

Franz Alfred Neugebauer

Elektronenspinresonanz substituierter Kuhn-Jerchel-Radikale

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg

(Eingegangen am 8. Oktober 1968)



Spezifisch substituierte Kuhn-Jerchel-Radikale (**2**–**7**) liefern hochaufgelöste ESR-Spektren. Die ESR-Kopplungskonstanten werden zugeordnet und mit den berechneten Spindichten der valenzisomeren Formen **A** und **B** verglichen. Die ESR-Ergebnisse stützen die 2.3-[Biphenylen-(2.2')]-tetrazolinyll-Struktur **A**.



Die Reduktion der Phototetrazoliumsalze **1** ergibt als erstes Reduktionsprodukt freie, neutrale Radikale^{1,2)}, die in vielen Fällen in Substanz isoliert wurden^{2,3,4)}. Diese Kuhn-Jerchel-Radikale werden als tetracyclisches Ringsystem **A**^{2,3)} und als tricyclisches Ringsystem **B**^{2,5)} formuliert. **A** und **B** sind Valenzisomere.

Radikale der Konstitution **A** ließen sich als „Phototetrazolinyll“ auffassen und sollten in ihren Eigenschaften mit den Tetrazolinyllen^{6,7)} in naher Beziehung stehen. Tatsächlich bestehen in den chemischen Eigenschaften der Tetrazolinyll und Kuhn-Jerchel-Radikale Parallelen. Es sind monomere, sauerstoffunempfindliche Radikale, die in schwach saurem Medium (z. B. Methanol) sofort verändert werden. Die Spindichteverteilung des ungepaarten Elektrons sollte im Fall **A** wie bei den Tetrazolinyllen hohe positive Spindichten für die N-Atome und eine sehr kleine Spindichte für das C-Atom des Tetrazolinyllrings ergeben. Die Struktur **B** andererseits ließe hohe positive Spindichten für N-1, C-3 und N-5 und kleine Spindichten für N-2 und N-4 des 9-gliedrigen Ringes erwarten. Um Einblick in die Delokalisation des ungepaarten Elektrons in den Kuhn-Jerchel-Radikalen zu erhalten, stellten wir die spezifisch substituierten Vertreter **2**–**7** her und nahmen die ESR-Spektren auf.

¹⁾ I. Hausser, D. Jerchel und R. Kuhn, Chem. Ber. **82**, 195 (1949).

²⁾ R. Kuhn und D. Jerchel, Liebigs Ann. Chem. **579**, 1 (1952).

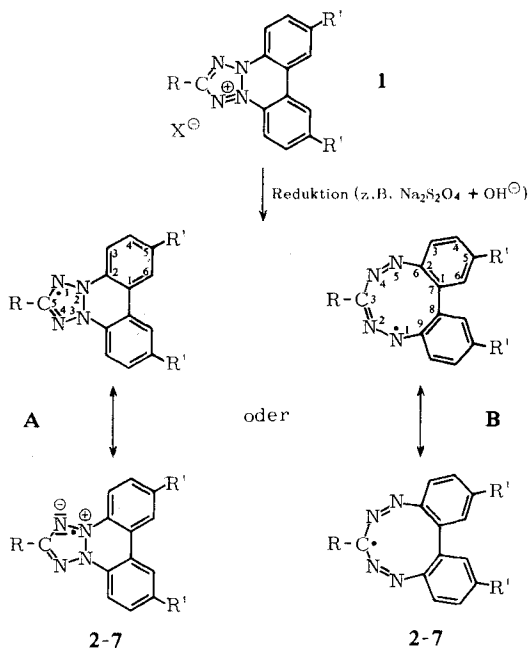
³⁾ D. Jerchel und H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **590**, 216 (1954).

⁴⁾ D. Jerchel und H. Fischer, Chem. Ber. **89**, 563 (1956).

⁵⁾ Z. B.: P. T. S. Lau, Org. chem. Bull. **36**, 5 (1964); A. W. Nineham, Chem. Reviews **55**, 424 (1955).

⁶⁾ F. A. Neugebauer, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 2129.

⁷⁾ F. A. Neugebauer und G. A. Russell, J. org. Chemistry **33**, 2744 (1968).



	R	R'
2	C_6H_5	H
3	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	H
4	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

	R	R'
5	H	H
6	CH_3	H
7	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H

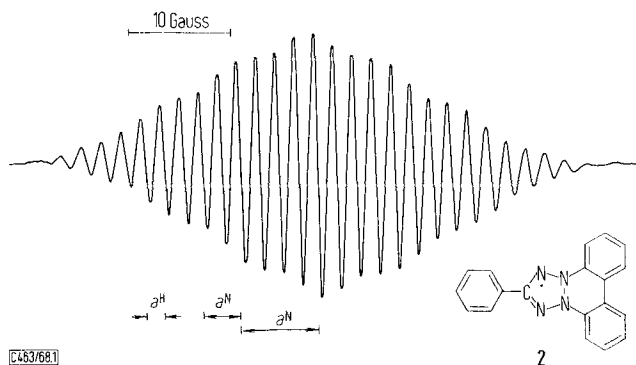
ESR-Spektren

Das ESR-Spektrum des Radikals **2** ($\text{R} = \text{Phenyl}$; Abbild. 1) besteht aus 29 breiten Linien⁸⁾. Es läßt sich mit den Kopplungskonstanten $a^{\text{N}} = 7.5, 7.5, 3.75, 3.75$ und $a^{\text{H}} = 1.85$ (4 H) Gauss simulieren und mit Vorbehalt so deuten, als käme es durch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit 2×2 gleichwertigen N-Atomen und 4 innerhalb der Linienbreite gleichwertigen H-Atomen zustande. Dabei nehmen wir an, daß die Kopplungen der Phenyl-Protonen und der Protonen in 4.4'.6.6'-Stellung des Biphenylen-Teiles erheblich kleiner sind, innerhalb der Linienbreite liegen und nicht aufgelöst werden.

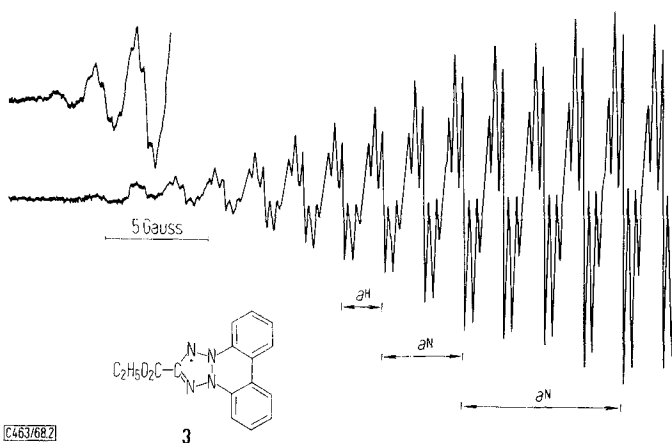
Das ESR-Spektrum von **3** ($\text{R} = \text{Äthoxycarbonyl}$) in Abbild. 2 bestätigt diese Annahmen. Wir finden 29 Quintetts. Die Protonen der eingeführten Äthoxycarbonylgruppe werden wie bei den Tetrazolinylen⁷⁾ und Verdazylen⁹⁾ nicht beobachtet. Die Quintetts ($a^{\text{H}} = 0.4$ Gauss) sind die 4 innerhalb der Linienbreite gleichgroßen Kopplungen der Protonen in 4.4'.6.6'-Stellung des Biphenylen-Teiles.

⁸⁾ Dieses Spektrum wurde bereits von *Te Liang Kuo*, K'o Hsueh T'ung Pao **1963** (8), 55, C. A. **60**, 3645 (1964), aufgenommen.

⁹⁾ *F. A. Neugebauer*, Mh. Chem. **98**, 231 (1967).



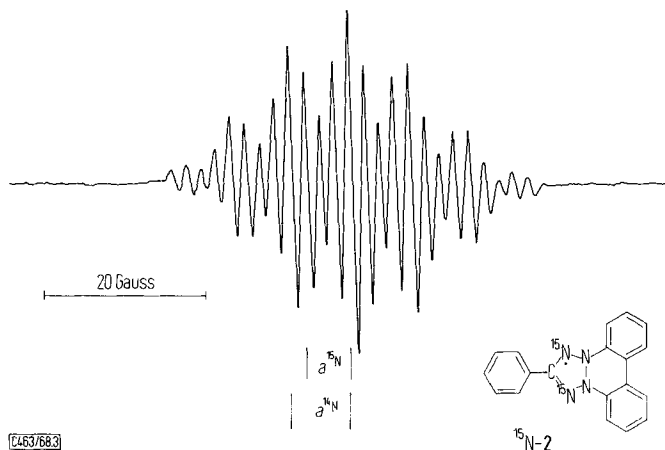
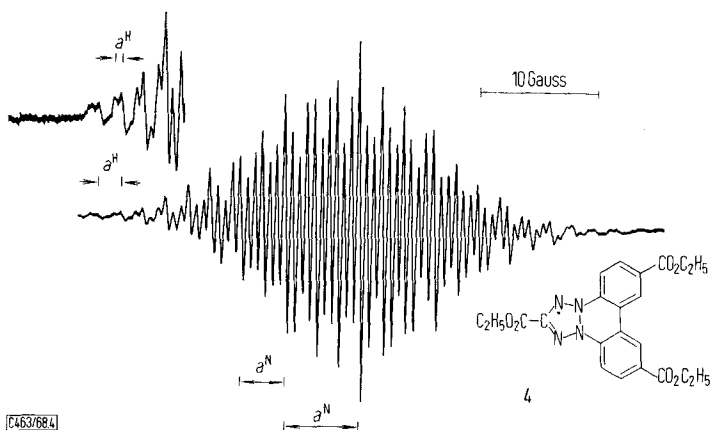
Abbild. 1. ESR-Spektrum von 2 in Benzol



Abbild. 2. ESR-Spektrum von 3 in Benzol, Tieffeldhälfte

Um die Stickstoffkopplungskonstanten experimentell zuzuordnen, haben wir die „Amidin-Stickstoffatome“ von 2 durch ^{15}N ersetzt. Das ESR-Spektrum (Abbild. 3) liefert die Kopplungskonstanten $a^{14\text{N}} = 7.5, 7.5$, $a^{15\text{N}} = 5.5, 5.5$ und $a^{\text{H}} = 1.85$ Gauss (4 H). Die größere Stickstoffkopplungskonstante bleibt im Vergleich zu 2 unverändert und ist den phenylsubstituierten Stickstoffatomen zuzuordnen. Der Ersatz der ^{14}N -„Amidin-Stickstoffatome“ durch ^{15}N ($I = 1/2$) ergibt eine Vergrößerung der ^{14}N -Kopplungskonstanten um den Faktor 1.46. Das gyromagnetische Verhältnis von $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ist 1.40.

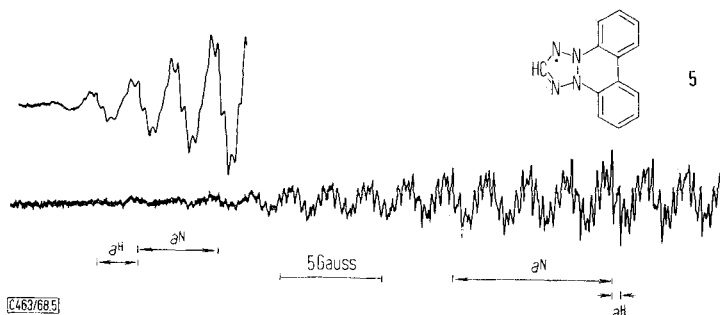
Das ESR-Spektrum von 4 ($\text{R} = \text{R}' = \text{Äthoxycarbonyl}$) (Abbild. 4) liefert die Kopplungskonstanten $a^{\text{N}} = 6.3, 6.3, 3.8, 3.8$, $a^{\text{H}} = 1.9$ (2 H) und $a^{\text{H}} = 0.63$ (4 H) Gauss. Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, daß den 4,4'-Protonen im Biphenylen-Teil der Radikale 2 und 3 die Kopplungskonstante $a^{\text{H}} = 1.85$ bzw. 1.94 Gauss zuzuordnen ist. Die Protonenkopplungskonstanten und die kleinere Stickstoffkopplungskonstante

Abbild. 3. ESR-Spektrum von ^{15}N -markiertem **2** in BenzolAbbild. 4. ESR-Spektrum von **4** in Benzol

von **4** erwiesen sich beim Vergleich mit **2** und **3** als praktisch unverändert. Die größere Stickstoffkopplungskonstante der phenylsubstituierten Stickstoffatome ist jedoch nicht mehr doppelt so groß ($a^{\text{N}_\text{x}} = 2a^{\text{N}_\text{y}}$), sie wird durch den elektronenziehenden Einfluß der *p*-Äthoxycarbonylgruppe verkleinert. Wie in anderen Fällen korreliert auch hier die Spindichte mit der Hammettschen σ -Konstante^(10,7).

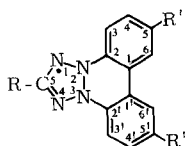
Das ESR-Spektrum (Abbild. 5) von **5** ($\text{R} = \text{H}$) liefert Aufschluß über die Spindichte am zentralen Ringkohlenstoffatom. Wie bei **2** und **3** besteht es aus 29 Gruppen. Die Kopplungskonstante des R-Protons ist also erheblich kleiner als 1.85 Gauss. Bei extremer Verdünnung wird das hochaufgelöste Spektrum in Abbild. 5 erhalten. Es zeigt deutlich eine geradzahlige Aufspaltung der Gruppe im Zentrum und in den

¹⁰⁾ H. Le Maire, Y. Marechal, R. Ramasséul und A. Rassat, Bull. Soc. chim. France **1965**, 372.

Abbild. 5. ESR-Spektrum von **5** in Benzol, Tieffeldhälfte

Flügelgruppen. Die Kopplungskonstante des R-Protons ist ungefähr gleich groß wie die Kopplungskonstante der Protonen in 4,4',6,6'-Stellung im Biphenylen-Teil. Dieses Ergebnis wird durch die ESR-Spektren der Radikale **6** (R = Methyl) und **7** (R = tert.-Butyl) gestützt, die ebenfalls aus 29 Gruppen bestehen.

Die ESR-Ergebnisse der Radikale **2**–**7** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die *g*-Faktoren (2.0035–2.0037) dieser Radikale liegen sehr nahe bei den *g*-Faktoren der entsprechenden Tetrazolinylen⁷⁾ (2.0037–2.0038) und Verdazyle⁹⁾ (2.0034–2.0036).

Tab. 1. ESR-Kopplungskonstanten (Gauss) und *g*-Faktoren substituierter Kuhn-Jerchel-Radikale

	R	R'	¹⁴ N <i>a</i> _{1,4}	¹⁵ N <i>a</i> _{1,4}	¹⁴ N <i>a</i> _{2,3}	<i>a</i> _R ^H	^H _{4,4',6,6'}	^H _{3,3'}	^H _{5,5'}	<i>g</i>
2 ³⁾	C ₆ H ₅	H	3.75	5.5	7.5	—	—	1.85	1.85	2.0036
3	CO ₂ C ₂ H ₅	H	3.9	—	7.8	—	0.4	1.94	1.94	2.0035
4	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	3.8	—	6.3	—	0.63	1.9	—	2.0036
5 ³⁾	H	H	3.85	—	7.7	0.4	0.4	1.9	1.9	2.0037
6 ³⁾	CH ₃	H	3.75	—	7.5	~0.4	~0.4	1.9	1.9	2.0037
7 ¹¹⁾	C(CH ₃) ₃	H	3.8	—	7.6	—	—	1.9	1.9	2.0035

Vergleich der ESR-Ergebnisse mit den valenzisomeren Formen A und B

Die ESR-Kopplungskonstanten und ihre Zuordnung für den Grundkörper **5** der Kuhn-Jerchel-Radikale sind jetzt bekannt. Für die Strukturen **5** und **5'** (entsprechend A und B, R = R' = H) dieses Radikals berechneten wir die Spindichteverteilung nach McLachlan¹²⁾. Dabei wurden dieselben Parameter wie im Fall der Verdazyle¹³⁾ und Tetrazolinylen⁷⁾ verwendet: $\beta_{CaNb} = 1.2 \beta_{CC}$, $\beta_{NbNc} = \beta_{CC}$, $\beta_{NcCd} = \beta_{CC}$ ¹⁴⁾, $\alpha_N = \alpha_C +$

¹¹⁾ F. A. Neugebauer und H. Trischmann, Liebigs Ann. Chem. **706**, 107 (1967).

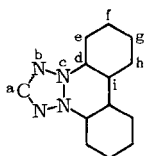
¹²⁾ A. D. McLachlan, Molecular Physics **3**, 233 (1960).

¹³⁾ P. H. H. Fischer, Tetrahedron [London] **23**, 1939 (1967).

¹⁴⁾ $\beta_{NcCd} = \beta_{CC}$ statt $\beta_{NcCd} = 1.2 \beta_{CC}$ ¹³⁾ liefert bei den Verdazylen eine bessere Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Spindichten.

1.2 β_{CC} , $\lambda = 1.2$. Für die Biphenylbindung $C_i - C_{i'}$ verwendeten wir im Fall **a** $\beta_{C_i C_{i'}}$ = 0.8 β_{CC} , im Fall **b** $\beta_{C_i C_{i'}}$ = β_{CC} . Die Annahme von $\beta_{C_i C_{i'}}$ = 0.8 β_{CC} für die Biphenylbindung liefert oft bessere Ergebnisse.

Für die $N_c - N_{c'}$ -Bindung von **5** nahmen wir wie bei den Tetrazolinylen⁷⁾ $\beta_{N_c N_{c'}}$ = 0.4 β_{CC} (**5a**, **b**) bzw. $\beta_{N_c N_{c'}}$ = 0.6 β_{CC} (**5c**) an. Mit zunehmenden $\beta_{N_c N_{c'}}$ steigt das Verhältnis ρ_c/ρ_b an: für $\beta_{N_c N_{c'}}$ = 0 β_{CC} wird $\rho_c/\rho_b \approx 1$ (Verdazyle), für $\beta_{N_c N_{c'}}$ = β_{CC} wird $\rho_c/\rho_b \approx 3$. Dabei wird das Gesamtbild der Spindichtevertellung in **5** prinzipiell nicht verändert. Das experimentelle Verhältnis $\rho_c/\rho_b \approx 2$ führte zu $\beta_{N_c N_{c'}}$ = 0.6 β_{CC} (**5c**).

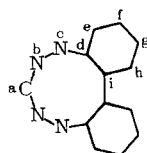


5 (19 π -Elektronen)

5a $\beta_{N_c N_{c'}} = 0.4 \beta_{CC}$ $\beta_{C_i C_{i'}} = 0.8 \beta_{CC}$

5b $\beta_{N_c N_{c'}} = 0.4 \beta_{CC}$ $\beta_{C_i C_{i'}} = \beta_{CC}$

5c $\beta_{N_c N_{c'}} = 0.6 \beta_{CC}$ $\beta_{C_i C_{i'}} = 0.8 \beta_{CC}$



5' (17 π -Elektronen)

5'a $\beta_{C_i C_{i'}} = 0.8 \beta_{CC}$

5'b $\beta_{C_i C_{i'}} = \beta_{CC}$

Die berechneten Spindichten sind in Tab. 2 den experimentellen Daten gegenübergestellt. Die experimentellen Spindichten für **5** wurden mit der *McConnell*-Gleichung¹⁵⁾ $a^H = -23.7 \rho_c$ und der *Stone-Maki*-Gleichung¹⁶⁾ $a^N = 28.6 \rho^N$ erhalten.

Tab. 2. Berechnete Spindichten für **5a**, **5b**, **5c**, **5'a** und **5'b**

Position	Experimentelle Werte (5)		Berechnete Spindichten ρ^{X_i}				
	a (Gauss)	ρ^{X_i}	5a	5b	5c	5'a	5'b
a	0.4	0.017	-0.0462	-0.0455	-0.0423	0.1139	0.1178
b	3.85	0.135	0.1553	0.1511	0.1336	-0.0278	-0.0327
c	7.7	0.270	0.2576	0.2580	0.2625	0.2229	0.2292
d	—	—	-0.0349	-0.0339	-0.0357	-0.0079	-0.0048
e	1.9	0.080	0.0768	0.0779	0.0849	0.1427	0.1356
f	0.4	0.017	-0.0231	-0.0203	-0.0250	-0.0412	-0.0418
g	1.9	0.080	0.0593	0.0576	0.0656	0.1023	0.1052
h	0.4	0.017	-0.0117	-0.0059	-0.0094	0.0334	0.0219
i	—	—	0.0438	0.0377	0.0446	0.0187	0.0286

¹⁵⁾ H. M. McConnell, J. chem. Physics **24**, 632 (1956).

¹⁶⁾ E. W. Stone und A. H. Maki, J. chem. Physics **39**, 1635 (1963). Tatsächlich ist $a^N = (S^N + \sum_i Q_{NX_i}^N) \rho^N + \sum_i Q_{XiN}^N \rho^{X_i}$; $a^N = 28.6 \rho^N$ wird wie bei den Verdazylen und Tetrazolinylen als Näherung verwendet.

Nach Tab. 2 ergeben nur die berechneten Spindichten für das Ringsystem A (5a, 5b, 5c) eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die ESR-Ergebnisse stützen also die 2.3-[Biphenylen-(2.2')]-tetrazolinyln-Struktur A für die Kuhn-Jerchel-Radikale.

Beschreibung der Versuche

Die ESR-Spektren wurden mit einem Varian-Spektrometer V-4500 mit 100 KHz Feldmodulation aufgenommen. Phototetrazoliumsalz (1) (ca. 10 mg), in 3 ccm Benzol + 0.5 ccm 2n Na₂CO₃ suspendiert, wurde mit wenig Natriumdithionit reduziert, die Benzollösung des Radikals (2–7) mit Wasser gewaschen und kurz mit K₂CO₃ getrocknet. Zur Messung wurde die benzolische Radikallösung durch 3maliges Ausfrieren und Abpumpen sauerstofffrei gemacht und i. Vak. abgeschmolzen.

5-Phenyl-2.3-[biphenylen-(2.2')]-[1.4.¹⁵N₂]tetrazoliumnitrat wurde aus ¹⁵N-markiertem N.N'.C-Triphenyl-formazan⁷⁾ hergestellt²⁾.

2.3-[Biphenylen-(2.2')]-5-äthoxycarbonyl-tetrazoliumnitrat (1, R = CO₂C₂H₅, R' = H, X = NO₃): 4.0 g 5-Äthoxycarbonyl-2.3-diphenyl-tetrazoliumbromid in 200 ccm Äthanol + 200 ccm Wasser + 30 ccm 2n HNO₃ wurden mit der UV-Lampe belichtet, bis nach 20 Stdn. mit Natriumdithionit + 2n Na₂CO₃ kein Formazan mehr nachweisbar war. Die Reaktionsmischung wurde i. Vak. bis auf 10 ccm eingedampft (Bad < 40°), der Niederschlag abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. Aus Eisessig 1.2 g, Zers.-P. 243°.

C₁₆H₁₃N₄O₂]NO₃ (355.3) Ber. C 54.08 H 3.69 N 19.71 Gef. C 53.88 H 3.85 N 19.90

N.N'-Bis-[4-äthoxycarbonyl-phenyl]-C-äthoxycarbonyl-formazan: 18.2 g 4-Amino-benzoesäure-äthylester in 35 ccm Wasser + 25 ccm konz. Salzsäure wurden bei 0° unter Rühren mit 7.6 g Natriumnitrit in wenig Wasser diazotiert. Diese Diazoniumsalz-Lösung wurde gleichzeitig mit 125 ccm 15proz. Kalilauge bei 0° unter Rühren zu 5.9 g Acetessigsäure-äthylester in 200 ccm DMF getropft. Die Reaktionsmischung wurde 30 Min. später zwischen Benzol und Wasser aufgetrennt, die Benzolphase 3 mal mit Wasser gewaschen, i. Vak. eingeeengt und mit Benzol über Al₂O₃ (Brockmann) chromatographiert. Der Abdampfrückstand der roten Fraktionen lieferte aus DMF/Methanol 3.9 g rotes Formazan, Schmp. 151–152°.

C₂₂H₂₄N₄O₆ (440.4) Ber. C 59.99 H 5.49 N 12.72 Gef. C 60.02 H 5.60 N 12.86

2.3-Bis-[4-äthoxycarbonyl-phenyl]-5-äthoxycarbonyl-tetrazoliumchlorid: Zu 500 mg des vorstehenden Formazans in 20 ccm Chloroform + 1 ccm Isoamylnitrit wurden 2 ccm gesätt. äthanol. Salzsäure gegeben und 5 Min. später das Reaktionsprodukt mit Äther gefällt: 450 mg farblose, hygroskopische Prismen, Zers.-P. 112°.

C₂₂H₂₃N₄O₆]Cl (474.9) Ber. C 55.64 H 4.88 N 11.78 Gef. C 55.48 H 5.14 N 11.85

2.3-[5.5'-Bis-äthoxycarbonyl-biphenylen-(2.2')]-5-äthoxycarbonyl-tetrazoliumnitrat (1, R = R' = CO₂C₂H₅, X = NO₃): 1.5 g Tetrazoliumchlorid (vorstehend) in 100 ccm Äthanol + 400 ccm Wasser + 10 ccm 2n HNO₃ wurden mit der UV-Lampe 15 Stdn. unter Kühlung belichtet, bis mit Natriumdithionit + 2n Na₂CO₃ das Ausgangsformazan nicht mehr nachweisbar war. Die Reaktionsmischung wurde i. Vak. (Bad < 40°) bis auf 10 ccm eingeeengt, das ausgefallene Reaktionsprodukt abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert: 350 mg farblose Nadeln, Zers.-P. 260°.

C₂₂H₂₁N₄O₆]NO₃ (499.4) Ber. C 52.90 H 4.24 N 14.02 Gef. C 52.95 H 4.24 N 13.86

2,3-[5,5'-Bis-äthoxycarbonyl-biphenylen-(2,2')]-5-äthoxycarbonyl-tetrazolinyl (**4**): 300 mg *Tetrazoliumnitrat* (vorstehend), in 150 ccm Wasser suspendiert, wurden in einem 500 ccm Tropftrichter mit 50 ccm Benzol überschichtet und unter kräftigem Durchleiten von Stickstoff langsam mit einer Lösung von 1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 40 ccm 1 n Na_2CO_3 versetzt (hellgelb $\rightarrow$ dunkelbraun). Nach 5 Min. wurde die Wasserschicht abgelassen und unter Stickstoff die Benzolphase 3mal mit Wasser gewaschen, kurz mit festem Natriumcarbonat getrocknet und i. Vak. (Bad $< 30^\circ$) eingedampft. Der Rückstand ergab aus Benzol/Benzin 110 mg braune Stäbchen, Zers.-P. 214° .

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_6$ (437.4) Ber. C 60.40 H 4.84 N 12.81 Gef. C 60.71 H 4.88 N 12.80
[463/68]
