

# ESR-, ENDOR- und TRIPLE-Untersuchungen zur Tieftemperaturkonformation von Phenoxylsystemen

Klaus Scheffler, Hartmut B. Stegmann, Ch. Ulrich und P. Schuler  
Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen

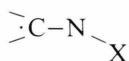
Z. Naturforsch. **39a**, 789–793 (1984); eingegangen am 14. Juni 1984

*Studies of the Low Temperature Conformation of Phenoxyls by ESR, ENDOR and TRIPLE-Resonance*

In a series of ortho- and para-substituted phenoxyls the coupling of the  $\beta$ -nuclei (H and P) is caused by hyperconjugation and  $\pi$ - $\sigma$ -mechanisms, leaving open the signs of the combined HFS constants. By examining the ENDOR and TRIPLE spectra these couplings turned out to be negative. Thus the sign of the well known temperature gradient of these parameters, due to hindered rotation of the substituted group, is positive, leading to a planar conformation of the radicals at low temperature.

## Einleitung

In früheren Arbeiten beschrieben wir die Darstellung, chemischen Eigenschaften und NMR-Spektren von Phenolen, die in ortho- oder para-Stellung mit Amino- bzw. Iminophosphorgruppen substituiert waren [1–3]. Den entsprechenden Phenoxylen ist gemeinsam, daß diese Substituenten tragen, die in  $\beta$ -Position zur Verknüpfungsstelle einen magnetischen Kern X enthalten. Bei den vorliegenden Untersuchungen handelt es sich um Wasserstoff oder Phosphor. Diese Kerne können in den ESR-Spektren der entsprechenden Radikale durch einen Beitrag zur HFS erkannt werden.



Die Kopplung dieses Kerns X ist außergewöhnlich stark temperaturabhängig, so daß zur Deutung dieses Verhaltens Torsionsschwingungen des Substituenten relativ zum Phenoxylsystem vorgeschlagen wurden [4–7], wobei aber prinzipiell die Geometrie des Grundzustands oder die Tieftemperaturkonformation offenbleiben mußte. Durch Ermittlung der Vorzeichen der Kopplungsparameter mit ENDOR-TRIPLE-Resonanz gelang es jetzt, die planare Konformation der Verbindungen sicherzustellen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Scheffler, Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1.

## Die Kopplung des Kerns X und ihr Temperaturgradient

Wie früher ausführlich beschrieben [7], kann sich die Kopplungskonstante des X-Kerns aus zwei Anteilen zusammensetzen:

$$a_X = q_C \cdot B_{C-N-X}^X \langle \cos^2 \delta \rangle + q_N Q_{N-X}^X$$

Dabei kann in Analogie zu den entsprechenden Kohlenstoff-Parametern von einem positiven  $B_{C-N-X}^X$  und einem negativen  $Q_{N-X}^X$  ausgegangen werden. Dann liefert die Hyperkonjugationswechselwirkung in Abhängigkeit von der Größe des Torsionswinkels  $\delta$  einen positiven Beitrag zur Kopplung. Zum anderen kann, wenn der Stickstoffkern mit in die Mesomerie des Aroxylsystems einbezogen wird, aufgrund der positiven Spindichte  $q_N$  der  $\pi$ - $\sigma$ -Mechanismus einen negativen Anteil zur Kopplung  $a_X$  beisteuern. Das resultierende Vorzeichen der Kopplung, bei reiner Hyperkonjugationswechselwirkung positiv, hängt somit von der relativen Größe des  $\pi$ - $\sigma$ -Anteils ab. Das Vorzeichen der X-Kopplung kann mit der Methode der ENDOR-TRIPLE-Resonanz [8] experimentell an bekannte Vorzeichen anderer Kerne des Moleküls angeschlossen werden.

Die Kopplungskonstante variiert mit der Meßtemperatur, ein Effekt, der im wesentlichen durch die Änderung des Hyperkonjugationsanteils aufgrund veränderter Torsionsamplituden und damit unterschiedlicher  $\langle \cos^2 \delta \rangle$ -Werte verstanden werden kann. Bei einer quasi-planaren Tieftemperaturform des Moleküls sollten bei erhöhten Temperaturen

0340-4811 / 84 / 0800-0789 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

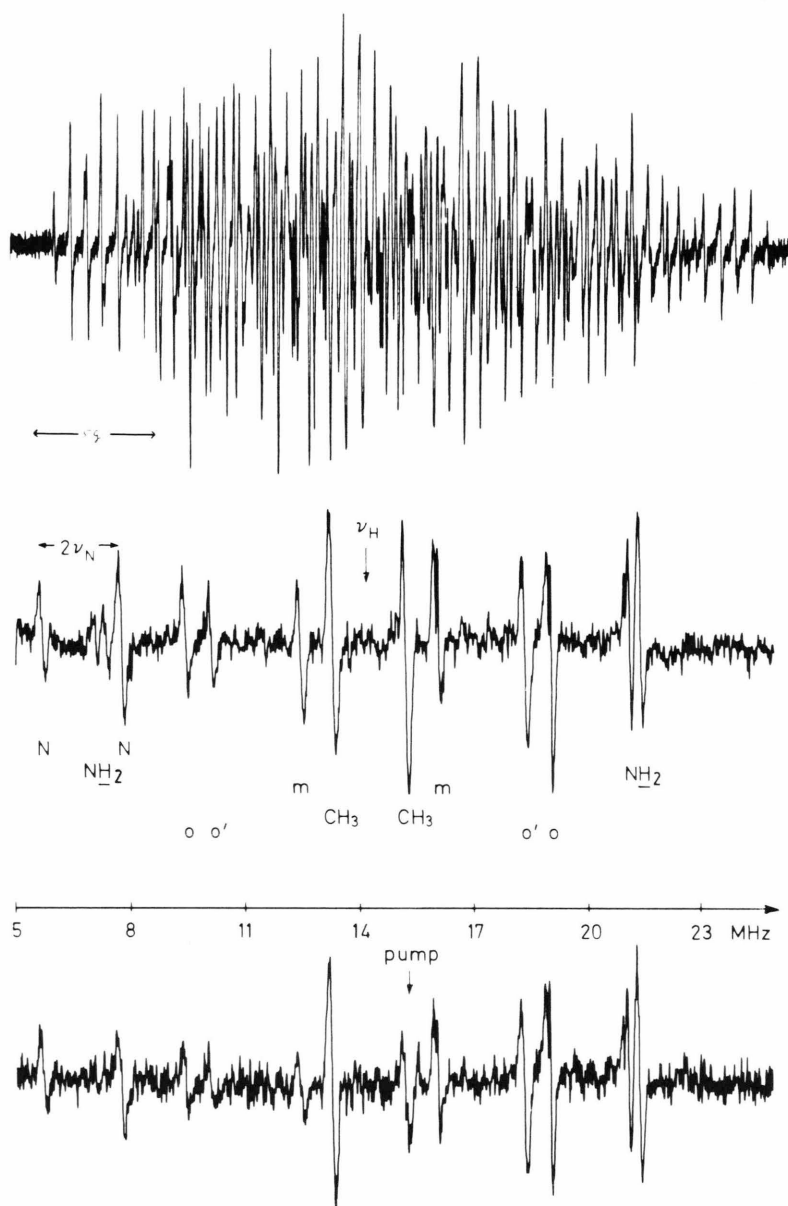


Abb. 1. ESR-, ENDOR- und TRIPLE-Spektren von **2** in Äthanol bei +20 °C.

größere  $\langle \cos^2 \delta \rangle$ -Werte erwartet werden, die sich durch einen positiven Temperaturgradienten der Kopplung auswirken würden. Umgekehrt wäre bei einer im wesentlichen senkrechten Anordnung des

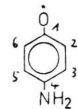
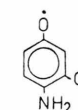
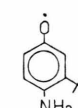
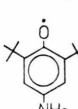
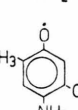
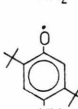
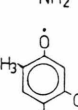
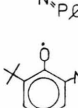
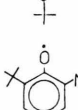
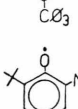
Substituenten  $-\text{N}^{\text{X}}$  zur Aroxyebene ein negativer Temperaturgradient zu erwarten. Die Beträge der Temperaturgradienten sind experimentell leicht zu erfassen, in Verbindung mit den Vorzeichen der Kopplung sind jetzt auch ihre absoluten Werte zugänglich. Damit sind die Tieftemperaturkonforma-

tionen der in Frage stehenden Verbindungen bestimmbar.

### Ergebnisse

Die hier mit TRIPLE-Resonanz untersuchten Radikale sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Bestimmung der relativen Vorzeichen kann mit den ENDOR- und TRIPLE-Spektren der Verbindung **2** in Abb. 1 nachvollzogen werden.

Tab. 1. ESR-, ENDOR- und TRIPLE-Daten der vermessenen Verbindungen. Erste Zeile ESR-Kopplungen, zweite Zeile ENDOR-Kopplungen mit TRIPLE-Vorzeichen, [mT].

Nr.	Verbindung	Lösungsm./ Temp. [°C]	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$a_N$	$a_X$	Lit.
1		Äthanol/RT Äthanol/RT	0,326 -0,321	0,132 -0,134		0,132 -0,134	0,326 -0,321	0,495 +0,502	0,520 -0,521	
2		Äthanol/RT Äthanol/RT	0,33 <sup>a</sup> -0,341	0,068 +0,068		0,127 -0,129	0,285 <sup>a</sup> -0,292	0,472 +0,482	0,488/ 0,505 -0,489/-0,509	[9]
3		Äthanol/RT n-Butanol/+30	0,319 <sup>a</sup> -0,332	— —		0,134 -0,125	0,316 <sup>a</sup> -0,325	0,487 +0,475	0,477/ 0,498 -0,471/-0,486	[6]
4		Äthanol/RT n-Butanol/+30	0,0058 +0,0054	0,055 -0,055		0,055 -0,055	0,0058 +0,0054	0,425 +0,435	0,38 -0,368	
5		Äthanol/RT Äthanol/RT	0,297 -0,304	0,087 +0,080		0,072 -0,066	0,315 +0,322	0,435 +0,454	0,447/ 0,462 -0,434/-0,462	[9]
6		Äthanol/RT Äthanol/RT	0,37 -0,368	— —		0,07 -0,07	— < ± 0,009	0,44 +0,443	0,425/ 0,445 -0,411/-0,429	[9]
7		Aceton/-40 Aceton/-30	0,33 -0,328	0,022 +0,021		0,0 —	0,43 +0,425	0,21 <sup>b</sup> —	0,38 -0,375	
8		Benzol/RT Toluol/-20		0,14 +0,111	0,033 +0,032	0,14 -0,096	— +0,007	0,385 +0,35	0,385 -0,288/-0,309	[2]
9		Mesitylen/RT 1-Butanol/-60		0,075 +0,070		0,112 -0,161	— +0,0036	0,356 +0,407	0,278/ 0,308 -0,389/-0,407	[6]
10		Benzol/RT Toluol/-70		0,070 +0,068	0,036 +0,032	0,189 -0,154	— +0,007	0,222 <sup>b</sup> —	0,728 -0,789	[3]

<sup>a</sup> Zuordnung der o-Protonen willkürlich.<sup>b</sup> <sup>14</sup>N-ENDOR-Signal nicht aufgefunden.

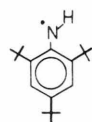
Im ENDOR-Spektrum sind alle magnetischen Kerne des Moleküls zu erkennen, wobei die Zuordnung der Protonen durch die Interpretation des ESR-Spektrums vorgenommen wurde. Die Kopplung der Aminprotonen konnte durch Deuterierung sichergestellt werden, während die Stickstoffkopplung durch das Aufspaltungsmuster entsprechend dem  $I = 1$ -Teilchen zu erkennen war. Ebenso konnte das Quartettmuster eindeutig den Methylprotonen zugeordnet werden. Bei den restlichen Ringprotonen wurde die kleinste Kopplung erfahrungsgemäß (s. a. Verbindung **4**) der zum Sauerstoff metaständigen Position zugeteilt, da die beiden größeren Kopplungen den unterschiedlichen ortho-Stellungen entsprechen. Die Werte der ESR-Daten [9] entsprechen völlig denen der ENDOR-Spektren. Darüber hinaus konnte bei den Verbindungen **2**, **3**, **5**, **6**, **8** und **9** die Inäquivalenz der beiden Aminprotonen bestätigt werden [6].

Beim TRIPLE-Spektrum der Abb. 1 wurde der bei höheren Frequenzen liegende Übergang der Methylprotonen gepumpt. Die sich dann im Vergleich zum einfachen ENDOR-Spektrum ergebenden relativen Intensitätsverhältnisse zeigen, daß alle anderen Protonenkopplungen das der Kopplung der Methylprotonen entgegengesetzte Vorzeichen, der Stickstoffkern das gleiche Vorzeichen aufweisen. Ähnlich ergeben sich die relativen Kopplungsvorzeichen bei den übrigen in Tab. 1 angegebenen Verbindungen.

Der Übergang zu den absoluten Vorzeichen gelang konsistent für alle in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen einschließlich weiterer hier nicht näher diskutierter Aroxyle durch die gerechtfertigte Annahme, daß die Positionen, die das Radikalelektron durch klassische Mesomerie erreichen kann, eine positive, im allgemeinen hohe Spindichte, aufweisen. In dem näher skizzierten Beispiel **2** sind dies etwa die beiden ortho-Positionen, deren Kopplungen, bedingt durch den negativen Q-Faktor der  $\pi$ - $\sigma$ -Wechselwirkung, ein negatives Vorzeichen zuzuordnen ist. Damit resultieren die Vorzeichen der restlichen Kerne. Der weitere Rückschluß auf das Vorzeichen der entsprechenden Spindichte erfolgt über die jeweils zugrundeliegende Wechselwirkung. Für die Protonen der tert.-Butylgruppe ist die Art der Wechselwirkung bisher nicht bekannt. Aus unseren Daten für Aroxyle läßt sich jedoch schließen, daß das Vorzeichen der Kopplung auch das der Spindichte wiedergibt. Diese Feststellung ist auch kon-

sistent mit der Absolutmessung des Vorzeichens der Protonen der tert.-Butylgruppe am 2.4.6-Tri-tert.-butylphenoxyl [10]. Damit ergeben sich auch die Vorzeichen der Kopplungen und Spindichte der Verbindungen **8**, **9** und **10**, deren ortho- und para-Positionen nicht direkt mit Protonen markiert sind. Die Zuordnungen nicht äquivalenter meta-Protonen sind aufgrund dieser Schlüsse nicht möglich, sie wurden anhand von Aroxyl-Semichinon-Beziehungen [11] getroffen, sind aber für die hier angestrebten Folgerungen irrelevant.

Während für die Iminophosphoranphenoxyle die Stickstoffkopplung in den ENDOR-Spektren bei den gewählten Untersuchungsbedingungen nicht auffindbar blieb, konnte für die Aminophenoxyle das Vorzeichen der N-Kopplung als positiv bestimmt werden. Damit kann von einer Beteiligung des Stickstoffkerns an der Mesomerie des  $\pi$ -Systems mit einer positiven Spindichte ausgegangen werden. Als weitere Stütze für die Folgerung können die ESR-ENDOR-TRIPLE-Daten des als Vergleichsverbindung ebenfalls untersuchten 2.4.6-Tri-tert.-butyl-aminyls herangezogen werden.



$$\begin{aligned} a_N &= +0,68 \text{ mT} \\ a_{N-H} &= +1,195 \text{ mT (in Toluol bei} \\ a_H &= +0,19 \text{ mT Raumtemperatur).} \\ a_{\text{pt.-Bu}} &= +0,027 \text{ mT} \end{aligned}$$

Bei positiver Spindichte am Stickstoffkern resultiert ebenfalls eine positive Kopplung gleicher Größenordnung. Darüber hinaus ist am negativen Vorzeichen der Kopplung des Aminylprotons der negative Q-Wert für die  $\pi$ - $\sigma$ -Wechselwirkung abzulesen, so daß auch die entsprechende eingangs getroffene Voraussetzung bestätigt wird.

Für den X-Kern, Protonen bei den Aminen, Phosphor bei den Iminophosphoranen, resultiert für alle Verbindungen der Tab. 1 ein negatives Vorzeichen der Kopplungskonstanten. Die früher vermessenen negativen Temperaturgradienten dieser Kerne bezogen sich lediglich auf die mit ESR-Methoden zugänglichen Beträge dieser Kopplungen. Mit den jetzt vorliegenden Ergebnissen ist also für alle Verbindungen ein positiver Temperaturgradient anzusetzen. Im Bild der Torsionsschwingung bedeutet dies, daß mit zunehmender Temperatur der positive Hyperkonjugationsanteil der Kopplung verstärkt wird, der Substituent also bevorzugt Positionen einnimmt, die der senkrechten Anordnung nahe kommen. Die Tieftemperaturform muß also in allen

Fällen einer planaren Konformation des Moleküls nahekommen. Der Vergleich dieses Resultats mit den Folgerungen aus der Nichtäquivalenz der Aminoprotonenkopplungen [6] bestätigt darüber hinaus auch die Annahme eines positiven Hyperkonjugationsparameters  $B_{C-NH}^H$ . Die hier experimentell aufgezeigte Coplanarität des Phenoxyrings mit seinem Substituenten stützt die früher ad hoc

postulierten Bilder [7], bei denen der Energiegewinn durch Mesomerie des  $\pi$ -Systems in den Substituenten hinein als Ursache für eine planare Konformation herangezogen wurde.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung eines ENDOR-Geräts und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] H. B. Stegmann u. K. Scheffler, Z. Naturforsch. **19b**, 537 (1964).
- [2] H. B. Stegmann u. K. Scheffler, Chem. Ber. **101**, 262 (1968).
- [3] H. B. Stegmann, K. Scheffler, G. Bauer, R. Grimm, S. Hieke u. D. Stürner, Phosphorus **4**, 165 (1974).
- [4] K. Scheffler u. H. B. Stegmann, Tetrahedron Lett. **40**, 3035 (1964).
- [5] A. J. Stone u. A. Carrington, Trans. Faraday Soc. **61**, 2539 (1965).
- [6] K. Scheffler, M. Ratzinger, H. B. Stegmann, S. Hieke u. P. Schuler, Tetrahedron Lett. **19**, 1695 (1978).
- [7] K. Scheffler, S. Hieke, R. Haller u. H. B. Stegmann, Z. Naturforsch. **30a**, 1175 (1975).
- [8] S. z. B. H. Kurreck, B. Kirste u. W. Lubitz, Angew. Chem. **96**, 171 (1984).
- [9] Dissertation S. Hieke, Universität Tübingen, 1979.
- [10] K. H. Hausser, H. Brunner u. J. C. Jochims, Mol. Phys. **10**, 253 (1966).
- [11] Veröffentlichung in Vorbereitung.