

Das 4-Methoxyanilin-Radikalkation, eingeschränkte Rotation um die O-Phenyl-Bindung

Stephan Bamberger, Franz Alfred Neugebauer* und Jorge Valenzuela

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

Eingegangen am 17. Oktober 1975

Das 4-Methoxyanilin-Radikalkation **2** und die Derivate **3** und **4** wurden in Trifluoressigsäure durch Oxidation der entsprechenden Arylamine mit Bleitetraacetat erzeugt. Ihre ESR-Spektren zeigen eine eingeschränkte Rotation um die O-Phenyl-Bindung.

The 4-Methoxyaniline Radical Cation, Restricted Rotation around the O-Phenyl Bond

The 4-methoxyaniline radical cation **2** and the derivatives **3** and **4** were generated in trifluoroacetic acid by oxidation of the parent arylamines with lead tetraacetate. Their e. s. r. spectra show a restricted rotation around the O-phenyl bond.

Arylamin-Radikalkationen lassen sich durch Oxidation der Arylamine mit Bleitetraacetat in Trifluoressigsäure leicht erzeugen und können im Durchfluß-System, in einigen Fällen auch stationär, ESR-spektroskopisch untersucht werden¹⁾. Die Oxidation des 4-Methoxyanilins mit Bleitetraacetat im Durchfluß ergibt ebenfalls ein starkes ESR-Signal. Die mangelhafte Auflösung des ESR-Spektrums ließ jedoch keinen eindeutigen Schluß auf die vorliegende Radikalspezies zu. Wir fanden jetzt, daß ein hochaufgelöstes ESR-Spektrum (Abb. 1) erhalten werden kann, wenn man die Oxidation des 4-Methoxyanilins in gereinigter, wasserfreier Trifluoressigsäure ausführt.

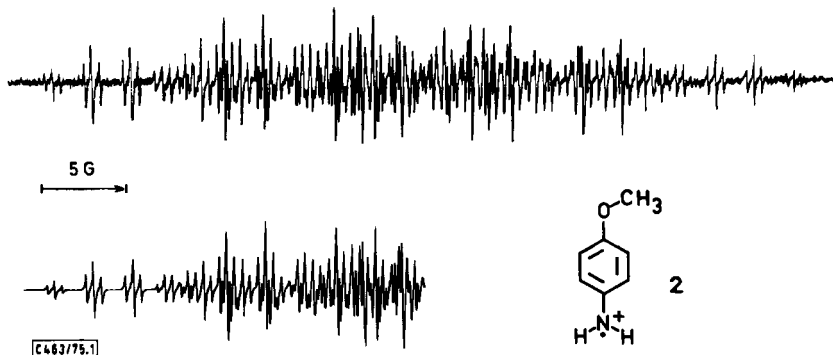
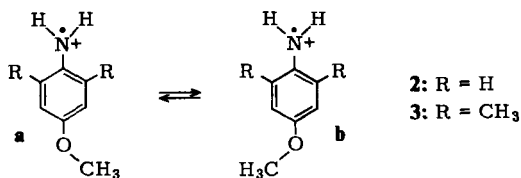


Abb. 1. ESR-Spektrum von **2** in Trifluoressigsäure bei Raumtemp.; darunter simuliert (Linienbreite 0.08 G)

¹⁾ F. A. Neugebauer, S. Bamberger und W. R. Groh, Chem. Ber. 108, 2406 (1975).

Das ESR-Spektrum (Abb. 1) liefert, wie die Simulation zeigt, eine $a(\text{N})$ -Kopplung von 6.50 G und die $a(\text{H})$ -Kopplungen von 8.06 („1 H“), 7.89 (2H), 2.31 (3H) und 0.43 (2H). In deuterierter Trifluoressigsäure wird $a(\text{H}) = 7.89 \text{ G}$ (2H) durch eine $a(\text{D})$ -Kopplung von 1.20 G [$a(\text{H})/a(\text{D}) = 6.58$; theoretischer Wert 6.514] ersetzt und ist den NH-Wasserstoffen zuzuordnen. Da die $a(\text{H})$ -Kopplungen von 2.31 und 0.43 G offenbar zu den OCH_3 - und den m -Wasserstoffen gehören, sollte zwischen der verbleibenden $a(\text{H})$ -Kopplung von 8.06 G („1 H“) und den o -Wasserstoffen des Moleküls ein Zusammenhang bestehen. Das vorliegende ESR-Spektrum (Abb. 1) läßt sich erklären, wenn man eine eingeschränkte Rotation der Methoxy-Gruppe um die O-Phenyl-Bindung in Betracht zieht, die zu einer experimentell nachweisbaren Nichtäquivalenz der beiden o -Wasserstoffe in **2a** und **2b** führt.



Wenn die Frequenz des Umklappens $2a \rightleftharpoons 2b$ vergleichbar wird mit der Differenz von Kopplungskonstanten wechselseitig ineinander übergehender Kerne, können im ESR-Spektrum alternierende Linienbreiten auftreten²⁾. Im Fall von 2 Wasserstoffen ($I = 1/2$; z. B. die beiden o -Wasserstoffe von **2**) bleibt die Linienbreite der beiden äußeren Komponenten (Liniengruppen; $M = m_1 + m_2 = \pm 1$) unverändert, die mittleren Komponenten ($M = m_1 + m_2 = 0$) dagegen können eine größere Linienbreite aufweisen und unter Umständen nicht beobachtbar sein (Koaleszenzbereich). Gerade dieser Fall liegt offenbar im ESR-Spektrum von **2** bei Raumtemperatur vor; es zeigt nur zwei Liniengruppen und läßt sich mit $a(\text{H}) = a(\text{H}^2) + a(\text{H}^6) = 8.06 \text{ G}$ (1 H) deckungsgleich simulieren.

Wenn die Deutung stimmt, sollte das ESR-Spektrum von **2** temperaturabhängig sein. Bei hoher Temperatur (kurze Lebensdauer) erscheinen die beiden o -Wasserstoffe äquivalent, und man erwartet das Auftreten einer zusätzlichen zentralen Liniengruppe mit doppelter Intensität; bei tiefer Temperatur (lange Lebensdauer) dagegen sollten zwei zusätzliche Liniengruppen gleicher Intensität im Abstand $[a(\text{H}^2) - a(\text{H}_6)]/2$ vom Zentrum erscheinen. Leider setzt das verwendete Solvens, die Trifluoressigsäure, und die Instabilität des Radikalkations experimentell enge Temperaturgrenzen. Das ESR-Spektrum von **2** zeigt bis 50°C keine auffallenden Änderungen, aber beim Abkühlen auf -16°C beobachten wir zusätzliche breite Linien, die mit dem Auftreten der mittleren Liniengruppen ($M = m_1 + m_2 = 0$) zusammenhängen. Die schlechte Qualität der Tieftemperatur-ESR-Spektren erlaubte jedoch keine genaue energetische Analyse des Prozesses $2a \rightleftharpoons 2b$ ³⁾.

Um die Deutung des ESR-Spektrums von **2** zu stützen, haben wir das ESR-Spektrum des 4-Methoxy-2,6-dimethylanilin-Radikalkations (**3**) untersucht. Für den Fall einer

²⁾ G. K. Fraenkel, J. Phys. Chem. **71**, 139 (1967); A. Hudson und G. R. Luckhurst, Chem. Rev. **69**, 191 (1969); P. D. Sullivan und J. R. Bolton, Adv. Magn. Reson. **4**, 39 (1970).

³⁾ Nach Simulationsversuchen liegen die $a(\text{H})$ -Kopplungen der o -Wasserstoffe wahrscheinlich um 4.7 und 3.35 G. Daraus würde sich über $k(T_c) = 6.22 \cdot 10^6 \Delta a^4$, $k(293 \text{ K}) = 8.40 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ein ΔG^\ddagger (293 K) von $7.9 \pm 1 \text{ kcal/mol}$ ergeben.

⁴⁾ G. A. Russell, G. R. Underwood und D. C. Lini, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 6636 (1967).

Tab.: ESR-Kopplungskonstanten (Gauß) und g -Faktoren der Arylamin-Radikalkationen 1–4

	R ²⁻⁶			R ³ R ⁴ R ⁶			g	Linienbreite
	1	2	3	1	2	3		
	–	–	–	–	–	–		
	–	OCH ₃	–	–	OCH ₃	–		
	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH ₃		
	–	OC ₂ H ₅	–	–	OC ₂ H ₅	–		

	$a(N)$	$a(H_{NH})$	$a(H^{2,6})$	$a(H^{3,5})$	$a(H^4)$	g	Linienbreite
1 ¹⁾	7.68	9.58	5.82	1.52	9.58	2.0027	0.15
2 ^{b)}	6.50	7.89	4.03 ^{a)}	0.43	2.31 ^{d)}	2.0031	0.08
3	5.85	7.07	3.16 ^{a, c)}	0.49	2.18 ^{d)}	2.0030	0.13
4	6.45	7.77	3.89 ^{a)}	0.53	2.58 ^{e)}	2.0030	0.28

a) $\bar{a}(H^{2,6}) = [a(H^2) + a(H^6)]/2$.

b) Die $a(N)$ -Kopplung liegt genau im erwarteten Bereich; vgl. das $a(N)/\sigma$ -Diagramm 4-substituierter Mono-, Di- und Triarylamin-Radikalkationen¹⁾.

c) CH₃-Wasserstoffe.

d) OCH₃-Wasserstoffe.

e) OCH₂-Wasserstoffe.

mittleren Umwandlungsgeschwindigkeit ($3a \rightleftharpoons 3b$) erwartet man, daß die Liniengruppen der *o*-Methylwasserstoffe mit den kernmagnetischen Quantenzahlen $M = 0$ und $M = \pm 2$ stark verbreitert auftreten und unter Umständen nicht beobachtbar sind²⁾. Die entsprechende Simulation, bei der nur die Liniengruppen $M = \pm 1$ und $M = \pm 3$ mit dem von der Theorie²⁾ geforderten Intensitätsverhältnis 9:1 berücksichtigt wurden, ergibt, wie Abb. 2 zeigt, eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem ESR-Spektrum von 3 bei Raumtemperatur⁵⁾.

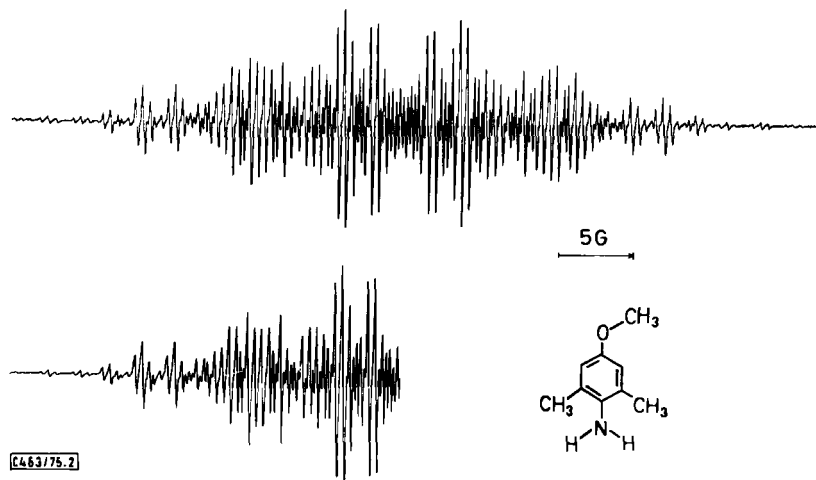


Abb. 2. ESR-Spektrum von 3 in Trifluoressigsäure bei Raumtemp.; darunter simuliert (Linienbreite 0.13 G)

⁵⁾ Auch in diesem ESR-Spektrum treten bei -15°C zusätzliche Linien auf.

Eine eingeschränkte Rotation um die O-Phenyl-Bindung besteht auch im 4-Äthoxyanilin-Radikalkation (4), da das ESR-Spektrum bei Raumtemperatur nur die beiden äußeren Liniengruppen der *o*-Wasserstoffe mit $a(H) = a(H^2) + a(H^6) = 7.78 \text{ G}$ zeigt⁵⁾. Fox und Waters⁶⁾ haben bereits 4-Äthoxyanilin mit Cer(IV)-sulfat in einem Durchfluß-System oxidiert und das erhaltene ESR-Spektrum mit den Daten $a(N) = 6.9 \text{ G}$, $a(H_{NH}) = 8.3 \text{ G}$ und $a(H^{2,6}) = 4.2 \text{ G}$ dem 4-Äthoxyanilin-Radikalkation zugeordnet. Da sie bei einer Linienbreite von 0.8 G keine Kopplung der OCH₂-Wasserstoffe finden, wird unter den angewandten Bedingungen offenbar eine andere Radikalspezies beobachtet.

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse kann man annehmen, daß auch beim 4-Hydroxyanilin-Radikalkation und weiteren OR-Derivaten die Rotation um die O-Phenyl-Bindung eingeschränkt ist. Rotationsbarrieren der O-Phenyl-Bindung sind bereits mehrmals beobachtet worden, z. B. beim 4-Methoxy-2,6-dimethylphenoxy ($E_A = 7.8 \pm 1.0 \text{ kcal/mol}$)⁷⁾ und bei einer Reihe von monoprotonierten Semichinonen ($E_A = 8.5 \pm \text{kcal/mol}$)⁸⁾. Wie in diesen Fällen werden auch bei unseren Beispielen die Kopplungen der *m*-Wasserstoffe innerhalb der Linienbreite gleich groß gefunden.

Wir danken der *Humboldt-Stiftung* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die ESR-Spektren wurden mit dem Varian-Gerät V-4500 (AEG-Kernresonanz-Magnetfeldmesser) aufgenommen, und die Kopplungskonstanten durch Magnetfeldmessung der wichtigsten Linien bestimmt. Die *g*-Faktoren ermittelten wir über $g = 714.47 \nu/H$ ($\nu =$ Klystronfrequenz [GHz], $H =$ Magnetfeldstärke [Gauß]).

Die Trifluoressigsäure wurde nach Zusatz von 1% Trifluoressigsäureanhydrid durch Destillation über eine Kolonne wasserfrei gemacht.

ESR-Proben: Die Amin-Radikalkationen wurden durch vorsichtigen Zusatz von wenig verdünnter Lösung (ca. 10 min mit N₂ durchspült) von Bleitetraacetat in Trifluoressigsäure zu ca. $1 - 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Lösungen der Amine in Trifluoressigsäure (ebenfalls ca. 10 min mit N₂ durchspült) erzeugt. Die erhaltenen Amin-Radikalkationen 2–4 sind bei Raumtemperatur über einige Stunden stabil, werden jedoch bei Temperaturen über 50°C rasch abgebaut.

⁵⁾ W. M. Fox und W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* 1964, 6010.

⁷⁾ W. J. van den Hoek, W. G. B. Huysmans und M. J. C. van Gemert, *J. Magn. Reson.* 3, 137 (1970).

⁸⁾ E. Gough, *Can. J. Chem.* 47, 331 (1968).