

ESR *tert*-butyl-substituierter Azobenzol-Radikalanionen — Zur Zuordnung der ¹H-HFS-Kopplungskonstanten im Azobenzol- Radikalanion

Franz Alfred Neugebauer* und Helmuth Weger

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abt. Organische Chemie,
D-6900 Heidelberg, Jahnstr. 29

Eingegangen am 6. Februar 1975

Die gut aufgelösten ESR-Spektren der Radikalanionen **2b–5b** ermöglichen es, alle Protonen-Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten im Azobenzol-Radikalanion **1b** experimentell zuzuordnen.

E. S. R. of *tert*-Butyl Substituted Azobenzene Radical Anions —

On the Assignment of the Proton Hyperfine Splitting Constants in the Azobenzene Radical Anion

The well resolved e.s.r. spectra of the radical anions **2b–5b** make it possible to assign experimentally all proton hyperfine coupling constants in the azobenzene radical anion **1b**.

Das Azobenzol-Radikalanion (**1b**) zählt zu den ersten Beispielen, bei denen ESR-spektroskopisch eine Einschränkung der freien Rotation beobachtet wurde^{1–3}). Die gehinderte Rotation der Phenylgruppe um die N-Phenylbindung in **1b** führt zu einer Nichtäquivalenz der *ortho*- und *meta*-Protonen und ergibt unterschiedliche Kopplungen. Durch selektive Deuterierung¹) war es möglich, die Protonen-Kopplungskonstanten teilweise zuzuordnen: $a(H_{o,o'}) = 2.15, 2.94$ (oder 3.20) G; $a(H_{m,m'}) = 0.64, 0.91$ G; $a(H_p) = 3.20$ (oder 2.94) G^{1,2}). Experimentell unbeantwortet blieb jedoch, welche der beiden *ortho*-Protonen-Kopplungskonstanten zu dem Wasserstoff in 6-Stellung (vgl. **1b**) gehört, der dem β -Stickstoff gegenüberliegt. Offen ist auch die Zuordnung der beiden unterschiedlichen *meta*-Protonen. Wenn man eine *tert*-Butylgruppe in die 2-Stellung von **1b** einführt, dann liegt das entsprechende Radikalanion aus sterischen Gründen sehr wahrscheinlich nur in der Konformation vor, in der die verbleibenden *ortho*-Wasserstoffe jeweils dem β -Stickstoffatom zugewandt sind. Auf diesem Weg sollte eine experimentelle Zuordnung der Protonen-Kopplungskonstanten möglich sein. Wir haben deshalb vier verschiedene, *tert*-butyl-substituierte Azobenzol-Radikalanionen (**2b–5b**) hergestellt und ESR-spektroskopisch untersucht.

3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butylazobenzol (**2a**) erhielten wir aus 3,5-Di-*tert*-butylanilin durch Oxidation mit Natriumperborat⁴). **4a** und **5a** wurden durch Reduktion der entsprechenden Nitrobenzole mit Lithiumaluminiumhydrid⁵) hergestellt. Wenn man Azobenzole in

¹) E. J. Geels, R. Konaka und G. A. Russell, J. C. S. Chem. Commun. 1965, 13.

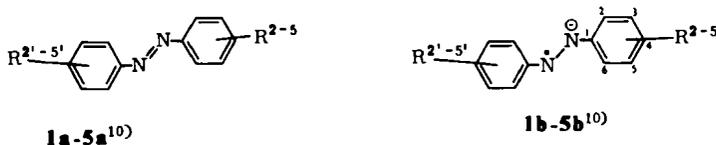
²) C. S. Johnson und R. Chang, J. Chem. Phys. 43, 3183 (1965).

³) G. A. Russell, R. Konaka, E. T. Strom, W. C. Danen, K. Chang und G. Kaupp, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4646 (1968).

⁴) S. M. Mehta und M. V. Vakilwala, J. Amer. Chem. Soc. 74, 563 (1952).

⁵) R. F. Nystrom und W. G. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3738 (1948).

Äther mit Alkalimetallen zu den entsprechenden Radikalanionen reduziert, werden oft HFS-Kopplungen der Gegenionen in den ESR-Spektren beobachtet. Diese Kopplungen können zusätzlich erheblich temperaturabhängig sein, insbesondere bei $\text{Na}^{\oplus 6,7)}$. Bei der elektrochemischen Reduktion von **1a** in 1,2-Dimethoxyäthan²⁾ (DMÄ) dagegen, wie auch bei der chemischen Erzeugung von **1b** in Dimethylsulfoxid^{3,8,9)} (DMSO), werden keine Kopplungen der Gegenionen gefunden. Wir stellten deshalb die Radikalanionen **2b–4b** durch Umsetzung von **2a–4a** mit Kalium-*tert*-butylat in DMSO³⁾ her. Wegen der schlechten Löslichkeit der *tert*-butyl-substituierten Azobenzole in DMSO wurden **2a–4a** vor der Umsetzung in DMÄ gelöst. Bei **5a** liefert die Reduktion mit Kalium in DMÄ das bessere ESR-Spektrum, in diesem Fall wird keine HFS-Kopplung des Gegenions beobachtet.



		R ^{2', 2'}	R ^{3', 3'}	R ^{4', 4'}	R ^{5', 5'}
1a	b				
2a	b		C(CH ₃) ₃		C(CH ₃) ₃
3a ¹¹⁾	b			C(CH ₃) ₃	
4a	b	C(CH ₃) ₃		C(CH ₃) ₃	
5a	b	C(CH ₃) ₃			C(CH ₃) ₃

Die ESR-Spektren der Radikalanionen **2b–5b** sind weitgehend aufgelöst (vgl. Abb.) und erlauben über die Simulation eine recht genaue Ermittlung der Kopplungskonstanten ($\pm 0.05 - 0.1$ G). In allen ESR-Spektren wird wie beim Grundkörper **1b**²⁾ eine beträchtliche anisotrope Linienverbreiterung¹²⁾ beobachtet. Bei den unsymmetrisch substituierten Radikalanionen **4b** und **5b** liegt nach den ESR-Spektren nur eine Radikalspezies vor. Aufgrund der raumbeanspruchenden *tert*-Butylgruppen in *ortho*-Stellung ist in **4b** und **5b** offensichtlich diejenige Konformation des Radikalanions eindeutig bevorzugt, in der die verbleibenden *ortho*-Protonen jeweils den β -Stickstoffatomen zugewandt sind. Aus dem Vergleich der ESR-Daten von **2b** mit **4b** und **5b** folgt, daß die in **1b**, **2b** und **3b** auftretende Kopplung von ca. 2.1 G den Protonen in 2,2'-Stellung zukommt. Nach den vorliegenden Daten kann man weiterhin die Kopplung von ca. 3 G den 4,4'-Protonen und die Kopplung von ca. 2.8 G den 6,6'-Protonen zuordnen. In den ESR-Spektren von **3b** und **4b** sind die unterschiedlichen Kopplungen der *meta*-Protonen nicht aufgelöst

⁶⁾ N. M. Atherton, F. Gerson und J. N. Ockwell, J. Chem. Soc. A 1966, 109.

⁷⁾ A. G. Evans, J. C. Evans, P. J. Emes, C. L. James und P. J. Pomery, J. Chem. Soc. B 1971, 1484.

⁸⁾ G. A. Russell, E. G. Janzen und E. T. Strom, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4155 (1962).

⁹⁾ E. T. Strom, G. A. Russell und R. Konaka, J. Chem. Phys. 42, 2033 (1965).

¹⁰⁾ Die hier vorgenommene Molekülanordnung und die Numerierung der Ringpositionen folgt aus der Nomenklatur der substituierten Azobenzole und in Verbindung mit der bevorzugten Konformation in den Radikalanionen. In der Literatur findet man häufig eine gegenläufige Bezifferung der Ringpositionen^{2,6)}.

¹¹⁾ D. F. du Toit Malherbe, Ber. Deut. Chem. Ges. 52, 319 (1919).

¹²⁾ Zur Theorie vgl. G. K. Fraenkel, J. Phys. Chem. 71, 139 (1967).

(**1b**: 0.64 und 0.91 G); man findet eine gemittelte Kopplungskonstante von ca. 0.82 G. Da in **5b** für die *meta*-ständigen 3,3'-Protonen eine Kopplung von 0.66 G erhalten wird, kann man annehmen, daß in **1b** die Kopplung von 0.64 G zu den 3,3'-Protonen und die Kopplung von 0.91 G zu den 5,5'-Protonen gehören. Die hier aus der *tert*-Butyl-Substitution abgeleitete experimentelle Zuordnung der Protonen-Kopplungskonstanten im Azobenzol-Radikalanion deckt sich überraschend genau mit einer *McLachlan*-Rechnung, die $a(H_{2,2'}) = 1.97\text{ G}$, $a(H_{3,3'}) = 0.53\text{ G}$, $a(H_{4,4'}) = 2.89\text{ G}$, $a(H_{5,5'}) = 0.99\text{ G}$ und $a(H_{6,6'}) = 2.81\text{ G}$ ergibt^{6, 10)}.

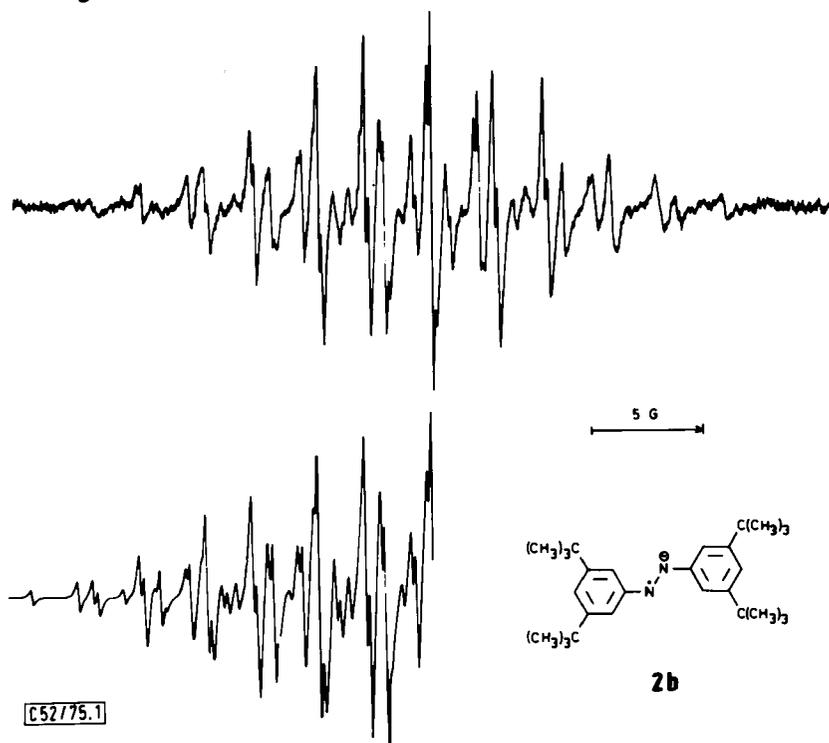


Abb. ESR-Spektrum von **2b** in DMÄ/DMSO (1 : 1); darunter simuliert (Linienbreite 0.15 G)

Tab. ESR-Kopplungskonstanten (Gauß) und *g*-Faktoren der Radikalanionen **1b** – **5b**

	$a(N)$	$a(H_{2,2'})$	$a(H_{3,3'})$	$a(H_{4,4'})$	$a(H_{5,5'})$	$a(H_{6,6'})$	<i>g</i>	Erzeugung
1b ^{2,3)}	(4.84)	2.15	0.64	3.20	0.91	2.94		a)
2b	5.01	2.07		2.99		2.76	2.0036	b)
3b	4.92	2.03	0.81		0.81	2.80	2.0036	c)
4b	4.69		0.82		0.82	2.82	2.0036	c)
5b	4.74		0.66	3.03		2.80	2.0036	d)

a) Elektrochemisch in DMÄ bei $-40^{\circ}\text{C}^2)$.

b) DMÄ-DMSO (1 : 1)/Kalium-*tert*-butylat.

c) DMÄ-DMSO (1 : 2)/Kalium-*tert*-butylat.

d) DMÄ/Kalium.

Bei der Reduktion von *cis*- und *trans*-Azobenzol wurde bisher nur das ESR-Spektrum des *trans*-Azobenzol-Radikalanions beobachtet^{2, 3)}. Eingesetztes *cis*-Azobenzol isomerisiert unter den angewandten Bedingungen rasch zum *trans*-Azobenzol. Diese Beobachtungen schließen die mögliche Existenz eines *cis*-Azobenzol-Radikalanions nicht aus. Benzo[*c*]cinnolin zum Beispiel, das man als ein *ortho-ortho'*-verknüpftes Derivat des *cis*-Azobenzols ansehen kann, ergibt bei der Reduktion ein stabiles Radikalanion^{3, 8, 13-15)}. Wir bestrahlten die Lösungen der hier untersuchten Radikalanionen während der ESR-Untersuchung mit verschiedenen Lichtquellen (600–250 nm). In keinem Fall konnten wir jedoch im ESR-Spektrum Veränderungen beobachten, die sich mit einer *trans-cis*-Isomerisierung in Zusammenhang bringen lassen. Bei intensiver Bestrahlung, vor allem im kurzwelligen Bereich, werden die vorliegenden Radikalanionen rasch zu diamagnetischen Produkten abgebaut.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Spektren wurden mit den Geräten Varian HA 100 und Varian V-4500 aufgenommen. Die ESR-Kopplungskonstanten sind durch Magnetfeldvermessung wichtiger Linien korrigiert. Die *g*-Faktoren ermittelten wir über $g = 714.47 \nu/H$ (ν = Klystronfrequenz [GHz], H = Magnetfeldstärke [G]).

ESR-Proben: Zur Bereitung der Radikallösungen von **2b**–**4b** verwendeten wir die umgekehrte U-Zelle¹⁶⁾ und füllten in die eine Seite ca. 5 mg des betreffenden Azobenzols + 1 ml DMÄ (**3b**, **4b**: 0.5 ml DMÄ) und in die andere Seite ca. 5 mg Kalium-*tert*-butylat + 1 ml DMSO ein. Die Lösungen wurden ca. 10 min mit N₂ gespült und anschließend durch Mischen zur Reaktion gebracht. **5a** wurde in einem ESR-Röhrchen mit seitlichem Ansatz auf übliche Weise mit Kalium zum Radikalanion **5b** reduziert.

3,3',5,5'-Tetra-tert-butylazobenzol (2a): Zur Lösung von 15 g 3,5-Di-*tert*-butylanilin¹⁷⁾ in 250 ml Eisessig wurden bei 45°C portionsweise unter Rühren 11.5 g NaBO₂ · H₂O₂ · 3H₂O gegeben und die Mischung noch 1.5 h bei 45°C gerührt. Nach dem Abkühlen der Lösung saugten wir das ausgefallene Produkt ab. Nach Säulenchromatographie (Kieselgel-Merck, Cyclohexan/Benzol 8:1) erhielten wir aus Tetrahydrofuran/Äthanol 6.4 g orangefarbene Kristalle vom Schmp. 203–204°C.

¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.56 (s, *tert*-Butyl, 36 H); 2.55 (t, 4,4'-H, $J_{2,4,4',6,2',4',4',6'}$ = 1.8 Hz); 2.28 (d, 2,6,2',6'-H).

C₂₈H₄₂N₂ (406.6) Ber. C 82.70 H 10.41 N 6.89 Gef. C 82.87 H 10.25 N 6.90

2,2',4,4'-Tetra-tert-butylazobenzol (4a): Zu 760 mg Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH₄) in 70 ml wasserfreiem Äther wurde unter Rühren die Lösung von 1.3 g 2,4-Di-*tert*-butyl-1-nitrobenzol¹⁸⁾ in 10 ml wasserfreiem Äther getropft. Die Mischung wurde noch 1 h gerührt, und anschließend tropften wir 20proz. Schwefelsäure zu, bis das überschüssige LiAlH₄ zersetzt und der ausgefallene

¹³⁾ *Te-Liang Kuo, K'o Hsueh T'ung Pao* **1963** (8), 55 [C. A. **60**, 3645a (1964)].

¹⁴⁾ *D. H. Geske und G. R. Padmanabhan*, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 1651 (1965).

¹⁵⁾ *J. Chaudhuri, S. Kume, J. Jagur-Grodzinski und M. Szwarc*, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6421 (1968).

¹⁶⁾ *G. A. Russell, E. G. Janzen und E. T. Strom*, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 1807 (1964).

¹⁷⁾ *J. Burgers, W. van Hartingsveldt, J. van Keulen, P. E. Verkade, H. Visser und B. M. Wepster*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **75**, 1327 (1956).

¹⁸⁾ *T. Kinugasa und S. Watarai*, *Nippon Kagaku Zasshi* **83**, 333 (1962) [C. A. **59**, 3796f (1963)].

Hydroxid-Niederschlag aufgelöst war. Die Ätherphase wurde mit Wasser gewaschen, über K_2CO_3 getrocknet und i. Vak. abgedampft. Nach Säulenchromatographie (Kieselgel Merck, Cyclohexan) erhielten wir aus Methanol 60 mg orangerote Kristalle vom Schmp. 180–181 °C.

1H -NMR (CCl_4): $\tau = 8.61$ (s, *tert*-Butyl, 18 H); 8.41 (s, *tert*-Butyl, 18 H); ABC-Spektrum: 2.56 (d, 3,3'-H, $J_{3,3',3',5'} = 2$ Hz); 2.57 (d, 6,6'-H, $J_{5,6,5',6'} = 8.2$ Hz); 2.76 (q, 5,5'-H).

$C_{28}H_{42}N_2$ (406.6) Ber. C 82.70 H 10.41 N 6.89 Gef. C 82.95 H 10.42 N 6.99

2,2',5,5'-Tetra-*tert*-butylazobenzol (5a): 100 mg $LiAlH_4$ in 100 ml wasserfreiem Äther und 500 mg 2,5-Di-*tert*-butyl-1-nitrobenzol¹⁹⁾ wurden wie bei 4a umgesetzt. Die Umkristallisation aus Äthanol ergab 350 mg orangefarbene Nadeln vom Schmp. 223–224 °C.

1H -NMR (CCl_4): $\tau = 8.63$ (s, *tert*-Butyl, 18 H); 8.40 (s, *tert*-Butyl, 18 H); 2.67 (breites s, 3,4,3',4'-H); 2.39 (angedeutetes d, 6,6'-H).

$C_{28}H_{42}N_2$ (406.6) Ber. C 82.70 H 10.41 N 6.89 Gef. C 82.95 H 10.65 N 6.93

¹⁹⁾ M. S. Carpenter, W. M. Easter und T. F. Wood, J. Org. Chem. 16, 586, und zwar S. 607 (1951).