

METALLORGANISCHE SYNTHESE UND EPR-SPEKTROSKOPIE VON GALVINOXYL-VERBINDUNGEN

W.GIERKE¹⁾, W.HARRER, H.KURRECK⁺, J.REUSCH

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

1 Berlin 33, Thielallee 63/67, Deutschland

(Received in Germany 27 July 1973; received in UK for publication 6 August 1973)

An vielen Zwei- und Mehrspinsystemen läßt sich mit Hilfe der EPR sowohl die dipolare Kopplung (Spektroskopie in Glasmatrix mit regelloser Molekelorientierung) als auch die skalare Austauschwechselwirkung (Spektroskopie in Lösung) erfolgreich untersuchen. Allerdings werden die Messungen häufig durch erhebliche Verunreinigungen der Proben mit Dublett-Radikalen beeinträchtigt, die sich als Folgeprodukte aus den reaktionsfreudigen Mehrspinsystemen bilden. Wir haben uns daher für geeignete stabile Träger ungepaarter Spindichte interessiert. So wird das unbeständige Semichinon-Anion-Radikal durch 2.6-Di- oder 2.4.6-Tri-tert-butyl-Substitution sowohl thermisch als auch gegenüber Luftsauerstoff deutlich stabilisiert. Dies gilt auch für das verwandte neutrale Galvinoxyl-System R³, das sich daher besonders für den Aufbau von Ein- und Mehrspinsystemen anbietet. Derartige Verbindungen wie das Galvinoxyl (1c), das Bisgalvinoxyl (2c), und der biradikalische Abkömmling (3c) des Hexa-tert-butyl-aurins (3b), sind bekannt²⁾. Allerdings gibt es für die jeweiligen Galvinoxyle nur individuelle Synthesen, so daß bisher nicht alle benötigten Typen präparativ zugänglich sind. Im folgenden soll nun ein neuer Weg zu beliebig strukturierten Mono- und Oligo-galvinoxyl-Verbindungen beschrieben werden.

2.6-Di-tert-butyl-phenol läßt sich leicht p-ständig bromieren (80% Ausb.) und nach Überführung in das Lithiumphenolat in Tetrahydrofuran mittels Butyllithium (n-Hexan) mit Trimethylchlorsilan (TMS-chlorid) in über 90%iger Ausb. O-silylieren. Dieser 2.6-Di-tert-butyl-4-bromphenyl-TMS-äther kann mit Butyllithium (n-Hexan) metalliert und in üblicher Weise metallorganisch umgesetzt werden. Aus denselben darstellbaren Carbinolen a läßt sich die TMS-Schutzgruppe mit verdünnter Säure abspalten. Wird mehr als ein Di-tert-butyl-phenol an einem C-Atom eingeführt - Umsetzung mit Carbonsäureestern - so bildet sich dabei unter Wasserabspaltung ein chinoides System aus (Die Natur der jeweiligen Esterkomponente geht aus dem Reaktionsprodukt hervor).

⁺ Für die Korrespondenz zuständiger Autor

Wir haben die im R-Schlüssel aufgeführten Verbindungen mit Ausnahme von 2 und 8 auf diese Weise metallorganisch dargestellt. Neben der Elementaranalyse erfolgte die Struktursicherung mit NMR (Anzahl unterschiedlicher tert-Butyl-Protonen, ihr Intensitätsverhältnis zueinander und gegenüber den Aromatenprotonen. Erwartungsgemäß werden alle tert-Butyl-Protonen in den höchsten deprotonierten ionischen Stufen durch Symmetrierung äquivalent - wiederum im richtigen Intensitätsverhältnis gegenüber den Aromatenprotonen). Ferner stimmen die nachstehend beschriebenen EPR-spektroskopischen Eigenschaften der bereits bekannten, jedoch auf anderem Wege dargestellten

Verbindung	R=R ¹	R=R ²	R=R ³	D _Z ¹ Gauss	H Δm=2 gem.	Gauss ber.
	<u>1a</u>	<u>1b</u>	<u>1c</u>	-		
			<u>2c</u>	-		
	<u>3a</u>	<u>3b</u>	<u>3c</u>	29.8	1627.6	1628.4
	<u>4a</u>	<u>4b</u>	<u>4c</u>	20.8	1627.5	1626.9
	<u>5a</u>	<u>5b</u>	<u>5c</u>	19.2	1627.1	1627.1
	<u>6a</u>	<u>6b</u>	<u>6c</u>	31.9	1626.9	1627.0
	<u>7a</u>	<u>7b</u>	<u>7c</u>	23.7 15.5		
		R=R ⁴	R=R ⁵			
		<u>8b</u>	<u>8c</u>	41.9 38.2	1627.6	1628.4

Verbindungen 1c (Doppelquintett in der Protonen-HFS) und 3c (EPR-Pulverspektrum) mit denjenigen aus der Literatur überein²⁾. 2c ließ sich bisher nicht metallorganisch darstellen. Vielmehr bildet sich bei der Umsetzung von Oxalsäurediäthylester mit Aryllithium in ungeklärter Weise 3a - nachgewiesen durch EPR an 3c, NMR und Elektronenspektren von 3b. 8b haben wir zu Vergleichszwecken durch Kondensation von 2.6-Di-tert-butyl-4-acetyl-

phenol in Analogie zu einer bekannten Synthese von Triphenyl-benzol in ca. 40%iger Ausb. erhalten³⁾. Eine modifizierte derartige Synthese von 8b mit geringer Ausb. wurde bereits beschrieben⁴⁾. Durch PbO₂-Oxidation in Toluol oder durch K₃Fe(CN)₆-Oxidation in Toluol/H₂O entstehen aus den Verbindungen b die entsprechenden farbigen, relativ sauerstoffstabilen radikalischen Abkömmlinge c. Diese toluolischen Lösungen geben bei ca. 160°K⁵⁾ mit Ausnahme von 1c die für regellos orientierte axialsymmetrische Mehrspinsysteme typischen Triplet-EPR-Pulverspektren, aus denen sich die in der Tabelle angegebenen Nullfeldaufspaltungsparameter D⁶⁾ bestimmen lassen⁷⁾. Neben den z- und xy-Satellitenlinien im Hochfeld zeigen die EPR-Spektren auch den für Tripletmoleküle charakteristischen intensitätsschwächeren Halbfeldübergang. Dabei stimmen gemessenes und aus D

$Z_1 = 3227$ Gauss
 $H_O = 3256$ Gauss
 $Z_2 = 3289$ Gauss

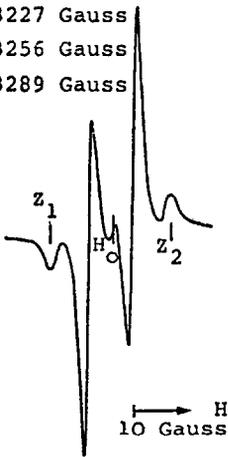


Abb 1

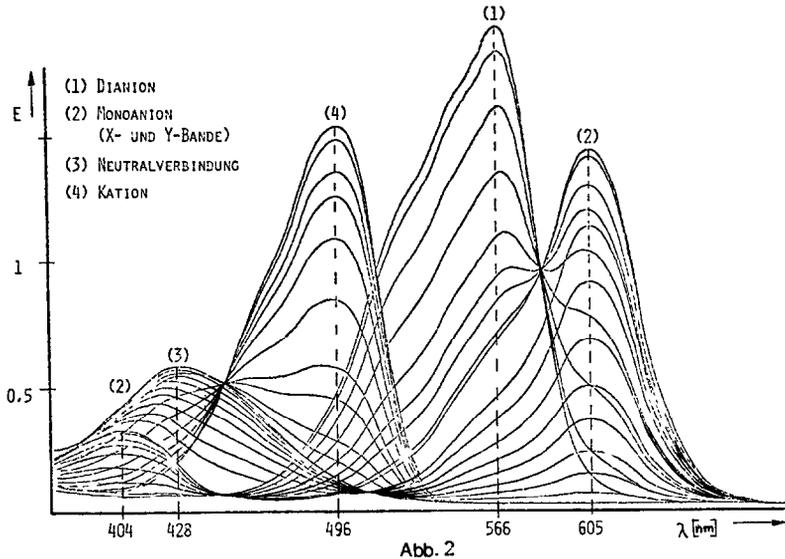


Abb. 2

berechnetes Resonanz-Halbfeld gut überein (± 1 Gauss) vgl. Tab.. Da die Intensität des Halbfeldüberganges von der Größe der Nullfeldaufspaltung abhängt⁸⁾, ist dieser Übergang bei 7c nicht, bei den Verbindungen 4c, 5c, 6c und 8c nur bei höheren Radikalkonzentrationen mit dann schlechter aufgelöstem Hochfeldspektrum nachweisbar. Abb. 1 gibt als Beispiel das EPR-Spektrum von 3c (Toluol, 160°K) wieder (12-X-AEG-Elektronenresonanzspektrometer). Meist tritt in den Spektren zusätzlich bei H_O ('g=2') ein weiteres Signal auf, das wir auf radikalische Folgeprodukte zurückführen. Die gegenüber den Triplettsignalen meist recht große Amplitude des Dublett-Signals ist auf dessen vergleichsweise kleine Linienbreite und darauf zurückzuführen, daß beim H_O -Resonanzfeld an allen vorhandenen Dublettmolekülen spektroskopiert wird.

Die einzelnen Komponenten R^2 der Verbindungen b lassen sich stufenweise oxydieren. So geben die zweiten Oxidationsstufen von 7b und 8b Triplettspektren mit bestimmten D-Parametern; bei der Weiteroxidation (zur dritten Stufe ?) erhält man ebenfalls EPR-Spektren von Tripletts-Habitus, der jedoch auch für axialsymmetrische Quartettmoleküle zu erwarten ist⁹⁾. Die D-Werte der verschiedenen Oxidationsstufen unterscheiden sich, vgl. Tab. Die zur Bestimmung der Multiplizität der höchsten Oxidationsstufen durchgeführten Titrations geben einen Gehalt von 2.3-2.5 Oxidationsäquivalenten pro Mol Einwaage; das ist jedoch noch deutlich unter dem für Quartettmoleküle zu erwartenden Wert von drei Redoxäquivalenten. Elektronenspektroskopisch (LEITZ UNICAM 2000) lassen sich bei 7b und 8b in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer des Oxidationsmittels drei verschiedene Molekelspezies mit getrennten Absorptionsmaxima erkennen. Die Reversibilität der Redoxübergänge ergibt sich aus der möglichen "Rücktitration" mit der zugehörigen Stammverbindung b zum Monoradikal. Danach ist bei allen beobachtbaren Produkten das Molekülgerüst intakt geblieben.

Zur sicheren Ermittlung des Spinzustandes der dritten Oxidationsstufe sind weitere Untersuchungen im Gange.

Bei den Verbindungen b lassen sich mit der Elektronenspektroskopie in Abhängigkeit vom p_{H}° unterschiedlich protonierte Systeme durch jeweils individuelle Absorptionsmaxima nachweisen. So gibt beispielsweise 3b vom doppelt negativen bis zum einfach positiven Ion fünf Maxima und vier isobestische Punkte, die in Abb. 2 deutlich in Erscheinung treten. Diese Prototropie-Untersuchungen sichern zusätzlich die Konstitution, denn sie geben Auskunft über die Anzahl reversibel protonierbarer und deprotonierbarer Molekelpositionen. Auch deshalb sollen die Prototropie-Gleichgewichte im [3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-(1)]-[3,5-di-tert-butyl-4-oxo-cyclohexa-2,5-dienyliden-(1)]-methyl-System eingehender studiert werden.

Die Autoren danken Frau H.KOWOLIK für die Mitarbeit. H.K. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung.

Literatur

- 1) Die Arbeit enthält Teile der beabsichtigten Diplomarbeit W.GIERKE
- 2) Vgl. z.B. A.R.FORRESTER, J.M.HAY, R.H.THOMSON, *Organic Chemistry of Stable Free Radicals*, Academic Press, London, New York [1968] und Literaturzitate dort.
- 3) P.NGUYEN, BUU-HOI, O.JACQUIGNON, F.PERIN, M.DELCEY. *C.R.Acad.Sc.Paris, C*, 1237, [1966]
- 4) G.KOTHE, C.NOWAK, K.-H.DENKEL, E.OHMES, H.ZIMMERMANN. *Angew. Chem.* 82,521 [1970]
- 5) Diese Bedingungen (Toluol/160°K) haben sich bei der Untersuchung von Zweispinsystemen bewährt. Vgl. B.JANZEN, H.KURRECK, *Tetrahedron Letters* 51, 5231 [1972]
- 6) Die Bezeichnung der Parameter ist konventionell
- 7) E.WASSERMAN, L.C.SNYDER, W.A.YAGER, *J.Chem.Phys.* 41, 1763 [1964]
- 8) J.H.van der WAALS, M.S.de GROOT, *Mol. Phys.* 2, 333 [1959]; *ibid.* 3, 190 [1960]
- 9) G.KOTHE, E.OHMES, J.BRICKMANN, H.ZIMMERMANN, *Angew. Chem.* 83, 1015 [1971]