das propellerartig gebaute Triphenylmethyl V und das Hexamethoxytriphenylmethyl IV mit aufgenommen. Bei IV sind die Phenylringe durch die sterische Hinderung der Methoxygruppen noch stärker gegeneinander verdreht als im Falle des Triphenylmethyls. In der Reihe IV, V, III sollte III infolge seiner symmetrischen ebenen Anordnung demnach die stärkste Mesomerie entfalten und damit die größte Delokalisation des freien Elektrons über die aromatischen Ringe - sichtbar an seiner Kopplung mit den Ringprotonen - aufweisen. Während die Kopplung mit den meta-Protonen (a_{H^1}) sich beim Übergang IV \rightarrow III praktisch nicht ändert, steigt die Kopplung mit den para-Protonen

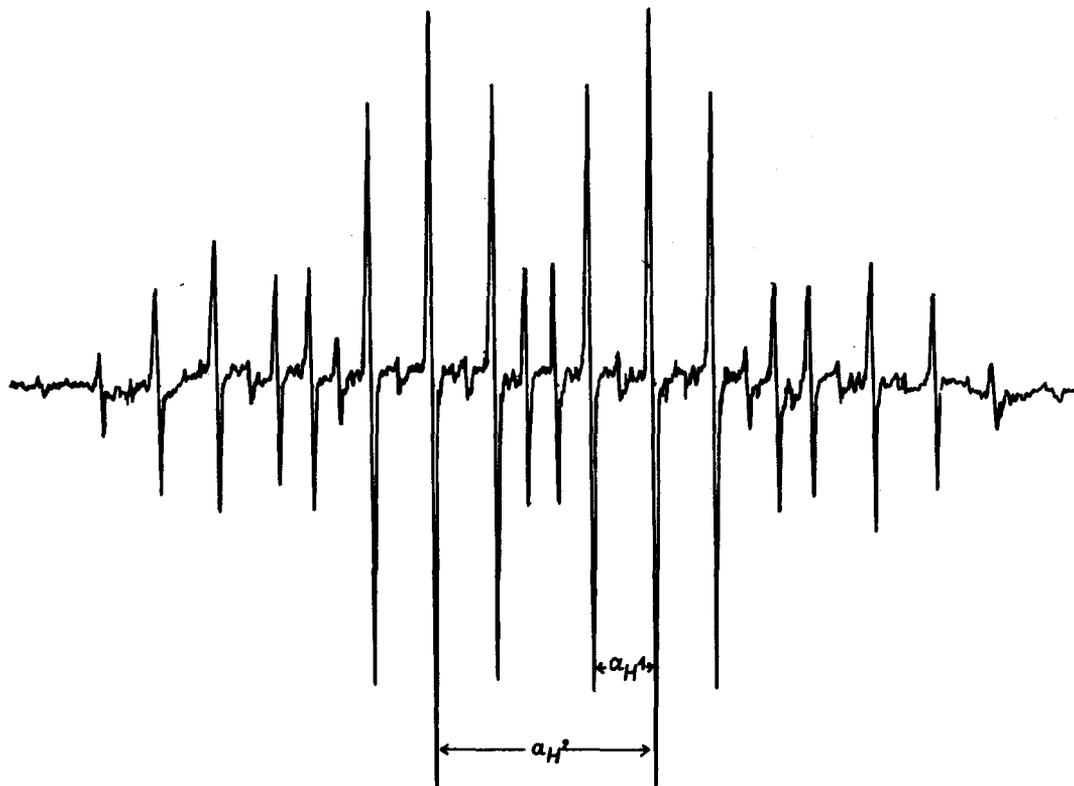


Abb. 1. ESR-Spektrum von III bei 150° in Xylol

Tab. 1. Protonenkopplungsparameter (in Gauß) und g-Faktoren einiger Triarylmethyl-Radikale

Radikal	a_{H^1} (meta)	a_{H^2} (para)	g-Faktor
Sesquixanthidryl (III)	0.89 (5)	3.17	2.00311
Triphenylmethyl (V)	1.11 (4)	2.77 (4)	2.00247 (6)
2.6.2'.6'.2''.6''-Hexamethoxytriphenylmethyl (IV)	1.06 (3)	2.26 (3)	2.00280 (3)

(a_H) in Übereinstimmung mit der Erwartung tatsächlich von 2.26 auf 3.17 Gauß, also um fast 150 % an. Auch die Abstufung der g -Faktoren stimmt mit dieser Überlegung überein.

In Ergänzung zu der besonders bei ortho-substituierten Hexaaryläthanen bekannten Radikaldissoziation unter wesentlicher Beteiligung der sterischen Hinderung ist es uns damit erstmals gelungen, das andere Extrem, ein ebenes Triarylmethyl III, zu gewinnen und durch sein ESR-Spektrum nachzuweisen. Seine Fähigkeit, im Gleichgewicht mit I zu existieren, verdankt III offenbar einem ausgesprochenen Mesomerieeffekt, während die sonst wirksamen sterischen Effekte nach Modellbetrachtungen hier ohne wesentliche Bedeutung sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Direktion der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, sind wir zu besonderem Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis

- (1) E. Müller, A. Rieker, K. Scheffler und A. Moosmayer, Angew. Chem. 78, 98 (1966);
Angew. Chem. internat. Edit. 5, 6 (1966).
- (2) J. C. Martin und R. G. Smith, J. Amer. chem. Soc. 86, 2252 (1964).
- (3) M. J. Sabacky, C. S. Johnson jr., R. G. Smith, H. S. Gutowsky und J. C. Martin, J. Amer. chem. Soc. 89, 2054 (1967).
- (4) H. Judeikis und D. Kivelson, J. Amer. chem. Soc. 84, 1132 (1962);
S. I. Weissman und J. C. Sowden, J. Amer. chem. Soc. 75, 503 (1953).
- (5) Linienbreite ca. 60 mGauß.
- (6) Nach eigenen Bestimmungen.