

Klaus Volkamer und Herbert W. Zimmermann

## Über *N*-Oxide von Imidazolylen

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 2. September 1969)

2,4,5-Trisubstituierte Imidazolyl-1-oxide **2** und -1,3-diooxide **7** wurden durch Dehydrierung entsprechender 1-Hydroxy-imidazole bzw. -imidazol-3-oxide **1** und **8** hergestellt. Die Radikale **2** und **7** sind im Gegensatz zu Nitroxid-Radikalen unbeständig und zerfallen in Lösung rasch. Die Struktur der Imidazolyl-1,3-diooxide **7a, b** konnte durch Rückreaktion mit Hydrochinon zu den entsprechenden 1-Hydroxy-imidazol-3-oxiden **8a, b** chemisch gesichert werden. Das beständigste Radikal der Reihe **7** ist 2-Phenyl-phenanthro[9,10-*d*]imidazolyl-1,3-dioxid (**7b**). Sein Zerfall wurde ESR-spektroskopisch in Dimethylformamid quantitativ verfolgt. Die Reaktionsordnung beträgt 2,5 in Bezug auf die Radikal-Konzentration. Sie zeigt an, daß dem Zerfall ein komplizierter Mechanismus zugrunde liegt. Die ESR-Spektren der kurzlebigen Radikale **2** und **7** wurden gemessen und interpretiert.

### *N*-Oxides of Imidazolyls

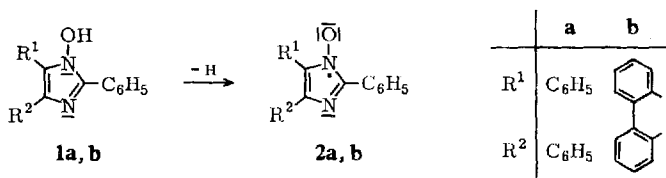
2,4,5-Trisubstituted imidazolyl 1-oxides **2** and imidazolyl 1,3-dioxides **7** could be synthesized by dehydrogenation of the corresponding 1-hydroxyimidazoles and 1-hydroxyimidazole 3-oxides **1** and **8**, respectively. The radicals **2** and **7** are unstable in solution in contrast to nitroxide radicals. The structure of the imidazolyl 1,3-dioxides **7a, b** was proved by their reaction with hydroquinone to yield the 1-hydroxyimidazole 3-oxides **8a, b**.

The most stable radical of the **7**-series is 2-phenylphenanthro[9,10-*d*]imidazolyl 1,3-dioxide (**7b**). The decay of **7b** in dimethylformamide was measured quantitatively by e.s.r. spectroscopy. The reaction-order was 2.5 with respect to the concentration of the radical. This indicates a complicated mechanism of decay.

The e.s.r. spectra of the short-life radicals **2** and **7** were recorded and interpreted.

### Imidazolyl-1-oxide

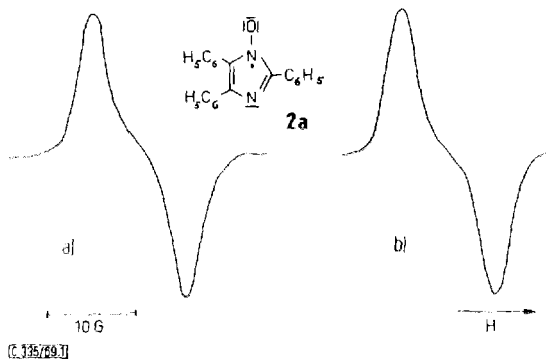
Die Imidazolyl-1-oxide **2a, b**<sup>1)</sup> wurden durch Dehydrierung der arylsubstituierten 1-Hydroxy-imidazole **1a, b**<sup>1, 2)</sup> hergestellt.



<sup>1)</sup> K. Volkamer, H. Baumgärtel und H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **79**, 941 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 947 (1967).

<sup>2)</sup> K. Volkamer und H. Zimmermann, *Chem. Ber.* **102**, 4177 (1969).

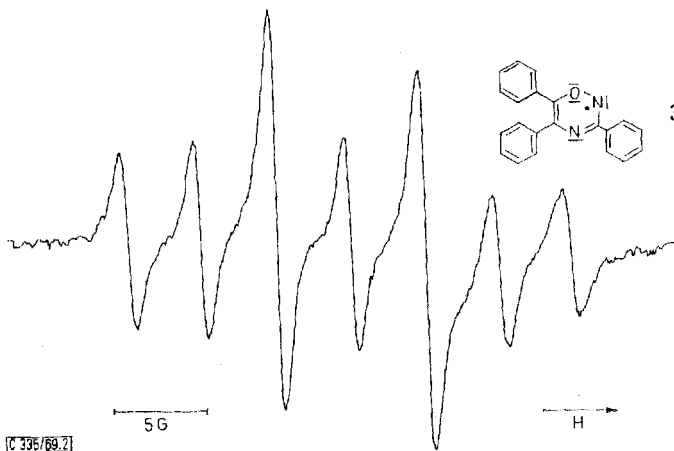
Die Dehydrierung von **1a** wurde in der Kälte mit Bleidioxid<sup>3)</sup> in Dioxan als Lösungsmittel durchgeführt. Das ESR-Spektrum des wenig beständigen Radikals **2a** zeigt ein



Abbild. 1. ESR-Spektrum von Lophinyl-1-oxid (**2a**) in Dioxan bei 25°C  
a) Experimentelles, b) simuliertes Spektrum

nicht aufgelöstes Triplett (Abbild. 1). Die Peaks haben eine ungewöhnlich große Halbwertsbreite. Durch ihre Überlagerung wird die mittlere Komponente des Triplets unterdrückt. Das ESR-Spektrum wurde simuliert. Beste Übereinstimmung ergab sich mit einer Kopplungskonstante von  $a_N = 3.5$  Gauß, einer Halbwertsbreite\*)  $\Delta H = 4.8$  Gauß und Gauß-Verteilung für die einzelnen Peaks (Abbild. 1). Der *g*-Faktor von **2a** beträgt 2.0058. Das Triplett kann auf die Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem Stickstoffkern der NO-Gruppe zurückgeführt werden.

Beim Kochen der Radikal-Lösung von **2a** tritt ein paramagnetisches stabiles Folgeprodukt **3** auf, dessen ESR-Spektrum in Abbild. 2 wiedergegeben ist. Die Fein-



Abbild. 2. ESR-Spektrum des durch Erhitzen von **2a** erhaltenen Folgeprodukts **3** in Dioxan bei 25°C

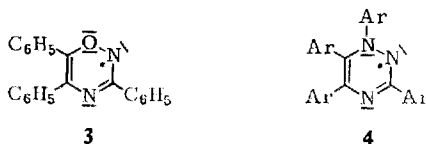
\*)  $\Delta H$  = Breite eines einzelnen Peaks im Absorptionssignal auf halber Höhe.

3) R. Kuhn und I. Hammer, Chem. Ber. **83**, 413 (1950).

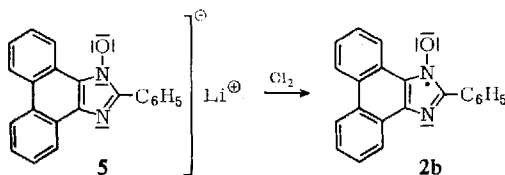
struktur des Signals läßt sich auf die Kopplung des Radikal-Elektrons mit zwei nicht äquivalenten Stickstoffkernen zurückführen mit Kopplungskonstanten, die sich wie 2:1 verhalten. Die Kopplungskonstanten betragen  $a_{N1} = 7.98$ ,  $a_{N2} = 3.99$  Gauß; der  $g$ -Faktor wurde zu 2.0062 bestimmt.

Rassat und Mitarbb.<sup>4)</sup> beobachteten bei der Oxydation von 2,4,5-Triphenylimidazol (Lophin) mit *p*-Nitro-perbenzoesäure in Methylenchlorid ein Radikal, dessen ESR-Signal das gleiche Kopplungsschema und ähnliche Kopplungskonstanten\*) wie **3** aufweist ( $a_{N1} = 8.4$ ,  $a_{N2} = 4.2$  Gauß). Die Autoren ordneten diesem Radikal die Struktur **2a** zu. Unsere Experimente legen dagegen den Schluß nahe, daß es sich bei **3** um ein Folgeprodukt von **2a** handelt, also einen Sechsringheterocyclus, dessen Stickstoffatome nicht äquivalent sind.

Über ein stabiles Aza-Analogon **4** von **3** wurde kürzlich von Blatter und Lukaszewski<sup>5)</sup> sowie von Wulff<sup>6)</sup> berichtet.



2-Phenyl-phenanthro[9.10-*d*]imidazolyl-1-oxid (**2b**) wurde nicht durch direkte Dehydrierung des entsprechenden 1-Hydroxy-imidazols **1b** mit Bleidioxid hergestellt, sondern indirekt durch Umsetzung einer Lösung des Lithiumsalzes **5** von **1b** in Benzonitril mit einer Lösung von Chlor im gleichen Lösungsmittel.



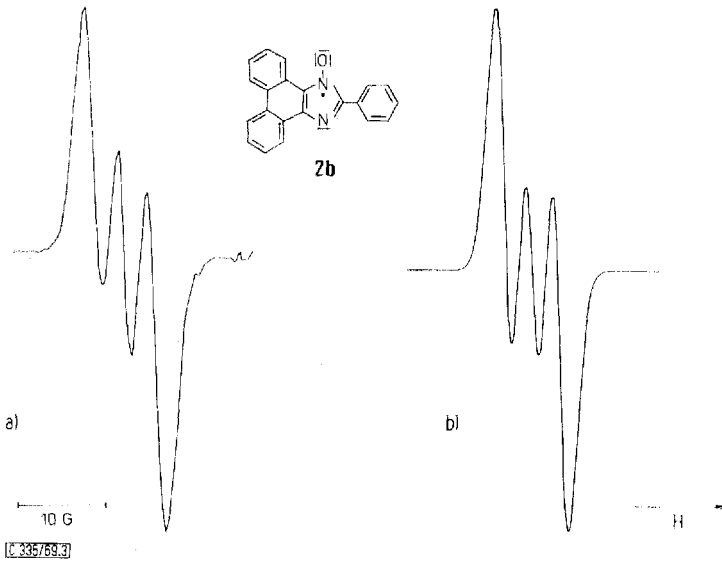
Das Radikal **2b** ist sehr kurzlebig. Die Messung des ESR-Spektrums erfolgte in einer Strömungsanordnung, in der die beiden Lösungen etwa 0.05 Sek. vor Eintritt in den Resonator gemischt wurden. Das ESR-Spektrum von **2b** (Abbild. 3) zeigt ein schlecht aufgelöstes Triplett mit einem  $g$ -Faktor von 2.0059 Gauß. Im Vergleich zu **2a** tritt im Spektrum von **2b** die mittlere Feinstrukturkomponente schon deutlich in Erscheinung. Das Spektrum läßt sich mit der Kopplungskonstante  $a_N = 3.55$  Gauß, der Halbwertsbreite  $\Delta H = 3.4$  Gauß und Gauß-Kurvenform simulieren (Abbild. 3). Das Triplett im ESR-Spektrum von **2b** läßt sich ebenso wie bei **2a** auf die Kopplung des Radikal-Elektrons mit dem Stickstoffkern der NO-Gruppe zurückführen. Die großen Halbwertsbreiten  $\Delta H$  von **2a, b** weisen auf weitere, nicht aufgelöste Hyperfeinstrukturkomponenten hin.

\*) Die Unterschiede in den Kopplungskonstanten können auf Lösungsmiteleinflüsse zurückgeführt werden.

4) G. Chapelet-Letourneux, H. Lemaire und A. Rassat, Bull. Soc. chim. France **11**, 3283 (1965).

5) H. M. Blatter und H. Lukaszewski, First international Congress of Heterocyclic Chemistry, Albuquerque, New Mexico 1967.

6) J. Wulff, Dissertat., Univ. München 1968.

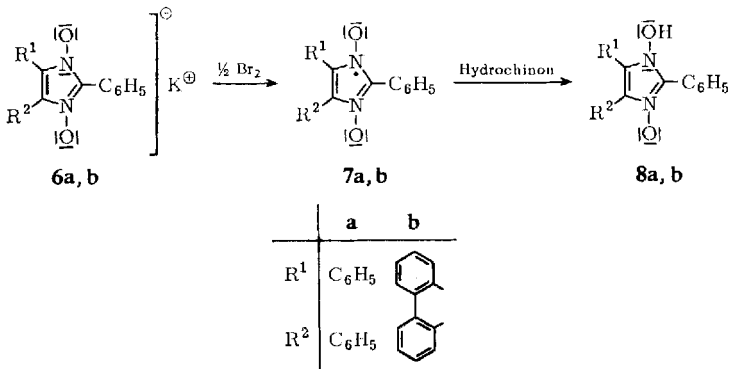


Abbild. 3. ESR-Spektrum von 2-Phenyl-phenanthro[9,10-*d*]imidazolyl-1-oxid (**2b**) in Benzonitril bei 25°

a) Experimentelles, b) simuliertes Spektrum

### Imidazolyl-1,3-dioxide

Die Darstellung und ESR-spektroskopische Untersuchung der Imidazolyl-1,3-dioxide **7a,b** erfolgte in Analogie zu **2b** durch Umsetzung der Alkalisalze **6a,b** der entsprechenden 1-Hydroxy-imidazol-3-oxide **8a,b** mit Brom in einer Strömungsapparatur. Als Lösungsmittel wurde Dimethylformamid verwendet.

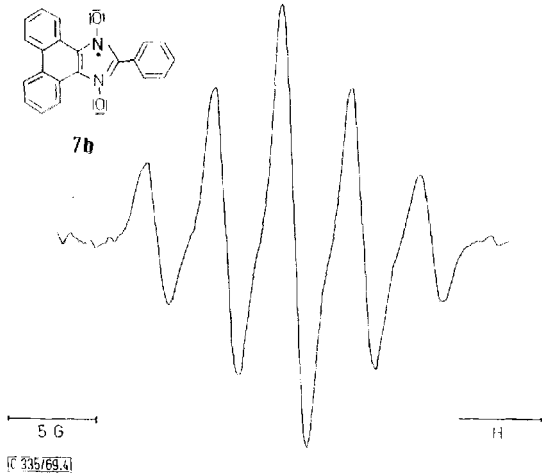


Die Strukturen von **7a,b** konnten durch Titration von Radikal-Lösungen, die bei -45° erzeugt wurden, mit eingestellter Hydrochinonlösung gesichert werden.

Der Radikal-Gehalt der Lösungen von **7a** ergab sich zu 40–45%, derjenige von **7b** zu 70–75%, bezogen auf die eingesetzte Halogenmenge. In beiden Fällen kristallisierten nach der Titration die entsprechenden 1-Hydroxy-imidazol-3-oxide **8a,b** zu

etwa 90%, bezogen auf die Halogeneinwaage, aus. Dieser Befund weist darauf hin, daß sich die gebildeten Radikale **7a** und **7b** bereits vor der Titration teilweise mit dem Lösungsmittel zu den Grundkörpern **8a** und **8b** umsetzen.

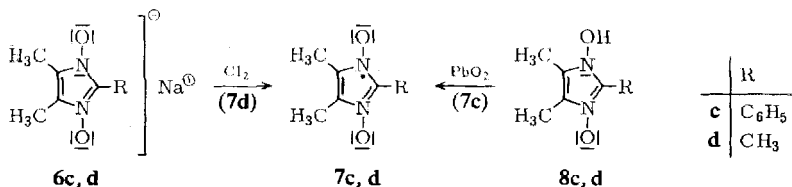
Das ESR-Spektrum des rotviolettten Imidazolyl-1,3-dioxids **7a** ( $\lambda_{\max}$  548 m $\mu$ ) besteht ebenso wie das des tiefblauen **7b** ( $\lambda_{\max}$  613 m $\mu$ ) aus fünf Resonanzlinien im Intensitätsverhältnis 1:2:3:2:1. Als Beispiel ist das Spektrum von **7b** in Abbild. 4 wiedergegeben.



Abbild. 4. ESR-Spektrum von 2-Phenyl-phenanthro[9,10-d]imidazolyl-1,3-dioxid (**7b**) in Dimethylformamid bei 25°

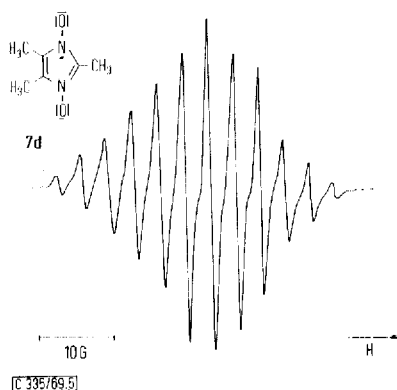
Die Feinstruktur des Signals entspricht der Wechselwirkung des Radikal-Elektrons mit zwei äquivalenten Stickstoffkernen. Die Kopplungskonstante beträgt für **7a**  $a_N = 3.61$  Gauß, für **7b**  $a_N = 3.89$  Gauß. Die  $g$ -Faktoren ergaben sich für **7a, b** jeweils zu 2.0071. Die Simulation der Spektren führte mit den Halbwertsbreiten  $\Delta H = 3.0$  bzw. 1.5 Gauß für **7a, b** zur besten Übereinstimmung mit dem Experiment. Den Peaks wurde Gauß-Verteilung zugrunde gelegt. Da experimentelle und simulierte Spektren praktisch übereinstimmen, wurde auf eine Wiedergabe der Spektrensimulation verzichtet.

Das schwach gelbe 4,5-Dimethyl-2-phenyl-imidazolyl-1,3-dioxid (**7c**) konnte durch Dehydrierung von 1-Hydroxy-4,5-dimethyl-2-phenyl-imidazol-3-oxid (**8c**) mit Bleidioxid in Toluol hergestellt werden. Das ESR-Spektrum von **7c** zeigt in Analogie zu **7a, b** fünf Resonanzlinien mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:3:2:1, die der Kopplung des ungepaarten Elektrons mit zwei äquivalenten Stickstoffkernen ent-



sprechen. Die Kopplungskonstante beträgt  $a_N = 7.24$  Gauß, der  $g$ -Faktor 2.0068. Aus der Simulation folgt die Halbwertsbreite zu  $\Delta H = 2.0$  Gauß und Lorentz-Kurvenform. Die Kopplung des Radikal-Elektrons mit den Protonen der Methylgruppen in 4- und 5-Stellung und denjenigen des Phenylrings lassen sich im Spektrum nicht nachweisen.

Zur Darstellung des schwach gelben 2.4.5-Trimethyl-imidazolyl-1.3-dioxids (**7d**) wurde das Natriumsalz **6d** von 1-Hydroxy-2.4.5-trimethyl-imidazol-3-oxid (**8d**) in Nitrobenzol mit Chlor umgesetzt. Wegen der schlechten Löslichkeit in Nitrobenzol konnte das ESR-Spektrum von **7d** nicht wie bei **7a, b** in der Strömungsapparatur vermessen werden. Das Radikal wurde vielmehr sofort nach der Herstellung im ESR-Spektrometer untersucht. Da sein Zerfall bereits während der Messung einsetzte, ist das ESR-Spektrum nicht vollkommen inversionssymmetrisch (Abbild. 5).



Abbild. 5. ESR-Spektrum von 2.4.5-Trimethyl-imidazolyl-1.3-dioxid (**7d**) in Nitrobenzol bei 25°

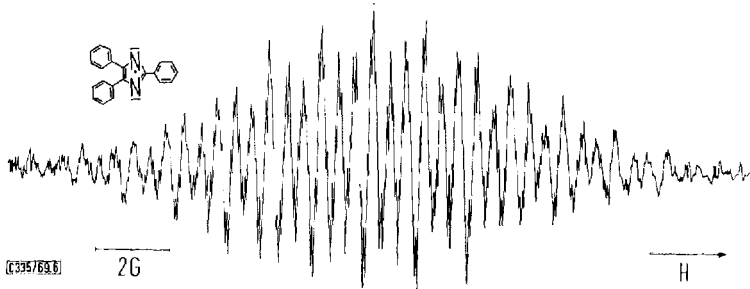
Es konnte mit den Kopplungskonstanten  $a_N = 6.82$  Gauß für zwei äquivalente Stickstoffatome,  $a_{CH_3} = 3.41$  Gauß für drei äquivalente Protonen einer Methylgruppe,  $\Delta H = 1.5$  Gauß und Lorentz-Kurvenform simuliert werden. Der  $g$ -Faktor beträgt 2.0067.

Im ESR-Spektrum von **7d** beobachtet man, abgesehen von der Kopplung des Radikal-Elektrons mit den Stickstoffkernen, nur noch die Kopplung mit den Protonen einer Methylgruppe. Aus der Symmetrie des Moleküls folgt, daß es sich dabei um die Methylgruppe in 2-Stellung handeln muß. Die äquivalenten Methylgruppen in 4- und 5-Stellung tragen zur Feinstruktur des Signals nicht bei. Das gleiche Verhalten zeigen die Methylprotonen von **7c**.

Ein Vergleich der Kopplungskonstanten  $a_N$  der arylsubstituierten Imidazolyl-*N*-oxide **2a, b** und **7a, b** untereinander zeigt, daß sie in engen Grenzen zwischen 3.5 und 3.9 Gauß variieren. Die Stickstoffkopplungskonstante ist näherungsweise der Spinpopulation am betrachteten Zentrum proportional<sup>7)</sup>. Damit läßt sich die Spinpopulation an den Stickstoffatomen der NO-Gruppen bei Mono- und Di-*N*-oxiden

<sup>7)</sup> Vgl. z. B. F. Gerson, Hochauflösende ESR-Spektroskopie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1967.

von Imidazolylen abschätzen. Sie beträgt für die beiden Radikaltypen **2** und **7** übereinstimmend ca. 0.1–0.2. Das Radikal-Elektron ist demnach nicht wie bei den Nitroxiden an den NO-Gruppen lokalisiert, sondern über das ganze Molekül verteilt. Die Kopplung des Radikal-Elektrons mit den Aromatenprotonen konnte aufgrund der großen Halbwertsbreite nicht aufgelöst werden. Demgegenüber zeigen die Imidazolye selbst außergewöhnlich linienreiche ESR-Spektren, wie das Beispiel des Lophinyls<sup>8)</sup> zeigt (Abbild. 6).



Abbild. 6. ESR-Spektrum von Lophinyl in Toluol bei 25°

Im Gegensatz zu den ausschließlich arylsubstituierten Radikalen beobachtet man bei den methylsubstituierten Imidazolyl-*N*-oxiden wesentlich höhere Kopplungskonstanten  $a_N$ . Dieser Befund ist darauf zurückzuführen, daß durch die Verkleinerung des  $\pi$ -Elektronensystems die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Radikal-Elektrons im Heterocyclus vergrößert wird und damit die Kopplungskonstante  $a_N$ .

### Kinetik des Radikalzerfalls von **7b**

Wie bereits erwähnt wurde, sind die *N*-Oxide der Imidazolye instabil und zerfallen schnell in Lösung. Es war deshalb nicht möglich, die Radikale in Substanz zu isolieren. Um einen Anhaltspunkt für den Mechanismus des Zerfalls zu erhalten, haben wir kinetische Untersuchungen am stabilsten Radikal der Reihe, **7b**, in Dimethylformamid durchgeführt. Der Zerfall wurde quantitativ ESR-spektroskopisch bei 25° verfolgt.

Wie sich leicht zeigen läßt, ist die von Null verschiedene Amplitude  $I$  eines ESR-Signals an einer beliebigen Resonanzstelle bei konstanter Temperatur und Halbwertsbreite  $\Delta H$  der Radikal-Konzentration  $C$  direkt proportional.

$$I = \alpha \cdot C$$

Zur Bestimmung des Proportionalitätsfaktors  $\alpha$  müssen  $C$  und  $I$  zu einer gegebenen Zeit  $t$  bekannt sein. Dazu wurde **7b** in einer speziell eingerichteten Apparatur (siehe Beschreibung der Versuche) zur Zeit  $t = 0$  erzeugt, anschließend in die Meßzelle des ESR-Spektrometers gebracht und der zeitliche Abfall der Signalamplitude  $I(t)$  gemessen. Die Apparatur gestattete es, zu einer gegebenen Zeit  $t > 0$  unabhängig voneinander  $I(t)$  und  $C(t)$  zu bestimmen. Damit ist  $\alpha$  zugänglich und die Radikal-Konzentration kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt aus der Amplitude  $I$  des ESR-Signals ermittelt werden. Eine typische Zerfallskurve  $C(t)$  von **7b** zeigt Abbild. 7.

<sup>8)</sup> K. Volkamer, Dissertat., Univ. Freiburg 1969.

Das Zerfallsgesetz für **7b** lautet formal:

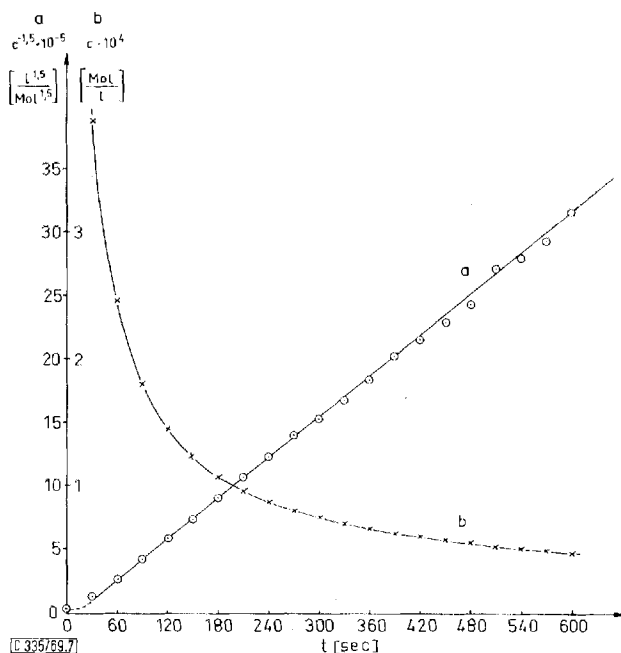
$$\frac{dC}{dt} = -kC^N$$

Nach Integration ergibt sich:

$$\left(\frac{1}{C}\right)^{N-1} = (N-1)kt + \left(\frac{1}{C_0}\right)^{N-1}$$

$N$  = Ordnung der Reaktion in bezug auf die Radikal-Konzentration  $C$ .

$C_0$  = Formale Anfangskonzentration zur Zeit  $t = 0$ .



Abbild. 7. Zeitabhängigkeit des Zerfalls von 2-Phenyl-phenanthro[9.10-d]imidazolyl-1.3-dioxid (**7b**) in Dimethylformamid bei 25°

a: ausgezogener Teil:  $C^{-1.5} = 1.5 kt + C_0^{-1.5}$ , gestrichelter Teil: Induktionsperiode  
b:  $C = C(t)$

Trägt man  $(1/C)^{N-1}$  gegen  $t$  auf, so erhält man für  $t > 30$  Sek. mit  $N = 2.5$  eine Gerade (Abbild. 7). Die Ordnung der Zerfallsreaktion beträgt damit in diesem Bereich 2.5. Aus der Steigung der Geraden folgt die Geschwindigkeitskonstante  $k$  des Radikalzerfalls bei 25° in Dimethylformamid zu:

$$k = (3.6 \pm 2) \cdot 10^3 \text{ Mol}^{-1.5} \text{ sec}^{-1} / 1.5$$

Extrapoliert man die Gerade auf  $t = 0$ , so ergibt sich ein schwach negativer Ordinatenabschnitt. Daraus muß man schließen, daß die Zerfallsreaktion eine Induktionsperiode besitzt (Abbild. 7, gestrichelter Teil der Kurve). Die Konzentration zur Zeit  $t = 0$  wurde durch direkte Titration der Radikal-Lösung bei 40° bestimmt.



Für den Radikalzerfall hätte man zunächst die erste Reaktionsordnung erwartet. Die Induktionsperiode der Reaktion und die hohe, gebrochene Reaktionsordnung zeigen an, daß dem Zerfall ein komplizierter Mechanismus zugrunde liegt, dessen Aufklärung weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben muß.

Herrn Dr. H. Baumgärtel möchten wir für Diskussionen, Herrn Dipl.-Phys. E. Ohmes für die Überlassung des Simulationsprogrammes zur Berechnung der ESR-Spektren herzlich danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche

Die als Ausgangsmaterialien für die Radikal-Herstellung verwendeten 1-Hydroxy-imidazole bzw. 1-Hydroxy-imidazol-3-oxide und ihre Alkalisalze wurden nach Literaturvorschriften hergestellt<sup>2,9,10</sup>.

*2.4.5-Triphenyl-imidazolyl-1-oxid (Lophinyl-1-oxid) (2a)*: 50 mg (0.16 mMol) *1-Hydroxy-lophin (1a)* werden in 10 ccm Dioxan in der Hitze gelöst und mit etwa 300 mg *Bleidioxid*<sup>3)</sup> in der Kälte versetzt. Nach kräftigem Schütteln wird die Radikal-Lösung abfiltriert und anschließend vermessen.

*Umlagerung von 2a in 3.5.6-Triphenyl-1.2.4-oxadiazinyl (3)*: 50 mg (0.16 mMol) *1-Hydroxy-lophin (1a)* werden mit etwa 500 mg *Bleidioxid*<sup>3)</sup> in 10 ccm Dioxan 5 Min. zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung wird abfiltriert und anschließend vermessen.

*2-Phenyl-phenanthro[9.10-d]imidazolyl-1-oxid (2b)*: Eine Lösung von 2.5 g (8 mMol) des *Lithiumsalzes 5* von *1-Hydroxy-2-phenyl-phenanthro[9.10-d]imidazol (1b)* in 500 ccm Benzotrinitril wird mit einer *Chlor-Lösung* im gleichen Lösungsmittel (5 mÄquiv. Chlor in 500 ccm) in einer Strömungsapparatur ca. 3 cm vor der Meßzelle vermischt. Gute Auflösung der ESR-Spektren erreicht man, wenn man die gebildeten Radikale 0.05 bis 0.06 Sek. nach dem Mischen vermißt.

*2.4.5-Triphenyl-imidazolyl-1.3-dioxid (7a)*: Das rotviolette Radikal **7a** wird wie **2b** in einer Strömungsapparatur vermessen. Die beiden Lösungen enthalten 0.875 g (2.5 mMol) des *Kaliumsalzes 6a* von *1-Hydroxy-2.4.5-triphenyl-imidazol-3-oxid (8a)* und 0.0525 ccm (2.0 mÄquiv.) *Brom* in jeweils 100 ccm Dimethylformamid. Das gebildete Radikal **7a** wird 0.5–1.0 Sek. nach dem Vereinigen der Lösungen vermessen.

*2-Phenyl-phenanthro[9.10-d]imidazolyl-1.3-dioxid (7b)*: Zur Untersuchung der ESR-Spektren des tiefblauen Radikals **7b** in der Strömungsapparatur werden 2.5–3.0 Sek. vor der Messung zwei Lösungen von 1.0 g (2.74 mMol) des *Kaliumsalzes 6b* von *1-Hydroxy-2-phenyl-phenanthro[9.10-d]imidazol-3-oxid (8b)* und 0.07 ccm (2.74 mÄquiv.) *Brom* in jeweils 300 ccm Dimethylformamid vereinigt.

*4.5-Dimethyl-2-phenyl-imidazolyl-1.3-dioxid (7c)*: Das schwach gelbe Radikal **7c** entsteht bei der Dehydrierung von 50 mg (0.25 mMol) *1-Hydroxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-imidazol-3-oxid (8c)* mit 300 mg *Bleidioxid*<sup>3)</sup> in 20 ccm Dioxan oder Toluol. Nach dem Abfiltrieren wird die Radikal-Lösung sofort vermessen.

Das ESR-Spektrum von **7c** wird von einem Signal geringer Intensität überlagert, das aus drei Linien besteht und einen kleineren *g*-Faktor als **7c** besitzt.

<sup>9)</sup> G. La Parola, Gazz. chim. ital. **75**, 216 (1945).

<sup>10)</sup> J. B. Wright, J. org. Chemistry **64**, 1620 (1964).

**2.4.5-Trimethyl-imidazolyl-1.3-dioxid (7d):** Das schwach gelbe Radikal **7d** wird durch Oxydation einer Suspension von 100 mg (0.61 mMol) des Natriumsalzes **6d** von 1-Hydroxy-2.4.5-trimethyl-imidazol-3-oxid (**8d**) in 25 ccm Nitrobenzol mit Chlor erzeugt und anschließend sofort ESR-spektroskopisch vermessen.

Die Ddehydrierung von **8d** mit Bleidioxid in siedendem Dioxan führt zu paramagnetischen Zersetzungsprodukten, die das ESR-Spektrum von **7d** erheblich stören.

**Titration der Radikale 7a, b mit Hydrochinon:** **7a:** 250 mg (0.68 mMol) des Kaliumsalzes **6a** werden in 10 ccm Dimethylformamid gelöst, auf  $-40^\circ$  gekühlt und anschließend mit 100 ccm Toluol von  $-40^\circ$  versetzt. Es entsteht eine schwach gelbe Suspension. Nach Zugabe von 0.01 ccm (0.392 mÄquivv.) Brom unter Rühren bildet sich das rotviolette Radikal **7a**. Es wird nach 30 Sek. mit einer eingestellten Lösung von Hydrochinon in Dioxan/Toluol (0.0431 mÄquivv./ccm) bis zum Farbumschlag titriert. Verbrauch an Hydrochinonlösung 3.75 ccm (0.162 mÄquivv.). Ausb. an **7a** 41%, bezogen auf eingesetzte Brommenge.

Alle Arbeitsgänge müssen unter Stickstoff ausgeführt werden.

**7b:** Wie vorstehend werden 305 mg (0.84 mMol) Kaliumsalz **6b** in 10 ccm Dimethylformamid und 200 ccm Toluol bei  $-40^\circ$  mit 0.0115 ccm (0.45 mÄquivv.) Brom umgesetzt. Anschließend Titration von **7b** mit eingestellter Hydrochinon-Lösung (0.0245 mÄquivv./ccm) bis zum Farbumschlag. Verbrauch 13.95 ccm (0.342 mÄquivv.). Ausb. **7b** 76%, bezogen auf eingesetztes Brom.

Die bei der Titration von **7a, b** gebildeten Grundkörper **8a, b** werden nach 30 Min. abgesaugt.

Ausb. **8a:** 110 mg = 86%, bezogen auf eingesetzte Brommenge.

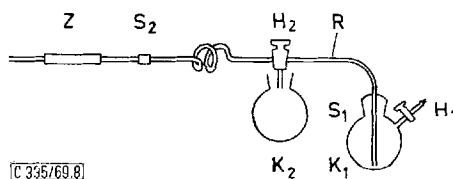
Ausb. **8b:** 145 mg = 98%, bezogen auf eingesetzte Brommenge.

Identifizierung von **8a, b** durch Schmelzpunkt und Vergleich der IR-Spektren mit authent. Proben.

Aus den Versuchen geht hervor, daß die Radikale **7a, b** das Molekülgerüst der Grundkörper **8a, b** besitzen.

Messung der Zerfallskinetik von **7b**.

1. *Apparatur* (Abbild. 8): Der 150-ccm-Rundkolben  $K_1$  mit seitlich angesetztem Hahn  $H_1$



Abbild. 8. Apparatur zur Messung der Zerfallskinetik von **7b**, Beschreibung im Text

ist durch die Schlißverbindung  $S_1$  an das Glasrohr  $R$  angesetzt.  $R$  reicht auf der einen Seite bis zum Boden von  $K_1$  und ist auf der anderen Seite über die Schlißverbindung  $S_2$  und eine Glasspirale zum Spannungsausgleich mit der Meßzelle  $Z$  verbunden. Durch Einleiten von Stickstoff durch  $H_1$  kann eine Lösung von  $K_1$  in  $Z$  gedrückt werden. Eine von  $K_1$  über  $R$  in  $Z$  strömende Lösung läßt sich durch Umlegen des Schwanzhahnes  $H_2$  unterbrechen oder in den unter  $H_2$  angebrachten 250-ccm-Rundkolben  $K_2$  umleiten.

2. *ESR-Spektroskopische Messung des Zerfalls von 7b:* In einem Vorversuch wird das ESR-Spektrometer auf ein Maximum des Signals von **7b** eingestellt. Anschließend werden 60 mg (0.17 mMol) des Kaliumsalzes **6b** in 50 ccm Dimethylformamid in Kolben  $K_1$  gelöst

und zur Herstellung des Radikals **7b** unter starkem Schütteln mit 0.002 ccm (0.0787 mÄquivv.) *Brom* versetzt. Gleichzeitig wird auf dem laufenden Registrierpapier des Schreibers eine Marke geschrieben (Nullpunkt der Zeitskala), der Kolben  $K_1$  über  $S_1$  an R angeschlossen und die tiefblaue Radikal-Lösung mit Stickstoff über  $H_2$  in Z gedrückt. Schließen von  $H_2$  unterbricht die Verbindung zwischen Z und  $K_1$  (und  $K_2$ ). Die Abnahme der Radikal-Konzentration in Z wird jetzt ESR-spektroskopisch verfolgt (Abbild. 7), wobei man im Abstand von 1 Min. Zeitmarken auf das Registrierpapier gibt. Zum Abschluß erfolgt Messung der Nulllinie.

3. *Bestimmung des Proportionalitätsfaktors  $\alpha$* : Wenige Sek. nach Beginn der Zerfallsmessung in Z drückt man zur Zeit  $t$  aus  $K_1$  über  $H_2$  Radikal-Lösung in  $K_2$ .  $K_2$  enthält 100 ccm Toluol von  $-80^\circ$ . Das Gesamtgewicht  $G_1$  aus verschlossenem Kolben  $K_2$  und Toluol wird vor Zugabe der Radikal-Lösung bei Raumtemperatur bestimmt. Man ermittelt anschließend den Gehalt der gekühlten Radikal-Lösung in  $K_2$  durch Titration mit eingestellter *Hydrochinon*-Lösung in Dimethylformamid (Verbrauch =  $V_1$ ) und wiegt nach Erwärmen auf Raumtemp. den verschlossenen Kolben  $K_2$  mit Lösung (Gewicht  $G_2$ ). Das Volumen  $V_2$  der in den Kolben  $K_2$  gedrückten Radikal-Lösung ist dann:

$$V_2 = (G_2 - G_1 - V_1 \cdot \rho) / \rho$$

$\rho$  = Dichte von Dimethylformamid.

Der Radikalgehalt  $M$  der Lösung in  $K_2$  ist durch Titration bekannt.

Die Radikal-Konzentration  $C$  zur Zeit  $t$  beträgt:  $C = M/V_2$ .  $t$  ist der Mittelwert aus den Zeiten  $t_1$  und  $t_2$ , dem Anfang und Ende des Einleitens der Radikal-Lösung in  $K_2$ .

Aus der Signalamplitude  $I$  zur Zeit  $t$  ergibt sich  $\alpha$  zu:  $\alpha = I/t$ .

Die Temperatur der Meßzelle wurde während des Radikal-Zerfalls gemessen.

[335/69]