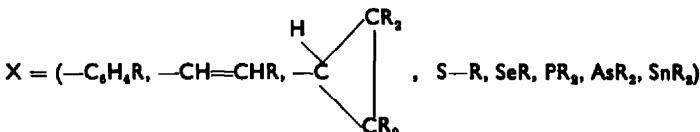


AROXYLE ALS HILFSSYSTEME ZUR UNTERSUCHUNG ANOMALER BINDUNGSZUSTÄNDE

E. MÜLLER,* H. EGGENSPERGER, A. RIEKER, K. SCHEFFLER,
H.-D. SPANAGEL, H. B. STEGMANN und B. TEISSIER
Chemisches Institut der Universität Tübingen

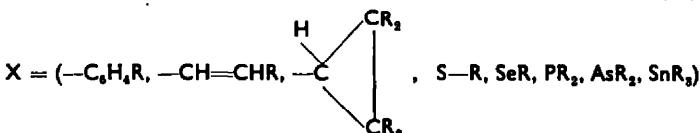
(Received 18 August 1963)

Zusammenfassung—Das chemische Verhalten aromatischer Sauerstoffradikale deutet auf eine Reaktivität als Aroxyl und/oder als Oxaryl hin. Dies wird durch Analyse der Hyperfeinstruktur der ESR-Spektren geeigneter Radikale bestätigt. Eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Einzelelektrons lässt sich an allen Atomen erkennen, sowohl am Sauerstoffatom wie auch an den C-Atomen des Ringes. Die Einführung von Substituenten X in die 4-Stellung des 2,6-Di-t-butyl-phenoxy-Systems



liefert Radikale, in denen das Einzelelektron zusätzlich im Substituenten, gegebenenfalls am Heteroatom eine endliche Spindichte besitzt. Der prozentuale s-Charakter des Radikalelektrons wurde berechnet und mit den Werten für das Triphenylmethyl verglichen. Es ergibt sich, dass die Annahme mesomerer Radikale unter Beteiligung der genannten Elemente und Atomgruppen am Radikalzustand berechtigt ist. Damit konnte erstmals der Radikalzustand für die Elemente Phosphor, Arsen, Selen und Zinn unter normalen Bedingungen des Druckes und der Temperatur exakt nachgewiesen und für den Schwefel wahrscheinlich gemacht werden.

Abstract—The chemical properties of aromatic oxygen radicals indicate reactivity both as aroxyl and oxaryl. This is shown in the hyperfine structure of the ESR signals of some suitable radicals. A spin density of the odd electron is found on all atoms, the oxygen as well as the carbon atoms of the ring. Introduction of a substituent X in position 4 of the 2,6-di-t-butyl-phenoxy-system results in



radicals with a finite spin distribution at the substituent and if occasion arises at the heteroatom. The s-parts of the free electron in these radicals were calculated and compared with triphenylmethyl. The results indicate mesomeric radicals which include the listed elements and groups. This proves for the first time radical character for the elements sulphur, selenium, phosphorus, arsenic and tin under conditions of normal pressure and temperature.

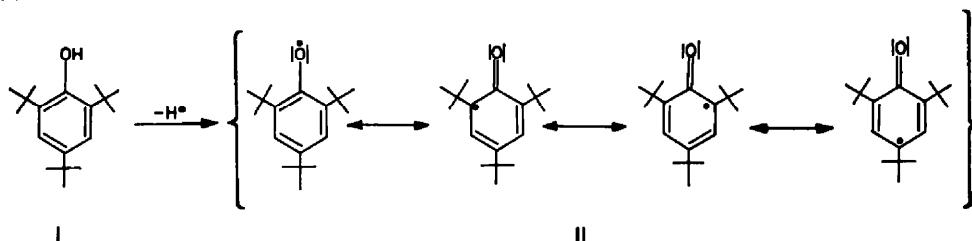
DAS in 2,4,6-Stellung durch tertiäre Butylgruppen substituierte Phenol (I) ergibt bei der monovalenten Dehydrierung einen auch in festem Zustand tiefdunkelblauen, sehr reaktionsfähigen Stoff, das freie "Sauerstoffradikal" II:^{1,2}

* Nach Vorträgen in Freiburg (14.2.1964), Zürich (27.5.1964) und Hamburg (12.6.1964); *Angew. Chem.* 76, 386 (1964).

¹ E. Müller und K. Ley, *Z. Naturforsch.* 8b, 694 (1953).

² C. D. Cook, *J. Org. Chem.* 18, 261 (1953).

(1)



In Anlehnung an Vorstellungen von Pummerer³ wurde von Müller und Ley⁴ das Vorliegen einer Mesomerie zwischen der eigentlichen Sauerstoffradikalformel und den *ortho*- bzw. *para*-Ketomethylgrenzformeln (1) als wesentlicher Stabilisierungsfaktor solcher Radikale postuliert; daraus leitet sich auch der Name Aroxyl für diese mesomeren Gebilde ab. Die tertiären Butylgruppen tragen offensichtlich nur infolge ihrer grossen Raumerfüllung zur "Konserveierung" der Verbindung im monomeren Zustand bei.

I. Elektronenverteilung im Aroxyl-Ringsystem

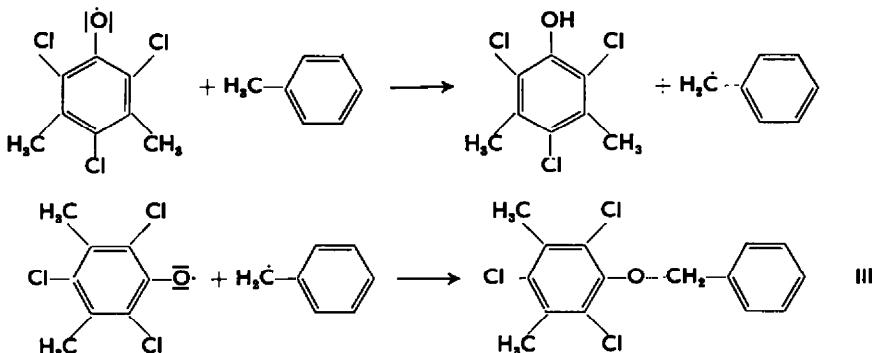
(A) Die chemische Erfahrung

Schon aus dem chemischen Reaktionsvermögen der Aroxyle lassen sich Hinweise für einen "Platzwechsel", eine Delokalisierung des freien Elektrons gewinnen.

Einige wenige Beispiele mögen dies verdeutlichen

(a) Reaktionen am einwertigen Sauerstoffatom. Das 3,5-Dimethyl-2,4,6-trichlorphenoxy⁵ reagiert mit Kohlenwasserstoffen vom Typ des Toluols unter Abstraktion eines Wasserstoffatoms der Methylgruppe und Rückbildung des Phenols:

(2)



In einer für Aroxyle typischen Folgereaktion wird das gebildete Benzylradikal von einem zweiten Aroxymolekül unter Bildung des entsprechenden Benzyläthers III aufgenommen. Dibenzyl entsteht dabei nicht. Entsprechend reagiert das Pentachlorphenoxy schon im Dunkeln mit Diazomethan⁶ unter lebhafter Stickstoffentwicklung,

³ R. Pummerer und E. Cherbuliez, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **47**, 2957 (1914).

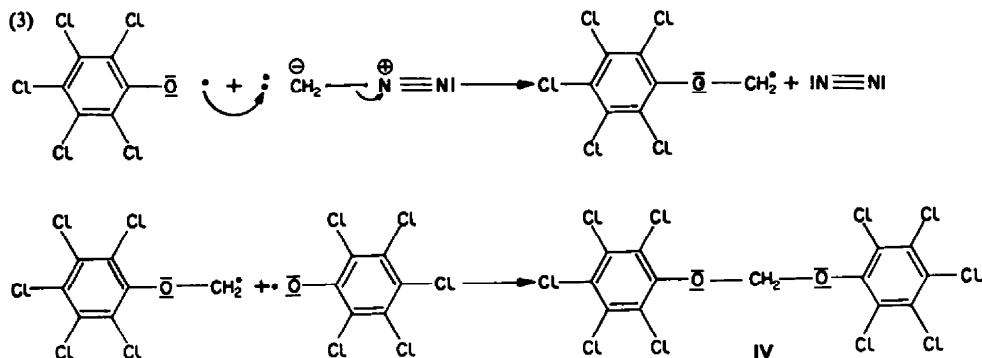
⁴ E. Müller und K. Ley, *Chemikerzeitung* **80**, 618 (1956).

⁵ E. Müller, A. Rieker und W. Beckert, *Z. Naturforsch.* **17b**, 567 (1962);

⁶ E. Müller, A. Rieker und A. Schick, *Liebigs Ann.* **673**, 40 (1964).

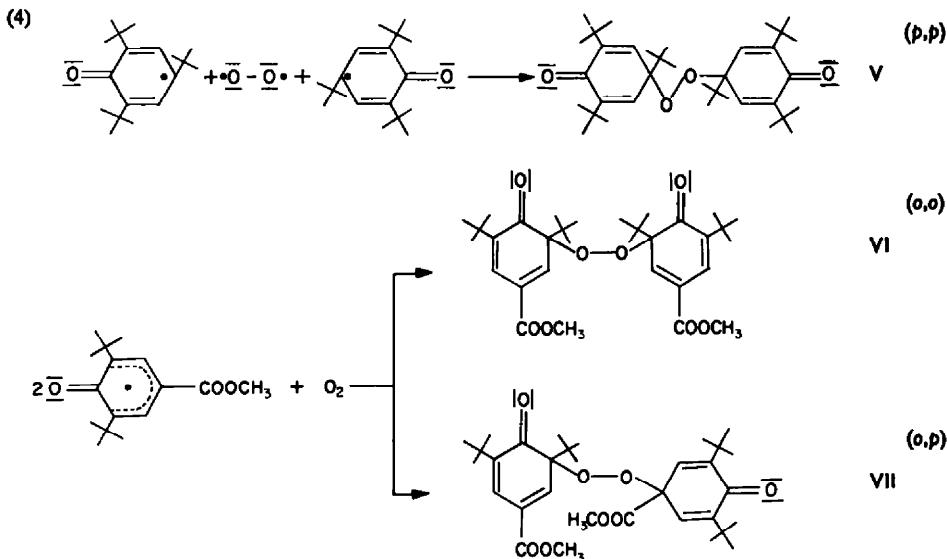
⁷ E. Müller, A. Moosmayer und A. Rieker, *Z. Naturforsch.* **18b**, 982 (1963).

wobei als Endprodukt, wohl nach Reaktionsschema (3), ein Formaldehyd vollacetal IV entsteht:



Bemerkenswert ist, dass zu solchen Reaktionen in erster Linie halogensubstituierte Aroxyle befähigt sind, die nur eine geringe sterische Hinderung des Oxyl-Sauerstoffs aufweisen.

(b) *Reaktionen am dreiwertigen Kohlenstoffatom*. Als typisches Beispiel sei die Umsetzung mit dem "Biradikal" Sauerstoff erwähnt, wobei in Abhängigkeit von der Konstitution des eingesetzten Aroxyls sowohl die *para*- wie auch die *ortho*-ständigen C-Atome als Radikalträger erscheinen können. Alle drei denkbaren Möglichkeiten der Verknüpfung in *p-p*- (V), *o-o*- (VI) und *o-p*-Stellung (VII) lassen sich realisieren:^{1,7,8}



¹ E. Müller, A. Rieker, R. Mayer und K. Scheffler, *Liebigs Ann.* **645**, 36 (1961).

² Auch die unmittelbare C—C-Verknüpfung zweier Aroxymoleküle ist bekannt, wobei ebenfalls alle drei Möglichkeiten—*o,o*, *p,p*- und *o,p*-Stellung—aufgefunden worden sind. Vgl. hierzu

³ R. Pummerer, H. Puttfarcken und P. Schopflocher, *Ber. Disch. Chem. Ges.* **58**, 1808 (1925);

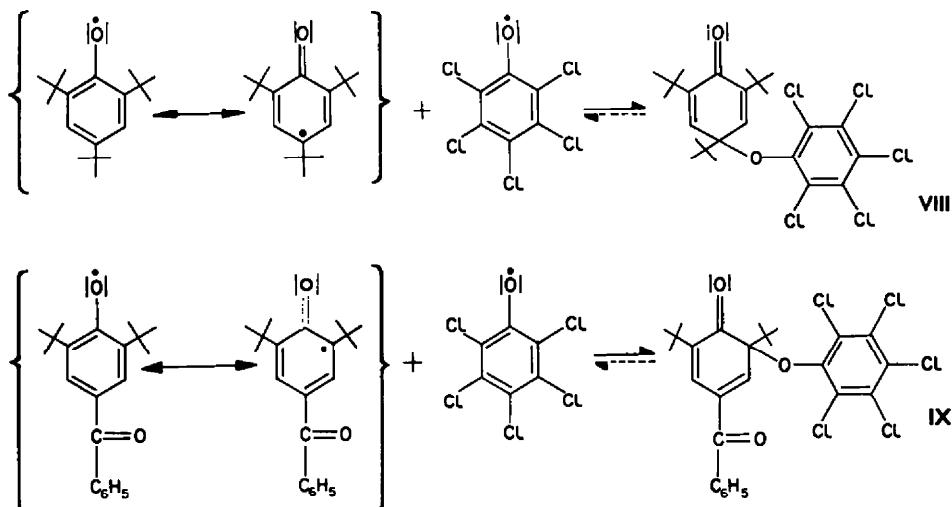
D. H. R. Barton, A. M. Deflorin und O. E. Edwards, *J. Chem. Soc.* **530** (1956);

⁴ E. Müller, R. Mayer, B. Narr, A. Rieker und K. Scheffler, *Liebigs Ann.* **645**, 25 (1961);

⁵ K. Ley, E. Müller, R. Mayer und K. Scheffler, *Chem. Ber.* **91**, 2670 (1958).

(c) *Gemischte Reaktionen am einwertigen Sauerstoff- und dreiwertigen Kohlenstoffatom.* Reaktionen dieser Art sind in grosser Zahl bekannt. Zum Beispiel wird das Pentachlorphenoxyl, das bei der Einwirkung von überschüssigem blauem Aroxyl auf Pentachlorphenol über ein Gleichgewichtssystem primär entsteht, vom erzeugenden Aroxyl nicht am Sauerstoff, sondern am Kohlenstoffatom aufgenommen. Dabei erhält man je nach Konstitution des Erzeuger-aroxyls "gemischte" *para*^{-5b} (VIII) oder *ortho*^{-9a} Chinoläther (IX) (Gl. 5):

(5)



Schliesslich kann ein und dasselbe Aroxyl als O- wie auch als C-Radikal reagieren, es bilden sich "einfache" Chinoläther (z.B. das dimere Pentachlorphenoxyl).

Diese Beispiele verdeutlichen, dass Aroxyle sowohl am Sauerstoffatom (als echte "Sauerstoff"-Radikale) als auch an den Ringkohlenstoffatomen in *ortho*- oder *para*-Stellung (als Kohlenstoffradikale), bzw. "sowohl als auch" reagieren können. Eine Lokalisierung des freien Elektrons am O-Atom oder den O bzw. *p*-C-Atomen im Ring ist demnach aus chemischen Befunden unwahrscheinlich. Exakte Aussagen über die Elektronenverteilung im Grundzustand verschiedener Aroxyle sind allerdings nur mit Hilfe physikalischer Methoden möglich. Hier hat sich besonders die sorgfältige Analyse der Hyperfeinstruktur der ESR-Spektren solcher Radikale bewährt.

(B) Elektronenspinresonanz-Untersuchungen

Ein Aroxyl, dessen Einzelelektron am Sauerstoffatom festhaftete, sollte nur eine einzige Linie im ESR-Spektrum zeigen. Das ESR-Spektrum des 2,4,6-Tri-*t*-butylphenoxyls II und die Spektren ähnlich gebauter Radikale bestehen aber aus drei Linien der relativen Intensität 1:2:1. Die Deutung dieser Aufspaltung setzt die

^{9a} A. Rieker, *Chem. Ber.* i. Druck.

Annahme einer Wechselwirkung des Einzelelektrons mit den Kernspins der gleichwertigen *meta*-Protonen des aromatischen Ringes voraus: das Einzelelektron "sieht" sozusagen den Wasserstoffkern.

Ist diese Vorstellung richtig, dann muss bei Ersatz eines oder beider *m*-Protonen durch Deuterium aus dem Triplet ein Dublett (1:1) und schliesslich ein Singulett werden (Deuterium I = 1, $\mu_I = 0.857 \mu_K$). Die Deuteriumaufspaltung von ca. 0.28 Gauss wird nicht mehr aufgelöst, da die Linien wegen der ebenfalls vorliegenden Wechselwirkung mit den Protonen der t-Butylgruppen eine relativ grosse Breite von etwa 1.3 Gauss zeigen.^{9b}

(6)

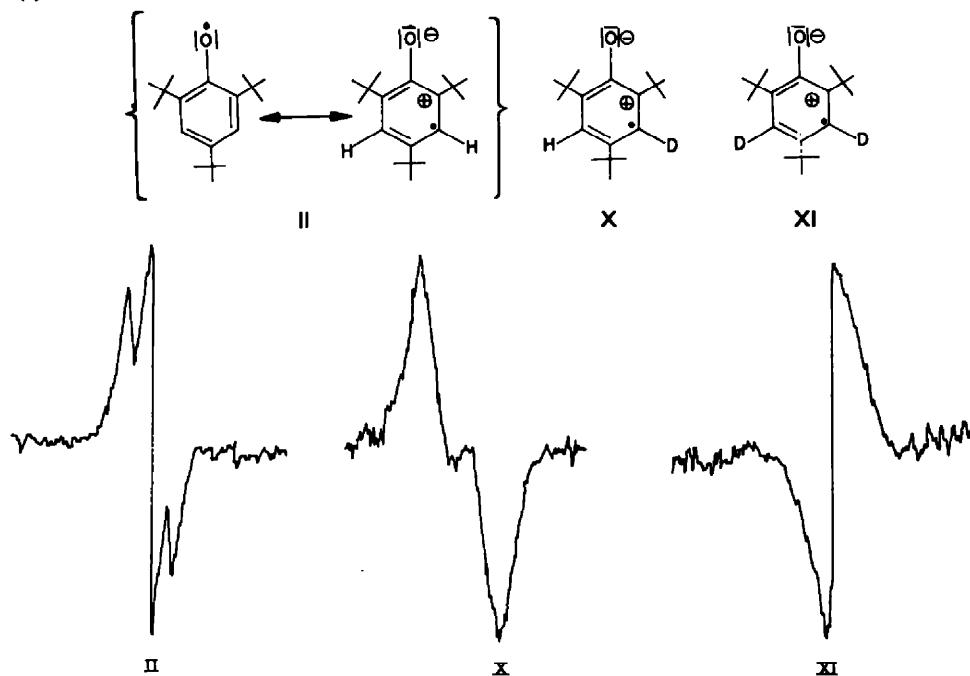


Abbildung 1. ESR-Spektren von 2,4,6-Tri-t-butyl-phenoxy II, 3-Deutero-2,4,6-tri-t-butyl-phenoxy X und 3,5-Dideutero-2,4,6-tri-t-butyl-phenoxy XI

Die von uns untersuchten deuterierten Phenoxyde X und XI (6)¹⁰ zeigen klar diesen Übergang vom Triplet zum Singulett (Abbildung 1). Damit ist gleichzeitig eine "Aufenthaltswahrscheinlichkeit" des odd-Elektrons am *meta*-Ring-C-Atom bewiesen. Formelmässig lässt sich dieser Befund u.a. durch Beteiligung polarer Radikalformeln (6) am Grundzustand des "Aroxyls" zum Ausdruck bringen.*

Die Abschätzung der Elektronendichte an den verbleibenden 5 Atomen bereitet grössere Schwierigkeiten, die sich einerseits präparativ aus der Notwendigkeit von Totalsynthesen mit Isotopenmaterial, zum anderen theoretisch aus der Verwendung bestimmter Analogieschlüsse ergeben.

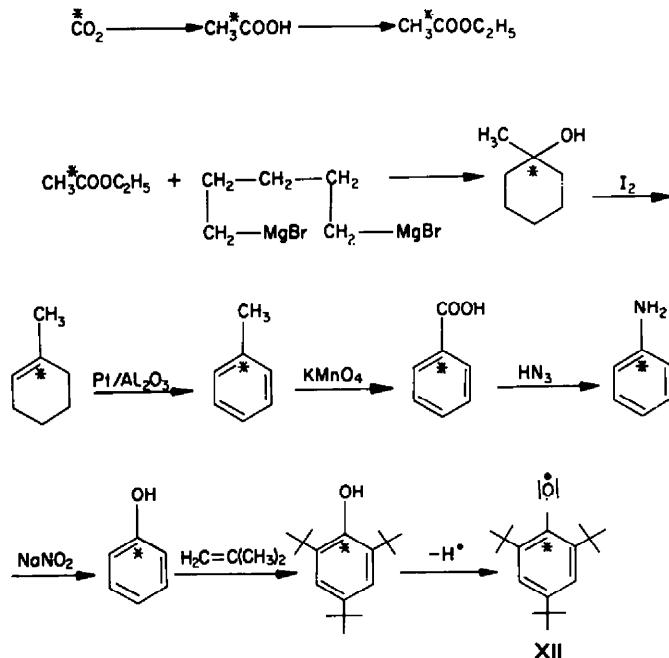
* Bei diesen Formulierungen werden auch für die *meta*-Kohlenstoffatome positive Spindichten zugrundegelegt.

^{9b} K. Scheffler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **65**, 439 (1961).

^{10a} E. Müller, A. Rieker und K. Scheffler, *Liebigs Ann.* **645**, 92 (1961);

^b A. Rieker, unveröffentlicht.

(7)



Zum Nachweis einer freien Spindichte am C-Atom 1 des Ringes wurde nach Gl. (7) das 2,4,6-Tri-t-butyl-phenoxyl-[1-¹³C] XII mit einem ¹³C-Gehalt von 53.1% synthetisiert.¹¹ Das in Abbild. 2 gezeigte ESR-Spektrum dieses Radikals besteht aus 7 Komponenten, die durch Überlagerung des Triplets der unmarkierten Aroxyle (die zu 46.9% vorhanden sein müssen) mit dem Dublett von Triplets der in 1-Stellung vollmarkierten Aroxyle (53.1%; ¹³C: I = 1/2; $\mu_I = 0.70216 \mu_K$) theoretisch zu erwarten sind. Aus dem Kopplungsparameter $a_{13\text{-C}}$ von 9.6 Gauss errechnet sich für C-1 des Ringes ein 2s-Anteil des freien Elektrons von ca. 1.75%; der p-Anteil lässt sich ohne weitere Isotopenmarkierung nicht angeben.

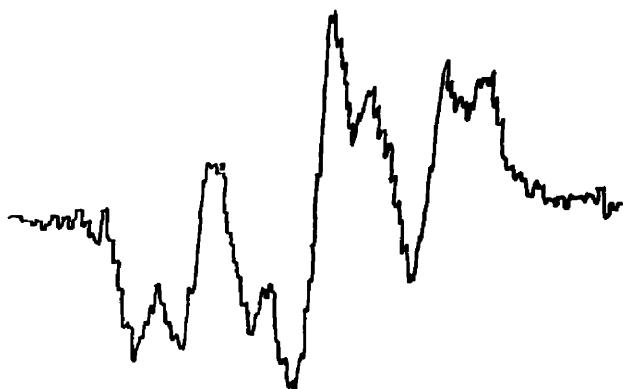


Abbildung. 2. ESR-Spektrum von 2,4,6-Tri-t-butyl-phenoxyl-[1-¹³C]

¹¹ A. Ricker, K. Scheffler und E. Müller, *Liebigs Ann.* 670, 23 (1963). In dieser Arbeit wurde die Zahl der HFS-Komponenten von XII versehentlich mit 6 statt 7 angegeben.

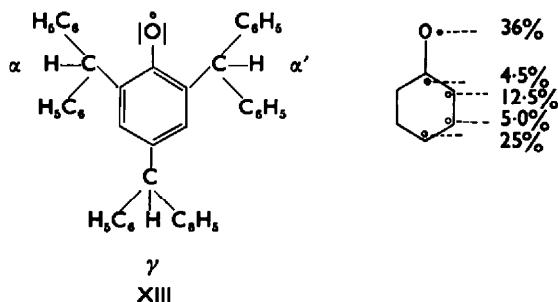
Für die Erfassung der gesamten freien Spindichte in den 2,3,4,5,6-Stellungen des Aroxyls haben wir unter anderem ein durch Benzhydryl-Gruppen substituiertes Aroxyl XIII (Gl. 8) untersucht.^{10a} Das 15-linige ESR-Spektrum dieses Aroxyls bedarf zu seiner Deutung der Annahme einer zusätzlichen Wechselwirkung des freien Elektrons mit den 3 Methylprotonen an den α , α' - und γ -Kohlenstoffatomen. Nach der Beziehung von McConnell und McLachlan¹²

$$a(H_{meta} \text{ oder } H_{\alpha, \alpha', \gamma}) = Q \cdot \rho_C \cdot \text{Ring}$$

errechnen sich aus den experimentell (ESR-Spektrum) ermittelten a -Werten die Spindichten ρ_C und daraus die in Gl. (8) angegebene Verteilung der statistischen Gewichte am Grundzustand, die in ähnlicher Weise auch für andere 4-R-2,6-di-t-butyl-phenoxye gilt.

Dabei sind die Werte für das O-Atom und C-1 durch Vergleich mit dem 2,4,6-Tri-t-butyl-aryl^{10a} abgeschätzt worden. Sichere Aussagen sind nur unter Zuhilfenahme von ^{17}O möglich.

(8)



Danach sind Aroxyle sowohl "Kohlenstoff"-wie "Sauerstoff"-radikale. Damit hat sich die aus dem chemischen Verhalten der Aroxyle geschlossene Annahme einer Delokalisierung des Einzelelektrons über das Aroxyl-Ringsystem durch physikalische Messungen bestätigt.

II. Aroxyle als Hilfssysteme zur Vermittlung freier Spindichte an angeschlossene Atomgruppen

Es erhebt sich die Frage, ob eine Delokalisierung bei geeigneter Substitution des aromatischen Kerns der Aroxyle über diesen hinaus reicht und ob das Aroxyl als Hilfssystem auch anderen angeschlossenen, vom Kohlenstoff verschiedenen Elementen das Einzelelektron überlassen, also neue mesomere Radikale erzeugen kann.

(A) Substituenten ohne Heteroatome

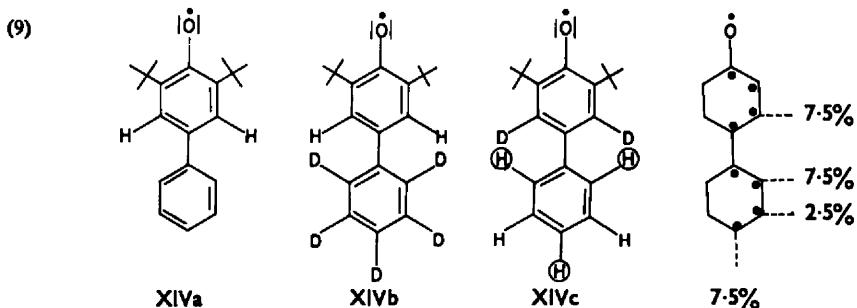
Um dies zu klären, haben wir zunächst in der 4-Stellung des 2,6-Di-t-butyl-phenoxyls unmittelbar einen weiteren Benzolkern angefügt¹³ (XIVa). Man erhält ein

¹² D. J. E. Ingram, *Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance*. Butterworths, London (1958).

¹³ a E. Müller, A. Schick und K. Scheffler, *Chem. Ber.* **92**, 474 (1959);

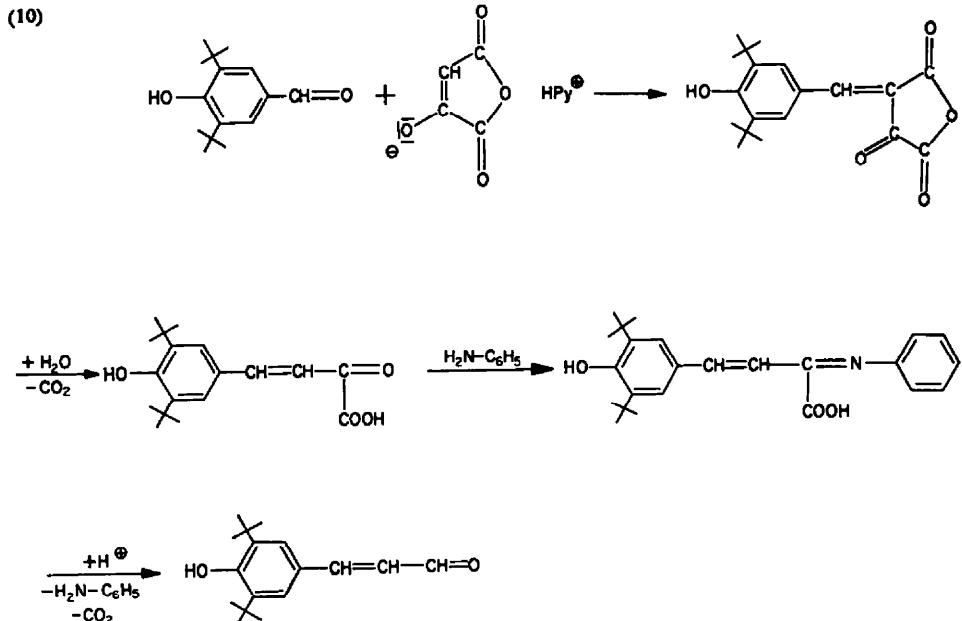
b A. Rieker, in Vorbereitung.

13-liniges ESR-Spektrum, das sich bei Ersatz der H-Atome des 4-ständigen Benzolringes durch Deuterium (XIVb) zu dem schon gut bekannten 3-Komponentenspektrum vereinfacht:



Substituiert man andererseits die *meta*-Aroxyringprotonen durch Deuterium (XIVc), so beobachtet man 4 Komponenten, resultierend aus der Wechselwirkung des freien Elektrons mit den offenbar gleichwertigen *o,o'*,*p*-Protonen des 4-Phenylkerns. Daraus muss auf eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Einzel-elektrons auch im zweiten Benzolkern geschlossen werden—ein Ergebnis, das nicht überrascht, hat man doch in der Mesomerielehre hier eine solche Elektronenverteilung angenommen, aber immerhin bisher nicht exakt beweisen können.

Um zu entscheiden, ob diese Radikalmesomerie auf den Phenylrest als Substituent beschränkt ist oder weiterreicht, wurden Aroxyle untersucht, die in 4-Stellung eine C=C-Doppelbindung aufweisen. Die Synthese einer geeigneten Ausgangsverbindung ist in Gl. (10) angegeben.¹⁴



¹⁴ E. Müller, H.-D. Spanagel und A. Rieker, *Liebigs Ann.* i. Druck.

Ihre Dehydrierung liefert ein Aroxyl XV mit einem 12 fach aufgespaltenen ESR-Spektrum (Abbild. 3). Seine Deutung zeigt, dass das Radikalelektron nicht nur

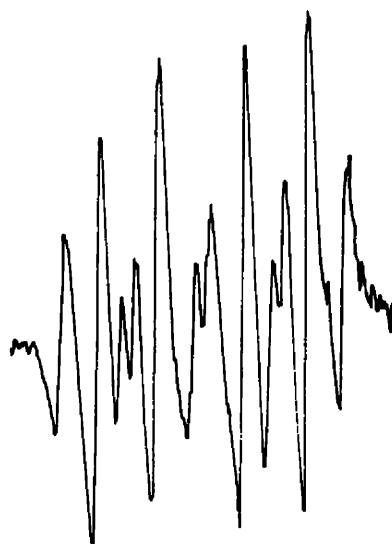
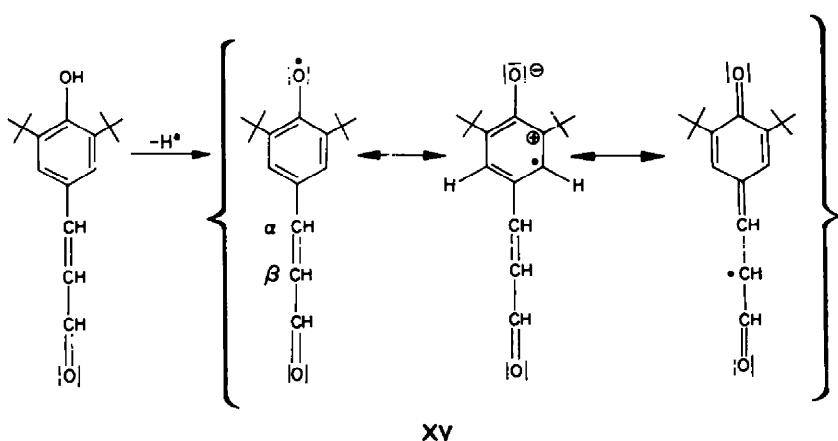


Abbildung. 3. ESR-Spektrum von XV

(11)



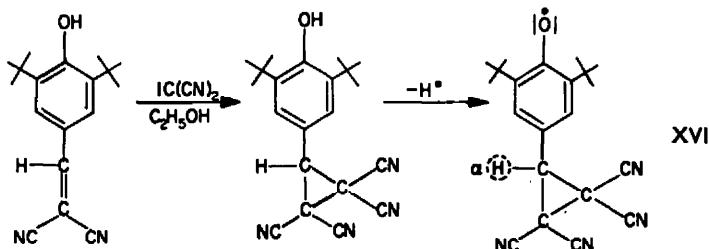
zum α -C-Atom, sondern sogar über die Doppelbindung zum β -C-Atom, der Allylstellung "läuft". Interessant ist, dass "aus dieser Allyl-Formel heraus" die Stabilisierung des Radikals XV unter Dimerisierung und Chinonmethidbildung¹⁴ zu erklären ist. Ähnlich formuliert Freudenberg¹⁵ die Primärreaktion des Coniferylalkohols bei der Biogenese des Lignins.

In diesem Zusammenhang ist von Interesse, ob der sicher vorhandene besondere

¹⁴ K. Freudenberg, *Fortschritte der Chemie org. Naturstoffe* Bd. XX; S. 41. Springer-Verlag, Wien (1962).

Bindungszustand im Cyclopropanring, für den gelegentlich ein "quasi-Doppelbindungssystem" angenommen wird, auch in der Elektronenspinresonanz zum Ausdruck kommt.

(12)



Wir haben daher Aroxyle synthetisiert, die in 4-Stellung zum Oxylsauerstoff substituierte Cyclopropansysteme enthalten, z.B. XVI Gl. (12).¹⁶ Die ESR-Spektren dieser Aroxyle (vgl. Abbild. 4 für XVI) lassen eine Wechselwirkung des freien Elektrons mit den *m*-Aroxyl-Ringprotonen und darüber hinaus noch mit dem Proton am α -Dreiring-C-Atom erkennen.

Ein "Hinüberlaufen" des "odd"-Elektrons zu den anderen C-Atomen des Cyclopropans, was auf einen ungesättigten, sp^2 -hybridisierten Zustand schliessen liesse,

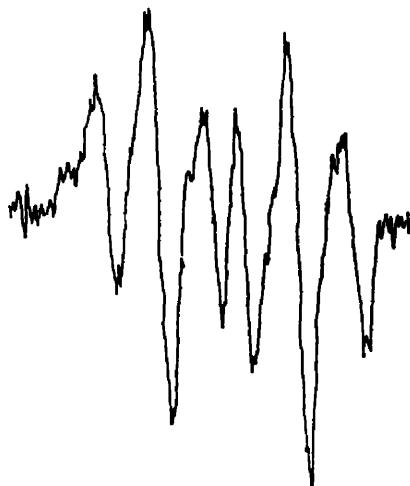
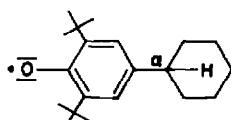


Abbildung. 4. ESR-Spektrum von XVI

ist bisher nicht festzustellen. Die Kopplungsparameter $a_{H\alpha}$ werden bei Verringerung der Zahl der elektronenanziehenden Cyangruppen in XVI kleiner und lassen demnach einen induktiven Einfluss der Cyangruppen erkennen. Im übrigen sind sie bezüglich ihrer Größenordnung den Werten für das α -Proton der Isopropyl- oder Cyclohexyl-Gruppe



¹⁶ H.-D. Spanagel und E. Müller, unveröffentlicht.

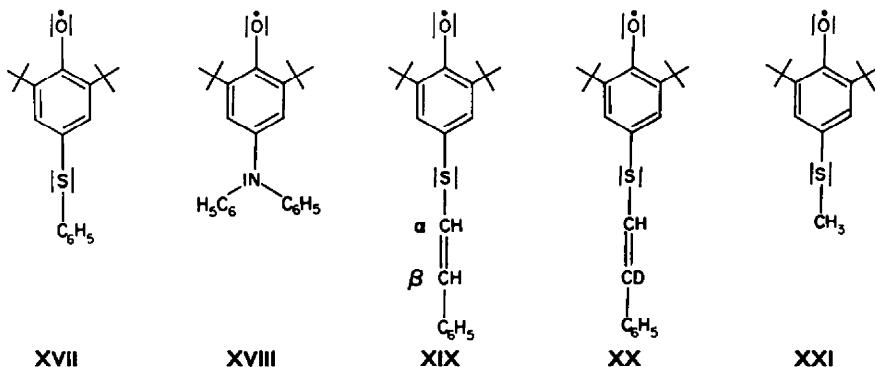
(ca. 4-6 G) vergleichbar. Eine Mesomerie des Cyclopropylsystems mit dem Phenylkern des Aroxylsystems liegt nicht vor. Dies entspricht auch neueren Vorstellungen¹⁷ zur bathochromen Verschiebung der UV-Absorption des Benzols durch den Cyclopropylrest (20 m μ). Danach stellt sich in Phenylcyclopropanen keine räumliche Vorzugslage der beiden Ringe zueinander ein, und die Cyclopropylgruppe übt nur einen schwachen induktiven Effekt aus, der demjenigen einfacher Alkylgruppen vollständig entspricht.

(B) Substituenten mit Heteroatomen in 4-Stellung der Aroxyle

Fügt man zwischen Aroxylsystem einerseits und die oben betrachteten Bindungselemente (Phenylkern, Kohlenstoffdoppelbindung oder Dreiring) andererseits Atome mit einsamen Elektronenpaaren, wie Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, so sollte der "Weg" des freien Aroxylelektrons in den Substituenten durch diese Heteroatome nicht prinzipiell versperrt sein.

Das Ergebnis der ESR-Untersuchung an den Aroxyle XVII¹⁸ und XVIII¹⁹ mit angeschlossenem Phenylrest war enttäuschend: man beobachtet nur

(13)



das Triplet der *m*-Protonen, ein "Hinüberlaufen" des Einzelelektrons ist nicht nachweisbar.* Einen stichhaltigen Grund können wir nicht angeben.

Dagegen gibt das aus 4-Mercapto-2,6-di-t-butyl-phenol und Phenylacetylen erhältliche Phenol bei der Dehydrierung ein Aroxyl XIX,²⁰ dessen ESR-Spektrum aus 5 Komponenten der relativen Intensität 1:4:6:4:1 besteht.

Das Spektrum ist bei Annahme einer Wechselwirkung des Radikalelektrons mit 4 hinsichtlich ihrer Spindichte äquivalenten Protonen zu deuten. Diese 4 Protonen sind die beiden *meta*-Protonen des Aroxylringes und die beiden in α - und β -Stellung befindlichen Protonen. Der exakte Nachweis für die Richtigkeit dieser Deutung lässt sich durch Ersatz des β -H-Atoms durch ein β -Deuteriumatom (XX) erbringen. Das Signal dieser Verbindung besteht nur noch aus 4 Komponenten, womit der eindeutige Beweis für eine endliche Spindichte und damit Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Einzelelektrons auch am β -C-Atom geführt ist. Diese Vermittlerrolle

* Dies gilt auch, wenn in XVII der *para*-ständige Phenylrest durch den 4-Dimethylaminophenyl-Rest ersetzt wird.

¹⁷ A. L. Goodman und R. H. Eastman, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 908 (1964).

¹⁸ E. Müller, H. B. Stegmann und K. Scheffler, *Liebigs Ann.* **645**, 79 (1961).

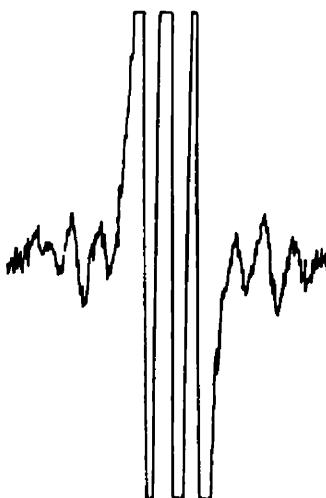
¹⁹ A. Rieker, K. Scheffler und B. Narr, *Z. Naturforsch.* i. Druck.

²⁰ H. B. Stegmann, K. Scheffler und E. Müller, *Liebigs Ann.* **677**, 59 (1964).

des S-Atoms bleibt auch noch im 4-Methyl-mercacho-2,6-di-t-butylphenoxy XXI¹⁸ erhalten. Die HFS dieses Aroxyls (9 Komponenten) fordert die Annahme einer Wechselwirkung des Einzelelektrons mit den meta-Ringprotonen *und* den Protonen der Methylmercaptopgruppe.

Dies bedeutet aber letztthin eine Teilnahme des Schwefelatoms an der Gesamtmesomerie des Radikals; d.h. der Schwefel muss auch den Radikalzustand annehmen.

Ist diese Auffassung richtig, so sollte bei einem Ersatz des Schwefels mit dem

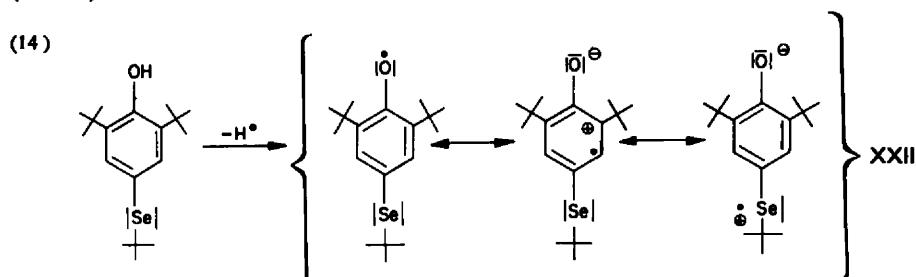


Abbild. 5. ESR-Spektrum des 4-t-Butylseleno-2,6-di-t-butylphenoxy

Kernspin $I = 0$ durch Selen, das im natürlichen Isotopengemisch 7·6% ^{77}Se mit dem Kernspin $I = 1/2$ ($\mu_I = 0.533 \mu_K$) enthält, eine zusätzliche Aufspaltung im ESR-Spektrum auftreten.

Das ESR-Spektrum des 4-t-Butylseleno-2,6-di-t-butyl-phenoxyls (Abbild. 5)²¹ zeigt bei hoher Empfindlichkeit tatsächlich ein Spektrum, in dem symmetrisch von den 3 Hauptlinien der *meta*-Protonen je 3 Satellitenbanden, eben vom ^{77}Se herrührend, auftreten.

In diesem Molekül nimmt das Selenatom also eindeutig Radikalcharakter an, es liegt quasi ein mesomeres "Sauerstoff-Kohlenstoff-Selen-Radikal" XXII vor (Gl. 14).

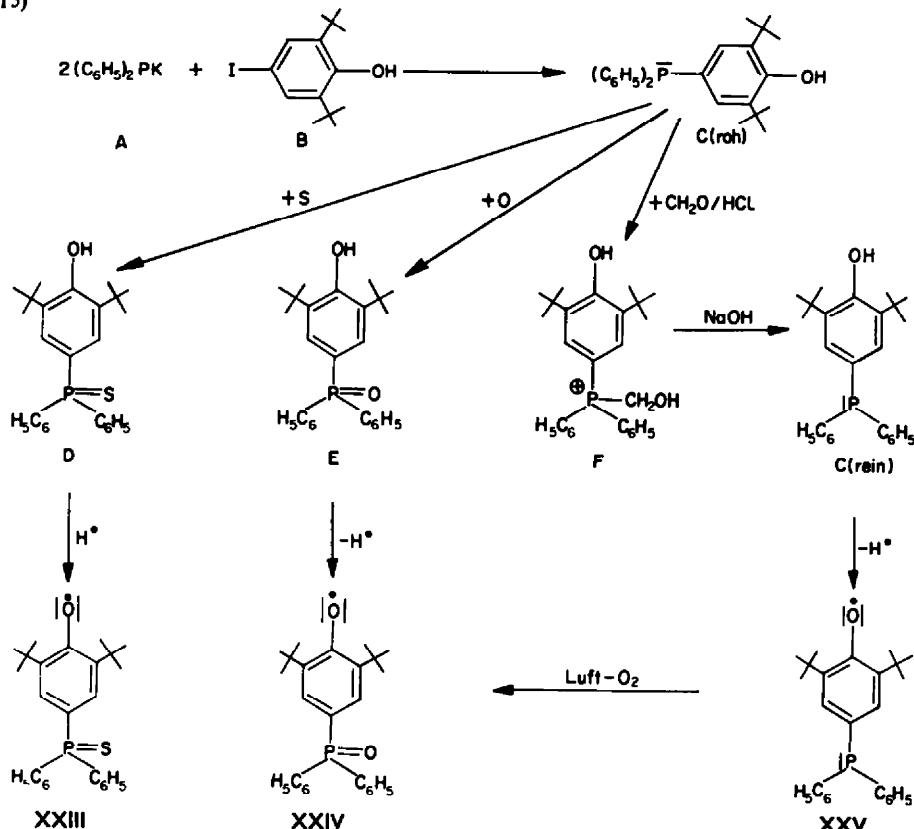


²¹ E. Müller, H. B. Stegmann und K. Scheffler, *Liebigs Ann.* **657**, 5 (1962).

Die Einführung isotopenreiner Elemente mit einem Kernspin $I = 1/2$ in die 4-Stellung des Aroxyls müsste die im Selen nur angedeutete Verdopplung des Triplets sehr klar erkennen lassen. Als günstiges Reinelement bietet sich der Phosphor³¹ an ($I = 1/2$).

Die Darstellung geeigneter Phosphinphenole bereitete erhebliche experimentelle Schwierigkeiten (Gl. 15): Aus Diphenylphosphinkalium A und 4-Iod-2,6-di-t-butylphenol B erhält man ungefähr 10% d.Th. eines Rohphosphins C, das entweder mit elementarem Schwefel in das Phosphinsulfid D oder durch Oxydation mit Peressigsäure in das Oxyd E übergeführt wird. Durch Behandeln mit Formaldehyd und Salzsäure entsteht ein Phosphoniumsalz F, dessen alkalische Spaltung zum gesuchten Phosphin selbst in reiner Form führt.²²

(15)



Dehydriert man diese Phenole wie üblich, so entstehen sofort die entsprechenden tiefgefärbten unbeständigen Radikale XXIII (blau), XXIV (grün), XXV (rot). Das rote Phosphylradikal XXV ist so eminent luftempfindlich, daß es beim Behandeln mit Luft sogar unter Erhalt des Radikalzustandes zunächst in das grüne Phosphinoxylradikal XXIV übergeht und dann erst weiterer Zersetzung anheimfällt. Sämtliche Radikale liefern ein ESR-Spektrum, das aus je zwei getrennten Triplets besteht (vgl. Abbild. 6).

²² E. Müller, H. Eggensperger und K. Scheffler, *Liebigs Ann.* **658**, 103 (1962).

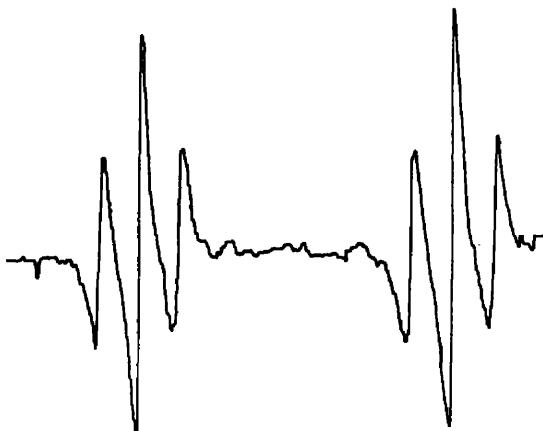
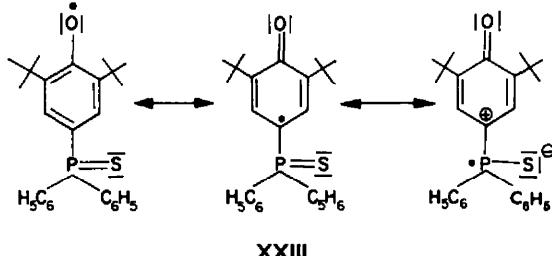


Abbildung 6. ESR-Spektrum des Aroxyls XXIII

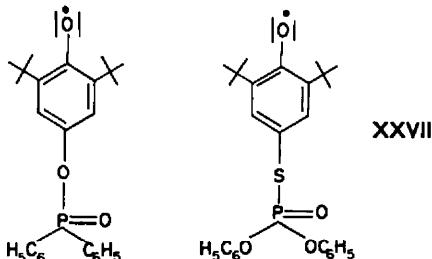
(16)



Die Verdopplung des Triplets ist nur durch Wechselwirkung des freien Elektrons mit dem Phosphor ^{31}P vom Kernspin $I = 1/2$ zu erklären (Kopplungsparameter $a_p = 6.8 - 16.8$ Gauss). Dies beweist eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Einzelelektrons am Phosphoratom: damit ist dem Phosphor durch das Hilfssystem des Aroxyls der Übergang in den Radikalzustand (Gl. 16) erleichtert worden.²³

Die Doubletaufspaltung des Phosphors und damit dessen Radikalcharakter bleibt erhalten, wenn man zwischen Aroxylring und P Elemente wie O (XXVI)^{24a} oder S (XXVII)^{24b} einfügt (17):

(17)



blauviolett $a_p \sim 6.7$ G grün $a_p \sim 20$ G

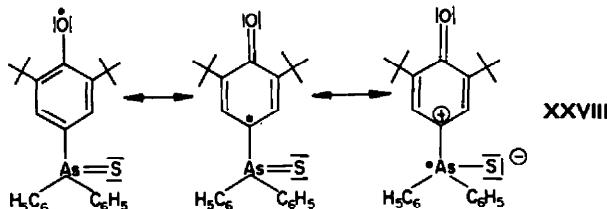
²³ Über Phosphorradikale mit Betain-Struktur vgl. E. A. C. Lucken, *Z. Naturforsch.* **18b**, 166 (1963); E. A. C. Lucken, *J. Chem. Soc.* 5123 (1963); E. Müller, H. Eggensperger, B. Teissier und K. Scheffler, *Z. Naturforsch.* **18b**, 984 (1963).

^{24a} A. Rieker, *Z. Naturforsch.* i. Druck;

^b K. Scheffler und H. B. Stegmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **67**, 864 (1963); Hier ist eine Anwendung solcher Radikale zur Bestimmung von g-Faktoren beschrieben.

In diesen Radikalen kann das Einzelelektron nur über das Sauerstoff- bzw. Schwefelatom zum Phosphorkern gelangen. Die Annahme einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit des freien Elektrons am Sauerstoff- und Schwefelatom selbst ist daher naheliegend. Es handelt sich offenbar um mesomere O-C-O-P- bzw. O-C-S-P-Radikale.

Schliesslich konnten wir ein in *p*-Stellung durch einen Diphenylarsinrest substituiertes Phenol herstellen. Dieses Arsinphenol liefert beim Dehydrieren mit (18)



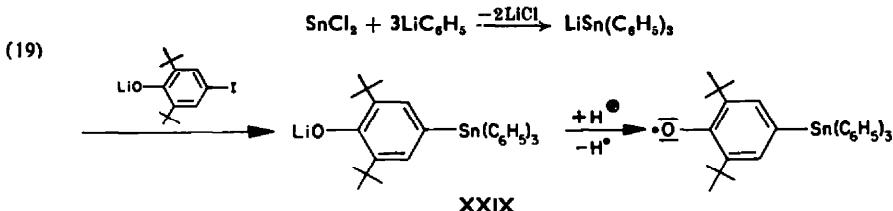
alkalischer Ferricyanidlösung ein in Lösung leuchtend grünes, relativ unbeständiges Radikal XXVIII (Gl. 18). Im ESR-Spektrum findet man 4 Triplets = 12 Linien, wie



Abbildung. 7. ESR-Spektrum des Radikals XXVIII

es der Wechselwirkung des Einzelelektrons mit den *m*-Protonen des Aroxylkerns (Triplet) und zusätzlich mit dem Arsenkern ($I = 3/2$; Quartett) entspricht. Die Kopplungsparameter sind $a_{As} = 14.4 \pm 0.5$ G und $a_H = 2.0 \pm 0.1$ G. Damit ist gezeigt, dass auch das Arsen Radikalcharakter anzunehmen vermag; Gl. (18) gibt diese Aussage im Sinne der VB-Methode durch Grenzformeln wieder.

Vor kurzem gelang es, auch geeignete zinnorganische Verbindungen in den Radikalzustand zu überführen.* Das nach Gl. (19)



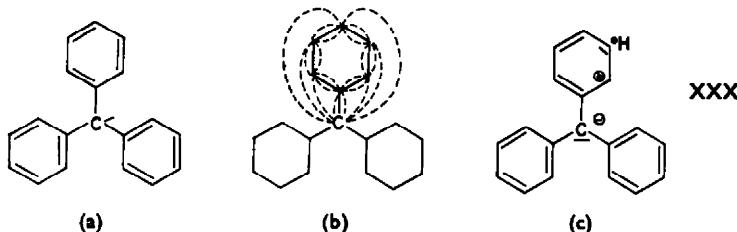
* Über Einzelheiten werden wir an anderer Stelle berichten; *Tetrahedron Letters* 3387 (1964).

hergestellte Phenol lässt sich mit PbO_2 zum Radikal XXIX dehydrieren, dessen benzolische Lösung eine grüne, nicht beständige Färbung zeigt. Das ESR-Spektrum besteht aus 3 Liniengruppen. Die beiden äusseren sind auf die Wechselwirkung des Radikalelektrons mit den beiden magnetischen Zinnisotopen ^{117}Sn und ^{119}Sn ($I = 1/2$) zurückzuführen. Die Kopplungsparameter betragen $a_{^{117}\text{Sn}} = 58 \cdot 1 \text{ G}$ und $a_{^{119}\text{Sn}} = 61 \cdot 0 \text{ G}$. Erstmalig ist damit für ein Schwermetallatom der Radikalzustand sicher nachgewiesen.²⁵

III. Zu welchen Aussagen führen die Untersuchungen mit unserem Aroxylhilfssystem?

Betrachten wir das Triphenylmethyl XXX als Prototyp organischer Radikale. Aus dem ersten Herstellungsverfahren und dem zunächst bekannten chemischen Verhalten folgerte man, die "freie" Valenz sei am Methylkohlenstoffatom lokalisiert (a). Aber bereits die Farbigkeit des Trityls und seine "Gomberg"-Reaktionen

(20)



konnten damals nur als Folge einer "Valenzzersplitterung" gedeutet werden, eine Auffassung, die besonders von Kauffmann (b)²⁶ extrem vertreten wurde. Ähnlich diesem intuitiven Verständnis des Trityl-Radikals beschreibt die moderne Elektronentheorie den Grundzustand des freien Radikals formal durch Überlagerung von Grenzstrukturen, in denen z.B. auch die *ortho*- und *para*-ständigen C-Atome zum Sitz des Einzelelektrons werden (Mesomerie, Valence-Bond-Methode).

Aus der Analyse des ESR-Spektrums von XXX, einer Hyperfeinstruktur mit theoretisch 196 (praktisch mehr als 100) Komponenten, folgt eine noch grössere "Zersplitterung" des Einzelelektrons: Nunmehr hat das "Einzelelektron" eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit an allen C-Atomen, dem Methyl-C-Atom und sämtlichen Aryl-C-Atomen. Nur die Kopplungsparameter können noch einen Hinweis auf die unterschiedliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons geben. Zweifellos ist das Trityl ein Kohlenstoffradikal, aber extrem ausgedrückt spielen auch Zustände [vgl. (20) Formel (c)] an seinem Grundzustand mit, die es als Wasserstoffradikal erscheinen lassen (Protonen-Hyperfeinstruktur).

Im molekularen Bereich gibt es sozusagen keine "reinen" Radikale, also Radikale mit lokalisiertem Elektron.* Dies wird besonders deutlich an unseren Untersuchungen zur Elektronenverteilung in "Sauerstoffradikalen" (Abschnitt I, S. 3 ff). Sind sie Aroxyle oder Oxaryl-Radikale? Es kommt auf die Konstitution an. Noch komplizierter sind die Fälle, in denen sich das Einzelelektron auch weiter vom Aroxylring

* Ausnahmen sind naturgemäß bei Atomen und Ionen zu finden.

²⁵ Bezuglich Literatur zu früheren Arbeiten vgl. E. Müller, F. Günter, K. Scheffler und H. Fettel, *Chem. Ber.* 91, 2888 (1958).

²⁶ H. Kauffmann, *Die Valenzlehre*, Stuttgart, 1911.

entfernt, z.B. an Sauerstoff-, Schwefel-, Selen-, Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- oder Zinnatomen in geeigneten Substituenten eine nachweisbare Spindichte besitzt. Handelt es sich hierbei um mesomere Radikale?

Hierüber ist bis heute, wenn überhaupt, nur von der Elektronenspinresonanz eine Aussage zu erwarten. Die bei Radikalen in Lösung experimentell zu beobachtende Wechselwirkung zwischen dem freien Elektron und dem Kern eines Heteroatoms im zu untersuchenden Molekül ist dem Sinne nach gleichbedeutend mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit des "odd"-Elektrons am Ort des Heterokerns. Wird die "Bahn" des freien Elektrons mit einer Eigenfunktion $\psi(K)$ beschrieben, so ist $|\psi^2(K)|$ —die Wahrscheinlichkeit, das Elektron am Ort des Kerns K zu finden—ein quantitatives Mass für die Größe der isotropen magnetischen Wechselwirkung. Andererseits ist man auf Grund der experimentell beobachteten HFS des Heteroatoms in der Lage, mit Hilfe der bekannten Spin- und magnetischen Momente auf die Größe $|\psi^2(K)|$ zu schliessen.

Nun ist es äusserst schwierig, von diesem kleinen bekannten Ausschnitt der Bahn des freien Elektrons auf seine Gesamtverteilung folgern zu wollen. Sicher ist, dass das freie Elektron keine Bahn als reines p-Elektron einnimmt, da eine solche Funktion am Ort des Kerns verschwindet, somit $|\psi^2(K)| = 0$ wird und keine isotrope magnetische Wechselwirkung im ESR-Spektrum sichtbar werden lässt. In bezug auf das Heteroatom hat lediglich eine s-Funktion des freien Elektrons die Eigenschaft, dass sie am Kernort nicht verschwindet. Es ist daher formal möglich, das Auftreten einer HFS und somit die "Radikal-mesomerie" der Heteroatome durch Beimischen von Hetero-s-Anteilen zur Eigenfunktion des freien Elektrons zu deuten. Selbstverständlich ist mit dieser Betrachtungsweise keine Aussage über das Zustandekommen des s-Anteils (Hybridisierung, π - σ -bzw. p-s-Wechselwirkung, Hyperkonjugation o.ä.) verbunden.

Da diese s-Anteile hier nur zu Vergleichszwecken herangezogen werden, kann man sich auf ein s-Elektron beschränken, das sich in der äussersten Schale des betrachteten Atoms befindet.* Für diese Abschätzung wurden Wasserstoffeigenfunktionen verwendet, die entsprechend der effektiven Kernladung modifiziert wurden. In der folgenden Tabelle (Tab. 1) sind die sich ergebenden prozentualen s-Anteile des Radikalelektrons an den verschiedenen Stellen unseres Radikalsystems angegeben.

Die s-Werte am Methyl-C des Trityls, am C₁ des Aroxyls und an den Substituenten Z in 4-Stellung des Aroxylsystems sind auf Grund der HFS dieser Kerne wie angegeben ermittelt.

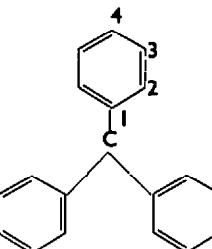
Die übrigen Werte ergeben sich mit Hilfe der aus der Protonen-HFS gewonnenen p-Dichten, verbunden mit der Theorie der ¹³C-HFS von Karplus und Fraenkel.²⁷ Man sieht, dass am C₄ des Aroxyls der s-Anteil des π -Elektrons schon in die Nähe des s-Anteils am C-Methyl des Trityls kommt. Bei den 4-ständigen Heteroatomen wie P, As, Se, Sn kann man die angegebenen 3s-, 4s- bzw. 5s-Anteile wegen der verschiedenartigen Bindungszustände der Heteroatome und der schon skizzierten Spinpolarisation der inneren s-Schalen weder mit den Kohlenstoff-2s-Anteilen, noch untereinander vergleichen. Durch die HFS der angeführten Kerne ist jedoch

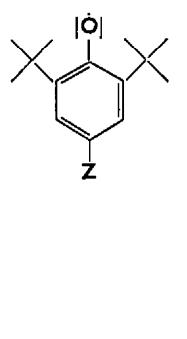
* Absolut ist diese Betrachtungsweise gerade bei den schwereren Elementen nicht korrekt, das zeigt insbesondere der so berechnete und in Tabelle 1 angeführte 5s-Anteil beim Sn mit 44%; die Berücksichtigung der Spinpolarisation der inneren s-Schalen ergibt schon beim Kohlenstoff einen erheblichen Beitrag zur HFS.

²⁷ M. Karplus und G. K. Fraenkel, *Chem. Phys.* **35**, 1312 (1961).

gezeigt, dass diese Heteroatome an der Mesomerie des Radikals im weiteren Sinne teilnehmen. Dies bedeutet, dass zur Beschreibung des Grundzustandes unserer Radikale Formulierungen herangezogen werden müssen, in denen auch Elemente wie Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen oder Zinn den Radikalzustand annehmen. Das sind Elemente, von denen, wie sehr instruktiv die neueren Arbeiten von Schmidt²⁸ zeigen, kein einziges bisher eine chemische Verbindung liefert, die sich unter normalen

TABELLE 1. PROZENTUALE s-ANTEILE

	C-Atom	s-Anteil	stat. Gew.
	C_{methyl}	4.7% 2s	29.0%
	C_1	3.0% 2s	5.5%
	C_2	1.1% 2s	4.6%
	C_3	0.9% 2s	2.0%
	C_4	1.0% 2s	5.0%

	s-Anteil	stat. Gew.	Heteroatom Z	s-Anteil an Z
	$O\ddot{}$	1.25% 2s	36.0%	1.6% 2s
	C_1	1.75% 2s	4.5%	0.8% 3s
	C_2	1.80% 2s	12.5%	1.8% 3s
	C_3	1.79% 2s	5.0%	1.9% 3s
	C_4	3.31% 2s	25.0%	2.4% 3s
			$\text{As}=\text{S}$	7.8% 4s
			Se	3.8% 4s
			Sn	44.0% 5s

Bedingungen des Druckes und der Temperatur in Lösung nachweisbar in den Radikalzustand überführen liesse.* Hierzu ist unser Aroxylhilfssystem in geradezu idealer Weise geeignet.

Was zur vollständigen Beschreibung der Verteilung des freien Elektrons in unseren Radikalen insbesondere fehlt, ist die zusätzliche Angabe des p-Anteils des Einzelelektrons. Die isotrope HFS gibt hierüber keine Aufschlüsse.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Arbeiten.

* Wenn man von Radikalionen (Sulfinium-, Thianthren- und Phenoxathiin-Radikalkationen) absieht.

† Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen wurde das 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl- $\text{l}^{\prime}\text{O}$ vermessen. Aus dem Kopplungsparameter $a_{17-\text{O}} = 10.23 \text{ G}$ errechnet sich ein 2s-Anteil von 1.25%; A. Rieker und K. Scheffler, Veröffentlichung in Vorbereitung.

** U. Schmidt, *Angew. Chem.* **76**, 629 (1964).