

ORTHO-WURSTER'SCHE SALZE

Klaus Scheffler, Klaus Hieke und Hartmut B. Stegmann

Chemisches Institut der Universität Tübingen, Germany

(Received in Germany 18 June 1974; received in UK for publication 4 July 1974)

In einer früheren Arbeit (1) berichteten wir über die Oxidation der Dihydrochloride von 4,6-Di-tert.-butyl-1,2-diamino-benzol 1 und 4,6-Di-tert.-butyl-1-methylamino-2-amino-benzol 2 in äthanolischer Lösung, wobei sich ESR-spektroskopisch Radikale nachweisen ließen. Eine Auswertung der auftretenden Hyperfeinstruktur (HFS) wurde durch den Linienreichtum der Spektren, bedingt durch die Feinaufspaltung der Protonen der 4-ständigen tert.-Butylgruppe, außerordentlich erschwert. Somit konnte lediglich die Grobstruktur der ESR-Signale im Falle des Oxidationsproduktes von 1 auf die Kopplung von zwei Stickstoffkernen und fünf Protonen zurückgeführt werden. Die Kopplungsparameter wurden als einander recht ähnlich zu etwa 5 Gauß abgeschätzt.

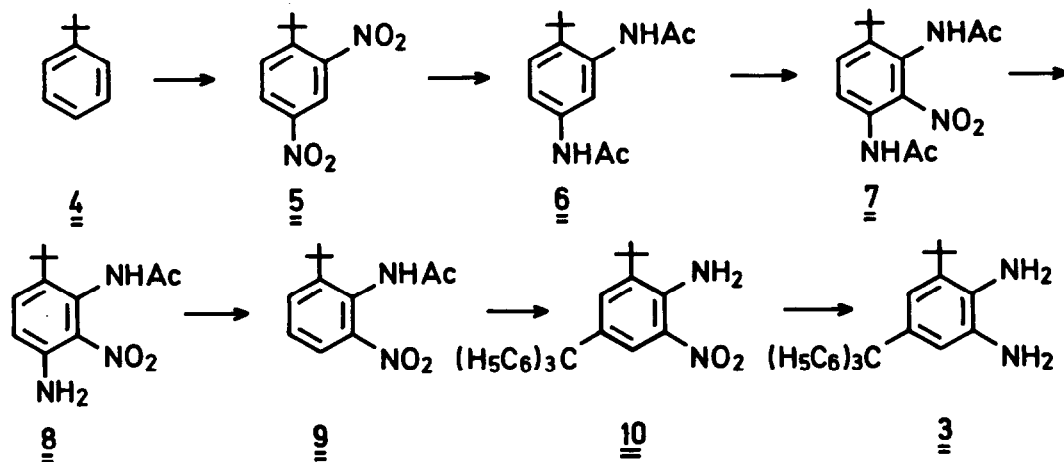
Um eine genauere Vermessung der HFS-Parameter und damit ihre Zuordnung und den Beweis der von uns als Kationradikal im Sinne der o-Wurster'schen Salze postulierten Struktur der paramagnetischen Spezies zu ermöglichen, erschien es uns wesentlich, die 4-ständige tert.-Butylgruppe durch die ESR-inaktive Triphenylmethyl-Gruppierung zu ersetzen.

Die Synthese des 4-Triphenylmethyl-6-tert.-butyl-1,2-diamino-benzols 3 gelang auf folgendem Wege (2):

Durch Nitrierung von 4 mittels Nitriersäure erhält man das Produkt 5, das in einer Bechamp-Reduktion und anschließender Acetylierung mit einem Gemisch aus Eisessig und Essigsäureanhydrid in die Verbindung 6 überführt wird. Mit konzentrierter Salpetersäure wird zu 7 nitriert.

Die partielle Verseifung zu 8 gelingt mit 0,1 n NaOCH<sub>3</sub> in absolutem Methanol. Das Amin wird mit NaNO<sub>2</sub> diazotiert und zu 9 desaminiert. Das Nitroacetanilid 9

wird deacetyliert und das entstehende Nitroanilin mit Triphenylcarbinol zu 10 alkyliert. Die Reduktion der Nitrogruppe liefert das gewünschte Diamin 3.



Die methanolischen Lösungen des Dihydrochlorids von 3 verfärben sich bei Einwirkung von  $\text{PbO}_2$  oder bei elektrolytischer Oxidation grünlich. ESR-spektroskopisch lassen sich in beiden Fällen in den mit Stickstoff gespülten Proben Radikale nachweisen, deren Lebensdauer etwa 1 Stunde beträgt. Die erhaltenen Spektren (Abb. 1 o.) sind bei beiden Oxidationsmethoden identisch.

Der  $g$ -Faktor des Radikals wurde an den des 2,6-Di-tert.-butyl-4-butoxy-phenoxyls (3) angeschlossen und zu  $g = 2.00285$  vermessen. Die Linienbreiten der HFS-Komponenten betragen 300 mG. Die Interpretation des Spektrums gelingt bei Annahme einer Wechselwirkung des freien Elektrons mit einem Proton,  $a_{\text{H}} = 3.53$  G, zwei äquivalenten Stickstoffkernen  $a_{\text{N}}^{(2)} = 4.48$  G und je zwei gleichwertigen Protonen  $a_{\text{H}}^{(2)} = 4.95$  G und  $a_{\text{H}}^{(2)} = 5.43$  G. Diese Daten konnten durch Simulation (Abb. 1 u.) bestätigt werden und entsprechen den in (1) abgeschätzten Werten.

Die Zuordnung der Protonenkopplungen erfolgte durch Messungen in  $\text{CD}_3\text{OD}$ , wobei nachgewiesen werden konnte, daß die vier Wasserstoffkerne mit den Kopplungen  $a_{\text{H}}^{(2)} = 4.95$  G und  $a_{\text{H}}^{(2)} = 5.43$  G ausgetauscht wurden, also zu den Aminogruppen gehören müssen. Bei dem Proton mit der kleinsten Kopplung sollte es sich in

Analogie zu den o-Semichinonen (4) um den in 5-Stellung gebundenen Kern handeln. Damit konnte die früher angenommene Struktur der paramagnetischen Spezies als Aminium-Radikal 3a bestätigt werden.

Ebenfalls befindet sich das  $a_N/a_{NH}$ -Verhältnis (Mittelwert 0.86) in Übereinstimmung mit entsprechenden Literaturwerten (6).

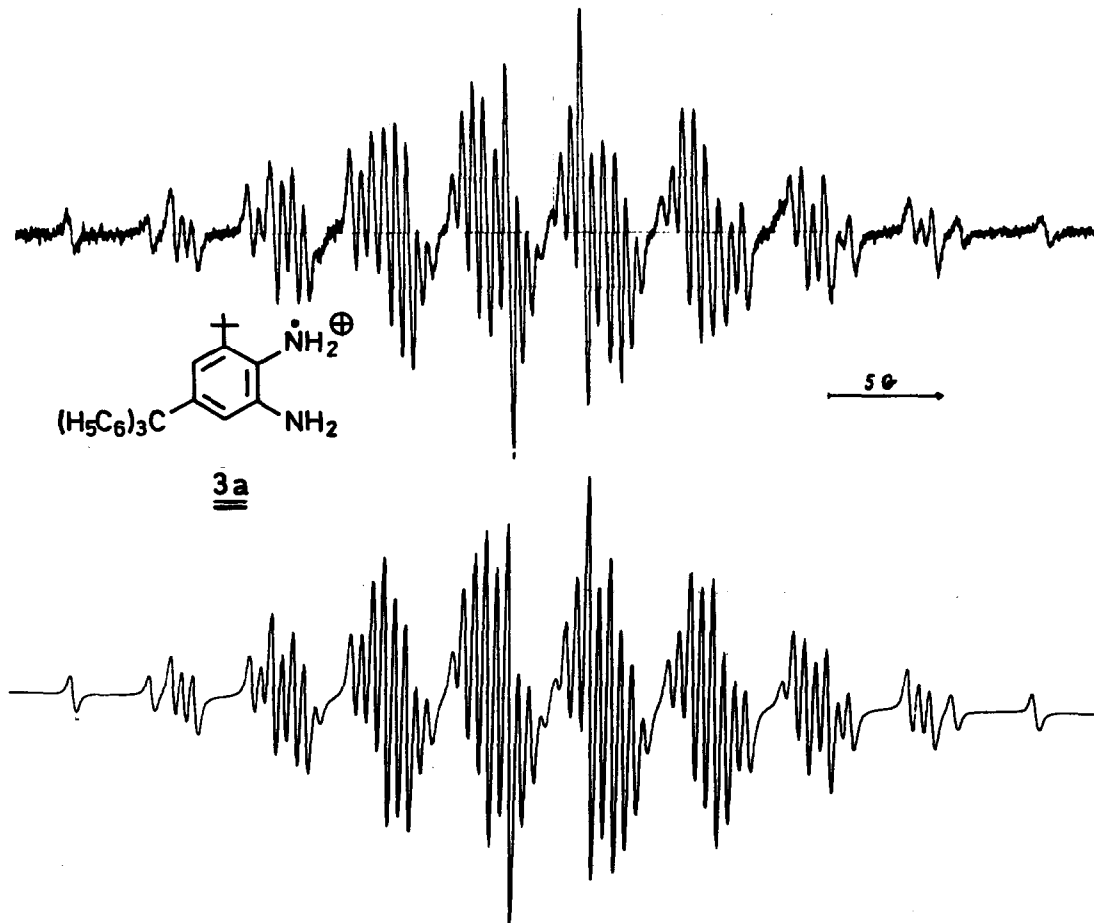


Abb. 1 oben ESR-Spektrum des 4-Triphenylmethyl-6-tert.-butyl-1,2-diaminobenzol-dihydrochlorids nach elektrolytischer Oxidation in Methanol bei Raumtemperatur.

unten Mit den im Text angegebenen Kopplungsparametern simuliertes Spektrum.

Der geringe Unterschied der Kopplung der Aminoprotonen bei gleicher Wechselwirkung der beiden Stickstoffkerne dürfte auf eine etwa differierende räumliche Anordnung der beiden  $\text{NH}_2$ -Gruppen, bedingt durch die tert.-Butylgruppe in 6-Stellung, zurückzuführen sein.

Die HFS-Parameter der in äthanolischen Lösungen registrierten Spektren entsprechen weitgehend den oben angegebenen Werten.

Die bei Untersuchung in  $\text{CD}_3\text{OD}$  ausgetauschten Deuteriumkerne zeigten gegenüber den theoretisch aufgrund der magnetischen Momente zu erwartenden Werten geringfügig (ca. 1 %) erhöhte HFS-Parameter, während die Stickstoffkopplungen der deuterierten Spezies um ca. 4 % abnahmen. Diese Effekte können durch unterschiedliche Amplituden der out of plane-Schwingungen der Protonen bzw. Deuteronen gedeutet werden (5).

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

- (1) H.B. Stegmann, K. Scheffler und K. Hieke, *Tetrahedron Lett.* 47, 4751 (1972).
- (2) Eine eingehende Darstellung des Synthesewegs erfolgt an anderer Stelle. s.a. H.J. Biebart, Miss H.B. Dessens, P.E. Verkade und B.M. Wepster, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 71, 321 (1952).
- (3) K. Scheffler und H.B. Stegmann, *Ber. Bunsenges. f. physik. Chemie* 67, 864 (1963).
- (4) R. Hoskins, *J. Chem. Phys.* 23, 1975 (1955).  
E. Müller, F. Günther, K. Scheffler, P. Ziemeck und A. Rieker, *Liebigs Ann. Chem.* 688, 134 (1965).
- (5) T. Cole, *J. Chem. Phys.* 35, 1169 (1961).  
R.W. Fessenden und R.H. Schuler, *J. Chem. Phys.* 39, 2147 (1963).
- (6) R.W. Fessenden und P. Neta, *J. Phys. Chem.* 76, 2857 (1972).  
V. Malatesta und K.U. Ingold, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 6400 (1973).