

- [4] J. L. H. Allan, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1955, 1862.  
 [5] M. Martin, G. Martin, C. R. Acad. Sci. 256, 403 (1963); L. Finsen, J. Bacher, O. Buchardt, R. R. Koganty, Acta Chem. Scand. B 34, 513 (1980), zit. Lit.

## ENDOR-Untersuchung eines neuen organischen Tetraradikals im Quintett-Zustand<sup>[\*\*]</sup>

Von Burkhard Kirste, Wolfgang Harrer und Harry Kurreck<sup>[\*]</sup>

Professor Georg Manecke zum 65. Geburtstag gewidmet

Bei organischen Tetraradikalen ist wenig über die dipolare Kopplung und die skalare Austauschwechselwirkung der ungepaarten Elektronen und auch über die Hyperfeinwechselwirkung bekannt. Berichtet wurde lediglich über ESR-Untersuchungen an einem Tetrakisverdazyl<sup>[1a]</sup>, an Tetrakisnitroxiden<sup>[1b]</sup> und über den Nachweis von Quintett-Zuständen einiger *m*-Dicarbene und *m*-Dinitrene in festen Medien<sup>[1c]</sup>.

Nach erfolgreichen ESR- und ENDOR(Elektron-Kern-Doppelresonanz)-Experimenten an Diradikalen im Triplottzustand<sup>[2a]</sup> und an Triradikalen im Quartett-Zustand<sup>[2b]</sup> wollten wir prüfen, ob sich diese Techniken auch auf Tetraradikale im Quintett-Zustand anwenden lassen. Folgende Schwierigkeiten waren zu beachten:

1. Ist die Austauschwechselwirkung groß gegenüber der Hyperfeinwechselwirkung ( $|J| \gg |a|$ ), vergrößert sich die Anzahl der ESR-Hyperfeinkomponenten von Kernen innerhalb der „Spinträger“ gegenüber dem entsprechenden Monoradikal. Da sich der Abstand der ESR-Einzellinien gemäß

$$a^S = a^d / 2S \quad (a)$$

- verkleinert ( $a^d$  = Kopplungskonstante im isolierten Spinträger (Dublettzustand),  $S$  = Elektronenspinquantenzahl), bleibt die Gesamtaufspaltung gleich und die Auflösung des ESR-Spektrums wird schlechter. Hier erschien uns die ENDOR-Technik erfolgversprechend, weil sie ein gegenüber der ESR-Spektroskopie wesentlich größeres Auflösungsvermögen aufweist.
2. Die dipolare Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen – für die der Nullfeldaufspaltungsparameter  $D$  ein Maß ist – erzeugt zusätzliche Relaxationsprozesse, die in flüssiger Lösung eine Verbreiterung von ESR- und ENDOR-Linien bewirken. Damit geht wiederum eine Verschlechterung der spektralen Auflösung einher, und nach der Theorie der ENDOR-Spektroskopie sind höhere Mikrowellenleistungen erforderlich<sup>[2a]</sup>. Ein Tetraradikal mit *tetraedrischer Symmetrie* sollte zwei entscheidende Vorteile bieten: Die Austauschwechselwirkung ist zwischen sämtlichen Paaren von Spinträgern gleich, so daß mit der Bildung eines thermisch bevölkerten Quintettzustandes gerechnet werden kann, und die Nullfeldaufspaltung ist gleich Null<sup>[3]</sup>.

[\*] Prof. Dr. H. Kurreck [+], Prof. Dr. W. Harrer, Dr. B. Kirste  
 Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
 Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

[+] Korrespondenzautor.

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Als Radikaltyp bot sich das Galvinol/Galvinoxyl-System an, da sich die einzelnen Oxidationsstufen und damit verschiedene Spinzustände selektiv einstellen lassen<sup>[4]</sup>. Das Tetrakisgalvinol (5) wurde folgendermaßen hergestellt: Umsetzung der Lithiumverbindung (1) mit  $\text{SiCl}_4$ , Metallierung von (2) und Weiterreaktion mit Trockeneis führte zur Tetracarbonsäure (3), die mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  verestert wurde. Der Tetraester (4) wurde mit (2,6-Di-*tert*-butyl-4-lithiophenoxy)trimethylsilan umgesetzt; durch saure Eliminierung der Schutzgruppen bildete sich (5)<sup>[5]</sup>.

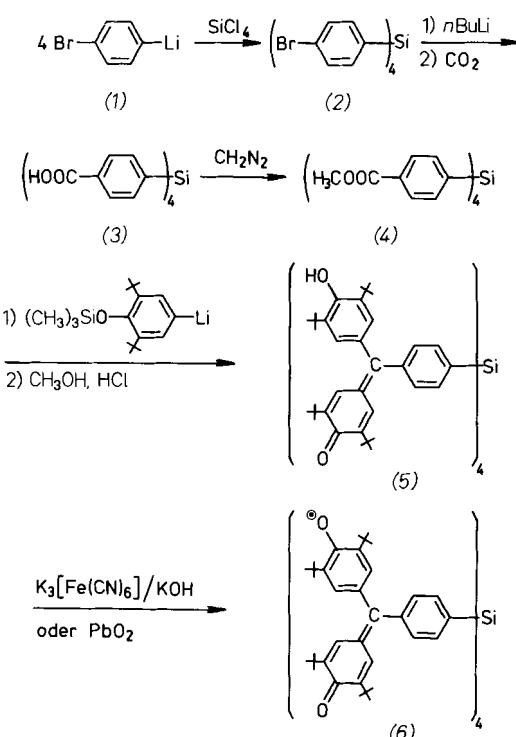


Abbildung 1 zeigt links die ESR-Spektren der verschiedenen Oxidationsstufen von (5)<sup>[6]</sup>. Während das ESR-Spektrum des Monoradikals das typische Quintettmuster eines Galvinoxyls zeigt, nimmt die Auflösung mit zunehmender Oxidation ab; das ESR-Spektrum des Tetraradikals (6) ist schließlich völlig unaufgelöst.

Die ENDOR-Spektren (Abb. 1, rechts) lassen sich eindeutig mit der ENDOR-Resonanzbedingung interpretieren ( $|J| \gg |a|$ ):

$$\nu_{\text{ENDOR}} = \nu_n - M_S a^S \quad (b)$$

( $\nu_n$  = freie Kernfrequenz;  $M_S$  = magnetische Quantenzahl des Gesamtelektronenspins). Es ist zu berücksichtigen, daß das Di- und das Triradikal im Gleichgewicht mit anderen Oxidationsstufen vorliegen und dementsprechend in den Spektren auch Linien anderer Spinzustände mit geringerer Intensität auftreten<sup>[7]</sup>. Betrachtet man nur die als äquivalent angenommenen Galvinoxyl-Ringprotonen, so erwartet man für das Monoradikal (Dublett)<sup>[8]</sup> ein ENDOR-Linienpaar ( $M_S = \pm 1/2$ ), für das Diradikal (Triplet) drei Linien ( $M_S = \pm 1.0$ ), für das Triradikal (Quartett) zwei Linienpaare ( $M_S = \pm 3/2, \pm 1/2$ ) und für das Tetraradikal (Quintett) fünf äquidistante Linien ( $M_S = \pm 2.0 \pm 1.0$ ). Wie aus den Gl. (a) und (b) folgt, sollte die Lage des äußersten Linienpaars unabhängig vom Spinzustand sein.

Das ENDOR-Spektrum des Tetraradikals (6) beweist, daß hier ein Quintettzustand vorliegt. Ferner ist zu erkennen, daß die Probe weitgehend in die höchste Oxidations-

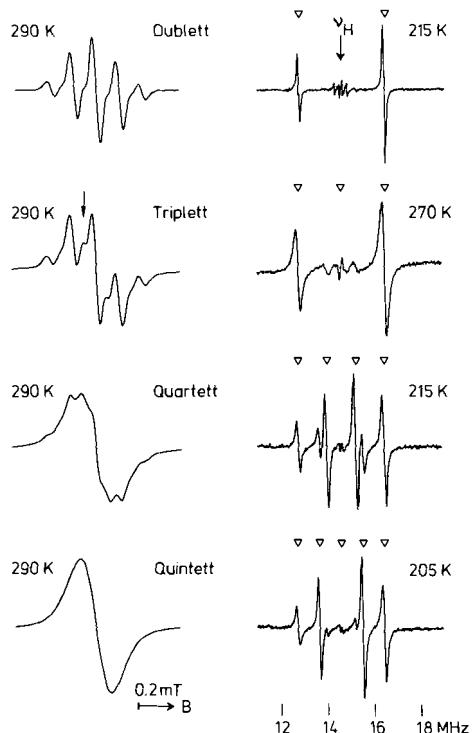


Abb. 1. ESR- (links) und ENDOR-Spektren (rechts) der verschiedenen Oxidationsstufen von (5) in Toluol. Von oben nach unten: Mono-, Di-, Tri- und Tetraradikal. Die Markierungen ( $\nabla$ ) bezeichnen die berechneten Resonanzfrequenzen für die Galvinoxyl-Ringprotonen (siehe auch Text).

stufe umgewandelt werden konnte. Durch ein Elektron-Kern-Kern-Dreifachresonanzexperiment (TRIPLE)<sup>[9]</sup> ließ sich darüber hinaus zeigen, daß die beiden beobachteten Linienpaare für die Galvinoxyl-Ringprotonen wirklich aus Übergängen im gleichen Termschema resultieren ( $M_S = \pm 2$  und  $\pm 1$  im Zustand  $S = 2$ ) (vgl. hierzu<sup>[2b]</sup>).

Die für das Di- und Tetraradikal vorhergesagten ENDOR-Linien bei der freien Protonenfrequenz ( $M_S = 0$ ) treten nicht auf. Es ist aber zu bedenken, daß die ESR-Übergänge  $| -1 \rangle \leftrightarrow | 0 \rangle$  und  $| 0 \rangle \leftrightarrow | 1 \rangle$  in flüssiger Lösung entartet sind (Ausmittelung der dipolaren Kopplung durch die Brownsche Bewegung); folglich wird die thermische Kernspinpolarisation im Zustand  $M_S = 0$  durch Pumpen dieser Übergänge nicht verändert<sup>[10]</sup>. Bei von Null verschiedenen Nullfeldaufspaltungsparametern sollten aber derartige, zum Term  $M_S = 0$  gehörende ENDOR-Resonanzen auftreten, wenn in glasartiger Matrix, z. B. in Toluol bei 150 K, gearbeitet wird<sup>[2b]</sup>. In der Tat läßt sich aus dem ESR-Spektrum des Diradikals ein  $D$ -Parameter von ca. 25 MHz abschätzen; mithin tritt im Matrix-ENDOR-Spektrum auch die Linie der freien Protonenfrequenz auf. Aufgrund der tetraederähnlichen Symmetrie ergibt sich aus dem ESR-Matrixspektrum des Tetraradikals, daß dessen  $D$ -Parameter nicht nachweisbar klein ist. Er kann aber nicht exakt gleich Null sein, denn wir konnten auch für das Tetraradikal in glasartig erstarrtem Toluol (oder Perdeuteriotoluol!) dieses ENDOR-Signal bei der freien Protonenfrequenz nachweisen.

#### Arbeitsvorschrift<sup>[11]</sup>

(2): 50 g (0.212 mol) 1,4-Dibrombenzol in 200 mL Ether werden innerhalb von 20 min mit 0.212 mol *n*-Butyllithium (1.66 M Lösung in *n*-Hexan) versetzt. Nach 30 min bei 20°C wird langsam (!) eine Lösung von 9 g (53 mmol)  $\text{SiCl}_4$  in 15 mL *n*-Hexan zugefügt. Zugabe von 10 mL 50proz. Essigsäure, Einengen zur Trockne, Digerieren mit

50 mL Methanol und Absaugen liefert 29.4 g Rohprodukt. Dreimaliges Lösen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Ausfällen mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  ergibt 22.5 g (65%) (2).  $\text{Fp} = 236\text{--}239^\circ\text{C}$ .

(4): 4 g (6.13 mmol) (2), suspendiert in 30 mL einer Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (1.66 M; 50 mmol), werden bei 0°C durch Zusatz von 3.56 g (30.6 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin vierfach metalliert und anschließend mit Trockeneis in Tetrahydrofuran (THF) carboxyliert. Nach Entfernung des Lösungsmittels nimmt man in Wasser auf, filtriert, säuert an und saugt ab. Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol/Eisessig liefert (3) (ca. 20% Ausbeute). (3) wird mit Diazomethan verestert, Ausbeute 0.56 g (80%) (4) nach Umkristallisation aus Methanol,  $\text{Fp} = 138^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>[5]</sup> 142°C).

(5): 0.5 g (0.85 mmol) (4) werden in THF mit (2,6-Di-*tert*-butyl-4-lithiophenoxy)trimethylsilan aus 5 g (14 mmol) (2,6-Di-*tert*-butyl-4-bromphenoxy)trimethylsilan umgesetzt. Rohausbeute nach Abspaltung der Trimethylsilylschutzgruppen (Methanol; 1% HCl) 0.62 g (35%) (5), Reinigung durch HPLC und anschließende Dünnschichtchromatographie,  $\text{Fp} = 327^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 26. März 1981 [Z 877]

#### CAS-Registry-Nummern:

(2): 18733-98-7 / (3): 10256-84-5 / (4): 31825-72-6 / (5): 79121-01-0 / (6): 79121-02-1 / 1,4-Dibrombenzol: 106-37-6 / (2,6-Di-*tert*-butyl-4-lithiophenoxy)trimethylsilan: 79101-69-2.

- [1] a) F. A. Neugebauer, H. Fischer, R. Bernhardt, *Chem. Ber.* **109**, 2389 (1976); b) E. G. Rozantsev, V. A. Golubev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1965, 718; c) E. Wasserman, R. W. Murray, W. A. Yager, A. M. Trozzolo, G. Smolinski, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5076 (1967); K. Itoh, *Chem. Phys. Lett.* **1**, 235 (1967).
- [2] a) B. Kirste, H. Kurreck, W. Lubitz, K. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2292 (1978), zit. Lit.; b) B. Kirste, H. van Willigen, H. Kurreck, K. Möbius, M. Plato, R. Biehl, *ibid.* **100**, 7505 (1978).
- [3] An Tetraradikalen aus dem Galvinoxyl-System mit *nicht tetraederischer* Symmetrie konnten wir in der Tat keinen ENDOR-Effekt beobachten, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] Die di- und triradikalische Stufe lassen sich vorteilhaft durch Komproportionierung, also durch Mischen definierter Mengen von Oligogalvinoxollösung und Lösung des Tetraradikals, einstellen.
- [5] (4) wurde bereits auf anderem Wege hergestellt: H. Hopff, J. M. Deuber, P. Gallegra, A. Said, *Helv. Chim. Acta* **54**, 117 (1971). Die allgemeine Arbeitsvorschrift der Galvinoxylsynthese findet sich in W. Harrer, H. Kurreck, J. Reusch, W. Gierke, *Tetrahedron* **31**, 625 (1975).
- [6] Beschreibung der Instrumentation: H. J. Fey, H. Kurreck, W. Lubitz, *Tetrahedron* **33**, 905 (1979).
- [7] Durch geeignete Positionierung der ESR (Pfeil in Abb. 1) wurde das Auftreten von Monoradikal-Linien im Diradikal-Spektrum unterdrückt.
- [8] Die Kopplungskonstanten des Monoradikals (+3.75, +3.61, +0.54, -0.25 und +0.13 MHz) sind vergleichbar mit den entsprechenden Werten des Phenylgalvinoxyls [2a]. Zur Vorzeichenbestimmung (TRIPLE) vgl. [9].
- [9] K. Möbius, R. Biehl in M. M. Dorio, I. H. Freed: *Multiple Electron Resonance Spectroscopy*, Plenum Press, New York 1979, S. 475.
- [10] H. van Willigen, M. Plato, K. Möbius, K.-P. Dinsse, H. Kurreck, J. Reusch, *Mol. Phys.* **30**, 1359 (1975).
- [11] Die Reaktionen mit Organometall-Verbindungen wurden unter Stickstoff in wasserfreien Lösungsmitteln ausgeführt. Die spektroskopischen Daten der Verbindung (5) sind im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur.

#### 4,5-Dihydroisoxazole aus Cyclopropylketonoximen<sup>[\*\*]</sup>

Von Costin N. Rentzea<sup>[\*]</sup>

Professor Werner Reif zum 60. Geburtstag gewidmet

Cyclopropyl-styryl-ketone (1) und die entsprechenden Oxime (2) lagern sich beim Erwärmen mit Hydroxylammo-

[\*] Dr. C. N. Rentzea

BASF Aktiengesellschaft, Hauptlaboratorium, WHW-B9  
D-6700 Ludwigshafen

[\*\*] Oxime, 2. Mitteilung. - 1. Mitteilung: [1].