

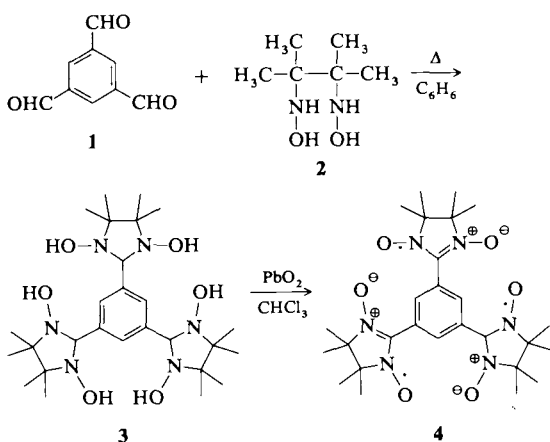
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Eine stabile Triradikal-Verbindung und ihre ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften**

Von Lothar Dulog* und Jeong Soo Kim

Der organische Ferromagnetismus ist eine aktuelle Streitfrage, und es wurden einige theoretische Modelle dazu vorgeschlagen^[1]. Zum molekularen Verständnis von organischem Ferromagnetismus können das Modell der Spin-Polarisation von McConnell und die Spinmultiplizität des Grundzustands herangezogen werden^[2]. Bei organischen Verbindungen ist es viel schwieriger als bei anorganischen Verbindungen, eine Spinmultiplizität ungleich 1 zu erhalten, weil die organischen Verbindungen eine geringere Symmetrie und Orbitalorthogonalität aufweisen. Wir berichten hier über die Synthese und die außergewöhnlichen magnetischen Eigenschaften der Verbindung **4**, die drei stabile $\text{O}^{\ominus}\text{O}^{\oplus}\text{NR}=\text{CR}'\text{NR}''\text{O}$ -Einheiten in einem Molekül enthält.

Zur Erzeugung der Triradikal-Verbindung **4** haben wir die bekannte Kondensationsreaktion zwischen einem Aldehyd (hier **1**) und einem Hydroxylamin (hier **2**) und die nachfolgende Oxidation (hier von **3**) durch Bleidioxid angewendet^[3].



Das Endprodukt **4** ist ein blaues Pulver und gut löslich in Chloroform und Dichlormethan; weitere Lösungsmittel für

[*] Prof. Dr. L. Dulog, M.Sc. J. S. Kim
2. Institut für Technische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80 und
Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V.
Allmandring 37, D-7000 Stuttgart 80

[**] Für die Messungen der magnetischen Suszeptibilität danken wir Prof. Dr. A. Simon und Dr. R. Kremer, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart.

4 haben wir nicht gefunden. Eine Kristallzüchtung gelang nicht.

Das ESR-Spektrum der verdünnten Lösung von **4** zeigt ein breites Maximum, das die starke intramolekulare Spin-Spin-Wechselwirkung andeutet (Abb. 1).

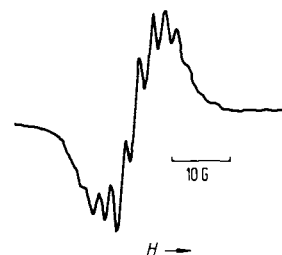


Abb. 1. ESR-Spektrum des Triradikals **4** in Chloroform ($c = 3.38 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

Die magnetische Suszeptibilität von **4** ist ausgesprochen ungewöhnlich. Sie zeigt ein stark vom Curie-Gesetz abweichendes Verhalten und überraschend hohe Werte bei hohen Temperaturen (Abb. 2). Das Ergebnis kann weder durch Ferromagnetismus noch durch Antiferromagnetismus erklärt werden. Diese Eigenschaften sind bei organischen Verbindungen nicht bekannt und bei Übergangsmetallkomplexen selten.

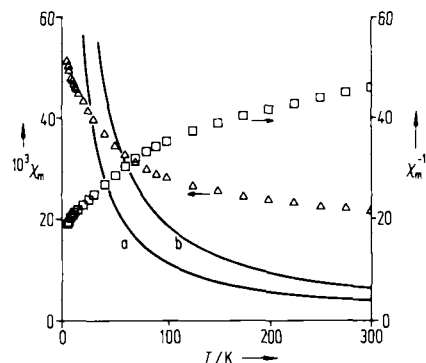


Abb. 2. Molsuszeptibilität (linke Achse; Δ) und reziproke Molsuszeptibilität (rechte Achse; \square) von **4** bei einer Feldstärke von 10000 Gauß. a) Theoretische Kurve für χ_m nach dem Curie-Gesetz mit drei Radikalzentren pro Molekül. b) Theoretische Kurve für χ_m nach dem Curie-Gesetz für einen $S = 3/2$ -Grundzustand. Einheit von χ_m : $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = \text{emu mol}^{-1}$.

Der effektive Spin pro Molekül ist größer als der theoretische Wert 3.87 (ohne L-S-Kopplung) von $S = 3/2$ -Metallatomen (Abb. 3). Wegen der schwachen L-S-Kopplung zwischen dem p -Orbital-Drehimpuls und dem Spin vermuten wir, daß diese Kopplung bei **4** fast vernachlässigbar ist. Das Triradikal **4** zeigt eine Feldstärkenabhängigkeit der Molsuszeptibilität, die nicht auf einen gewöhnlichen Paramagnetismus hinweist (Abb. 4).

Um die hohe Molsuszeptibilität als Eigenschaft von **4** interpretieren zu können, muß eine Verunreinigung mit ferromagnetischen Teilchen aus dem Oxidationsmittel Bleidioxid sicher ausgeschlossen werden können: Bei der Umsetzung mit HCl-Gas entsteht im Gleichgewicht mit **4** das "Hydrochlorid", das nur noch ein Nitroxyl-Radikal trägt^[3]. Nach dreistündiger Umsetzung wurden, wie von anderen

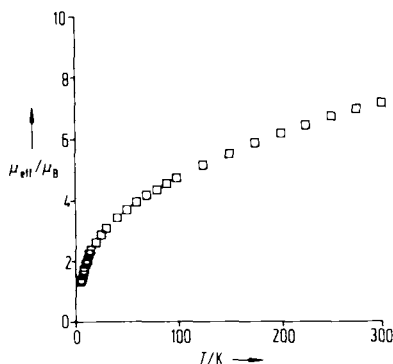


Abb. 3. Effektiver Spin pro Molekül 4 bei einer Feldstärke von 10 000 Gauß.

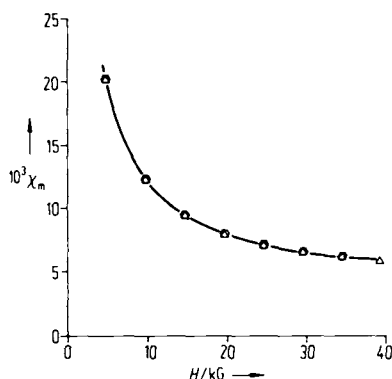


Abb. 4. Feldstärkenabhängigkeit der Molsuszeptibilität von 4 bei 270 K. Suszeptibilität bei steigender Feldstärke (Δ) und fallender Feldstärke (\circ) bestimmt.

$\ominus\text{O}-\text{NR}=\text{CR}'-\text{NR}''-\text{O}$ -Radikalen bekannt^[13], noch 71 % der Anfangsmolsuszeptibilität gemessen. Dagegen werden ferromagnetische Teilchen im Bleidioxid von HCl-Dampf schnell reduziert und zeigen nach drei Stunden keine merkliche Suszeptibilität mehr. Die hohe Restsuszeptibilität bei der Behandlung von 4 mit HCl deutet also darauf hin, daß die hohe Suszeptibilität tatsächlich eine Eigenschaft von 4 ist.

Bei der Elementaranalyse von 4 wurde keine Asche nachgewiesen. Die Molmassenbestimmung mit einem Dampfdruck-Osmometer lieferte einen Wert von $559.02 \text{ g mol}^{-1}$ (ber. $543.64 \text{ g mol}^{-1}$). Aus dem Massenspektrum folgt eine Molmasse von $543.2921 \text{ g mol}^{-1}$. Das Hydroxylamin 3 kann auch mit diamagnetischem Natriumperiodat oxidiert werden; das auf diesem Weg gewonnene Triradikal 4 hat ebenfalls eine hohe Suszeptibilität, die über dem für eine paramagnetische Substanz berechneten Wert liegt.

4 scheint ähnliche magnetische Eigenschaften wie einige niedrig symmetrische oder nichtkristalline anorganische Verbindungen, z. B. FeF_3 , aufzuweisen. Die ungewöhnlichen Eigenschaften dieser anorganischen Verbindungen wurden durch die antiferromagnetische Wechselwirkung im Gitter und die ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Gittern qualitativ erklärt^[14]. Diese Erklärung auf 4 angewendet würde bedeuten, daß in 4 eine intramolekulare antiferromagnetische und eine intermolekulare ferromagnetische Wechselwirkung vorhanden sind.

Eine quantitative Erklärung der Molsuszeptibilität von 4 könnte über die intermolekulare ferromagnetische Spin-Polarisation senkrecht zur Benzol-Ebene und eine schwache intramolekulare antiferromagnetische Wechselwirkung möglich sein. Untersuchungen dazu sind im Gange.

Die magnetische Suszeptibilität von 4 bei Raumtemperatur variiert von 16 bis $57 \times 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$ je nach der Vorbehandlung, während der berechnete Wert $3.75 \times 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$ ist. Dies kann die obige Vermutung stützen.

Experimentelles

1: 1,3,5-Benzoltricarbonsäure wird zu 1,3,5-Benzoltricarbonsäurechlorid umgesetzt. Anschließend hydriert man mit Pd/BaSO_4 als Katalysator zu 1, siehe [5].

2: 2-Nitropropan wird zu 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan gekuppelt, das weiter durch $\text{Zn/NH}_4\text{Cl}$ zu 2 reduziert wird, siehe [6].

3: In 150 mL Benzol werden 0.50 g (3.08 mmol) 1 und 1.40 g (9.44 mmol) 2 gegeben. Die Mischung wird stark gerührt und unter N_2 -Einleitung erhitzt. Das entstandene Wasser wird entfernt. 3 fällt beim Abkühlen langsam aus. Das Rohprodukt wird abfiltriert und läßt sich nach dem Trocknen zur Weiterreaktion einsetzen. Ausbeute: 0.75 g (44 %); IR(KBr): $\bar{\nu}$ 3440, 2980, 1450, 1370, 1160 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_3OD): δ = 1.37 (s, 12 CH_3), 3.40 (br., 3 CH), 5.00 (s, 6 OH), 8.83 (s, C_6H_3).

4: In 10 mL Chloroform werden 0.1 mg Rohprodukt 3 suspendiert und 1.5 g Bleidioxid zugegeben. Die Mischung wird bei Raumtemperatur 1 h stark gerührt. Dann wird das Bleidioxid abgetrennt. Nach der Entfernung von Chloroform im Vakuum läßt sich 4 als dunkelblaues Pulver isolieren. Die Oxidation ist quantitativ. Zur Reinigung wird 4 in Chloroform nochmals gelöst und zu dieser Lösung tropfenweise Benzol unter schwachem Rühren gegeben. Das blaue Pulver fällt wieder aus; IR(KBr): $\bar{\nu}$ = 3100, 2980, 2930, 1450, 1265, 1210, 1170, 1130, 860, 670 cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%) 543 (2.2; M^\oplus), 527 (1.8; $M^\oplus - \text{O}$), 511 (2.0; $M^\oplus - \text{O}_2$), 480 (3.8; $M^\oplus + 1 - 2 \text{O}_2$), 465 (4.4; $M^\oplus - \text{NO}_2 - \text{O}_2$), 450 (31.1; $M^\oplus - 1 - 2 \text{NO}_2$), 433 (15.6; $M^\oplus - \text{NO}_2 - 2 \text{O}_2$); Elementaranalyse: gef. C 59.45, H 7.25, N 15.02; ber. C 59.65, H 7.23, N 15.46.

Eingegangen am 12. Juni,
ergänzte Fassung am 21. Dezember 1989 [Z 3390]

CAS-Registry-Nummern:

1, 3163-76-6; 2, 14384-45-3; 3, 125520-16-3; 4, 125520-11-4.

- [1] a) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* 88 (1988) 201; b) Z. Yoshida, T. Sugimoto, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1573.
- [2] a) H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1910; b) A. A. Ovchinnikov, *Theor. Chim. Acta* 47 (1978) 297.
- [3] E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darcy, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7049.
- [4] a) A. Barnshaw, B. N. Figgs, J. Lewis, *J. Chem. Soc. A* 1966, 1656; b) B. N. Figgs, J. Lewis, *Prog. Inorg. Chem.* 6 (1964) 91.
- [5] W. Ried, F. J. Königstein, *Chem. Ber.* 92 (1959) 2532.
- [6] a) L. W. Seigle, H. B. Hass, *J. Org. Chem.* 5 (1940) 100; b) R. Sayre, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 6689.

Strahlungsinduzierte Copolymerisation von $\text{cis-[PdCl}_2\{\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{OC(O)-CH=CH}_2\}_2\}$: Ein neuer Weg zu katalytisch aktiven, Pd enthaltenden vernetzten Polymeren

Von Benedetto Corain*, Marco Zecca, Felix Okon Sam, Giancarlo Palma und Silvano Lora

Die Copolymerisation von Metallkomplexen und anderen Comonomeren könnte zu Polymeren führen, in denen Metallzentren chemisch definiert gleichmäßig verteilt sind. Derartige Polymere könnten als potentielle Hybrid-Katalysato-

[*] Prof. Dr. B. Corain, Dr. M. Zecca, Dr. F. O. Sam
Centro di Studio sulla Stabilità e Reattività dei Composti di Coordinazione, C.N.R., Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica ed Analitica, Università di Padova
Via Marzolo 1, I-35131 Padova (Italien)
Prof. Dr. G. Palma
Dipartimento di Chimica Fisica, Università di Padova
Dr. S. Lora
Istituto Fotochimica e Radiazioni di Alta Energia, C.N.R., Sezione di Legnaro
I-35020 Legnaro (Italien)