

Eigenschaften dieses Radioelements besitzen. Auf vielen Teilgebieten wissen wir über das Protactinium bereits viel besser Bescheid als über die homologen Elemente Niob und Tantal. Allerdings gibt es auf anderen Gebieten – wie Metallurgie, Phasendiagramme polynärer Systeme oder thermodynamische Daten – noch keine eingehenderen Untersuchungen, jedoch trifft dies auch noch für viele der „bekannteren“ Elemente zu. Wenn das

[177] P. J. Jones, Colloque International sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay/Frankreich, Juli 1965.

gegenwärtige Interesse am Protactinium weiter anhält und durch die Gewinnung einer größeren Menge an ^{231}Pa noch gefördert werden könnte, dürften auch diese Lücken bald geschlossen werden, obwohl mit ^{231}Pa in wägbaren Mengen infolge seiner Radiotoxizität (die maximal zulässige Konzentration von ^{231}Pa in der Luft beträgt 10^{-8}mg/m^3 , für den als sehr giftig angesehenen Cyanwasserstoff jedoch 10 mg/m^3) nur in dichten Manipulierkästen gearbeitet werden darf.

Eingegangen am 1. Oktober 1965 [A 487]

Anwendung und Grenzen magnetischer Methoden in der Radikalchemie

VON PROF. DR. EUGEN MÜLLER, DR. A. RIEKER, DR. K. SCHEFFLER UND
DIPL.-CHEM. A. MOOSMAYER ^[1]

CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT TÜBINGEN

Wilhelm Klemm in dankbarer Erinnerung an Jahre gemeinsamer Arbeit gewidmet

Anwendung und Grenzen magnetischer Methoden auf Probleme der Radikalchemie (Nachweis des Radikalzustandes, seine quantitative Erfassung, Zusammenhänge zwischen Konstitution und Radikalbildung, „Verteilung“ des Einzelelektrons, Nachweis mesomerer C, O, N, P, As, Sn-Radikale, g-Faktoren, Triplettzustände und Hyperfeinstruktur) werden beschrieben. Die Problematik der Biradikale wird aufgezeigt. Eine Diskussion des „Selwood-Effektes“ beschließt die Arbeit.

A. Einleitung

1934 veröffentlichten Eu. Müller, W. Klemm und W. Schüth ^[2] die erste Arbeit, in der versucht wurde, das lange und heiß umstrittene Problem der Existenz von Biradikalen durch eine Untersuchung der magnetischen Eigenschaften des Diphenyldiazomethans zu lösen. Das negative Ergebnis stand im Widerspruch zur damals herrschenden Meinung und forderte zwangsläufig zu weiteren Untersuchungen heraus.

Da zu dieser Zeit nur ein Versuch ^[3] zur Bestimmung des Paramagnetismus eines freien Radikals bekannt war, mußten zunächst die Grundlagen der Magnetochemie freier Radikale erarbeitet werden. Diese Arbeiten wurden 1933–1936 gemeinsam mit I. Müller-Rodloff, W. Bunge, W. Wiesemann und F. Teschner in Danzig durchgeführt. Zur Bestimmung des Paramagnetismus benutzten wir die Gouysche Waage.

B. Anwendung und Grenzen der Gouyschen Methode

1. Grundlagen und Meßprinzip

Die Gouysche Methode ^[4] beruht darauf, daß eine paramagnetische Substanz in ein inhomogenes Magnetfeld hineingezogen, eine diamagnetische abgestoßen wird. Hängt man also die zu untersuchende Probe an einer

empfindlichen Waage in ein inhomogenes Magnetfeld, so äußert sich dieser Effekt in einer scheinbaren Gewichtszunahme bei paramagnetischen und in einer scheinbaren Gewichtsabnahme bei diamagnetischen Substanzen. Die aus der scheinbaren Gewichts Differenz ermittelte molare Suszeptibilität setzt sich aus drei Anteilen zusammen: der temperaturunabhängigen diamagnetischen Suszeptibilität χ_{dia} , der temperaturabhängigen paramagnetischen Suszeptibilität χ_{para} und einem meist kleinen temperaturunabhängigen Zusatzglied χ_p :

$$\chi_{\text{mol}} = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{para}} + \chi_p$$

Zur Bestimmung kleiner paramagnetischer Suszeptibilitäten muß die dann erheblich größere diamagnetische Suszeptibilität sehr genau bekannt sein, damit der Fehler der Methode klein bleibt. Aus diesen Gründen wird

[1] Unter Mitarbeit von Dr. M. Bauer und Dr. B. Zehe.

[2] Eu. Müller, W. Klemm u. W. Schüth, Naturwissenschaften 22, 335 (1934).

[3] N. W. Taylor u. G. N. Lewis, Proc. nat. Acad. Sci. USA 11, 456 (1925); weitere Literatur: Eu. Müller, Naturwissenschaften 25, 545 (1937).

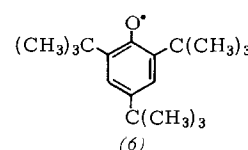
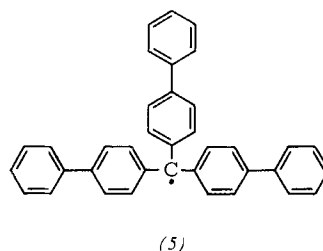
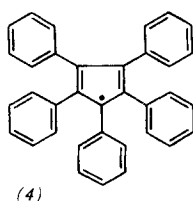
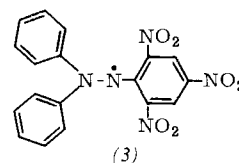
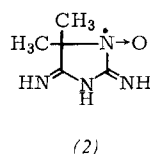
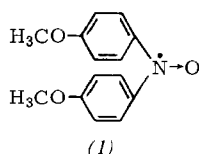
[4] Ausführlichere Darstellung: Eu. Müller in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1955, Bd. III/2, S. 921.

bei Messungen an Radikalen stets auch die diamagnetische Suszeptibilität der nicht-radikalischen, um ein H-Atom reicheren Verbindung bestimmt und daraus die zur Berechnung der paramagnetischen Suszeptibilität erforderliche diamagnetische Suszeptibilität des Radikals durch Abzug des Pascalschen Inkrements für ein H-Atom ermittelt. Wir kommen bei der Besprechung des „Selwood-Effektes“ hierauf zurück.

Das meist kleine χ_p -Glied wird im allgemeinen vernachlässigt. Man schrieb diesen temperaturunabhängigen Effekt einer inneren magnetischen Polarisation zu. Neuerdings hat H. J.

Tabelle 1. Magnetisches Verhalten einiger Stickstoff-, Kohlenstoff- und Sauerstoffradikale.

Radikal	Θ	μ_{eff}	Temp. [°K]
(1)	-3°	1,71	291
(2)	-6°	1,76	293
(3)	-10°	1,74	293
(4)	-12°	1,7	293
(5)	-18°	1,7	293
+ 1 C ₆ H ₆ (in festem Zustand)	-18°	1,6	90
in 2,82-proz. benzol. Lösung	-18°	1,78	294
in 2,82-proz. benzol. Lösung	-18°	1,84	348
(6)	+8°	1,61	200



Dauben jr.^[5] die Ansicht geäußert, dieses χ_p -Glied rühre von der magnetischen Anisotropie der untersuchten Verbindungen her und könnte zur Bestimmung der Aromatizität aromatischer und quasiaromatischer Verbindungen dienen. Zukünftige Arbeiten müssen zeigen, ob diese Vorstellung richtig und sicher anwendbar ist.

Eine selbstregistrierende Ausführung der Gouyschen Waage haben W. Rüdorff und D. Greifeneder^[6] entwickelt.

2. Nachweis von Radikalen mit der Gouyschen Waage

a) Monoradikale

Zu Beginn unserer magnetochemischen Arbeiten war zu entscheiden, ob der Paramagnetismus freier Radikale von einem Spin- und Bahnmoment oder nur von dem Spinmoment des ungepaarten Elektrons herrührt. Der zweite Fall liegt vor, wenn das Curiesche Gesetz oder Curie-Weißsche Gesetz

$$\chi_p(T-\Theta) = C$$

für $\Theta \ll T$ gilt und ein monomeres Radikal den Wert von $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{3} = 1,73$ Bohrschen Magnetonen liefert. Solche Radikale befinden sich im $^2\Sigma_{1/2}$ -Zustand.

Wichtig für alle weiteren Aussagen ist die Reinheit der zu untersuchenden Substanzen. Daher untersuchten wir zunächst die relativ einfach und rein herzustellenden Stickstoffradikale (1)–(3). Sie ergaben die erwarteten μ_{eff} -Werte (Tabelle 1)^[7]. Größere Schwierigkeiten in der

Präparation bereitete das Goldschmidtsche Hydrazyl (3), was auch von anderen Forschern^[8] bestätigt wurde.

Als Kohlenstoffradikale wurden das Zieglerische Pentaphenylcyclopentadienyl (4) und das Schlenksche Tri(p-biphenyl)methyl (5) untersucht^[9]. Für (4) wurde aus theoretischen Gründen^[10] neben dem Spin- auch ein Bahnmoment erwartet. Die Messungen zeigten jedoch, daß auch in diesem Fall kein merkliches Bahnmoment, sondern nur ein Spinmoment ($^2\Sigma_{1/2}$ -Zustand) vorliegt (Tabelle 1).

Besondere Schwierigkeiten macht die Reindarstellung des Tri(p-biphenyl)methyls (5)^[11]. Es fällt meist als Benzoladditionsverbindung an, worauf ein Wert in der Tabelle 1 berechnet ist. Danach muß auch (5) im festen Zustand und in verdünnter Lösung praktisch völlig monomer vorliegen. Erst bei tiefen Temperaturen scheint eine geringe Assoziation aufzutreten.

Auch bei der Erforschung der Aroxyle hat sich die Gouysche Methode bewährt. So konnte das erste stabile Aroxyl, das 2,4,6-Tri-tert.-butylphenoxyl (6), zur Zeit seiner Entdeckung nur mit dieser Methode als vollständig monomeres Radikal charakterisiert werden^[12].

Das Vorliegen eines $^2\Sigma_{1/2}$ -Zustandes bei organischen Radikalen gestattet weitere Anwendungen der Gouyschen Methode. So gelingt es, die Dissoziationswärme des Hexaphenyläthans in Benzol durch Messung des Magnetismus zu $-11,6 \pm 1,7$ kcal/Mol zu bestimmen^[13].

[8] a) H. J. Friedrich, Z. Naturforsch. 19b, 663 (1964); b) J. J. Lothe u. G. Eia, Acta chem. scand. 12, 1535 (1958); c) T. Laederich u. P. Traynard, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 254, 1826 (1962).

[9] Vgl. [7] sowie Eu. Müller u. I. Müller-Rodloff, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 665 (1936).

[10] E. Hückel, Trans. Faraday Soc. 30, 16 (1934).

[11] W. Theilacker et al., Angew. Chem. 69, 322 (1957).

[12] Eu. Müller u. K. Ley, Chem. Ber. 87, 922 (1954).

[13] Eu. Müller u. I. Müller-Rodloff, Liebigs Ann. Chem. 521, 89 (1935).

[5] H. J. Dauben jr., Vortrag in Tübingen am 1. Juli 1965.

[6] D. Greifeneder, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1965. Vgl. auch W. Duffy jr., J. chem. Physics 36, 490 (1962); T. R. McGuire u. C. T. Lane, Rev. Sci. Instr. 20, 489 (1949).

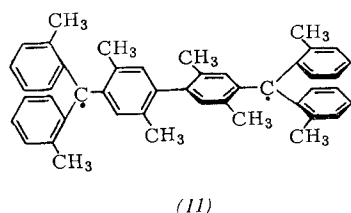
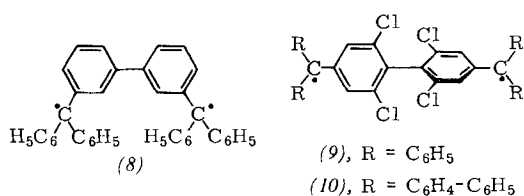
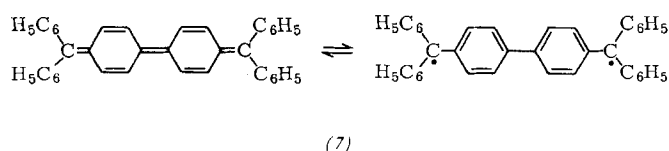
[7] Eu. Müller, I. Müller-Rodloff u. W. Bunge, Liebigs Ann. Chem. 520, 235 (1935); vgl. Eu. Müller u. I. Müller-Rodloff, ibid. 521, 81 (1935).

Dieser Wert stimmt mit dem von K. Ziegler^[14] auf anderem Wege gefundenen Wert von $-11,3$ kcal/Mol ausgezeichnet überein. Mit der Gouyschen Methode haben W. Theilacker und Mitarbeiter den sterischen Einfluß ortho-ständiger Gruppen im Triarylmethyl untersucht und zeigen können, daß Hexa-(o-methylphenyl)-äthan in 0,1 M Lösung in Benzol bei 19 °C bereits zu 87 % und o-tert.-Butylphenyl-diphenylmethyl praktisch zu 100 % als freies Radikal vorliegt^[15].

Die wegen ihrer im festen Zustand leuchtenden, intensiven Farbe als Metallketylen angesehenen sehr schwer löslichen Verbindungen Dimethylpyron-kalium, 2-Methylchromon-kalium und 2,3;6,7-Dibenzoxanthion-kalium sind im festen Zustand diamagnetisch, d. h. keine freien Radikale. Beim Xanthonkalium findet sich auf vier Xanthonmoleküle ein freier Spin. Die Konstitution dieser und ähnlicher Verbindungen (z. B. Benzilkalium) ist noch unbekannt. Andere, besonders lösliche Metallketylen wie Benzophenon-kalium oder Tetraphenylcyclopentadienon-kalium liegen mehr oder weniger als freie Radikale im Pinakonatgleichgewicht vor. Das Kalium-Derivat von Michlers Keton ist die erste Verbindung, die vollkommen als Ketylradikal vorliegt^[16,17].

b) Nachweis von Biradikalen mit der Gouyschen Methode

Der seinerzeit als typischer Vertreter der Kohlenstoffbiradikale angesehene Tschitschibabinsche Kohlenwasserstoff (7) und viele ähnliche Verbindungen sind nach Messungen mit der Gouyschen Waage diamagnetisch und wären demnach chinoid zu formulieren (Fehlergrenze: 1–3 % Biradikal, vgl. auch^[11]).



[14] Zusammenfassende Übersicht: K. Ziegler, Angew. Chem. 61, 168 (1949).

[15] W. Theilacker u. M.-L. Wessel-Ewald, Liebigs Ann. Chem. 594, 214 (1955).

[16] Eu. Müller u. W. Janke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 380 (1939) und frühere Arbeiten.

[17] Neuere ESR-Untersuchungen an Ketylen: N. Hirota u. S. I. Weissman, J. Amer. chem. Soc. 82, 4424 (1960); 83, 3533 (1961); N. Hirota, J. chem. Physics 37, 1884 (1962); W. M. Kasakowa u. Ja. K. Ssyarkin, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 133, 112 (1960); Chem. Zbl. 1964, 34–0715; P. H. Rieger u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 37, 2811 (1962); R. Dehl u. G. K. Fraenkel, ibid. 39,

Um Kohlenstoffdoppelradikale zu erhalten, muß offenbar ein Ausweichen in die chinoiden Anordnung verhindert werden. So sollte sich der Schlenksche Kohlenwasserstoff (8) infolge der Nichtexistenz von meta-Chinonen ähnlich wie ein „verdoppeltes“ Triphenylmethyl verhalten^[18]. Dieser Stoff ist in der Tat paramagnetisch^[19]. Leider ist das Assoziationsverhalten noch ungeklärt, so daß sichere Aussagen über den Dissoziationsgrad nicht möglich sind.

Die Bildung einer chinoiden Form ist auch bei Diphenylen der Art (9) und (10) unmöglich^[20,21]. Das Radikal (11) kann auch nicht assoziieren^[22]; es liefert daher der Theorie entsprechend $\mu_{\text{eff}} = 2,43 \mu_B$ (theoretischer Wert: $\sqrt{6} = 2,45 \mu_B$)^[11].

Schließlich können die Radikalzentren auch durch gesättigte und geeignet substituierte C-Atome voneinander getrennt werden, um Biradikale zu erhalten^[23]. Nach diesen Prinzipien aufgebaut, sind heute bereits Triradikale und Tetradikale bekannt^[24]; in polymeren Verbindungen wären Polyradikale denkbar.

3. Grenzen der Gouyschen Methode

Der Nachteil der Gouyschen Methode besteht im folgenden:

1. Es wird stets auch der diamagnetische „Ballast“ erfaßt.
2. Man benötigt relativ große Substanzmengen (0,1–1 g).
3. Die Messungen nehmen mehrere Stunden in Anspruch;
4. daher können nur langlebige Radikale (Lebensdauer ≥ 1 h) untersucht werden.

Vorteilhaft ist dagegen, daß sich mit der Gouyschen Methode der Radikalgehalt einer Probe quantitativ erfassen läßt.

C. Anwendung und Grenzen der ESR-Methode

1. Grundlagen und Meßprinzip

Wesentlich detailliertere Untersuchungen als mit der Magnetwaage lassen sich heute an paramagnetischen Stoffen mit Hilfe der Elektronenspinresonanz (ESR)^[25] durchführen.

1793 (1963); R. L. Ward, ibid. 36, 2230 (1962); G. R. Luckhurst u. L. E. Orgel, Mol. Phys. 7, 297 (1964); P. B. Ayscough u. R. Wilson, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 229.

[18] E. Hückel, Z. physik. Chem. (B) 34, 339 (1936).

[19] Eu. Müller u. I. Müller-Rodloff, Liebigs Ann. Chem. 517, 134 (1935).

[20] Eu. Müller u. H. Neuhoß, Chem. Ber. 72, 2063 (1939); mit E. Tietz, ibid. 74, 807 (1941).

[21] W. Theilacker u. W. Ozegowski, Chem. Ber. 73, 33 (1940).

[22] Zur Theorie der Biradikalpolymerisation vgl. Eu. Müller, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 51, 23 (1945).

[23] Eu. Müller u. H. Pfanz, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1051, 1075 (1941).

[24] G. Schmauß, H. Baumgärtel u. H. Zimmermann, Angew. Chem. 77, 619 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 596 (1965); R. Kuhn, F. A. Neugebauer u. H. Trischmann, Angew. Chem. 77, 43 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 72 (1965); M. B. Neiman, E. G. Rozancev u. V. A. Golubew, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1965, 548; E. G. Rozancev et al., ibid. 1965, 718; J. Heidberg u. J. A. Weil, J. Amer. chem. Soc. 86, 5173 (1964).

[25] E. Zavoisky, J. Physik (UdSSR) 9, 245 (1945); Chem. Zbl. 40, 1073 (1946).

a) Die Elektronenspinresonanz

Der Elektronenspin eines Radikals kann sich zu einem äußeren Magnetfeld entweder parallel oder antiparallel einstellen. Diese beiden erlaubten Zustände unterscheiden sich in ihrer Energie um einen der äußeren Feldstärke H_0 proportionalen Betrag

$$\Delta E = g \cdot \mu_B \cdot H_0$$

(μ_B = Bohrsches Magneton, g = eine für das Radikal spezifische Stoffkonstante und für $2\Sigma_{1/2}$ -Zustände ca. 2, siehe unten). Bestrahlt man die Radikalprobe mit elektromagnetischen Wellen der Frequenz ν , für welche die Resonanzbedingung

$$h\nu = g \cdot \mu_B \cdot H_0$$

erfüllt ist, so werden Übergänge zwischen den beiden Energieniveaus induziert, die zu einer meßbaren Absorption der eingestrahlten Energie führen^[26]. Fast alle ESR-Untersuchungen werden mit 3-cm-Wellen, entsprechend einer Magnetfeldstärke $H_0 \approx 3300$ Gauß durchgeführt.

Bei den für organische Radikale in Lösung typischen Relaxationszeiten von 10^{-5} bis 10^{-6} sec läßt sich mit dieser Methode bei einem Meßvolumen von etwa 0,5 ml eine Radikalkonzentration von 10^{-6} Mol/l noch in Routinemessungen nachweisen.

b) Der g-Faktor

Die Lage des Spektrums im Magnetfeld wird durch die Größe des Faktors g bestimmt. Abweichungen dieses Faktors von dem Wert für ein völlig freies Elektron (2,0023) werden bei organischen Radikalen durch Spin-Bahn-Kopplung des ungepaarten Elektrons verursacht. Diese ist bei den leichten Elementen noch so gering, daß der g -Faktor bei den üblichen organischen Radikalen innerhalb $2^0/_{00}$ gleich demjenigen des freien Elektrons ist. Höhere Abweichungen weisen auf eine mehr oder minder größere Lokalisation des Radikalelektrons an einem schweren Atom hin. Bei genauer Kenntnis der Spin-Bahn-Kopplung wären daher Rückschlüsse auf die Verteilung der Spindichte möglich.

Bei Triplett-Grundzuständen (zwei entkoppelte Elektronenspins $\uparrow\uparrow$) wird durch die Wechselwirkung der beiden freien Elektronen das Übergangsverbot zwischen den Termen mit $m_s = +1$ und $m_s = -1$ gelockert. Da die Energiedifferenz dieser Terme in erster Näherung durch

$$\Delta E = 2 \cdot g \cdot \mu_B \cdot H_0$$

gegeben ist, resultiert daraus ein ESR-Signal bei der Feldstärke $0,5 H_0$, mit dem formalen g -Faktor

$$g' = 2 \cdot g = 4.$$

[26] Eingehende Darstellungen der ESR-Methode: a) K. Scheffler, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 439 (1961); b) A. Horsfield, Chimia 17, 42 (1963); c) K. H. Hauser, Chimia 14, 153 (1960); d) I. R. Morton, Chem. Reviews 64, 453 (1964); e) M. C. R. Symons, Advances phys. org. Chemistry 1, 284 (1963); f) D. J. E. Ingram: Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance. Butterworths, London 1958.

Die Intensität dieser Halbfeld-Übergänge hängt eng mit der Energiedifferenz zwischen Triplett- und Singulett-Zustand zusammen. Bei völliger Entartung beider Zustände sind diese Übergänge streng verboten. Hiermit hat man eine Methode in der Hand, den Triplett-Zustand eines Radikals (mit höher liegendem Singulett-Zustand) von einem Biradikal (Triplett-Singulett-Entartung, vgl. Abschn. F. 1) zu unterscheiden.

c) Hyperfeinstruktur

Das bei weitem wichtigste Phänomen eines Elektronenresonanzsignals ist seine Aufspaltung in mehrere Komponenten, die Hyperfeinstruktur (HFS)^[26]. Diese wird durch die magnetische Wechselwirkung des freien Elektrons mit magnetischen Atomkernen (1H , ^{14}N , ^{13}C , ^{17}O u. a.) des untersuchten Moleküls hervorgerufen. Die Größe dieser Wechselwirkung ist der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des freien Elektrons am betreffenden Kern proportional und spiegelt sich in den Abständen der Signalkomponenten, d. h. in den Kopplungsparametern a der verschiedenen Kerne. So ist es in vielen Fällen möglich, durch Vermessung der Kopplungsparameter Aussagen über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des freien Elektrons (genauer: über dessen Spindichte) an den einzelnen Kernen und deren Nachbarn zu erhalten. So besteht etwa für ein Radikal vom Typ $\bullet C-H$ für die Spindichte ρ_C des p-Elektrons am Kohlenstoff die Beziehung

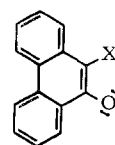
$$a_H = Q \cdot \rho_C$$

(a_H = Kopplungsparameter des Protons, $Q \approx -23$ Gauß). Nach prinzipiell ähnlichen Gleichungen lassen sich Spindichten an anderen Kernen aus der HFS berechnen.

2. Anwendungen der ESR-Methode

a) Nachweis von Radikalen

Mehrere Verbindungen, die früher als Radikale angesehen worden waren, zeigten bei der ESR-Messung nur einen geringen oder keinen Paramagnetismus. So erwiesen sich die „stabilen Sauerstoffradikale“ (12) bis



- (12), X = OCH₃
 (13), X = OC₆H₅
 (14), X = Br
 (15), X = Cl
 (16), X = OC₂H₅

(16)^[27] nach ESR-Messungen als diamagnetisch (Radikalgehalt von (16) ca. $10^0/_{00}$ ^[28]; bei (15) kein Paramagnetismus). Mit der Magnetwaage ließ sich an dunkel gehaltenen Lösungen des zu (16) gehörenden Dimeren in Benzol oder Toluol bis 50 °C keine Dissoziation feststellen^[29].

[27] St. Goldschmidt u. W. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 3197 (1922); St. Goldschmidt, A. Vogt u. M. A. Bredig, Liebigs Ann. Chem. 445, 123 (1925).

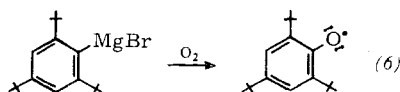
[28] Eu. Müller, K. Schurr u. K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 627, 132 (1959).

[29] H. G. Cutforth u. P. W. Selwood, J. Amer. chem. Soc. 70, 278 (1948). Beim Belichten dieser Lösungen fanden die Autoren einen Paramagnetismus, der einem Radikalgehalt von 6% entsprach. Eigene ESR-Messungen [28] führten nicht zur Bestätigung dieser Angaben.

Dagegen konnte für andere Verbindungen mit Hilfe der ESR-Methode erstmals die Radikalnatur aufgezeigt werden. Neben den noch zu besprechenden Schwefel-Radikalen sind besonders die instabilen Kohlenstoffradikale wie Methyl^[30], 2-Cyan-2-propyl^[31] und andere Alkylradikale^[30], ferner Cyclopentyl^[30], Cyclopentadienyl^[32], Cyclohexyl^[30], Cyclohexenyl^[32], Cyclohexadienyl^[30], Cycloheptyl^[30] und Tropyll^[33] zu erwähnen.

Für die ESR-Untersuchung wenig stabiler Radikale hat sich vielfach die Bestrahlung geeigneter Verbindungen in Lösung, im festen Zustand, bei tiefer Temperatur oder in einer Olefin- oder Alkoholmatrix bewährt^[30, 32, 34]. Bezüglich der ESR-Messung freier Radikale in biologischen Systemen sei auf die Spezialliteratur verwiesen^[35].

In jüngster Zeit fand die ESR-Methode zum Nachweis von Radikalen Verwendung, die bei chemischen Reaktionen intermediär auftreten. So wurde der Zerfall aliphatischer Peroxide in Peroxy-Radikale^[36] und die Bildung von Aroxylen aus chinoliden Peroxiden^[37] untersucht. Bei der photolytischen Zersetzung von Aryldiazoniumsalzen wurde 4-Dimethylaminophenoxyl^[38] „sichtbar“ gemacht. Selbst bei Friedel-Crafts-Reaktionen^[39] und in der UV-katalysierten Addition von HBr an Olefine^[40] konnten freie Radikale nachgewiesen werden.



Schließlich beobachtete man ESR-Signale von Radikalen bei der Einwirkung von Sauerstoff oder Chinonen auf Grignardverbindungen^[41], z.B. bildet sich (6) beim Zutritt von Luft zu 2,4,6-Tri-tert.-butylphenyl-magnesiumbromid.

[30] R. W. Fessenden u. R. H. Schuler, J. chem. Physics 39, 2147 (1963).

[31] J. T. Pearson, P. Smith u. T. C. Smith, Canad. J. Chem. 42, 2022 (1964).

[32] S. Ohnishi u. I. Nitta, J. chem. Physics 39, 2848 (1963).

[33] J. dos Santos-Veiga, Molecular Physics 5, 639 (1962).

[34] Einige Beispiele findet man bei K. Maruyama, R. Tanikaga u. R. Goto, Bull. chem. Soc. Japan 37, 1893 (1964); Yu. D. Tsretkov, J. R. Rowlands u. D. H. Whiffen, J. chem. Soc. (London) 1964, 810; R. B. Ingalls u. D. Kivelson, J. chem. Physics 38, 1907 (1963); K. A. Maas u. D. H. State, Trans. Faraday Soc. 60, 1202 (1964); P. B. Ayscough u. H. E. Evans, ibid. 60, 801 (1964); S. Ohnishi, T. Tanei u. I. Nitta, J. chem. Physics 37, 2402 (1962); I. Miyagawa u. W. Gordy, J. Amer. chem. Soc. 83, 1036 (1961).

[35] M. S. Blois jr., H. W. Brown, R. M. Lemmon, R. O. Lindblom u. M. Weissbluth: Free Radicals in Biological Systems. Academic Press, New York und London 1961; G. Schoffa: Elektronenspinresonanz in der Biologie. G. Braun-Verlag, Karlsruhe 1964.

[36] M. Bersohn u. J. R. Thomas, J. Amer. chem. Soc. 86, 959 (1964).

[37] C. D. Cook u. M. Fraser, J. org. Chemistry 29, 3716 (1964).

[38] P. J. Zandstra u. E. M. Evleth, J. Amer. chem. Soc. 86, 2664 (1964).

[39] R. E. Banks, L. F. Farnell, R. N. Haszeldine, P. N. Preston u. L. H. Sutcliffe, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 396.

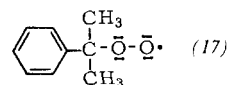
[40] P. I. Abell u. L. H. Piette, J. Amer. chem. Soc. 84, 916 (1962).

[41] A. Rieker, Vortrag auf der NMR- und ESR-Tagung, Freiburg, 22. Oktober 1964; vgl. Angew. Chem. 76, 601 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 654 (1964).

b) Untersuchungen mit Hilfe des g-Faktors

α) Monoradikale (g = 2)

Neben dem Nachweis des Radikalzustandes durch Beobachtung eines ESR-Signals ist (insbesondere an festen Proben, die keine Hyperfeinstruktur ergeben) die genaue Bestimmung des g-Faktors von Bedeutung.

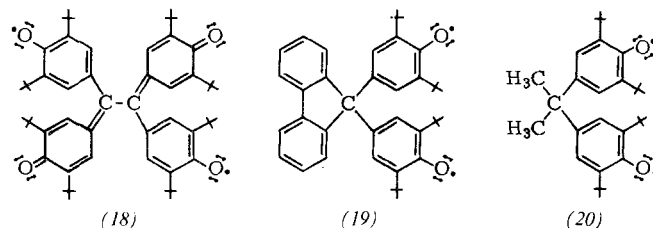


So beträgt der g-Faktor für (17) 2,0187^[36, 42]. In (17) muß demnach das freie Elektron weitgehend an einem schwereren Element (teilweise Mitbeteiligung von Bahnmagnetismus), d.h. am Sauerstoff, lokalisiert sein.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei radikalischen Schwefel-, Selen- und Phosphorverbindungen^[43, 44]. So konnte die Schwefel- oder Phosphor-Radikalnatur der festen paramagnetischen Substanzen, die sich bei Belichtung des Dampfes von Diphenyldisulfid oder Tetraphenyldiphosphin an einem mit flüssiger Luft gekühlten Finger abscheiden, nur durch Bestimmung ihres g-Faktors nachgewiesen werden^[44].

β) Triplett-Zustände (g = 4)

Triplett-Zustände findet man bei Bisaroxylen, z.B. beim Bisgalvinoxyl (18)^[45] und beim Fluorenyliden-bisphenoxyl (19)^[46].



Dagegen konnte beim Radikal (20) die Halbfeld-Resonanz nicht gefunden werden^[47]. Auch bei Kohlenstoffdoppelradikalen gelang es bisher nicht, die (g = 4)-Resonanz zu beobachten^[48].

[42] Vgl. K. U. Ingold u. J. R. Morton, J. Amer. chem. Soc. 86, 3400 (1964).

[43] K. Scheffler u. H. B. Stegmann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 864 (1963).

[44] U. Schmidt, Angew. Chem. 76, 629 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 602 (1964); U. Schmidt, F. Geiger, A. Müller u. K. Markau, Angew. Chem. 75, 640 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 400 (1963).

[45] E. A. Chandross, J. Amer. chem. Soc. 86, 1263 (1964).

[46] E. A. Chandross u. R. Kreilick, J. Amer. chem. Soc. 86, 117 (1964).

[47] E. A. Chandross u. R. Kreilick, J. Amer. chem. Soc. 85, 2530 (1963); A. Rieker, H. Kaufmann, R. Mayer u. Eu. Müller, Z. Naturforsch. 19b, 558 (1964).

[48] Dabei wird von Carbenen [49], Nitrenen [50], doppelt negativ geladenen Kohlenwasserstoffionen [51] und Kohlenwasserstoffkationen [52] sowie von angeregten Triplett-Zuständen [53] als Extremfällen bewußt abgesehen.

[49] E. Wasserman u. R. W. Murray, J. Amer. chem. Soc. 86, 4203 (1964) und frühere dort zitierte Arbeiten.

[50] E. Wasserman, L. Barash u. W. A. Yager, J. Amer. chem. Soc. 87, 2075 (1965); E. Wasserman, G. Smolinsky u. W. A. Yager, ibid. 86, 3166 (1964).

[51] R. E. Jesse, P. Biloen, R. Prins, J. D. W. van Voorst u. G. J. Hoijtink, Mol. Phys. 6, 633 (1963).

c) Beispiele für Hyperfeinstrukturuntersuchungen

Im folgenden werden am Beispiel der Aroxye einige Anwendungen der HFS-Untersuchung gezeigt [54].

Das ESR-Spektrum des 2,4,6-Tri-tert.-butylphenoxy (6) und die Spektren ähnlich gebauter Radikale bestehen aus 3 Linien der relativen Intensität 1:2:1 (Abb. 1). Das freie Elektron ist demnach nicht am Sauerstoffatom lokalisiert, vielmehr folgt aus dem Spektrum die Existenz einer Wechselwirkung zwischen dem Einzelektron und den Kernspins der gleichwertigen meta-Protonen des aromatischen Ringes.

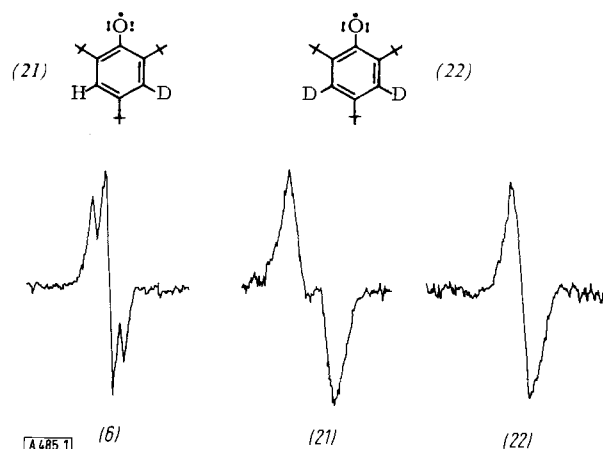


Abb. 1. ESR-Spektren der Radikale (6), (21) und (22).

Zum Beweis dieser Vorstellung wurden die meta-Protonen nacheinander durch Deuterium ersetzt [(21), (22)]. Dabei wird wie erwartet [55] aus dem Tripletts zunächst ein Dublett (1:1) und schließlich ein Singulett (Abb. 1) [56, 57]. Zum Nachweis einer freien Spindichte am C-Atom 1 des Ringes wurde das [1-¹³C]-2,4,6-Tri-tert.-butylphenoxy (23) [58] mit einem ¹³C-Gehalt von



53,1 % synthetisiert. Das ESR-Spektrum dieses Aroxy (Abb. 2) besteht aus sieben Komponenten. Diese sind durch Überlagerung des Triplets des unmarkierten Aroxy (46,9 %) mit dem Dublett von Triplets des in

1-Stellung markierten Aroxy (53,1 %) zu erwarten, wenn eine Kopplung des freien Elektrons mit C-1 (¹³C: $I = 1/2$, $\mu_I = 0,70216 \mu_K$) eintritt.

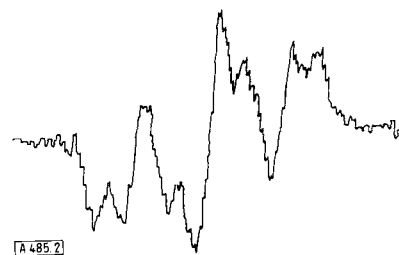


Abb. 2. ESR-Spektrum von (23).

Aus dem Kopplungsparameter a_{13C} von 9,6 Gauß errechnet sich für C-1 des Ringes ein 2s-Anteil des freien Elektrons von ca. 1,75 %.

Aus dem ESR-Spektrum des [¹⁷O]-2,4,6-Tri-tert.-butylphenoxy (24) mit 6 % ¹⁷O (Abb. 3) [Überlagerung der Triplets des unmarkierten (6) mit dem Sextett von Triplets von (24)] ergibt sich auch für das Sauerstoffatom in (6) und (24) eine endliche Spindichte ($a_{17O} = 10,23$ Gauß, entsprechend einem 2s-Charakter von 1,25 %) [59].

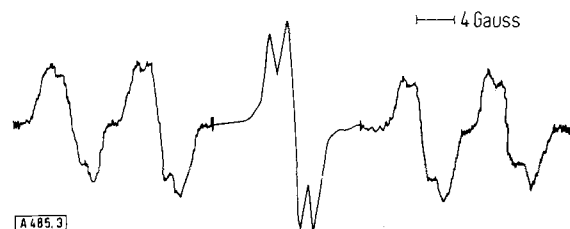


Abb. 3. ESR-Spektrum von (24).

Bei besserer Auflösung zeigt (6) eine zusätzliche HFS, die von den tert.-Butylgruppen herrührt (Abb. 4) [26a, 60].

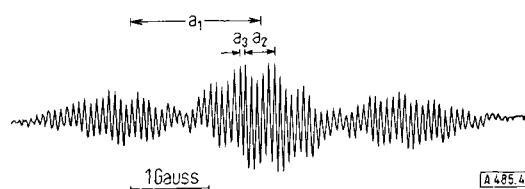


Abb. 4. ESR-Spektrum von (6) bei stärkerer Auflösung als in Abbildung 1.

Daraus ergeben sich die Kopplungsparameter $a_2 = 0,37$ Gauß für die paraständige und $a_3 = 0,074$ Gauß für die orthoständigen tert.-Butylgruppen ($a_1 = a_{Hmeta}$). Damit muß das freie Elektron aber an allen Ring-Kohlenstoffatomen und am Sauerstoffatom von (6) eine endliche Spindichte besitzen („verteiltes“ Elektron) [61].

[52] R. Breslow, R. Hill u. E. Wasserman, J. Amer. chem. Soc. 86, 5349 (1964).

[53] C. A. Hutchison u. B. W. Mangum, J. chem. Physics 29, 952 (1958); 34, 908 (1961); J. H. van der Waals u. M. S. de Groot, Molecular Physics 2, 333 (1959); J. B. Farmer, C. L. Gardner u. C. A. McDowell, J. chem. Physics 34, 1058 (1961).

[54] Zusammenfassende Darstellungen unter [26].

[55] Deuterium: $I = 1$, $\mu_I = 0,857 \mu_K$. Die Deuterium-Aufspaltung von ca. 0,28 Gauß wird bei der erzielten Auflösung nicht mehr beobachtet.

[56] Eu. Müller, A. Rieker u. K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 645, 92 (1961).

[57] Eu. Müller, H. Eggensperger, A. Rieker, K. Scheffler, H.-D. Spanagel, H. B. Stegmann u. B. Teissier, Tetrahedron 21, 227 (1965).

[58] A. Rieker, K. Scheffler u. Eu. Müller, Liebigs Ann. Chem. 670, 23 (1963).

[59] A. Rieker u. K. Scheffler, Tetrahedron Letters 1965, 1337; vgl. K. Dimroth, F. Bär u. A. Berndt, Angew. Chem. 77, 217 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 240 (1965).

[60] Vgl. N. M. Atherton, E. J. Land u. G. Porter, Trans. Faraday Soc. 59, 818 (1963); K. H. Hauser, H. H. Brunner u. J. C. Jochims, Molecular Physics, im Druck. — Wir danken Prof. Hauser für die Erlaubnis, das Spektrum der Abb. 4 veröffentlichen zu dürfen.

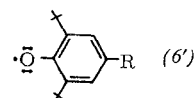
[61] Quantitative Angaben zur Spindichtenverteilung in Aroxylen vgl. [56].

Entsprechende Beobachtungen wurden an zahlreichen anderen Aroxylen^[57, 62] – darunter am einfachen, unsubstituierten Phenoxy^[63] – und bei Semichinonen^[64] gemacht.

Nach den Untersuchungen von G. A. Russel et al.^[65] an alicyclischen Semichinonen können aus der ESR-Hyperfeinstruktur Schlüsse auf Konformationen dieser Verbindungen gezogen werden. Diese Methode dürfte bei Steroidketonen Bedeutung erlangen.

Eingehend untersucht wurden die Wechselwirkungen zwischen den Substituenten und dem aromatischen Ring in Aroxylen. Substituenten ändern die Spindichteverteilung im Ring, und das Einzelelektron kann an bestimmten Atomen eines Substituenten eine endliche Spin-

Tabelle 2. Kopplungsparameter bei Aroxylen (6') (bei 20 °C in Benzol).



R	Kopplungsparameter [Gauß]		Lit.
	a _{Hmeta}	Sonstige a-Werte	
N(CH ₃) ₂	< 0,15	a _N = 5,04; a _{CH₃} = 4,54	[66]
NC	0,88	a _N = 5,06	[66]
OPO(C ₆ H ₅) ₂	1,55	a _P = 6,66	[67]
SeC(CH ₃) ₃	1,57	a _{77Se} = 11,1	[68]
P(C ₆ H ₅) ₂	1,60	a _P = 6,8	[57]
C ₆ H ₅	1,68	a _{O'} = 1,68; a _{P'} = 1,68; a _{m'} = 0,68	[69]
CH=N-OCH ₃	1,7	a _{Hα} = 2,55 [a]; a _N = 4,25; a _{CH₃} = 0,85	[70]
Sn(C ₆ H ₅) ₃	1,82	a _{117Sn} = 58,13; a _{119Sn} = 61,00	[71]
AsS(C ₆ H ₅) ₂	2,0	a _{As} = 14,4	[57]
NO ₂	2,14	a _N = 2,14	[66]
CO ₂ CH ₃	2,15	a _{CH₃} = 0,65	[26a]
C≡N	2,2	a _N = 1,3	[72]
P [⊖] (C ₆ H ₅) ₂ C ₂ H ₅ BF ₄ [⊕]	2,35	a _P = 16,8	[57]

[a] Als H_α gilt der Wasserstoff der Methingruppe.

[62] Literaturzusammenfassungen: [26, 57]; vgl. ferner P. L. Kolker u. W. A. Waters, Chem. and Ind. 1963, 1205; T. J. Stone u. W. A. Waters, J. chem. Soc. (London) 1964, 213; W. D. Pochodenko, L. N. Ganjuk, Je. A. Jakowlewa, A. I. Schatenstein u. A. I. Brodski, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 148, 1314 (1963); Chem. Zbl. 1965, 9–0784; M. B. Neiman u. A. L. Butschatschenko, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1961, 1742; C. Steelink, J. Amer. chem. Soc. 87, 2056 (1965).

[63] T. J. Stone u. W. A. Waters, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 253.

[64] Eu. Müller, F. Günter, K. Scheffler, P. Ziemek u. A. Rieker, Liebigs Ann. Chem. 688, 134 (1965); E. A. C. Lucken, J. chem. Soc. (London) 1964, 4234, 4240; E. W. Stone u. A. H. Maki, J. chem. Physics 36, 1944 (1962); H. L. Strauss u. G. K. Fraenkel, ibid. 35, 1738 (1961); T. J. Stone u. W. A. Waters, J. chem. Soc. (London) 1965, 1488; R. W. Brandon u. E. A. C. Lucken, ibid. 1961, 4273; Y. Matsunaga, Canad. J. Chem. 38, 1172 (1960) und frühere Arbeiten; A. Fairbourn u. E. A. C. Lucken, J. chem. Soc. (London) 1963, 258; vgl. [17].

[65] G. A. Russel, R. D. Stephens u. E. R. Talaty, Tetrahedron Letters 1965, 1139 und dort zitierte frühere Arbeiten.

[66] A. Rieker, K. Scheffler, R. Mayer, B. Narr u. Eu. Müller, unveröffentlicht.

[67] A. Rieker, unveröffentlicht.

[68] Eu. Müller, H. B. Stegmann u. K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 657, 5 (1962).

[69] A. Rieker u. K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 689, 78 (1965).

[70] Eu. Müller, R. Mayer, B. Narr, A. Rieker u. K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 645, 19 (1961).

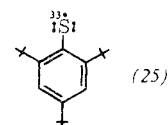
[71] H. B. Stegmann u. K. Scheffler, Tetrahedron Letters 1964, 3387.

[72] Eu. Müller, A. Rieker, K. Ley, R. Mayer u. K. Scheffler, Chem. Ber. 92, 2278 (1959).

dichte, charakterisiert durch den Kopplungsparameter a der HFS-Aufspaltung, annehmen. Einige Beispiele sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Beim Übergang von Substituenten mit (+E)-Effekt zu negativierenden Substituenten steigt a_{Hmeta} auf das 3- bis 5-fache an; jedoch besteht kein linearer Zusammenhang mit den Hammettschen σ-Werten. Wie aus Tabelle 2 weiter ersichtlich ist, hat das Radikalelektron über Mehrfachbindungen, Heteroatome und selbst über Einfachbindungen hinweg auch an Atomen eine endliche Spindichte, die vom Aroxyring weiter entfernt sind. Aufgrund der entsprechenden HFS-Aufspaltung gestattete die ESR-Methode erstmalig den Nachweis für mesomere Selen-, Phosphor-, Arsen- und Zinn-Radikale.

Ähnlich kann die Spindichteverteilung auch bei anderen mesomeren Radikalen, z. B. Stickstoff-^[56] oder Kohlenwasserstoffanion-Radikalen^[73] ermittelt werden.



Kürzlich wurde eine ³³S-Hyperfeinstruktur im ESR-Spektrum des gelösten Radikals (25) beobachtet und damit ein erster Beweis für die Existenz von Schwefelradikalen in Lösung gefunden^[74].

Die Hyperfeinstruktur kann auch zur Untersuchung von Solvenseffekten bei Radikalen dienen^[75]. Durch Komplexbildung des Radikals mit dem Lösungsmittel wird die gesamte Elektronenverteilung und damit auch die Spindichteverteilung (a-Werte) vom Lösungsmittel abhängig.

Auch die Temperatur vermag die Elektronenverteilung und damit die Hyperfeinstruktur der ESR-Spektren zu verändern, etwa durch Beeinflussung der Rotationsfähigkeit bestimmter Substituenten (z. B. der NH₂-Gruppe^[76] oder der O=CH-Gruppe^[77]).

3. Vor- und Nachteile der ESR-Methode

Die bei kleinem Meßvolumen ausreichende geringe Radikalkonzentration führt gegenüber der statischen Messung zu einer enormen Steigerung der Nachweisempfindlichkeit.

Ein weiterer Vorteil der ESR-Spektroskopie gegenüber der Gouyschen Methode liegt in ihrer Unabhängigkeit vom Diamagnetismus der untersuchten Probe. Bei der quantitativen Auswertung der ESR-Signale durch Vergleich mit den Spektren von Eichsubstanzen können lediglich Unterschiede in der schon erwähnten Relaxationszeit stören. Die Genauigkeit einer solchen Auswertung ist überdies von der Beschaffenheit des Standards abhängig. Für die exakte Ermittlung von Radikalgehalten kann dies zu einem wesentlichen Nachteil werden (vgl. Abschn. F. 2).

[73] F. Gerson, Helv. chim. Acta 47, 1941 (1964); F. Gerson, B. Weidmann u. E. Heilbronner, ibid. 47, 1951 (1964).

[74] W. Rundel u. K. Scheffler, Angew. Chem. 77, 220 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 243 (1965).

[75] K. Scheffler u. H. B. Stegmann, Z. physik. Chem. 44, 353 (1965); P. Ludwig, T. Layloff u. R. N. Adams, J. Amer. chem. Soc. 86, 4568 (1964); E. W. Stone u. A. H. Maki, ibid. 86, 454 (1964); J. Gendell, J. H. Freed u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 37, 2832 (1952).

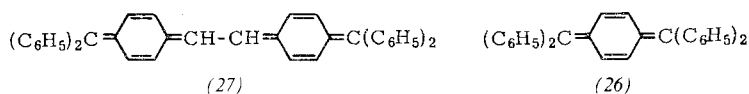
[76] K. Scheffler u. H. B. Stegmann, Tetrahedron Letters 1964, 3035.

[77] E. W. Stone u. A. H. Maki, J. chem. Physics 38, 1999 (1963).

D. Die ortho-para-Wasserstoff-Umwandlung

Wasserstoff, im Gleichgewicht bei hoher Temperatur, läßt sich durch Adsorption an Kohle bei der Temperatur der flüssigen Luft in ein Wasserstoffgemisch mit 40 bis 50 % para-Wasserstoff umwandeln (Kernspins: ortho: ↑↑, para: ↓↓). Beim Zusammenstoß von ortho/para-H₂-Molekeln mit freien Radikalen wird das Verhältnis o:p in Richtung auf den „Gleichgewichtswasserstoff“ (bei Zimmertemperatur 3 o-H₂:1 p-H₂) verschoben. Zur Bestimmung des Gehalts an p-Wasserstoff wird die Wärmeleitfähigkeit zwischen 100 und 200 °K gemessen, da sich die spezifischen Wärmen von o- und p-Wasserstoff bei 170 °K besonders stark unterscheiden. G.-M. Schwab^[78] konnte zeigen, daß man die Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff-Mono- und -Doppelradikalen verwenden kann.

Allerdings findet man für den Thieleschen Kohlenwasserstoff (26), den Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff (7) und die von Wittig synthetisierte Verbindung (27) einen höheren Radikalgehalt als mit der Gouyschen^[79] oder der ESR-Methode (vgl. Abschn. F. 1).



Nach neueren Berechnungen von H. Hartmann^[80] ergibt sich, daß (26), (7) und (27) schon im Singulett-Grundzustand eine Parawasserstoffumwandlung hervorrufen. Die berechneten Umwandlungsgeschwindigkeiten stimmen in Reihenfolge und Größenordnung mit den experimentell von Schwab ermittelten Werten überein. Für Stoffe dieses Typs (Biradikaloide^[79]) ist die Methode der o-p-Wasserstoff-Umwandlung nicht brauchbar.

Sie hat aber den Vorteil, daß sie nur auf dem Vorhandensein der Kernspinnmomente (beim H₂) und des Elektronenspins beim freien Radikal beruht, d.h. unabhängig vom diamagnetischen Ballast ist. Weiterhin ist sie im Gegensatz zur Gouyschen Methode keine Differenzmethode, aber ebenso empfindlich.

E. Suszeptibilitätsbestimmungen durch Messung der kernmagnetischen Resonanz

Die Lage des Resonanzsignals eines Kerns ist abhängig von der magnetischen Feldstärke H, die auf ihn wirkt. H setzt sich zusammen aus dem äußeren Magnetfeld H₀, dem von diesem induzierten Magnetfeld H_{dia} und dem Feld H_{para} der in der Probe vorhandenen paramagnetischen Teilchen. Damit erfährt das H₀-Signal

[78] G.-M. Schwab u. E. Agallidis, Z. physik. Chem. Abt. B 41, 59 (1938); G.-M. Schwab u. N. Agliardi, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 95 (1940); G.-M. Schwab u. E. Schwab-Agallidis, Naturwissenschaften 28, 412 (1940); G.-M. Schwab u. J. Voittländer, ibid. 40, 439 (1953).

[79] Vgl. Eu. Müller, Fortschr. chem. Forsch. 1, 325 (1949).

[80] H. Hartmann, G. Gliemann u. H. Gebler, Theoret. chim. Acta 1, 144 (1963).

unter der Wirkung von H_{dia} und H_{para} eine charakteristische Verschiebung

$$\Delta H/H = (2\pi/3) \cdot \Delta\chi_v,$$

sofern Zylinderzellen verwendet werden^[81,82]. ($\Delta\chi_v$ ist die Änderung der Volumensuszeptibilität der Probe; Gesamtsuszeptibilität $\chi = \chi_{dia} + \chi_{para}$).

Aus der Verschiebung $\Delta H/H$ kann also die magnetische Suszeptibilität eines Radikals bestimmt werden, wenn man im einen Teil eines (zylindrischen) Koaxialdoppelrohres die Lösung einer Standardsubstanz allein und im anderen Teil unter Zusatz des Radikals mißt. Beobachtet man eine Signalverschiebung um Δf Hz, so kann man nach

$$\chi = 3\Delta f/2\pi f m + \chi_s + \chi_s(d_s - d_l)/m$$

die Grammsuszeptibilität χ der Lösung berechnen^[83]. (f = Meßfrequenz in Hz, m = Menge Substanz in 1 ml Lösung, χ_s = Grammsuszeptibilität des Solvens, d_s = Dichte des Solvens, d_l = Dichte der Lösung). Voraussetzung ist, daß keine Wechselwirkung zwischen der Standardsubstanz und der paramagnetischen Probe stattfindet.

Die beiden oben genannten Gleichungen wurden von H. J. Friedrich^[84,85] durch sorgfältige Messungen bestätigt. Für hochgereinigtes^[7,81] α,α -Diphenyl- β -pikrylhydrazyl (3) fand er in Nitromethan mit 10 Vol-% Acetonitril $\chi_{para} = +1273 \times 10^{-6}$ (20 °C) und damit $\mu_{eff} = 1,73 \mu_B$, in bester Übereinstimmung mit den von uns früher^[7] nach der Gouyschen Methode gemessenen Werten (vgl. Tab. 1).

Friedrich^[84] zeigte mit der NMR-Methode, daß einige von Hünig^[85] dargestellte radikalische Ammoniumsalze des Typs $(R \cdots X \cdots X \cdots R)^{\oplus} Y^{\ominus}$ mit R z. B. N-Äthylchinol-2-yl, X = N und Y = ClO₄, praktisch monomer vorliegen.

Außer zu Suszeptibilitätsbestimmungen kann die kernmagnetische Resonanzmethode nach K. H. Hauser^[60] unter bestimmten Bedingungen (kleine ESR-Kopplungsparameter a , geringe Viskosität des Solvens, hohe Radikalkonzentrationen, hohe Temperaturen) auch zur Strukturuntersuchung an freien Radikalen (z. B. vom Typ (6)) verwendet werden. Solche NMR-Spektren erlauben die Bestimmung kleiner Kopplungsparameter a , die unterhalb der Auflösungsgrenze der ESR-Methode liegen.

F. Ungelöste Probleme

1. Das Biradikalproblem

Bei einem atropen Doppelradikal, z. B. (7), sind die Spins der beiden Einzelelektronen praktisch voneinander unabhängig. Singulett-(¹Σ) und Triplett-Zustand (³Σ)

[81] W. C. Dickinson, Physic. Rev. 81, 717 (1951).

[82] Vgl. D. F. Evans, J. chem. Soc. (London) 1959, 2003.

[83] H. J. Friedrich, Z. Naturforsch. 19b, 280 (1964); dort auch weitere Literatur.

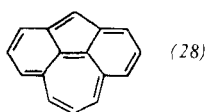
[84] H. J. Friedrich, Angew. Chem. 76, 496 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 440 (1964).

[85] S. Hünig et al., Liebigs Ann. Chem. 676, 32, 36, 52 (1964).

sind entartet, die Spinnomente im Verhältnis ihrer statistischen Gewichte vorhanden ($\uparrow\downarrow:\uparrow\uparrow = 1:3$). Damit ergibt sich ein magnetisches Moment von $\sqrt{6} \mu_B$, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Messung nach der Gouyschen Methode (s. Abschn. B. 2b). Im ESR-Spektrum dieser Verbindungen wäre nach Abschn. C.1b) keine ($g = 4$)-Resonanz zu erwarten. Solche freien Kohlenstoffradikale nennen wir Biradikale^[79].

Von diesen Biradikalen sind Verbindungen mit einem echten Triplett-Zustand ($\uparrow\uparrow, \mu_{\text{eff}} = \sqrt{8} \mu_B$ ^[79]), der energetisch unter dem Singulett-Zustand liegt, zu unterscheiden. Sie lassen sich prinzipiell durch Suszeptibilitätsmessungen und durch Beobachtung der Halbfeld-Resonanz ($g = 4$) nachweisen. Neben dem Sauerstoffmolekül (O_2) ist dieser Fall z.B. bei den Sauerstoffdopelradikalen (18) und (19) verwirklicht.

Als Vertreter aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe mit einem Triplett-Grundzustand^[86] oder einem mindestens thermisch leicht anregbaren Triplett-Zustand harzt z.B. das Cyclohepta[def]fluoren (28) noch seiner Entdeckung^[87].



Bei Stickstoffradikalen sind Singulett-Triplett-Übergänge bereits beschrieben worden^[88]. (Zu Stickstoff-Triradikalen vgl. [24]).

Wie steht es nun mit dem Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff (7) und seinen Analogen? Nach der Gouyschen Methode gemessen, sind diese Substanzen diamagnetisch und chinoid zu formulieren. Die wesentlich empfindlichere ESR-Methode zeigt aber doch geringe Radikalgehalte bis zu 4 %^[90]. Der Triplettzustand ($g' = 4$) ist nicht nachweisbar. Aus der ^{13}C -Hyperfeinstruktur ermittelt man zwei unabhängige Molekül-(Radikal)-hälften^[91]. Also sollte der paramagnetische Anteil solcher Stoffe, für die sich eine chinoid Struktur formulieren läßt, als Biradikal^[92] vorliegen und sich z.B. vom Schlenkschen Kohlenwasserstoff (8) nicht unterscheiden^[93].

[86] P. Baumgartner, E. Weltin, G. Wagnière u. E. Heilbronner, *Helv. chim. Acta* 48, 751 (1965).

[87] Zur Anregung des Triplett-Zustands beim Rubren vgl. M. Wilk, *Z. Elektrochem.* 64, 936 (1960). Dort ist für Rubren der Dunkelwert $\chi_{\text{mol}} (10^6) = -620$ angegeben. Der wahre Wert ist aber -340 ; daher ist die Differenz beim Bestrahlen (-280) nur $+60$, d. i. 1–2 % Biradikal – also innerhalb der Fehlergrenze, vgl. [19].

[88] R. Kuhn, H. Katz u. W. Franke [*Naturwissenschaften* 22, 808 (1934)] machten zuerst auf die Temperaturabhängigkeit des Magnetismus von Porphyrindin aufmerksam. Unsere Messungen zeigten das Vorliegen einer diamagnetischen Tieftemperaturform ($\uparrow\downarrow$) und einer paramagnetischen Hochtemperaturform ($\uparrow\uparrow$) ($\Delta W \approx 0,5$ kcal/Mol) [89].

[89] Eu. Müller u. I. Müller-Rodloff, *Liebigs Ann. Chem.* 521, 81 (1935).

[90] C. A. Hutchison, A. Kowalsky, R. C. Pastor u. G. W. Wheland, *J. chem. Physics* 20, 1485 (1952).

[91] D. C. Reitz u. S. I. Weissman, *J. chem. Physics* 33, 700 (1960).

[92] Singulett-Triplett-Entartung im Sinne der atropen Biradikale.

[93] Die Abhängigkeit der ESR-Intensität von der Temperatur könnte zwar durch eine Energiedifferenz von 2–3 kcal/Mol zwischen Singulett- und Triplett-Zustand gedeutet werden, doch kann sie ebenso auf eine Di- oder Polymerisation zurückgeführt

Frühere Differenzen zwischen theoretischer Berechnung und experimentellem Ergebnis (als Paradoxon im physikalischen Sinne bezeichnet^[94]) scheinen durch neue Berechnungen aus dem Wege geräumt^[95].

Verbindungen des Typs (7) unterscheiden sich aber von den atropen Biradikalen durch ihre große Reaktionsfähigkeit, ihre intensive Farbigkeit und in der Möglichkeit, sie (im Falle der ebenen Lagerung des Diphenylsystems) als Chinone zu formulieren. Wenn im Sinne des Physikers kein Unterschied zwischen den atropen Biradikalen und diesen Stoffen bestehen soll, wie erklären sich dann die verschiedenen chemischen Eigenschaften? Also doch ein Paradoxon?

2. Der „Selwood-Effekt“

Vor einiger Zeit fanden Selwood und Dobres^[96] beim Versuch, die Dissoziationswärmen vom Hexa-p-biphenyläthan und Hexa-p-tert.-butylphenyläthan zu bestimmen, nur 70 % statt der zu erwartenden 100 % Dissoziation in Monoradikale. Zugleich war der scheinbare Dissoziationsgrad temperaturunabhängig. Da ferner die Gouysche Methode und die Methode der o/p-Wasserstoffumwandlung bei Verbindungen vom Typ des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs (7) zu sehr verschiedenen Aussagen führten^[80], suchten die Autoren nach einer Erklärung für diese Abweichung. Sie sahen die Ursache in einem grundsätzlichen Fehler bei der Bestimmung der diamagnetischen Korrektur. Wie erwähnt, ermittelt man diese Korrektur etwa durch Messung der diamagnetischen Suszeptibilität der nicht-radikalischen Wasserstoffverbindung und Abzug des betreffenden Pascalschen Inkrements. Träfe diese Korrektur aber auf ein Radikal nicht zu, so wäre damit die Methode nach Gouy in Frage gestellt.

Selwood hat zur Erklärung seines „Effektes“ folgenden Gedanken geäußert: Die Quantentheorie sieht in der bei Radikalen vom Typ der Triarylmethyle möglichen zusätzlichen Resonanz (Verteilung des ungepaarten Elektrons auf alle C-Atome aller Arylkerne) eine weitere Stabilisierung des Radikals. Mit dieser zusätzlichen Resonanz wird durch Erhöhung der Elektronen-Ringströme ein zusätzlicher Diamagnetismus senkrecht zur Ringebene der aromatischen Kerne geschaffen. Mit anderen Worten, die zusätzliche Resonanzstabilisierung freier Triarylmethylradikale ist von einem starken Anstieg der Molekülanisotropie begleitet. Die von Selwood erhaltenen Suszeptibilitätswerte führen zu sinnvollen Ergebnissen (100 % Dissoziation), wenn die diamagnetische Korrektur um 80 % erhöht wird. Das bedeutet ein Ansteigen der Hauptmolekülsuszeptibilität senkrecht zur Ringebene um 240 %. Eine theoretische Begründung dieses Anisotropie-Effektes existiert noch nicht. Ver-

werden; vgl. R. K. Waring jr. u. G. J. Sloan, *J. chem. Physics* 40, 772 (1964).

[94] H. M. McConnell, *J. chem. Physics* 33, 1868 (1960).

[95] A. I. Burstein u. Yu. I. Naberukhin, *Proc. Acad. Sci. USSR Chem. Sect.* (engl. Übersetzung) 140, 754 (1961).

[96] P. W. Selwood u. R. M. Dobres, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 3860 (1950); P. W. Selwood: *Magnetochemistry*. 2. Aufl., Interscience, New York und London 1956, S. 262.

suche, den „Selwood-Effekt“ zu beweisen, ergaben bisher das Gegenteil^[97].

Wir haben schon früher^[58] auf die experimentellen Schwierigkeiten bei der Herstellung von Radikalen, wie sie *Selwood* untersucht hat, hingewiesen^[11]. Außerdem wurde bei anderen Radikalen (vgl. Abschn. B.2a) mit der üblichen diamagnetischen Korrektur 100 % Radikalgehalt gefunden. Daher sind wir der Meinung, daß sich die magnetochemische Methode in der Gouyschen Ausführung trotz der Einwände *Selwoods* für Suszeptibilitätsmessungen an freien Radikalen nach wie vor eignet^[98].

[97] M. Meyot, T. Berthier u. B. Pullman, J. Chim. physique 50, 617 (1953).

Das Gouysche Verfahren darf als Vorläufer zahlreicher physikalischer Methoden (wie IR-, ESR-, NMR-Spektroskopie) angesehen werden, die heute zu unentbehrlichen Hilfsmitteln des organischen Chemikers geworden sind. An dieser zukunftsweisenden Entwicklung frühzeitig teilgenommen zu haben, dafür dankt Eugen Müller dem Jubilar Wilhelm Klemm aufs herzlichste!

Eingegangen am 9. September 1965 [A 485]

[98] Versuche zur Prüfung der Selwoodschen Vorstellungen werden z. Zt. von uns durchgeführt: Gegen reinstes (1) und (3) als ESR-Standardsubstanzen wird (4) sowohl nach der Gouyschen wie nach der ESR-Methode in fester Form und in Lösung bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen gemessen.

Verfahren zur Darstellung von Methyl-Metallverbindungen^[1]

VON DR. W. SUNDERMEYER UND DIPL.-CHEM. W. VERBEEK^[11]

ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

Herrn Professor W. Klemm zum 70. Geburtstag gewidmet

Ein neues Verfahren ermöglicht die Darstellung von Methyl-Metallverbindungen aus Methylchlorid und den Chloriden der Elemente Bor, Aluminium, Silicium, Zinn, Phosphor, Antimon oder Quecksilber. Geschmolzene Salze werden dabei als Lösungsmittel und darin suspendierte Metalle als Halogenakzeptoren verwendet. Durch Elektrolyse werden die Metalle neben Chlor wiedergewonnen. Das kontinuierlich und quantitativ ablaufende Verfahren ermöglicht die Herstellung solcher technisch wichtiger Methyl-Metallverbindungen, die mit Hilfe des „Mülheimer Aluminiumalkyl-Verfahrens“ nicht direkt zugänglich sind.

I. Methylierung mit Methyl-Metallverbindungen

Durch die Entdeckung der Zinkalkyle wurde erstmalig die Darstellung anderer metallorganischer Verbindungen (Methylsilicium-, Alkylzinn- und Methylbor-Verbindungen) möglich. Da jedoch Dimethylzink nur aus Methyljodid und Zink synthetisiert werden kann und sehr flüchtig und selbstentzündlich ist, bleibt seine Verwendung als Methylierungsmittel auf Spezialfälle beschränkt.

Dimethylquecksilber ließ sich bisher ebenfalls nur mit Methyljodid darstellen, allenfalls ist bei Verwendung von Natriumamalgam noch Methylbromid brauchbar. Trotz seiner Giftigkeit ist $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ ein wertvolles Methylierungsmittel, da es weder selbstentzündlich, noch allzu flüchtig aber in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich ist. Neuerdings kann man es aus dem gut zugänglichen und billigen Methylchlorid darstellen.

Die Grignard-Synthese ist unter den älteren Reaktionen zur Methylierung von Metallhalogeniden wohl die be-

kannteste, doch ist sie schwierig zu steuern, verläuft diskontinuierlich, benötigt große Mengen Äther, und das aus dem teuren Magnesium entstehende Magnesiumchlorid wird meist verworfen, obgleich es das gesamte Chlor aus der Reaktion enthält. Neuerdings lernte man die Reaktion durch Verwenden grobstückigen Magnesiums zu beherrschen^[2]. In den USA steht die größte Grignardierungsanlage, die siliciumorganische Verbindungen in großtechnischem Maßstab erzeugt^[3]. Trotz ihrer allgemeinen Anwendbarkeit wird die Grignard-Synthese im technischen Bereich immer nur für die Herstellung spezieller Produkte verwendet werden, da die Belastung mit Neben- und Hilfsprodukten zu hoch ist^[4].

Aluminiumorganische Verbindungen sind seit einigen Jahren durch Reaktion von Aluminium und Wasserstoff mit Olefinen auch technisch zugänglich geworden^[5]

[*] XIII. Mitteilung über chemische Reaktionen in Salzschnmelzen. Zusammenfassung früherer Mitteilungen: W. Sundermeyer, Angew. Chem. 77, 241 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 222 (1965).

[1] W. Verbeek, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1965.

[2] Belg. Pat. 589471 (7. April 1960), F. Hoffmann-La Roche.
[3] J. F. Hyde, US.-Pat. 2413049 (24. Dez. 1946).

[4] Vgl. W. Noll: Chemie und Technologie der Silicone. Verlag Chemie, Weinheim 1960, S. 33–37.

[5] K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Lehmkuhl, W. Pohl u. K. Zosel, Liebigs Ann. Chem. 629, 1 (1960).