

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′)]-tetrazolinyl-Struktur **A**.

Die Reduktion der Phototetrazoliumsalse **1** ergibt als erstes Reduktionsprodukt freie, neutrale Radikale<sup>1,2</sup>, die in vielen Fällen in Substanz isoliert wurden<sup>2,3,4</sup>. Diese Kuhn-Jerchel-Radikale werden als tetracyclisches Ringsystem **A**<sup>2,3</sup> und als tricyclisches Ringsystem **B**<sup>2,5</sup> formuliert. **A** und **B** sind Valenzisomere.

Radikale der Konstitution **A** ließen sich als „Phototetrazolinyle“ auffassen und sollten in ihren Eigenschaften mit den Tetrazolinylen<sup>6,7</sup> in naher Beziehung stehen. Tatsächlich bestehen in den chemischen Eigenschaften der Tetrazolinyle 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 Tetrazolinylen hohe positive Spindichten für die N-Atome und eine sehr kleine Spindichte für das C-Atom des Tetrazolinylrings 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.

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

<sup>2</sup>) R. Kuhn und D. Jerchel, Liebigs Ann. Chem. **578**, 1 (1952).

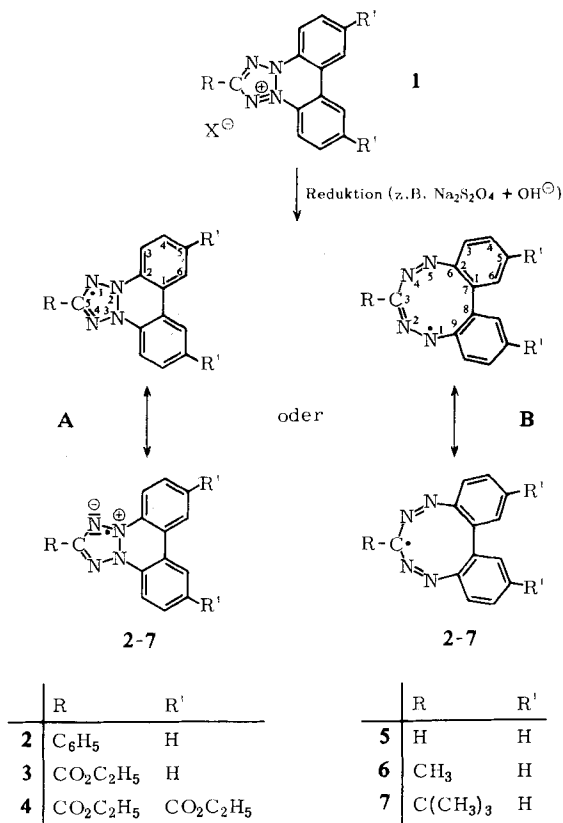
<sup>3</sup>) D. Jerchel und H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **590**, 216 (1954).

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

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

<sup>6</sup>) F. A. Neugebauer, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 2129.

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



### ESR-Spektren

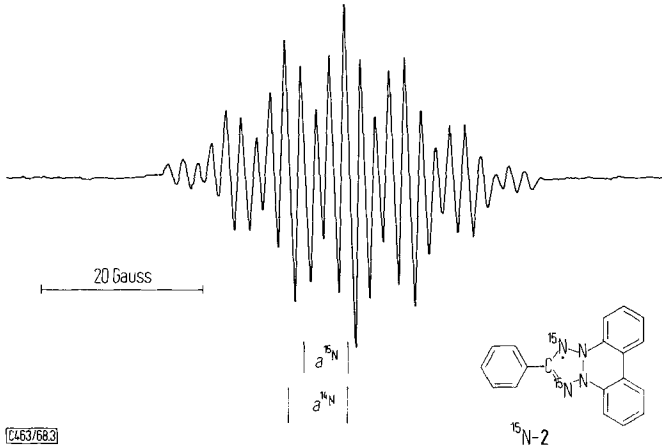
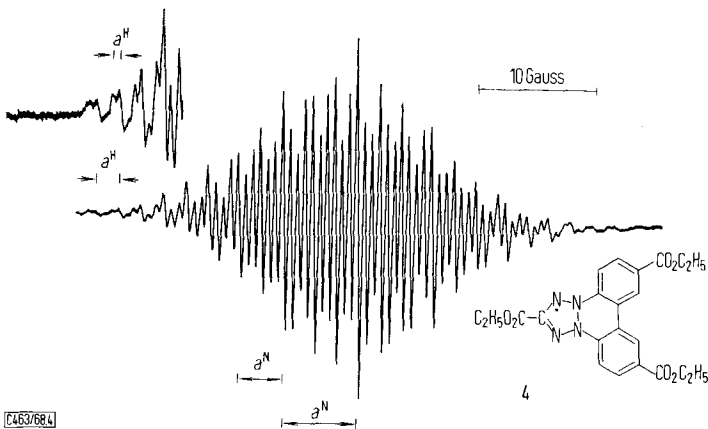
Das ESR-Spektrum des Radikals **2** ( $\text{R} = \text{Phenyl}$ ; Abbild. 1) besteht aus 29 breiten Linien<sup>8)</sup>. Es läßt sich mit den Kopplungskonstanten  $a^{\text{N}} = 7.5, 7.5, 3.75, 3.75$  und  $a^{\text{H}} = 1.85$  (4 H) Gauss simulieren und mit Vorbehalt so deuten, als käme es durch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit  $2 \times 2$  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 Tetrazolinylen<sup>7)</sup> und Verdazylen<sup>9)</sup> 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.

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

<sup>9)</sup> *F. A. Neugebauer, Mh. Chem.* **98**, 231 (1967).

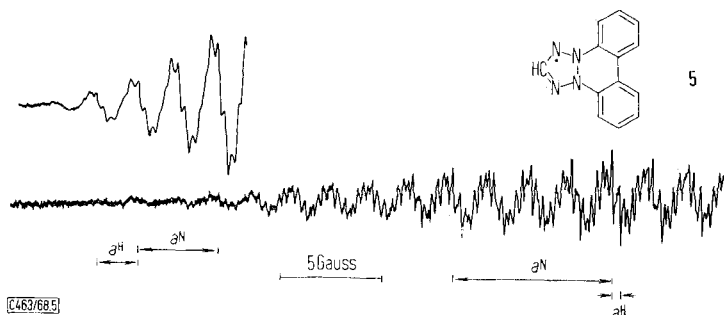


Abbild. 3. ESR-Spektrum von  $^{15}\text{N}$ -markiertem **2** in BenzolAbbild. 4. ESR-Spektrum von **4** in Benzol

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 ( $a^{\text{N}^x} = 2a^{\text{N}^y}$ ), sie wird durch den elektronenziehenden Einfluß der *p*-Äthoxycarbonylgruppe verkleinert. Wie in anderen Fällen korreliert auch hier die Spindichte mit der Hammettschen  $\sigma$ -Konstante<sup>10,7)</sup>.

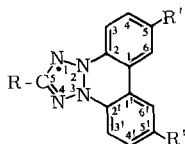
Das ESR-Spektrum (Abbild. 5) von **5** ( $\text{R} = \text{H}$ ) liefert Aufschluß über die Spindichte am zentralen Ringkohlenstoffatom. Wie bei **2** und **3** besteht es aus 29 Gruppen. Die Kopplungskonstante des R-Protons ist also erheblich kleiner als 1.85 Gauss. Bei extremer Verdünnung wird das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

<sup>10)</sup> 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 Tetrazolinylyle<sup>7)</sup> (2.0037–2.0038) und Verdazylye<sup>9)</sup> (2.0034–2.0036).

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

R	R'	<sup>14</sup> N <i>a</i> <sub>1,4</sub>	<sup>15</sup> N <i>a</i> <sub>1,4</sub>	<sup>14</sup> N <i>a</i> <sub>2,3</sub>	<sup>1</sup> H <i>a</i> <sub>R</sub>	<sup>1</sup> H <i>a</i> <sub>4,4',6,6'</sub>	<sup>1</sup> H <i>a</i> <sub>3,3'</sub>	<sup>1</sup> H <i>a</i> <sub>5,5'</sub>	<i>g</i>
<b>2</b> <sup>3)</sup> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	3.75	5.5	7.5	—	—	1.85	1.85	2.0036
<b>3</b> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	3.9	—	7.8	—	0.4	1.94	1.94	2.0035
<b>4</b> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3.8	—	6.3	—	0.63	1.9	—	2.0036
<b>5</b> <sup>3)</sup> H	H	3.85	—	7.7	0.4	0.4	1.9	1.9	2.0037
<b>6</b> <sup>3)</sup> CH <sub>3</sub>	H	3.75	—	7.5	~0.4	~0.4	1.9	1.9	2.0037
<b>7</b> <sup>11)</sup> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	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 *McLachlan*<sup>12)</sup>. Dabei wurden dieselben Parameter wie im Fall der Verdazylye<sup>13)</sup> und Tetrazolinylye<sup>7)</sup> verwendet:  $\beta_{C_a N_b} = 1.2 \beta_{CC}$ ,  $\beta_{N_b N_c} = \beta_{CC}$ ,  $\beta_{N_c C_d} = \beta_{CC}$ <sup>14)</sup>,  $\alpha_N = \alpha_C +$

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

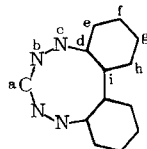
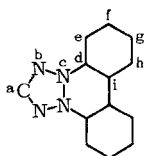
<sup>12)</sup> A. D. McLachlan, Molecular Physics **3**, 233 (1960).

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

<sup>14)</sup>  $\beta_{N_c C_d} = \beta_{CC}$  statt  $\beta_{N_c C_d} = 1.2 \beta_{CC}$ <sup>13)</sup> liefert bei den Verdazylyen eine bessere Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Spindichten.

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

Für die  $N_c - N_{c'}$ -Bindung von **5** nahmen wir wie bei den Tetrazolinylen<sup>7)</sup>  $\beta_{N_c N_{c'}}$  = 0.4  $\beta_{CC}$  (**5a**, **b**) bzw.  $\beta_{N_c N_{c'}}$  = 0.6  $\beta_{CC}$  (**5c**) an. Mit zunehmenden  $\beta_{N_c N_{c'}}$  steigt das Verhältnis  $\rho_c/\rho_b$  an: für  $\beta_{N_c N_{c'}} = 0 \beta_{CC}$  wird  $\rho_c/\rho_b \approx 1$  (Verdazyle), für  $\beta_{N_c N_{c'}} = \beta_{CC}$  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  $\beta_{N_c N_{c'}} = 0.6 \beta_{CC}$  (**5c**).



**5** (19  $\pi$ -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  $\pi$ -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*-Gleichung<sup>15)</sup>  $a^H = -23.7 \rho_c$  und der *Stone-Maki*-Gleichung<sup>16)</sup>  $a^N = 28.6 \rho^N$  erhalten.

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

Position	Experimentelle Werte ( <b>5</b> )		Berechnete Spindichten $\rho^{X_i}$				
	$a$ (Gauss)	$\rho^{X_i}$	<b>5a</b>	<b>5b</b>	<b>5c</b>	<b>5'a</b>	<b>5'b</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

<sup>15)</sup> H. M. McConnell, J. chem. Physics **24**, 632 (1956).

<sup>16)</sup> E. W. Stone und A. H. Maki, J. chem. Physics **39**, 1635 (1963). Tatsächlich ist  $a^N = (S^N + \sum_i Q_{N X_i}^N) \rho^N + \sum_i Q_{X_i N}^N \rho^{X_i}$ ;  $a^N = 28.6 \rho^N$  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 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> suspendiert, wurde mit wenig Natriumdithionit reduziert, die Benzollösung des Radikals (2–7) mit Wasser gewaschen und kurz mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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-<sup>15</sup>N<sub>2</sub>]tetrazoliumnitrat wurde aus <sup>15</sup>N-markiertem N.N'.C-Triphenyl-formazan<sup>7)</sup> hergestellt<sup>2)</sup>.

2.3-[Biphenylen-(2.2')]-5-äthoxycarbonyl-tetrazoliumnitrat (I, R = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = H, X = NO<sub>3</sub>): 4.0 g 5-Äthoxycarbonyl-2.3-diphenyl-tetrazoliumbromid in 200 ccm Äthanol + 200 ccm Wasser + 30 ccm 2n HNO<sub>3</sub> wurden mit der UV-Lampe belichtet, bis nach 20 Stdn. mit Natriumdithionit + 2n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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°.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> (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. eingengt und mit Benzol über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Brockmann) chromatographiert. Der Abdampfrückstand der roten Fraktionen lieferte aus DMF/Methanol 3.9 g rotes Formazan, Schmp. 151–152°.

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (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°.

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]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 (I, R = R' = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = NO<sub>3</sub>): 1.5 g Tetrazoliumchlorid (vorstehend) in 100 ccm Äthanol + 400 ccm Wasser + 10 ccm 2n HNO<sub>3</sub> wurden mit der UV-Lampe 15 Stdn. unter Kühlung belichtet, bis mit Natriumdithionit + 2n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> das Ausgangsformazan nicht mehr nachweisbar war. Die Reaktionsmischung wurde i. Vak. (Bad < 40°) bis auf 10 ccm eingengt, das ausgefallene Reaktionsprodukt abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert: 350 mg farblose Nadeln, Zers.-P. 260°.

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]NO<sub>3</sub> (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-tetrazolanyl (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  $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$  in 40 ccm 1 n  $Na_2CO_3$  versetzt (hellgelb  $\rightarrow$  dunkelbraun). Nach 5 Min. wurde die Wasserschicht abgelassen und unter Stickstoff die Benzolphase 3 mal 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.  $214^\circ$ .

$C_{22}H_{21}N_4O_6$  (437.4) Ber. C 60.40 H 4.84 N 12.81 Gef. C 60.71 H 4.88 N 12.80  
[463/68]

---