

Über verbrückte Diaryl- und Triarylammin-Radikalkationen

Stephan Bamberger, Dieter Hellwinkel** und Franz Alfred Neugebauer*

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abt. Organische Chemie,
D-6900 Heidelberg, Jahnstr. 29, und
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg**,
D-6900 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

Eingegangen am 9. Januar 1975

Die verbrückten Diaryl- und Triarylammin-Radikalkationen **2–6**, **8** und **9** wurden in Trifluoressigsäure durch Oxidation der entsprechenden Amine mit Bleitetraacetat erzeugt und stationär oder im Durchfluß ESR-spektroskopisch untersucht. Der Einfluß der *o,o'*-Brücken auf die Eigenschaften der Amin-Radikalkationen wird diskutiert.

Bridged Diaryl- and Triarylamine Radical Cations

The bridged diaryl- and triarylamine radical cations **2–6**, **8**, and **9** were generated in trifluoroacetic acid by oxidation of the parent amines with lead tetraacetate and studied by e. s. r. spectroscopy, stationary or in a flow system. The influence of the *o,o'*-bridging on the properties of the amine radical cations is discussed.

In Diaryl-¹⁾ und Triarylamminen^{1–3)} sind die Arylreste um ihre Bindungsachse verdrillt und propellerartig um den zentralen Stickstoff angeordnet. Es existieren zwar Hinweise, daß der Stickstoff insbesondere in Triarylamminen eine annähernd planare Bindungsanordnung besitzt, doch ist nicht ausgeschlossen, daß bei Vorliegen größerer *o*-Substituenten auch pyramidale Konformationen auftreten können^{4,5)}. Dementsprechend kann man erwarten, daß in Triarylammin-Radikalkationen wie in den isoelektronischen Triarylmethyl-Radikalen⁶⁾ die Arylreste aus sterischen Gründen sicher ebenfalls verdrillt vorliegen⁷⁾. Auch in den Diarylammin-Radikalkationen bilden die Aryl-Substituenten sehr wahrscheinlich keine gemeinsame Ebene mit dem zentralen Aminium-Stickstoff. Die Verdrillung der Arylreste, die die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons mitbestimmt⁸⁾, läßt sich sicher beeinflussen, möglicherweise herabsetzen, wenn man die Arylreste über die *o*-Positionen miteinander verbrückt. Um den Einfluß solcher Brücken bzw. der zunehmenden Einebnung auf die Spindichteverteilung im Diphenylamin- (**1**) und Triphenylamin-

¹⁾ C. W. N. Cumper und A. P. Thurston, J. Chem. Soc. B 1971, 422.

²⁾ G. R. Freeman, H. A. Levy und G. M. Brown, Acta Crystallogr. 25, Suppl. 145 (1969).

³⁾ Y. Sasaki, K. Kimura und M. Kubo, J. Chem. Phys. 31, 477 (1959).

⁴⁾ D. Hellwinkel, M. Melan und C. R. Degel, Tetrahedron 29, 1895 (1973).

⁵⁾ D. Hellwinkel, M. Melan, W. Egan und C. R. Degel, Chem. Ber. 108, 2219 (1975).

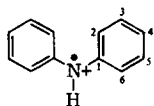
⁶⁾ P. Anderson und B. Klewe, Acta Chem. Scand. 16, 1817 (1962).

⁷⁾ IR-Daten der Tris(4-methylphenyl)amin-Radikalkation-Salze stimmen mit einer Propellerstruktur überein; D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc. 1957, 4804.

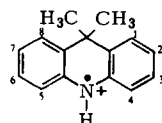
⁸⁾ F. A. Neugebauer, S. Bamberger und W. R. Groh, Chem. Ber. 108, 2406 (1975), vorstehend.

Radikalkation (7) näher kennenzulernen, haben wir einige verbrückte Diphenylamin-(2–6) und Triphenylamin-Radikalkationen (8, 9) erzeugt und ESR-spektroskopisch untersucht.

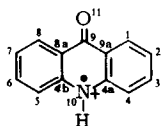
Die Oxidation des 9,9-Dimethyl-9,10-dihydroacridins in Trifluoressigsäure mit Bleitetraacetat ergibt das tiefblaue (λ_{\max} , 712 nm) Radikalkation 2, das in Lösung längere Zeit stabil ist, obwohl die „p“-Positionen 2 und 7 unsubstituiert sind, und keine sterische Behinderung einer möglichen Reaktion an diesen Stellen vorliegt (vgl. l. c.^{9–11, 12}). Die auffallend höhere Stabilität von 2 im Vergleich zu 1⁸⁾ ist offensichtlich eine Folge der verbesserten Einebnung des π -Elektronensystems. Mit dem beschriebenen Oxidationsverfahren erhält man auch das rote (λ_{\max} , 832 nm) 5H-Dibenz[bf]azepin-Radikalkation (5), das blauviolette (λ_{\max} 650 sh, 700 nm) 5,5,9,9-Tetramethyl-5H,9H-chino[3,2,1-de]acridin-Radikalkation (8) und das blauviolette (λ_{\max} 585, 700 sh nm) 4,4,8,8,12,12-Hexamethyl-4H,8H,12H-benzo[1,9]chinolizino[3,4,5,6,7-defg]acridin-Radikalkation (9)¹³⁾. Die Radi-



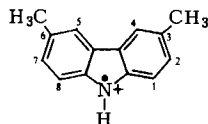
$$1^{8)}: a(N) = 9.03 \text{ G}, a(H_{NH}) = 10.98 \text{ G}, \\ a(H_{2,6,2',6'}) = 3.46 \text{ G}, \\ a(H_{3,5,3',5'}) = 1.31 \text{ G}, \\ a(H_{4,4'}) = 4.86 \text{ G}; g = 2.0027$$



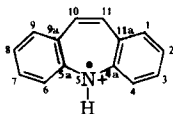
$$2: a(N) = 8.56 \text{ G}, a(H_{NH}) = 10.06 \text{ G}, \\ a(H_{4,5}) = 3.19 \text{ G}, a(H_{2,7}) = 4.73 \text{ G}, \\ a(H_{3,6}) = 1.14 \text{ G}, a(H_{1,8}) = 0.93 \text{ G}, \\ g = 2.0027$$



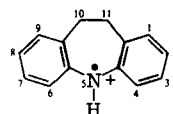
$$3^{14)}: a(N) = 7.65 \text{ G}, a(H_{NH}) = 8.88 \text{ G}, \\ a(H_{4,5}) = 4.73 \text{ G}, a(H_{2,7}) = 4.04 \text{ G}, \\ a(H_{1,8,3,6}) = 1.28 \text{ G (2H)}, 0.20 \text{ G (2H)}; \\ g = 2.0033$$



$$4: a(N) = 6.89 \text{ G}, a(H_{NH}) = 8.09 \text{ G}, \\ a(H_{1,8}) = 3.84 \text{ G}, a(H_{2,4,5,7}) = 0.80 \text{ G}, \\ a(H_{CH_3}) = 6.57 \text{ G}; g = 2.0027$$



$$5^{14)}: a(N) = 7.25 \text{ G}, a(H_{NH}) = 8.43 \text{ G}, \\ a(H_{2,8}) = 2.23 \text{ G}, a(H_{3,7}) = 0.78 \text{ G}, \\ a(H_{4,6}) = 1.80 \text{ G}, a(H_{10,11}) = 3.36 \text{ G}; \\ g = 2.0027$$



$$6: a(N) = 8.60 \text{ G}, a(H_{NH}) = 10.15 \text{ G}, \\ a(H) = 5.05 \text{ G (2H)}, 4.85 \text{ G (2H)}, \\ 3.55 \text{ G (4H)}, 1.15 \text{ G (4H)}; \\ g = 2.0027$$

⁹⁾ D. H. Iles und A. Ledwith, J. C. S. Chem. Commun. **1968**, 498.

¹⁰⁾ F. A. Neugebauer, H. Fischer, S. Bamberger und H. O. Smith, Chem. Ber. **105**, 2694 (1972).

¹¹⁾ P. Beresford, D. H. Iles, L. J. Kricka und A. Ledwith, J. C. S. Perkin I **1974**, 276.

¹²⁾ J. F. Ambrose und R. F. Nelson, J. Electrochem. Soc. **115**, 1159 (1968) [C. A. **69**, 112834f (1968)].

¹³⁾ D. Hellwinkel und M. Melan, Chem. Ber. **107**, 616 (1974).

¹⁴⁾ Vorläufige Zuordnung aufgrund von McLachlan-Rechnungen.

kalkationen des 9-Acridons (3), des 3,6-Dimethylcarbazols (4) und des 10,11-Dihydro-5H-dibenz[*b,f*]azepins (6) dagegen müssen wegen ihrer kurzen Lebensdauer im Durchfluß erzeugt werden, indem man das Amin (10^{-3} – $5 \cdot 10^{-3}$ M oder gesättigte Lösung) in Trifluoressigsäure mit Bleitetraacetat (10^{-3} M) in Trifluoressigsäure unmittelbar vor der Meßstelle im Resonator zur Reaktion bringt. Unsere Versuche, das unsubstituierte Carbazol-Radikalkation auf diese Weise ESR-spektroskopisch nachzuweisen, hatten keinen Erfolg. Der Grund ist wahrscheinlich die kurze Lebensdauer des Radikalkations unter den angewandten Reaktionsbedingungen. Die Oxidation von Carbazol und seinen substituierten Abkömmlingen in saurer Lösung mit Bleitetraacetat⁹⁻¹¹⁾ oder auf elektrochemischem Weg¹²⁾ ergibt vorwiegend dimere Carbazole, bzw. die entsprechenden Radikalkationen.

Das Radikalkation 2 liefert ein hochaufgelöstes ESR-Spektrum. Die Analyse ergibt, daß die sechs Wasserstoffe der 9-Methyl-Gruppen nicht zur Hyperfeinstruktur beitragen, ihre Kopplung liegt erheblich unter der Linienbreite von 0.13 G. Da das π -Elektronensystem von 2 dem von 1 weitgehend entspricht, haben wir die Kopplungskonstanten in analoger Weise zugeteilt. Die Zuordnung der Kopplungskonstanten des hochaufgelösten ESR-Spektrums von 3 stützt sich auf eine *McLachlan*-Rechnung¹⁵⁾ (Tab. 1). Das sehr linienreiche ESR-Spektrum des 3,6-Dimethylcarbazol-Radikalkations (4) ist im Zentralteil stark überlagert. Die Zuordnung der einzelnen Kopplungskonstanten folgt direkt aus der Struktur des Radikalkations und stimmt mit der berechneten Spindichteverteilung für das Carbazol-Radikalkation¹⁶⁾ überein. Die Zuteilung der Kopplungen des gut aufgelösten ESR-Spektrums von 5 stützt sich wie bei 3 auf eine *McLachlan*-Rechnung¹⁵⁾ (Tab. 2). Die Spindichteverteilung im Radikalkation 6 sollte der in 1 sehr nahe kommen.

Tab. 1. Vergleich der experimentellen mit berechneten (aus *McLachlan*¹⁵⁾-Spindichten über $a(\text{H}) = -27 \rho_{\text{C}}^{17)}$ und $a(\text{N}) = 28.6 \rho_{\text{N}}^{18)}$ Kopplungskonstanten (G) von 3

Position	Experimentell $ a(i) $	Berechnet			
		$a(i)$	$\rho_i^{a)}$	$a(i)$	$\rho_i^{b)}$
1,8	1.28/0.20	-1.71	0.057	-1.03	0.038
2,7	4.04	-3.35	0.124	-3.48	0.129
3,6	1.28/0.20	1.08	-0.040	1.19	-0.044
4,5	4.73	-4.84	0.179	-4.67	0.173
4a,4b			-0.025		-0.025
8a,9a			0.029		0.043
9			0.065		0.068
10(N)	7.65	7.61	0.256	7.78	0.272
11(O)			0.031		0.039

a) $\beta_{4a,10} = \beta_{4b,10} = 1.1 \beta_{\text{CC}}; \beta_{8a,9} = \beta_{9,9a} = 0.9 \beta_{\text{CC}}; \alpha_{10} = \alpha_{\text{C}} + 1.2 \beta_{\text{CC}}; \alpha_{11} = \alpha_{\text{C}} + 1.8 \beta_{\text{CC}}; \lambda = 1.2.$

b) $\beta_{4a,10} = \beta_{4b,10} = 1.1 \beta_{\text{CC}}; \beta_{8a,9} = \beta_{9,9a} = 0.8 \beta_{\text{CC}}; \alpha_{10} = \alpha_{\text{C}} + 1.2 \beta_{\text{CC}}; \alpha_{11} = \alpha_{\text{C}} + 1.8 \beta_{\text{CC}}; \lambda = 1.2.$

¹⁵⁾ A. D. *McLachlan*, *Mol. Phys.* **3**, 233 (1960).

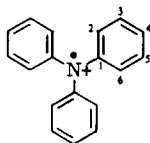
¹⁶⁾ Vgl. l. c. ¹⁰⁾, S. 2704.

¹⁷⁾ H. H. *McConnell*, *J. Chem. Phys.* **24**, 632, 764 (1956); E. T. *Strom*, G. R. *Underwood* und D. *Jurkowitz*, *Mol. Phys.* **24**, 901 (1972).

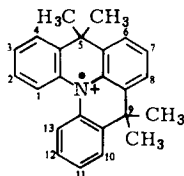
Tab. 2. Vergleich der experimentellen mit berechneten (aus *McLachlan*¹⁵⁾-Spindichten über $a(\text{H}) = -27 \rho_{\text{C}}^{17)}$ und $a(\text{N}) = 28.6 \rho_{\text{N}}^{18)}$ Kopplungskonstanten (G) von **5**

Position	Experimentell $ a(i) $	Berechnet	
		$a(i)$	$\rho_i^{a)}$
1,9		0.14	-0.005
2,8	2.23	-2.30	0.082
3,7	0.78	-0.31	0.011
4,6	1.80	-2.02	0.072
4a,5a			0.022
9a,11a			0.078
5(N)	7.25	7.35	0.257
10,11	3.36	-2.91	0.104

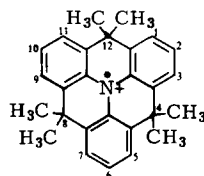
^{a)} $\beta_{4a,5} = \beta_{5,5a} = 1.1 \beta_{\text{CC}}$; $\alpha_5 = \alpha_{\text{C}} + 1.2 \beta_{\text{CC}}$; $\lambda = 1.2$.



78, ²⁰⁾: $a(\text{N}) = 10.19 \text{ G}$, $a(\text{H}_{2,6,2',6',2'',6''}) = 2.26 \text{ G}$,
 $a(\text{H}_{3,5,3',5',3'',5''}) = 1.22 \text{ G}$, $a(\text{H}_{4,4',4''}) = 3.27 \text{ G}$;
 $g = 2.0028$



8: $a(\text{N}) = 9.77 \text{ G}$, $a(\text{H}_{1,13}) = 2.16 \text{ G}$,
 $a(\text{H}_{2,12}) = 1.41 \text{ G}$, $a(\text{H}_{3,7,11}) = 3.04 \text{ G}$,
 $a(\text{H}_{4,6,8,10}) = 0.93 \text{ G}$; $g = 2.0027$



9: $a(\text{N}) = 9.50 \text{ G}$, $a(\text{H}_{2,6,10}) = 3.02 \text{ G}$,
 $a(\text{H}_{1,3,5,7,9,11}) = 0.71 \text{ G}$; $g = 2.0027$

Daher kann man mit hoher Wahrscheinlichkeit die Kopplung von 1.15 G den 1,3,7,9-Wasserstoffen, die Kopplung von 4.85 G den 2,8-Wasserstoffen und die Kopplung von 3.55 G (2H) den 4,6-Wasserstoffen zuteilen. Für die Methylenprotonen verbleiben dann die Kopplungen $a(\text{H}) = 5.05 \text{ G}$ (2H) und $a(\text{H}) = 3.55 \text{ G}$ (2H). Die experimentelle Sicherung der vorläufigen Kopplungskonstanten-Zuordnungen in **3**, **5** und **6** steht noch aus. Das übersichtliche ESR-Spektrum (Abb.) des durchgehend verbrückten Triphenylamin-Radikalkations **9** liefert nur 3 Kopplungskonstanten, deren Zuordnung durch die Struktur von **9** gegeben ist. Wie bei **2** tragen auch bei **8** und **9** die Wasserstoffe der Methyl-Gruppen nicht zur Hyperfeinstruktur bei. Die Zuordnung der Kopplungskonstanten des gut aufgelösten ESR-Spektrums von **8** ergibt sich aus dem Vergleich mit **9**. Die Analyse der ESR-Spektren ist in allen Fällen durch Simulation gesichert.

¹⁸⁾ E. W. Stone und A. H. Maki, J. Chem. Phys. **39**, 1635 (1963).

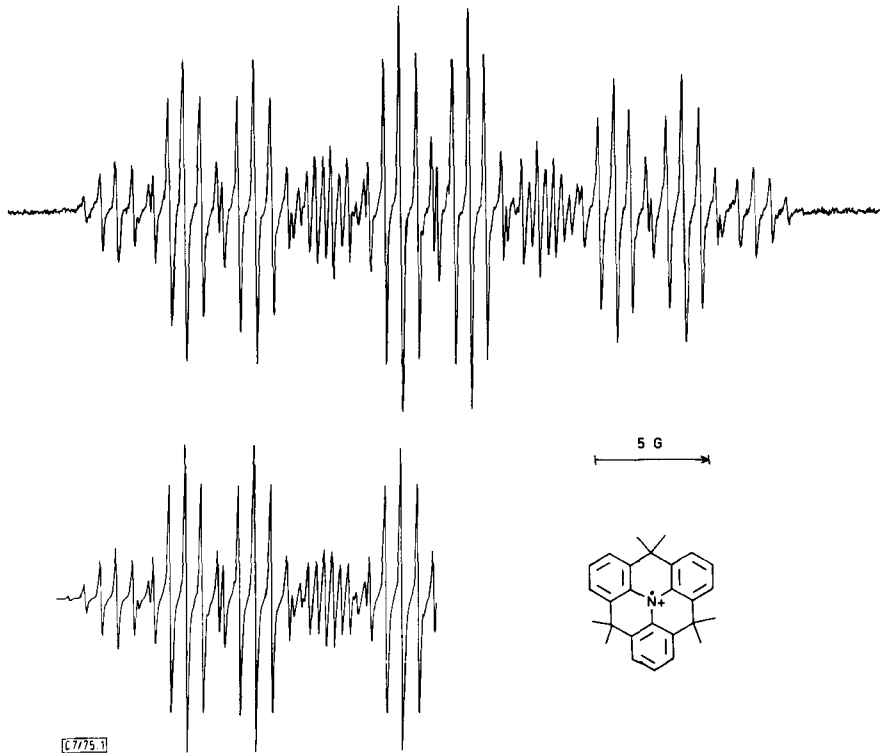


Abb. ESR-Spektrum von **9** in Trifluoressigsäure, darunter simuliert (Linienbreite 0.1 G)

Die ESR-Spektren von **1**–**9** (vgl. Abb.) zeigen mehr oder weniger ausgeprägt eine anisotrope Linienverbreiterung, die auch bei Triarylamin-Radikalkationen beobachtet wird^{19,20}. Die Linien auf der Hochfeldseite sind stärker verbreitert als auf der Niederfeldseite. Dieser Effekt weist darauf hin, daß $a(\text{N})$ bzw. die Spindichte am zentralen Stickstoffatom positiv ist^{20,21}, wie man es erwartet.

Im Dihydroacridin-Radikalkation **2** und auch im Dihydrodibenzazepin-Radikalkation **6** sollten die Phenylreste weniger verdreht sein als im Diphenylamin-Radikalkation **1**. Die partielle Einebnung verbessert etwas die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons und spiegelt sich in den etwas veränderten Kopplungskonstanten wider, z. B. $a(\text{N})$, $a(\text{H}_{\text{NH}})$. Der Effekt ist jedoch überraschend gering und zeigt, daß die Verdrehung der Phenylreste in **2** und **6** im Vergleich zu **1** durch die Verbrückung nur wenig herabgesetzt wird. Aus der hier versuchten Zuordnung der Kopplungskonstanten von **6** folgt eine Inäquivalenz der Methylenprotonen. Offenbar ist der Siebenring in **6** so starr, daß er gemessen an der ESR-Zeitskala nur langsam umklappt, und das ungepaarte Elektron mit den äquatorialen und den axialen Wasserstoffen unterschiedlich koppelt. In den Radi-

¹⁹) R. I. Walter, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1923 (1966).

²⁰) H. van Willigen, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 2229 (1967).

²¹) G. K. Fraenkel, J. Phys. Chem. **71**, 139 (1967).

kalkationen **3** und **5** wird das π -Elektronensystem von **1** um eine konjugierte Carbonyl- bzw. Vinylenbrücke erweitert. Diese Vergrößerung des π -Elektronensystems verbessert die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons. Die unmittelbare Verknüpfung der Phenylreste in **1** durch die *o*-Positionen ergibt das planare, nicht alternierende Carbazol-Radikalkation-System, dessen Vertreter **4** die kleinste Stickstoff-Kopplung unter den untersuchten Beispielen aufweist.

Vergleicht man die verbrückten Triarylammin-Radikalkationen **8** und **9** mit dem Dihydroacridin-Radikalkation **2**, dann zeigt sich, daß das ungepaarte Elektron in **2** offenbar stärker delokalisiert wird als in den erweiterten π -Elektronensystemen von **8** und **9**. Einen solchen Effekt würde man erwarten, wenn die Erweiterung des π -Elektronensystems mit einer zusätzlichen Verdrillung des Gesamtsystems verbunden wäre. Die ESR-Daten weisen somit auf eine helikal verdrillte Struktur des Radikalkations **8** und auf eine schüsselartige Anordnung im Radikalkation **9** hin. Diese Strukturen wären auch mit den Ergebnissen der temperaturabhängigen NMR-Untersuchungen¹³⁾ an den entsprechenden Aminen zu vereinbaren. Die durch Röntgen-Strukturanalyse²²⁾ für das zwei Isopropyliden-Brücken enthaltende Triphenylamin gefundene nahezu ebene Anordnung am Stickstoff widerspricht dieser Deutung nicht, da die Öffnungen der beiden hier vorhandenen Dihydropyridin-Boote in entgegengesetzte Richtungen weisen. Diese Anordnung führt zu einer wesentlichen Verdrillung der Aryl- π -Systeme gegenüber dem zentralen N-p-Orbital. Eine solche verdrillte Anordnung ist in dem vollständig verbrückten Triphenylamin-Radikalkation **9** nicht mehr möglich. Als alternative Möglichkeit bietet sich hier eine flach schüsselartige Struktur dieses Radikalkations an, die wahrscheinlich rasch invertiert. Sowohl die ESR-Daten des Radikalkations **9**, die nahezu keine Temperaturabhängigkeit zeigen: bei -50°C $a(\text{N}) = 9.43$ G, bei $+50^\circ\text{C}$ $a(\text{N}) = 9.50$ G, als auch die NMR-Ergebnisse des verbrückten Triphenylamins lassen sich mit einer solchen Struktur vereinbaren.

Herrn Prof. Dr. H. Fenner und der Ciba-Geigy AG danken wir für die Überlassung von 5H-Dibenz[*bf*]azepin, 10,11-Dihydro-5H-dibenz[*bf*]azepin und 9,9-Dimethyl-9,10-dihydroacridin.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Experimenteller Teil

Die ESR-Spektren wurden mit dem Varian-Gerät V-4500 (AEG-Kernresonanz-Magnetfeldmesser) aufgenommen. Die ESR-Kopplungskonstanten der untersuchten Radikale sind durch Magnetfeldmessung der wichtigsten Linien korrigiert. Die *g*-Faktoren wurden über $g = 714.47 \nu/H$ ($\nu =$ Klystronfrequenz [GHz], $H =$ Magnetfeldstärke [G]) ermittelt. Die Darstellung der Amine von **8** und **9** ist beschrieben¹³⁾.

ESR-Proben: Die stabilen Radikalkationen **2**, **5**, **8** und **9** wurden durch vorsichtigen Zusatz von wenig verdünnter Lösung von Bleitetraacetat in Trifluoressigsäure zur Lösung des entsprechenden Amins in Trifluoressigsäure hergestellt. Bei den Durchfluß-Versuchen setzten wir ca. 10^{-3} bis $5 \cdot 10^{-3}$ M Lösungen der Amine in Trifluoressigsäure (die Konzentration wird in einigen Fällen durch die Löslichkeit des Amins bestimmt) und ca. 10^{-3} M Lösungen von Bleitetraacetat in Trifluoressigsäure ein. Die Lösungen und die Durchfluß-Apparatur wurden ca. 10 min mit N_2 durchspült.

²²⁾ H. Irgangtinger, unveröffentlicht; vgl. l. c.¹³⁾.