

rechnet wurde und $\Delta I_a(\text{CH}_3)=0.05\text{ eV}$ und $\Delta I_a(\text{F})=-0.10\text{ eV}$ den σ -induktiven Effekt angeben.

Die Tatsache, daß für $I_a(3)$ die gleiche Korrelation mit den HMO-Daten besteht wie für $I_a(1)$ und $I_a(2)$, kann als Stütze für die von Turner et al.^[8] vorgeschlagene Zuordnung dieser Bande zu einer Ionisation aus dem untersten besetzten π -MO (a_{2u}) angesehen werden^[9]. Gilt Gl. (1) für substituierte Polyene in ähnlicher Weise wie für Benzolderivate, so sollten in fluorsubstituierten Butadienen beide π -Ionisationspotentiale bei höheren Energien liegen als im unsubstituierten Butadien. Das ist aber nicht der Fall, wenn man nach Brundle und Robin^[10] beim Butadien $I_a(2)=11.47\text{ eV}$ einer σ -Ionisation zuordnet, so daß den π -Ionisationen die Banden $I_a(1)=9.06\text{ eV}$ und $I_a(3)=12.23\text{ eV}$ entsprechen müssen, während sie im 1,1,4,4-Tetrafluorbutadien eindeutig $I_a(1)=9.38\text{ eV}$ und $I_a(2)=12.04\text{ eV}$ zuzuordnen sind.

Weitere Untersuchungen über den Einfluß von Substituenten auf die PE-Spektren aromatischer und konjugierter Systeme sind im Gange; die hier geschilderten Ergebnisse lassen hoffen, daß sie nähere Aussagen über die Reihenfolge der Orbitale im Benzol und ähnlichen Systemen ermöglichen werden.

Eingegangen am 2. Februar 1972 [Z 623 b]

[1] Photoelektronenspektren organischer Verbindungen, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: Angew. Chem. 84, 544 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 6 (1972).

[2] M. J. S. Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York 1969.

[3] T. Koopmans, Physica 1, 104 (1934).

[4] In der FCT-Theorie von M. Godfrey, J. Chem. Soc. B 1971, 1534, entspricht das ungefähr den Feldeffekten α_s und α_e .

[5] Die Messungen wurden mit einem Spektrometer PS 16 der Firma Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield, England) durchgeführt. Innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 0.03\text{ eV}$ stimmen die angegebenen Werte mit den Literaturwerten [6, 7] für mono- und *p*-disubstituierte Benzole überein.

[6] A. D. Baker, D. P. May u. D. W. Turner, J. Chem. Soc. B 1968, 22.

[7] I. D. Clark u. D. C. Frost, J. Amer. Chem. Soc. 89, 244 (1967), geben adiabatische Ionisationspotentiale für einige Fluorbenzole an.

[8] A. D. Baker, C. R. Brundle u. D. W. Turner, Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys. 1, 327 (1968).

[9] Für eine Literaturübersicht zur Zuordnung des Benzol-Spektrums vgl. S. D. Worley, Chem. Rev. 71, 295 (1971).

[10] C. R. Brundle u. M. B. Robin, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5550 (1970).

ESR-Messungen am 2,2',6,6'-Tetrachlor-Derivat des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs^[**]

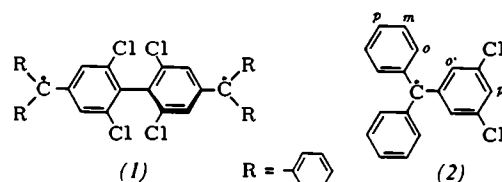
Von Rolf Sartorius und Hans-Dieter Brauer^[*]

Das Tetrachlor-Derivat (1) des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs^[1] gilt als typisch für echte Diradikale^[2]. Dieser Vorstellung liegt die Annahme zugrunde, daß die beiden Phenylringe im zentralen Biphenylsystem unter dem Einfluß der vier *ortho*-ständigen Chloratome um ca. 90° gegeneinander verdreht sind, und die Molekülhälften somit zwei mesomer voneinander unabhängige Radikalzentren des Trityltyps darstellen. Bei vollkommener Senkrechtheitsstellung der Molekülhälften fordert die Theorie deren vollständige optische und magnetische Unabhängigkeit; nach quantentheoretischen Rechnungen von Seel^[3] sind bei einer solchen Konformation von (1) niedrigster Singulett- und Triplett-Zustand entartet.

[*] Prof. Dr. H.-D. Brauer und Dipl.-Chem. R. Sartorius
Institut für Physikalische Chemie der Universität
6 Frankfurt 1, Robert-Mayer-Straße 11

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Einen sicheren experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung gibt es bisher jedoch nicht. Untersuchungen an (1) werden durch Assoziation der Verbindung, die u. a. zur Bildung von offenkettigen dimeren oder oligomeren Diradikalen führt^[1,4], erschwert. Deshalb konnte beispielsweise mit der Methode von Gouy nicht geklärt werden, ob die Monomeren von (1) tatsächlich echte Diradikale sind. Aufgrund von Betrachtungen an Kalottenmodellen ist aber nicht auszuschließen, daß in (1) die Molekülhälften um einen Winkel $<90^\circ$ gegeneinander verdreht sind. In diesem Fall sollten niedrigster Singulett- und Triplett-Zustand nicht mehr die gleiche Energie besitzen, so daß als Grundzustand von monomerem (1) auch ein Singulett-Zustand in Frage kommt. Um hierüber genauere Information zu erhalten, haben wir an (1) sowohl im festen Zustand als auch in Lösung ESR-Messungen durchgeführt. Zum Vergleich wurde auch das Monoradikal (2) nach dieser Methode untersucht. Beide Verbindungen wurden nach dem von Müller und Neuhoß^[11] angegebenen Verfahren dargestellt.



Im ESR-Spektrum des Festkörpers von (1) ist bei $H_0=3400\text{ G}$ ($g=2.0028$) ein sehr intensives Dublett-Signal zu beobachten, das wahrscheinlich vorwiegend von dimeren oder oligomeren Diradikalen hervorgerufen wird. Daneben kann im Halbfeldbereich bei $H_{\text{Min}} 1699\text{ G}$ ein weiteres, wesentlich intensitätsschwächeres Signal registriert werden, das sowohl durch intra- als auch durch intermolekulare Spin-Spin-Kopplung zu Triplett-Systemen verursacht sein könnte^[5].

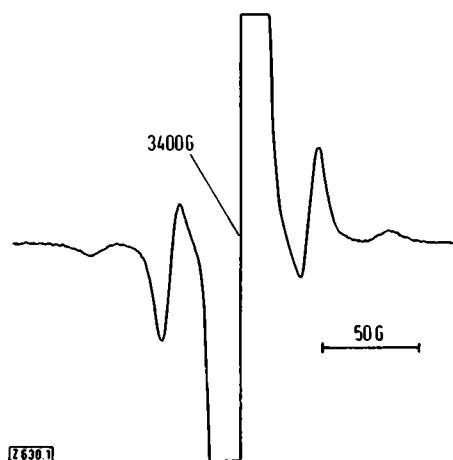


Abb. 1. ESR-Spektrum von 3,3',5,5'-Tetrachlor-4,4'-bis(α,α -diphenylbenzyl) (1) in glasartig erstarrtem Toluol bei -120°C .

Um dies zu klären, untersuchten wir verdünnte, glasartig erstarrte Lösungen von (1) in Toluol. Zur weitgehenden Unterdrückung der Assoziation wurden die Lösungen (10^{-2} M , bezogen auf Monomere) zunächst auf 60°C erwärmt und anschließend mit flüssigem Stickstoff rasch abgekühlt. In Abb. 1 ist ein bei -120°C aufgenommenes ESR-Spektrum von (1) wiedergegeben. Es weist neben einem

intensiven Dublett-Signal auch mehrere für Moleküle im Triplett-Zustand charakteristische ($\Delta m=1$)-Signale auf. Die Resonanzfeldstärke H_{Min} des äußerst schwachen Übergangs mit $\Delta m=2$ ließ sich unter den gegebenen Bedingungen nicht messen. Das im Hochfeldbereich registrierte Triplett-Spektrum ordnen wir monomerem (1) zu. Für diese Zuordnung spricht u. a. auch die Beobachtung, daß das unter gleichen Bedingungen aufgenommene ESR-Spektrum des Monoradikals (2) nur aus einem Dublett-Signal besteht; intermolekulare Spin-Spin-Kopplung unter Ausbildung von Triplett-Systemen als Ursache des bei (1) beobachteten Triplett-Spektrums kann daher ausgeschlossen werden. Die aus den ($\Delta m=1$)-Signalen bestimmten Nullfeldaufspaltungsparameter^[6] haben die Werte: $|D|=0.0072$, $|E|=0.0003 \text{ cm}^{-1}$.

Die Intensität der ($\Delta m=1$)-Signale nimmt im Bereich von -150 bis -110°C mit steigender Temperatur zu; aus der Temperaturabhängigkeit der Signalamplituden berechnet sich nach der bekannten Beziehung^[7] eine Triplett-Singulett-Aufspaltung ΔE von $1.0 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$.

Der Nachweis von monomeren Triplett-Molekülen zeigt an, daß zwischen den Molekülhälften von (1) eine merkliche magnetische Wechselwirkung besteht. Dies gilt auch in optischer Hinsicht, wie sich aus dem Vergleich der Elektronenspektren von (1) und (2) ableiten läßt: Im Gegensatz zu den *o,o'*-tetrasubstituierten Biphenylderivaten, deren Absorptionsspektren bei fast der gleichen Wellenlänge wie die der entsprechenden, hälftigen Benzolderivate ein Maximum enthalten^[8,9], beobachtet man bei (1) ($\lambda_{\text{max}}=592 \text{ nm}$) im Vergleich zu (2) ($\lambda_{\text{max}}=527 \text{ nm}$) eine um 65 nm nach längeren Wellen verschobene längstwellige Absorptionsbande. Während bei den Biphenylderivaten anzunehmen ist, daß deren Molekülhälften praktisch um 90° gegeneinander verdreht sind, gibt es bei (1) offensichtlich eine verstärkte Tendenz, die Molekülhälften in eine möglichst koplanare Lage zu bringen, was auf dem hiermit verbundenen, vergleichsweise großen Gewinn an Mesomerieenergie beruhen dürfte.

Die Verbindungen (1) und (2) zeigen bei Raumtemperatur in Benzol im ESR-Spektrum Signale mit deutlich ausgeprägter Hyperfeinstruktur. Das HFS-Spektrum von (1) besteht aus ca. neunzehn Linien mit einer individuellen Linienbreite von etwa 550 mG . Wesentlich linienreicher ist das HFS-Spektrum von (2), bei dem die Breite einer einzelnen Linie etwa 120 mG beträgt. Die beim Übergang vom Einspin-System (2) zum Zweispin-System (1) auftretende Linienverbreiterung läßt auf eine beträchtliche Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den ungepaarten Elektronen im Zweispin-System schließen. Über die Natur der Spezies, die das HFS-Spektrum von (1) verursachen, können noch keine eindeutigen Aussagen gemacht werden, da die Analyse des Spektrums nicht gelungen ist. Das Spektrum von (2) konnte hingegen analysiert werden. Die Kopplungskonstanten a^H betragen: $a^H(p)=3.08$, $a^H(o')=2.78$ oder 2.76 , $a^H(p)=2.76$ oder 2.78 , $a^H(m)=1.15$ und $a^H(o)=2.54 \text{ G}$.

Die Ergebnisse unserer Messungen lassen den Schluß zu, daß monomeres (1) kein echtes Diradikal ist. In der Gleichgewichtskonformation von (1) besteht vielmehr eine merkliche Wechselwirkung zwischen den Molekülhälften, was offenbar damit erklärbar ist, daß diese um einen Winkel $< 90^\circ$ gegeneinander verdreht sind. Der Grundzustand der Gleichgewichtskonformation ist ein Singulett-Zustand, der um ca. 1 kcal/mol unterhalb des entsprechenden niedrigsten Triplett-Zustandes liegt. Allerdings kann die Möglichkeit, daß sich bei mittleren Temperaturen unter den Mono-

meren von (1) auch Diradikale, d. h. Konformationen mit einem Verdrehungswinkel $\approx 90^\circ$ befinden, die u. a. als Ursache des ESR-Hyperfeinstrukturspektrums in Frage kämen, aufgrund der vorliegenden Befunde nicht ausgeschlossen werden.

Eingegangen am 4., in veränderter Form am 28. Januar 1972 [Z 630]

- [1] E. Müller u. H. Neuhoﬀ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 72, 2063 (1939).
- [2] E. Müller, A. Rieker, K. Scheﬄer u. A. Moosmayer, Angew. Chem. 78, 98 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 6 (1966).
- [3] F. Seel, Z. Elektrochem., Angew. Phys. Chem. 52, 182 (1948).
- [4] R. K. Waring jr. u. G. J. Sloan, J. Chem. Phys. 40, 772 (1964).
- [5] P. Biloen, P. Prins, J. D. W. van Voorst u. G. J. Hoytink, J. Chem. Phys. 46, 4149 (1967).
- [6] E. Wasserman, L. C. Snyder u. W. A. Yager, J. Chem. Phys. 41, 1763 (1964).
- [7] R. Breslow, R. Hill u. E. Wasserman, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5349 (1964).
- [8] L. W. Pickett, S. F. Walter u. H. France, J. Amer. Chem. Soc. 58, 2296 (1936).
- [9] E. Müller, Fortschr. Chem. Forsch. 1, 325 (1949).

Chemische Synthesen mit Metallatomen: Darstellung von Bis(butadien)eisen-Komplexen und Butadien-tetracarbonylchrom

Von Ernst Koerner von Gustorf, Ottmar Jaenicke und Oskar E. Polansky^[*]

Wilke hat den Begriff des „nackten Nickel-Atoms“ in die Organometall-Chemie eingeführt. Darunter versteht man „Nickel in Komplexen, deren Liganden alle durch Butadien verdrängt werden können“^[1]. „Vollkommen nackte“ Metallatome sind beim Verdampfen von Metallen im Hochvakuum zu erhalten^[2]. Die im Vergleich zur kondensierten Phase außerordentliche Reaktivität atomarer und oligoatomarer Spezies ist bekannt, man denke z. B. an die Arbeiten von Skell^[3] mit C_1 und C_3 . Es liegt daher nahe, die Synthese von Organometallverbindungen über die Umsetzung von Metallatomen mit organischen Substraten zu versuchen.

Ein erstes, allerdings weitgehend erfolgloses Experiment war der Versuch, Ferrocen durch Explosion von Eisendrähten in flüssigem, gasförmigem oder über festem Cyclopentadien zu gewinnen^[4]. Die Metaldampfdichten bei der Drahtexplosion sind offenbar zu hoch, um einen im Vergleich zur Bildung polyatomarer Eisenspezies genügend schnellen Angriff des Cyclopentadiens zu erlauben. Wir haben deshalb in den letzten zwei Jahren eine Apparatur entwickelt, die es ermöglicht, Metalle im Hochvakuum zu verdampfen und gemeinsam mit organischen Verbindungen (z. B. bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs) zu kondensieren (vgl. Abb. 1).

Das zu verdampfende Metall befindet sich in einem wassergekühlten Kupferblock^[5], der in einem Reaktionsgefäß aus Stahl bei 10^{-3} bis 10^{-4} Torr in den Brennfleck (Durchmesser $1-3 \text{ mm}$) eines Laserstrahls^[6] gebracht wird. Das verdampfte Metall wird gleichzeitig oder in schnellem Wechsel mit einem Überschuß des organischen Substrats an den gekühlten Gefäßwänden kondensiert. Die Reaktionsprodukte können nach Versuchsende eventuell in Gegenwart

[*] Dr. E. Koerner von Gustorf, cand. phil. O. Jaenicke und Prof. Dr. O. E. Polansky
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Abteilung Strahlenchemie
433 Mülheim-Ruhr, Stiftstraße 34-36