

LANDOLT-BÖRNSTEIN

Zahlenwerte und Funktionen
aus Naturwissenschaften und Technik

Neue Serie

Gesamtherausgabe: K.-H. Hellwege

Gruppe II: Atom- und Molekularphysik

Band 9

Ergänzung und Erweiterung zu Band 1

Magnetische Eigenschaften freier Radikale

Teil b

Organische Radikale mit C als Zentralatom

A. Berndt · H. Fischer · H. Paul

Herausgeber: H. Fischer und K.-H. Hellwege



Springer-Verlag Berlin · Heidelberg · New York 1977

Inhaltsverzeichnis

Magnetische Eigenschaften freier Radikale Teil b: Organische Radikale mit C als Zentralatom

Allgemeine Einleitung

H. FISCHER, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Schweiz

A	Definitionen und Substanzen	1
B	Magnetische Eigenschaften	1
C	Anordnung der Tabellen	2
D	Wichtige Monographien	3
E	Symbole und Abkürzungen	3
	Symbole	3
	Abkürzungen	4

3 Nicht-konjugierte Kohlenstoff-Radikale

H. FISCHER, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Schweiz, und H. PAUL, Radiation Laboratory, Notre Dame University, Indiana, USA

3.0	Einleitung	5
3.0.1	Allgemeine Bemerkungen	5
3.0.2	Anordnung der Tabellen	5
3.0.3	Allgemeine Literatur	6
3.1	Alkyl-Radikale	7
3.1.1	Primäre Alkyl-Radikale vom Typ $-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	7
3.1.1.1	Primäre Alkyl-Radikale aus linearen aliphatischen Kohlenwasserstoffen vom Typ $\text{H}(\text{CH}_2)_n\dot{\text{C}}\text{H}_2$, $n > 0$	7
3.1.1.2	Primäre Alkyl-Radikale vom Typ $\text{RCH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	15
3.1.1.3	Primäre Alkyl-Radikale vom Typ $\text{R}^1\text{R}^2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2$	21
3.1.1.4	Primäre Alkyl-Radikale vom Typ $\text{RCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	22
3.1.1.4.1	Substituent beginnt mit C	22
3.1.1.4.2	Substituent beginnt nicht mit C	27
3.1.1.5	Primäre Alkyl-Radikale vom Typ $\text{RCH}(\text{CH}_3)\dot{\text{C}}\text{H}_2$	37
3.1.1.6	Primäre Alkyl-Radikale vom Typ $\text{R}^1\text{CHR}^2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	40
3.1.1.7	Primäre Alkyl-Radikale vom Typ $\text{RC}(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	43
3.1.1.8	Primäre Alkyl-Radikale vom Typ $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}(\text{CH}_3)\dot{\text{C}}\text{H}_2$	45
3.1.1.9	Primäre Alkyl-Radikale vom Typ $\text{R}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	46
3.1.1.9.1	Acyclischer Substituent. Substituent beginnt mit C.	46
3.1.1.9.2	Acyclischer Substituent. Substituent beginnt nicht mit C	55
3.1.1.9.3	Cyclischer Substituent	77
3.1.2	Nicht-cyclische sekundäre Alkyl-Radikale vom Typ $-\dot{\text{C}}\text{H}-$	80
3.1.2.1	Sekundäre Alkyl-Radikale vom Typ $\text{RCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$	80
3.1.2.2	Sekundäre Alkyl-Radikale vom Typ $\text{R}^1\text{R}^2\dot{\text{C}}\text{HCHCH}_3$	87
3.1.2.3	Sekundäre Alkyl-Radikale vom Typ $\text{R}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$	89
3.1.2.3.1	Substituent beginnt mit C	89
3.1.2.3.2	Substituent beginnt nicht mit C	95
3.1.2.4	Sekundäre Alkyl-Radikale vom Typ $\text{R}^1\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{R}^2$	104
3.1.2.5	Sekundäre Alkyl-Radikale vom Typ $\text{R}^1\text{R}^2\dot{\text{C}}\text{HCHCH}_2\text{R}^3$	109
3.1.2.6	Sekundäre Alkyl-Radikale vom Typ $\text{R}^1\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HR}^2$	111
3.1.2.6.1	Substituent R^2 beginnt mit C.	111
3.1.2.6.2	Substituent R^2 beginnt nicht mit C	129
3.1.2.7	Sekundäre Alkyl-Radikale vom Typ $\text{R}^1\text{R}^2\dot{\text{C}}\text{HCHR}^3$	145
3.1.2.7.1	Substituent R^3 beginnt mit C.	145
3.1.2.7.2	Substituent R^3 beginnt nicht mit C	155

3.1.2.8	Sekundäre Alkyl-Radikale vom Typ $R^1\dot{C}HR^2$	159
3.1.2.8.1	Substituent R^1 und R^2 beginnt mit C	159
3.1.2.8.2	Substituent R^1 oder R^2 beginnt mit C	164
3.1.2.8.3	Substituent R^1 und R^2 beginnt nicht mit C	175
3.1.3	Nicht-cyclische tertiäre Alkyl-Radikale vom Typ $\text{C}(\text{R})_3\dot{\text{C}}$	179
3.1.3.1	Tertiäre Alkyl-Radikale vom Typ $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{R}$	179
3.1.3.1.1	Substituent beginnt mit C	179
3.1.3.1.2	Substituent beginnt nicht mit C	191
3.1.3.2	Tertiäre Alkyl-Radikale vom Typ $R^1\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{R}^2$	196
3.1.3.2.1	Substituent R^2 beginnt mit C	196
3.1.3.2.2	Substituent R^2 beginnt nicht mit C	202
3.1.3.3	Tertiäre Alkyl-Radikale vom Typ $R^1R^2\text{CH}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{R}^3$	204
3.1.3.4	Tertiäre Alkyl-Radikale vom Typ $R^1\dot{\text{C}}(\text{CH}_2)\text{R}^2$	206
3.1.3.4.1	Substituent R^1 und R^2 beginnt mit C	206
3.1.3.4.2	Substituent R^1 oder R^2 beginnt mit C	207
3.1.3.4.3	Substituent R^1 und R^2 beginnt nicht mit C	213
3.1.3.5	Tertiäre Alkyl-Radikale vom Typ $R^1\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{R}^2)\text{CH}_2\text{R}^3$	216
3.1.3.6	Tertiäre Alkyl-Radikale vom Typ $R^1\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{R}^2\text{R}^3$	218
3.1.3.6.1	Substituent R^2 und R^3 beginnt mit C	218
3.1.3.6.2	Substituent R^2 oder R^3 beginnt mit C	221
3.1.3.6.3	Substituent R^2 und R^3 beginnt nicht mit C	224
3.1.3.7	Tertiäre Alkyl-Radikale vom Typ $R^1R^2\text{CH}\dot{\text{C}}\text{R}^3\text{R}^4$	230
3.1.3.7.1	Substituent R^3 und R^4 beginnt mit C	230
3.1.3.7.2	Substituent R^3 oder R^4 beginnt mit C	231
3.1.3.7.3	Substituent R^3 und R^4 beginnt nicht mit C	233
3.1.3.8	Tertiäre Alkyl-Radikale vom Typ $R^1\dot{\text{C}}\text{R}^2\text{R}^3$	237
3.1.3.8.1	Substituent R^1 , R^2 und R^3 beginnt mit C	237
3.1.3.8.2	Substituent R^1 und R^2 beginnt mit C	238
3.1.3.8.3	Substituent R^1 beginnt mit C	243
3.1.3.8.4	Substituent R^1 , R^2 und R^3 beginnt nicht mit C	250
3.1.4	Monocyclische Alkyl-Radikale	253
3.1.4.1	Alkyl-Radikale aus dreigliedrigen Ringen	253
3.1.4.2	Alkyl-Radikale aus viergliedrigen Ringen	256
3.1.4.3	Alkyl-Radikale aus fünfgliedrigen Ringen	259
3.1.4.4	Alkyl-Radikale aus sechsgliedrigen Ringen	271
3.1.4.4.1	Homocyclische Verbindungen	271
3.1.4.4.2	Radikale aus Pyrimidinbasen und verwandten Verbindungen	277
3.1.4.4.3	Radikale aus anderen heterocyclischen Verbindungen	289
3.1.4.5	Alkyl-Radikale aus sieben-, acht- und neun-gliedrigen Ringen	294
3.1.5	Polycyclische Alkyl-Radikale	295
3.2	σ -elektronische Kohlenstoff-Radikale	303
3.2.1	Vinyl-Radikale	303
3.2.2	Aryl-Radikale	310
3.2.3	Acyl-Radikale	318
3.3	Literatur zu 3.1 und 3.2	325

4 Kohlenstoff-Radikale mit konjugierten π -Systemen

A. BERNDT, Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Deutschland

4.1	Einleitung	342
4.2	Radikale mit 3 konjugierten π -Elektronen	345
4.2.1	Allyl- und deuterierte Allyl-Radikale	345
4.2.2	Alkylsubstituierte Allyl-Radikale	346
4.2.3	Allyl-Radikale mit F, Cl, B	354
4.2.4	Allyl-Radikale mit Sauerstoff	358
4.2.4.1	Sauerstoff in Position α	358
4.2.4.2	Sauerstoff in Position β	367
4.2.4.3	Sauerstoff in Position γ und Position δ	375
4.2.5	Allyl-Radikale mit Schwefel	377
4.2.6	Allyl-Radikale mit Stickstoff und Phosphor	380
4.2.7	Allyl-Radikale mit Si, Ge und Sn	383
4.2.8	Methylen-Allyl-Radikale	387
4.2.9	Imino-Allyl-Radikale	387

4.2.10	Phenyl- und aryl-substituierte Allyl-Radikale	389
4.2.11	2-Aza-Allyl- und 2-Phospha-Allyl-Radikale	401
4.2.12	Semicyclische Allyl-Radikale (isocyclisch und heterocyclisch)	402
4.2.13	Cyclopropenyl-Radikale	404
4.2.14	Isocyclische Allyl-Radikale (Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, ...)	405
4.2.15	Heterocyclische Allyl-Radikale	414
4.2.15.1	5-gliedrige Ringe mit O, S, N	414
4.2.15.2	6-gliedrige Ringe mit O, N	421
4.2.16	Bicyclische und tricyclische Allyl-Radikale	426
4.2.17	Literatur von weiteren Arbeiten über ESR-Messungen an Allyl-Radikalen	430
4.2.18	Allenyl-(Propargyl-)Radikale	430
4.2.19	Literatur von weiteren Arbeiten über ESR-Messungen an Allenyl-Radikalen	435
4.3	Radikale mit 5 konjugierten π -Elektronen	435
4.3.1	Pentadienyl-Radikale	435
4.3.2	Pentadienyl-Radikale	437
4.3.3	Semicyclische Pentadienyl-Radikale	437
4.3.4	Cyclopentadienyl-Radikale	438
4.3.5	Literatur von weiteren Arbeiten über ESR-Messungen an Cyclopentadienyl-Radikalen	451
4.3.6	Cyclohexadienyl-Radikale	452
4.3.6.1	Cyclohexadienyl-Radikale ohne Substituenten an C(1); 1,1-H,H-Cyclohexadienyl	452
4.3.6.2	Cyclohexadienyl-Radikale mit einem Substituenten an C(1); 1 H,1 R-Cyclohexadienyl	463
4.3.6.2.1	R = CH ₃ , F, CF ₃ , Br	463
4.3.6.2.2	R = OH: 1-Hydroxycyclohexadienyl-Radikale	465
4.3.6.2.3	R = OR, O ₂ CR, CR ₂ OH, Substituenten enthalten Silicium und Phosphor	476
4.3.6.2.4	R = C ₆ H ₅ , substituierte Phenylringe, Pyridylringe	479
4.3.6.3	Cyclohexadienyl-Radikale mit zwei Substituenten an C(1); 1R,1R-Cyclohexadienyl	484
4.3.6.4	3-Aza-Cyclohexadienyl-Radikale	492
4.3.6.5	3,5-Diaza-Cyclohexadienyl-Radikale	494
4.3.6.6	Cyclohexadienyl-Radikale abgeleitet aus Fluoren	494
4.3.7	Literatur von weiteren Arbeiten über ESR-Messungen an Cyclohexadienyl-Radikalen	494
4.3.8	Pyryl-Radikale	495
4.3.9	Literatur von weiteren Arbeiten über ESR-Messungen an Pyryl-Radikalen	505
4.3.10	Thiapyryl-Radikale	505
4.3.11	Pyridinyl-Radikale	509
4.3.11.1	1-H-Pyridinyl-Radikale	509
4.3.11.2	1-Alkyl-Pyridinyl-Radikale	521
4.3.11.3	1-Trimethylsilyl- und 1-Trichlorosilyl-Pyridinyl-Radikale	525
4.3.11.4	1-Trimethylgermyl-Pyridinyl-Radikale	529
4.3.11.5	3-Aza-Pyridin-Radikale	530
4.3.12	Literatur von weiteren Arbeiten über ESR-Messungen an Pyridinyl-Radikalen	531
4.3.13	Phosphorinyl-Radikale	531
4.4	Radikale mit 7 konjugierten π -Elektronen	535
4.4.1	Heptatrienyl-Radikale	535
4.4.2	Cycloheptatrienyl-Radikale	537
4.4.3	Cyclooctatrienyl-Radikale	543
4.4.4	Benzyl-Radikale	543
4.4.4.1	Benzyl-Radikale ohne Substituenten am <i>exo</i> -cyclischen Kohlenstoffatom C(7)	543
4.4.4.2	Benzyl-Radikale mit einem Substituenten an C(7)	551
4.4.4.3	Benzyl-Radikale mit zwei Substituenten an C(7)	558
4.4.4.3.1	7,7-Dialkyl-Benzyl-Radikale	558
4.4.4.3.2	7-Methylen-Benzyl-Radikale	563
4.4.4.3.3	Benzyl-Radikale mit Halogenen und halogenhaltigen Substituenten an C(7)	564
4.4.4.3.4	Benzyl-Radikale mit Sauerstoff und sauerstoffhaltigen Substituenten an C(7)	566
4.4.4.3.4.1	Benzyl-Radikale mit einem Sauerstoffatom in Position α an C(7); 7-Alkyl-7-Hydroxy-Benzyl-Radikale und entsprechende deprotonierte Species: Anionenradikale aus Aryl-Alkyl-Ketonen	566
4.4.4.3.4.2	Benzyl-Radikale mit zwei Sauerstoffatomen in Position α an C(7): Anionenradikale aus Benzoesäure und Derivaten	571
4.4.4.3.4.3	Benzyl-Radikale mit Sauerstoff in Position β in bezug auf C(7)	575
4.4.4.3.5	Benzyl-Radikale mit Schwefel und schwefelhaltigen Substituenten an C(7)	576
4.4.4.3.5.1	Benzyl-Radikale mit einem Schwefelatom in Position α einschließlich der Anionenradikale aus Thiobenzoesäure und Derivaten	576
4.4.4.3.5.2	Benzyl-Radikale mit zwei Schwefelatomen in Position α an C(7): Anionenradikale aus Dithiobenzoatester	578

4.4.4.3.6	Benzyl-Radikale mit stickstoffhaltigen Substituenten an C(7)	580
4.4.4.3.6.1	Benzyl-Radikale mit Stickstoffatomen in Position α an C(7): Anionenradikale aus Benzamiden und Derivaten	580
4.4.4.3.6.2	Benzyl-Radikale mit Stickstoff- und Schwefelatomen in Position α an C(7): Anionenradikale aus Thiobenzamiden und Derivaten	580
4.4.4.3.6.3	Benzyl-Radikale mit Stickstoff in Position β in bezug auf C(7): 7-Cyano- und 7,7-Dicyanobenzyl-Radikale	589
4.4.4.3.7	Benzyl-Radikale mit siliciumhaltigen Substituenten an C(7)	592
4.4.4.3.8	Benzyl-Radikale mit Sn-haltigen Substituenten an C(7)	597
4.4.4.3.9	Benzyl-Radikale mit Cr-, Mo-, W-haltigen Substituenten an C(7)	600
4.4.5	Radikale vom Benzyltyp mit heterocyclischen 6- π -Elektronen-Ringsystemen	601
4.4.5.1	Furylmethyl-Radikale	601
4.4.5.1.1	2-Furylmethyl	601
4.4.5.1.2	3-Furylmethyl	603
4.4.5.2	Thenyl-(Thienylmethyl-)Radikale	603
4.4.5.2.1	2-Thenyl	603
4.4.5.2.2	3-Thenyl	607
4.4.5.3	Selenophenylmethyl-Radikale	608
4.4.5.4	Thiazolylmethyl-Radikale	608
4.4.5.5	Azabenzyl-Radikale	609
4.4.5.5.1	2-Azabenzyl und Derivate	609
4.4.5.5.2	3-Azabenzyl und Derivate	610
4.4.5.5.3	4-Azabenzyl und Derivate	611
4.4.5.6	Diazabenzyl-Radikale	613
4.4.6	Bicyclische Radikale vom Benzyltyp abgeleitet aus Indanon und Phthalid	613
4.4.7	Literatur von weiteren Arbeiten über ESR-Messungen an Benzylradikalen	615
4.5	Radikale mit 9 konjugierten π -Elektronen	616
4.5.1	Cyclooctatetraenylmethyl	616
4.5.2	Indenyl- und verwandte Radikale	616
4.5.3	α -Hydonaphthyl- und verwandte Radikale	617
4.5.4	Radikale vom Cyclohexadienyltyp abgeleitet aus Indol und Carbazol	620
4.5.5	β -Hydonaphthyl- und verwandte Radikale	621
4.5.6	Chinolinyl- und verwandte Radikale	622
4.5.7	Radikale vom Cyclohexadienyltyp abgeleitet aus Anthracen und Phenanthren und verwandt mit Hydonaphthyl (Benzohydonaphthyl-Radikale)	625
4.6	Radikale mit 11konjugierten π -Elektronen	626
4.7	Radikale mit 13 konjugierten π -Elektronen	627
4.7.1	Phenalenyl-(Perinaphthenyl-)Radikale	627
4.7.2	Diphenylmethyl-Radikale	635
4.7.2.1	Diphenylmethyl-Radikale ohne Substituenten am zentralen Kohlenstoffatom C(7)	635
4.7.2.2	Diphenylmethyl-Radikale mit Substituenten an C(7)	639
4.7.2.2.1	7-Alkyldiphenylmethyl-Radikale	639
4.7.2.2.2	7-Chlorodiphenylmethyl-Radikale	641
4.7.2.2.3	Diphenylmethyl-Radikale mit Sauerstoff und sauerstoffhaltigen Substituenten an C(7)	643
4.7.2.2.3.1	7-Hydrodiphenylmethyl-Radikale und entsprechende deprotonierte Species: Anionenradikale aus Benzophenon und Derivaten	643
4.7.2.2.3.2	Diphenylmethyl-Radikale mit anderen sauerstoffhaltigen Substituenten an C(7)	662
4.7.2.2.4	Diphenylmethyl-Radikale mit Schwefel und schwefelhaltigen Substituenten an C(7)	663
4.7.2.2.4.1	Anionenradikale aus Thiobenzophenon und Derivaten	663
4.7.2.2.4.2	Diphenylmethyl-Radikale mit schwefelhaltigen Substituenten an C(7)	665
4.7.2.2.5	Diphenylmethyl-Radikale mit stickstoffhaltigen Substituenten an C(7)	666
4.7.2.2.6	Diphenylmethyl-Radikale mit phosphorhaltigen Substituenten an C(7)	667
4.7.2.2.7	Diphenylmethyl-Radikale mit siliciumhaltigen Substituenten an C(7)	668
4.7.2.2.8	Diphenylmethyl-Radikale mit Ge-, Sn-, W-haltigen Substituenten an C(7)	671
4.7.2.3	Phenylindanyl- und verwandte Radikale	673
4.7.3	Fluorenyl-Radikale	674
4.7.3.1	Fluorenyl-Radikale ohne Substituenten an C(9)	674
4.7.3.2	Fluorenyl-Radikale mit Substituenten an C(9)	675
4.7.3.2.1	9-Alkylfluorenyl-Radikale	675

4.7.3.2.2	9-Hydroxyfluorenyl-Radikale	676
4.7.3.2.3	Anionenradikale aus Fluorenon und Derivaten	678
4.7.3.2.4	Anionenradikale aus Thiofluorenon	687
4.7.3.2.5	Fluorenyl-Radikale mit Si- und Sn-haltigen Substituenten an C(9)	687
4.7.4	Dibenzocyclohexadienyl- und verwandte Radikale	689
4.7.5	Dibenzocycloheptatrienyl- und verwandte Radikale	690
4.7.6	Benzo[<i>cd</i>]pyrenyl	692
4.7.7	Xanthyl-Radikale	692
4.7.8	Thioxanthyl- und verwandte Radikale	699
4.7.9	Selenoxanthyl- und verwandte Radikale	703
4.7.10	Acridinyl- und verwandte Radikale	704
4.7.11	Dibenzosilacyclohexadienyl- und verwandte Radikale	706
4.7.12	Radikale vom Diphenylmethyltyp mit heterocyclischen 6- π -Elektronen-Ringsystemen	706
4.7.12.1	Radikale vom Diphenylmethyltyp mit Thiophenringen: Anionenradikale aus Dithienyl- keton und verwandten Systemen	706
4.7.12.2	Radikale vom Diphenylmethyltyp mit Pyridinringen	715
4.7.13	Literatur von weiteren Arbeiten über ESR-Messungen an Diphenylmethylradikalen	718
4.8	Radikale mit 19 konjugierten π -Elektronen	718
4.8.1	Triphenylmethyl-Radikale	718
4.8.2	9-Phenylfluorenyl-Radikale	751
4.8.3	9-Phenylxanthyl-Radikale	753
4.8.4	9-Naphthylxanthyl-Radikale	756
4.8.5	Dioxydehydrocoranthryl und Sesquixanthrydyl	757
4.8.6	9-Phenylthioxanthyl	758
4.8.7	9-Phenylselenoxanthyl	760
4.8.8	9-Phenylacridinyl	761
4.8.9	Radikale vom Triphenylmethyltyp mit Systemen aus 5-gliedrigen Ringen, speziell Thiophen	761
4.8.10	Literatur von weiteren Arbeiten über ESR-Messungen an Triphenylmethyl-Radikalen	764
4.9	Literatur zu 4	765

Contents

Magnetic properties of free radicals

Part b: Organic C-centered radicals

General introduction

H. FISCHER, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Switzerland

A	Definition and substances	1
B	Magnetic properties	1
C	Arrangement of the tables	2
D	Important monographs	3
E	Symbols and abbreviations	3
	Symbols	3
	Abbreviations	4

3 Nonconjugated carbon radicals

H. FISCHER, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Switzerland, and H. PAUL, Radiation Laboratory, Notre Dame University, Indiana, USA

3.0	Introduction	5
3.0.1	General remarks	5
3.0.2	Arrangement of the tables	5
3.0.3	General references	6
3.1	Alkyl radicals	7
3.1.1	Primary alkyl radicals, type $-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	7
3.1.1.1	Primary alkyl radicals from linear aliphatic hydrocarbons, type $\text{H}(\text{CH}_2)_n\dot{\text{C}}\text{H}_2$, $n > 0$	7
3.1.1.2	Primary alkyl radicals of type $\text{RCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2$	15
3.1.1.3	Primary alkyl radicals of type $\text{R}^1\text{R}^2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2$	21
3.1.1.4	Primary alkyl radicals of type $\text{RCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	22
3.1.1.4.1	Leading atom of R: Carbon	22
3.1.1.4.2	Leading atom of R: Other than carbon	27
3.1.1.5	Primary alkyl radicals of type $\text{RCH}(\text{CH}_3)\dot{\text{C}}\text{H}_2$	37
3.1.1.6	Primary alkyl radicals of type $\text{R}^1\text{CHR}^2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	40
3.1.1.7	Primary alkyl radicals of type $\text{RC}(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	43
3.1.1.8	Primary alkyl radicals of type $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}(\text{CH}_3)\dot{\text{C}}\text{H}_2$	45
3.1.1.9	Primary alkyl radicals of type $\text{R}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	46
3.1.1.9.1	Acyclic substituent R. Leading atom is carbon	46
3.1.1.9.2	Acyclic substituent R. Leading atom is not carbon	55
3.1.1.9.3	Cyclic substituent R	77
3.1.2	Noncyclic secondary alkyl radicals, type $-\dot{\text{C}}\text{H}-$	80
3.1.2.1	Secondary alkyl radicals of type $\text{RCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$	80
3.1.2.2	Secondary alkyl radicals of type $\text{R}^1\text{R}^2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$	87
3.1.2.3	Secondary alkyl radicals of type $\text{R}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$	89
3.1.2.3.1	Leading atom of R: Carbon	89
3.1.2.3.2	Leading atom of R: Other than carbon	95
3.1.2.4	Secondary alkyl radicals of type $\text{R}^1\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{R}^2$	104
3.1.2.5	Secondary alkyl radicals of type $\text{R}^1\text{R}^2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{R}^3$	109
3.1.2.6	Secondary alkyl radicals of type $\text{R}^1\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HR}^2$	111
3.1.2.6.1	Leading atom of R^2 : Carbon	111
3.1.2.6.2	Leading atom of R^2 : Other than carbon	129
3.1.2.7	Secondary alkyl radicals of type $\text{R}^1\text{R}^2\dot{\text{C}}\text{HCHR}^3$	145
3.1.2.7.1	Leading atom of R^3 : Carbon	145
3.1.2.7.2	Leading atom of R^3 : Other than carbon	155

3.1.2.8	Secondary alkyl radicals of type $R^1\dot{C}HR^2$	159
3.1.2.8.1	Leading atom of R^1 and R^2 : Carbon	159
3.1.2.8.2	Leading atom of R^1 or R^2 : Carbon	164
3.1.2.8.3	Leading atom of R^1 and R^2 : Other than carbon	175
3.1.3	Noncyclic tertiary alkyl radicals, type λ	179
3.1.3.1	Tertiary alkyl radicals of type $(CH_3)_2\dot{C}R$	179
3.1.3.1.1	Leading atom of R: Carbon	179
3.1.3.1.2	Leading atom of R: Other than carbon	191
3.1.3.2	Tertiary alkyl radicals of type $R^1CH_2\dot{C}(CH_3)R^2$	196
3.1.3.2.1	Leading atom of R^2 : Carbon	196
3.1.3.2.2	Leading atom of R^2 : Other than carbon	202
3.1.3.3	Tertiary alkyl radicals of type $R^1R^2CH\dot{C}(CH_3)R^3$	204
3.1.3.4	Tertiary alkyl radicals of type $R^1\dot{C}(CH_3)R^2$	206
3.1.3.4.1	Leading atom of R^1 and R^2 : Carbon	206
3.1.3.4.2	Leading atom of R^1 or R^2 : Carbon	207
3.1.3.4.3	Leading atom of R^1 and R^2 : Other than carbon	213
3.1.3.5	Tertiary alkyl radicals of type $R^1CH_2\dot{C}(R^2)CH_2R^3$	216
3.1.3.6	Tertiary alkyl radicals of type $R^1CH_2\dot{C}R^2R^3$	218
3.1.3.6.1	Leading atom of R^2 and R^3 : Carbon	218
3.1.3.6.2	Leading atom of R^2 or R^3 : Carbon	221
3.1.3.6.3	Leading atom of R^2 and R^3 : Other than carbon	224
3.1.3.7	Tertiary alkyl radicals of type $R^1R^2CH\dot{C}R^3R^4$	230
3.1.3.7.1	Leading atom of R^3 and R^4 : Carbon	230
3.1.3.7.2	Leading atom of R^3 or R^4 : Carbon	231
3.1.3.7.3	Leading atom of R^3 and R^4 : Other than carbon	233
3.1.3.8	Tertiary alkyl radicals of type $R^1\dot{C}R^2R^3$	237
3.1.3.8.1	Leading atom of R^1 , R^2 , and R^3 : Carbon	237
3.1.3.8.2	Leading atom of R^1 and R^2 : Carbon	238
3.1.3.8.3	Leading atom of R^1 : Carbon	243
3.1.3.8.4	Leading atom of R^1 , R^2 , and R^3 : Other than carbon	250
3.1.4	Monocyclic alkyl radicals	253
3.1.4.1	Alkyl radicals from three-membered rings	253
3.1.4.2	Alkyl radicals from four-membered rings	256
3.1.4.3	Alkyl radicals from five-membered rings	259
3.1.4.4	Alkyl radicals from six-membered rings	271
3.1.4.4.1	Homocyclic compounds	271
3.1.4.4.2	Radicals from pyrimidine bases and related compounds	277
3.1.4.4.3	Radicals from other heterocyclic compounds	289
3.1.4.5	Alkyl radicals from seven-, eight-, and nine-membered rings	294
3.1.5	Polycyclic alkyl radicals	295
3.2	σ -electronic carbon radicals	303
3.2.1	Vinyl-type radicals	303
3.2.2	Aryl radicals	310
3.2.3	Acyl radicals	318
3.3	References for 3.1 and 3.2	325

4 Carbon Radicals with conjugated π -systems

A. BERNDT, Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Germany

4.1	Introduction	342
4.2	Radicals with 3 conjugated π -electrons	345
4.2.1	Allyl and deuterated allyl radicals	345
4.2.2	Alkyl-substituted allyl radicals	346
4.2.3	Allyl radicals containing F, Cl, Br	354
4.2.4	Allyl radicals containing oxygen	358
4.2.4.1	Oxygen in α -position	358
4.2.4.2	Oxygen in β -positions	367
4.2.4.3	Oxygen in γ - and δ -positions	375
4.2.5	Allyl radicals containing sulfur	377
4.2.6	Allyl radicals containing nitrogen and phosphorus	380
4.2.7	Allyl radicals containing Si, Ge, and Sn	383
4.2.8	Methylene allyl radicals	387
4.2.9	Iminoallyl radicals	387

4.2.10	Phenyl- and aryl-substituted allyl radicals	389
4.2.11	2-Aza-allyl and 2-phospha-allyl radicals	401
4.2.12	Semicyclic allyl radicals (isocyclic and heterocyclic)	402
4.2.13	Cyclopropenyl radicals	404
4.2.14	Isocyclic allyl radicals (cyclobutenyl, cyclopentenyl, ...)	405
4.2.15	Heterocyclic allyl radicals	414
4.2.15.1	5-membered rings containing O, S, N	414
4.2.15.2	6-membered rings containing O, N	421
4.2.16	Bicyclic and tricyclic allyl radicals	426
4.2.17	References to further papers concerning ESR studies on allyl radicals	430
4.2.18	Allenyl (propargyl) radicals	430
4.2.19	References to further papers concerning ESR studies on allenyl radicals	435
4.3	Radicals with 5 conjugated π -electrons	435
4.3.1	Pentadienyl radicals	435
4.3.2	Pentadienyl radicals	437
4.3.3	Semicyclic pentadienyl radicals	437
4.3.4	Cyclopentadienyl radicals	438
4.3.5	References to further papers concerning ESR studies on cyclopentadienyl radicals	451
4.3.6	Cyclohexadienyl radicals	452
4.3.6.1	Cyclohexadienyl radicals without substituents at C(1); 1,1-H,H-cyclohexadienyl	452
4.3.6.2	Cyclohexadienyl radicals with one substituent at C(1); 1H,1R-cyclohexadienyl	463
4.3.6.2.1	R=CH ₃ , F, CF ₃ , Br	463
4.3.6.2.2	R=OH: 1-Hydroxycyclohexadienyl radicals	465
4.3.6.2.3	R=OR, O ₂ CR, CR ₂ OH, silicon and phosphorus containing substituents	476
4.3.6.2.4	R=C ₆ H ₅ , substituted phenyl rings, pyridyl rings	479
4.3.6.3	Cyclohexadienyl radicals with two substituents at C(1); 1R, 1R'-cyclohexadienyl	484
4.3.6.4	3-Aza-cyclohexadienyl radicals	492
4.3.6.5	3,5-Diaza-cyclohexadienyl radicals	494
4.3.6.6	Cyclohexadienyl radicals derived from fluorene	494
4.3.7	References to further papers concerning ESR studies on cyclohexadienyl radicals	494
4.3.8	Pyryl radicals	495
4.3.9	References to further papers concerning ESR studies on pyryl radicals	505
4.3.10	Thiapyryl radicals	505
4.3.11	Pyridinyl radicals	509
4.3.11.1	1-H-pyridinyl radicals	509
4.3.11.2	1-Alkyl-pyridinyl radicals	521
4.3.11.3	1-Trimethylsilyl- and 1-trichlorosilyl-pyridinyl radicals	525
4.3.11.4	1-Trimethylgermyl-pyridinyl radicals	529
4.3.11.5	3-Aza-pyridine radicals	530
4.3.12	References to further papers concerning ESR studies on pyridinyl radicals	531
4.3.13	Phosphorinyl radicals	531
4.4	Radicals with 7 conjugated π -electrons	535
4.4.1	Heptatrienyl radicals	535
4.4.2	Cycloheptatrienyl radicals	537
4.4.3	Cyclooctatrienyl radicals	543
4.4.4	Benzyl radicals	543
4.4.4.1	Benzyl radicals without substituents at the <i>exo</i> -cyclic carbon atom C(7)	543
4.4.4.2	Benzyl radicals with one substituent at C(7)	551
4.4.4.3	Benzyl radicals with two substituents at C(7)	558
4.4.4.3.1	7,7-Dialkyl-benzyl radicals	558
4.4.4.3.2	7-Methylene-benzyl radicals	563
4.4.4.3.3	Benzyl radicals with halogens and halogen containing substituents at C(7)	564
4.4.4.3.4	Benzyl radicals with oxygen and oxygen containing substituents at C(7)	566
4.4.4.3.4.1	Benzyl radicals with one α -oxygen atom at C(7); 7-alkyl-7-hydroxy-benzyl radicals and corresponding deprotonated species: anion radicals from aryl-alkyl-ketones	566
4.4.4.3.4.2	Benzyl radicals with two α -oxygen atoms at C(7): anion radicals from benzoic acid and derivatives	571
4.4.4.3.4.3	Benzyl radicals with oxygen in β -position relative to C(7)	575
4.4.4.3.5	Benzyl radicals with sulfur and sulfur containing substituents at C(7)	576
4.4.4.3.5.1	Benzyl radicals with one α -sulfur atom including anion radicals from thiobenzoic acid and derivatives	576
4.4.4.3.5.2	Benzyl radicals with two α -sulfur atoms at C(7): anion radicals from dithiobenzoate esters	578

4.4.4.3.6	Benzyl radicals with nitrogen containing substituents at C(7)	580
4.4.4.3.6.1	Benzyl radicals with α -nitrogen atoms at C(7): anion radicals from benzamides and derivatives	580
4.4.4.3.6.2	Benzyl radicals with α -nitrogen and α -sulfur at C(7): anion radicals from thiobenzamides and derivatives	580
4.4.4.3.6.3	Benzyl radicals with nitrogen in β -position relative to C(7): 7-cyano- and 7,7-dicyano-benzyl radicals	589
4.4.4.3.7	Benzyl radicals with silicon containing substituents at C(7)	592
4.4.4.3.8	Benzyl radicals with Ge and Sn-containing substituents at C(7)	597
4.4.4.3.9	Benzyl radicals with Cr, Mo, W containing substituents at C(7)	600
4.4.5	Benzyl-type radicals containing heterocyclic 6 π -electron ring systems	601
4.4.5.1	Furylmethyl radicals	601
4.4.5.1.1	2-Furylmethyl	601
4.4.5.1.2	3-Furylmethyl	603
4.4.5.2	Thenyl (thienylmethyl) radicals	603
4.4.5.2.1	2-Thenyl	603
4.4.5.2.2	3-Thenyl	607
4.4.5.3	Selenophenylmethyl radicals	608
4.4.5.4	Thiazolylmethyl radicals	608
4.4.5.5	Azabenzyl radicals	609
4.4.5.5.1	2-Azabenzyl and derivatives	609
4.4.5.5.2	3-Azabenzyl and derivatives	610
4.4.5.5.3	4-Azabenzyl and derivatives	611
4.4.5.6	Diazabenzyl radicals	613
4.4.6	Bicyclic benzyl-type radicals derived from indanone and phthalide	613
4.4.7	References to further papers concerning ESR studies on benzyl radicals	615
4.5	Radicals with 9 conjugated π -electrons	616
4.5.1	Cyclooctatetraenylmethyl	616
4.5.2	Indenyl and related radicals	616
4.5.3	α -Hydronaphthyl and related radicals	617
4.5.4	Cyclohexadienyl-type radicals derived from indole and carbazole	620
4.5.5	β -Hydronaphthyl and related radicals	621
4.5.6	Quinoliny and related radicals	622
4.5.7	Cyclohexadienyl-type radicals derived from anthracene and phenanthrene and related to hydro-naphthyl (benzohydronaphthyl radicals)	625
4.6	Radicals with 11 conjugated π -electrons	626
4.7	Radicals with 13 conjugated π -electrons	627
4.7.1	Phenalenyl (perinaphthenyl) radicals	627
4.7.2	Diphenylmethyl radicals	635
4.7.2.1	Diphenylmethyl radicals without substituents at the central carbon atom C(7)	635
4.7.2.2	Diphenylmethyl radicals with substituents at C(7)	639
4.7.2.2.1	7-Alkyl-diphenylmethyl radicals	639
4.7.2.2.2	7-Chloro-diphenylmethyl radicals	641
4.7.2.2.3	Diphenylmethyl radicals with oxygen and oxygen containing substituents at C(7)	643
4.7.2.2.3.1	7-Hydroxy-diphenylmethyl radicals and corresponding deprotonated species: anion radicals from benzophenone and derivatives	643
4.7.2.2.3.2	Diphenylmethyl radicals with other oxygen containing substituents at C(7)	662
4.7.2.2.4	Diphenylmethyl radicals with sulfur and sulfur containing substituents at C(7)	663
4.7.2.2.4.1	Anion radicals from thiobenzophenone and derivatives	663
4.7.2.2.4.2	Diphenylmethyl radicals with sulfur containing substituents at C(7)	665
4.7.2.2.5	Diphenylmethyl radicals with nitrogen containing substituents at C(7)	666
4.7.2.2.6	Diphenylmethyl radicals with phosphorus containing substituents at C(7)	667
4.7.2.2.7	Diphenylmethyl radicals with silicon containing substituents at C(7)	668
4.7.2.2.8	Diphenylmethyl radicals with Ge, Sn, W containing substituents at C(7)	671
4.7.2.3	Phenylindanyl and related radicals	673
4.7.3	Fluorenyl radicals	674
4.7.3.1	Fluorenyl radicals without substituents at C(9)	674
4.7.3.2	Fluorenyl radicals with substituents at C(9)	675
4.7.3.2.1	9-Alkylfluorenyl radicals	675
4.7.3.2.2	9-Hydroxyfluorenyl radicals	676
4.7.3.2.3	Anion radicals from fluorenone and derivatives	678

4.7.3.2.4	Anion radicals from thiofluorenone	687
4.7.3.2.5	Fluorenyl radicals with Si and Sn containing substituents at C(9)	687
4.7.4	Dibenzocyclohexadienyl and related radicals	689
4.7.5	Dibenzocycloheptatrienyl and related radicals	690
4.7.6	Benzo[<i>cd</i>]pyrenyl	692
4.7.7	Xanthyl radicals	692
4.7.8	Thioxanthy and related radicals	699
4.7.9	Selenoxanthy and related radicals	703
4.7.10	Acridinyl and related radicals	704
4.7.11	Dibenzosilacyclohexadienyl and related radicals	706
4.7.12	Diphenylmethyl-type radicals containing heterocyclic 6 π -electron ring systems	706
4.7.12.1	Diphenylmethyl-type radicals containing thiophene rings: anion radicals from dithienyl ketone and related systems	706
4.7.12.2	Diphenylmethyl-type radicals containing pyridine rings	715
4.7.13	References to further papers concerning ESR studies on diphenylmethyl radicals	718
4.8	Radicals with 19 conjugated π -electrons	718
4.8.1	Triphenylmethyl radicals	718
4.8.2	9-Phenylfluorenyl radicals	751
4.8.3	9-Phenylxanthy radicals	753
4.8.4	9-Naphthylxanthy radicals	756
4.8.5	Dioxydehydrocoranthryl and sesquixanthydryl	757
4.8.6	9-Phenylthioxanthy	758
4.8.7	9-Phenylselenoxanthy	760
4.8.8	9-Phenylacridinyl	761
4.8.9	Triphenylmethyl-type radicals containing 5-membered ring systems especially thiophene	761
4.8.10	References to further papers concerning ESR studies on triphenylmethyl radicals	764
4.9	References for 4	765