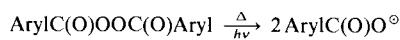


Hochaufgelöste ESR-Spektren von Arenkarboxyl-Radikalen in Lösung**

Von Hans-Gert Korth,* Wolfgang Müller, Janusz Lusztyk
und Keith U. Ingold

Dibenzoylperoxid und verwandte Bis(arencarbonyl)peroxide **1** sind die am häufigsten angewendeten Initiatoren für radikalische Prozesse. Ihre thermische oder photolytische Zersetzung liefert primär Arenkarboxyl-Radikale (Arenkarboxyloxyl-Radikale) **2**^[1]. Die molekulare und



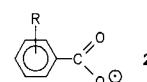
a, Aryl = C₆H₅

elektronische Struktur dieser Radikale^[2] sowie die Kinetik ihrer Reaktionen^[3] sind Gegenstand aktueller Untersuchungen. Hochaufgelöste ESR-Spektren könnten einen wichtigen Beitrag zur Strukturaufklärung der Radikale **2** liefern. Benzoyloxy **2a** ist ESR-spektroskopisch in fester Phase bei sehr tiefen Temperaturen beobachtet worden^[4,5]; in Lösung wurden dieses Radikal und zwei *p*-substituierte Derivate bei Raumtemperatur durch zeitaufgelöste ESR-Spektroskopie nachgewiesen^[6]. In allen diesen Fällen waren die Spektren aber zu wenig aufgelöst, um mögliche Hyperfein-Aufspaltungen (HFS) durch die Ring-Substituenten festzustellen. Frühere Versuche, Benzoyloxy-Radikale in Lösung durch konventionelle ESR-Spektroskopie – vorzugsweise durch stationäre UV-Photolyse von Dibenzoylperoxid **1a** – zu beobachten, waren wegen der hohen Reaktivität der Radikale^[3] und/oder experimenteller Schwierigkeiten fehlgeschlagen^[7].

Wir haben kürzlich darüber berichtet^[8], daß Carbonyloxyl-Radikale vom Typ ROCO₂[°], RCH=CHCO₂[°] und RC≡CCO₂[°], die laut UV/VIS-Spektren^[8,9] relativ beständig gegenüber Decarboxylierung sind, bei tiefen Temperaturen in Lösung gut aufgelöste ESR-Spektren liefern. Dieser Befund ermutigte uns nachzuprüfen, ob die stationäre UV-Photolyse von Bis(arencarbonyl)peroxiden **1** sich zur Erzeugung von ArylCO₂[°]-Radikalen **2** eignet, die ESR-spektroskopisch charakterisierbar sind. Unter geeigneten experimentellen Bedingungen^[10] erhielten wir gute ESR-Spektren von Radikalen **2** aus mehreren Peroxiden **1**^[11] (siehe Tabelle 1 und Abb. 1).

Die *g*-Faktoren unserer Radikale **2** liegen zwischen 2.0109 und 2.0124 und damit im charakteristischen Bereich für Carbonyloxyl-Radikale^[4–6,8]. Im einzigen Fall, in dem ein direkter Vergleich möglich ist, ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung^[6]. Das ESR-Signal des Benzoyloxy-Radikals **2a** (Abb. 1 oben) zeigt eine 1:2:1-Hyperfein-Aufspaltung durch nur zwei äquivalente Wasserstoffatome. Das gleiche Triplett-Muster mit praktisch gleichen Kopplungskonstanten wurde ebenfalls bei den *p*-substituierten Radikalen **2b**, **2c** und **2d** sowie beim *m*-substituierten Radikal **2e** gefunden. Dadurch wird eindeutig belegt, daß die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den beiden *o*-Wasserstoffatomen des aromatischen Rings maßgeblich für die beobachtete Aufspaltung ist. Eine weitere Bestätigung hierfür geben die Spektren der beiden *o*-

Tabelle 1. ESR-Daten von Radikalen **2** in Cyclopropan-Lösung [a].



2	R	T [°C]	<i>g</i>	Hyperfein-Aufspaltung [mT]	
				<i>a</i> (<i>o</i> -H)	<i>a</i> (andere) [b]
a	H	–120	2.01210(4) [c]	0.065(2) (2H)	
a	H	–125	2.01209(4)	0.065(2) (2H)	1.333(6) (1 ¹³ C) [d]
b	4- <i>t</i> Bu	–121	2.01204(3)	0.063(2) (2H)	
c	4-F	–122	2.01220(9)	0.065(2) (2H)	
d	4-CF ₃	–121	2.0124(1)	0.07(1) (2H)	
e	3-Cl	–120	2.01236(4)	0.065(2) (2H)	
f	2-F	–124	2.01164(4)	0.081(3) (1H)	0.840(5) (1F)
g	2-Cl	–120	2.01093	0.123(3) (1H)	0.390(5) (1Cl)

[a] Zahlen in Klammern geben den wahrscheinlichen Fehler in der letzten Stelle an. [b] Die experimentellen Linienbreiten betragen 0.02–0.03 mT. Die obere Grenze für jede nicht aufgelöste zusätzliche Aufspaltung ist ≤ 0.02 mT. [c] *g* = 2.0117 [4], 2.0123 [6]. [d] Erzeugt aus dem carbonyl-¹³C-markierten Peroxid **1a**.

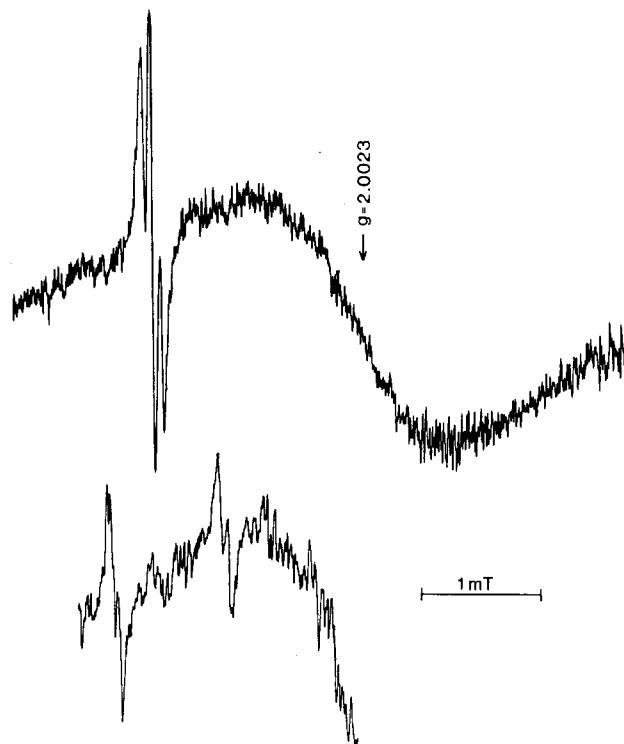


Abb. 1. ESR-Spektren des Benzoyloxy-Radikals **2a** (oben) bei –120°C und des 2-Fluorbenzoyloxy-Radikals **2f** (unten) bei –124°C in Cyclopropan. Mikrowellenleistung 15 mW.

substituierten Radikale **2f** (Abb. 1 unten) und **2g**, die jeweils eine Dublett-Aufspaltung durch das verbliebene *o*-H-Atom und eine Dublett- bzw. Quartett-Aufspaltung durch den Fluor- bzw. Chlor-Substituenten zeigen.

Die tieferliegenden Energiezustände des Benzoyloxy-Radikals **2a** werden durch die coplanaren Strukturen **A–D** repräsentiert^[2–5], in denen das ungepaarte Elektron fast ausschließlich in p-artigen Orbitalen an den beiden Sauerstoffatomen lokalisiert ist; aufgrund theoretischer^[3] und experimenteller^[5] Befunde ist die ²B₂-Konfiguration **A** mit C_{2v}-Symmetrie als Grundzustand bevorzugt. Unsere Beobachtung einer Kopplung des ungepaarten Elektrons in **2a**–**2e** mit den beiden *o*-H-Atomen und in **2f** und **2g** mit einem *o*-H- und einem *o*-Halogen-Atom legt nahe, daß sich das SOMO in der Ebene des Benzolrings befindet. Diese

[*] Dr. H.-G. Korth [*], Dipl.-Chem. W. Müller

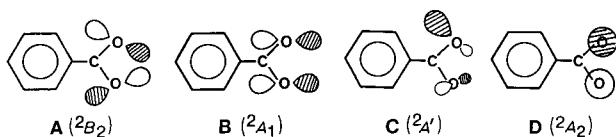
Institut für Organische Chemie der Universität – Gesamthochschule
Universitätstraße 5, D-4300 Essen 1

Dr. J. Lusztyk, Dr. K. U. Ingold

Division of Chemistry, National Research Council of Canada
Ottawa, Ontario K1A OR6 (Canada)

[*] NRCC/Summit Postdoctoral Fellow 1987–1988.

[**] Erscheint als Veröffentlichung NRCC Nr. 29827.



Orientierung sollte zu einer „through-space“-Wechselwirkung führen, d. h. unsere Ergebnisse sind mit einer der σ -Elektronenstrukturen A–C, aber nicht mit der π -Struktur D konsistent^[12].

Die ^{13}C -HFS von 1.33 mT im carbonyl- ^{13}C -markierten Benzoyloxy-Radikal **2a** belegt den unbedeutenden Beitrag dieses C-Atoms (ca. 1% 2s-Spindichte) zum SOMO. Praktisch gleiche ^{13}C -Aufspaltungen wurden für dieses Radikal im Einkristall^[13] und für das $\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{CCO}_2^\bullet$ -Radikal in Lösung gefunden^[8].

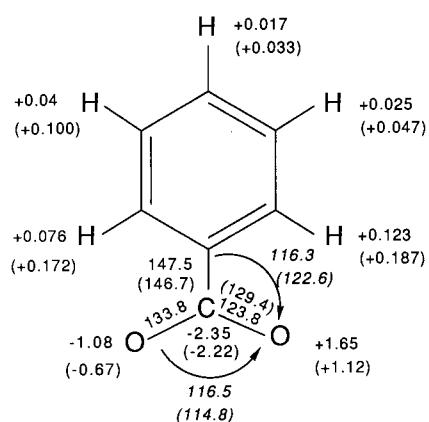


Abb. 2. Optimierte AM1-UHF-Geometrie (Bindungsängen in [pm], Bindungswinkel in [°]) und INDO-Hyperfein-Aufspaltungen (in mT) des Benzoyloxy-Radikals **2a**. Berechnete Werte für eine C_{2v} -Struktur sind in Klammern angegeben.

Ergebnisse von INDO-Berechnungen mit AM1-UHF-optimierten Geometrien sind in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden (siehe Abb. 2): Als Grundzustand ergibt sich eine planare σ -Konfiguration mit ungleich langen C–O-Bindungen. Am Carboxyl-C-Atom und im aromatischen Ring ist wenig Spindichte lokalisiert; die höchste Spindichte im Ring tritt an den *o*-Positionen auf. Die INDO-Berechnungen ergeben zu hohe Werte für die ^{13}C -HFS des Carboxyl-C-Atoms und zu niedrige Werte für die ^{17}O -HFS (die berechnete isotrope ^{17}O -HFS beträgt 3.35 ± 0.5 mT, basierend auf Messungen im Einkristall^[5]). Wenn die CO_2^\bullet -Einheit in eine C_{2v} -Geometrie mit gleich langen C–O-Bindungen gezwungen wird, werden die INDO-berechneten ^1H -HFS-Werte größer und zugleich die ^{17}O -HFS-Werte kleiner, d. h. beide Aufspaltungen bewegen sich weiter von den experimentellen Werten weg. Dieses Verhalten^[14] könnte als ein Hinweis auf eine unsymmetrische Gleichgewichtsstruktur wie **C** für **2a** und andere Carbonyloxy-Radikale angesehen werden^[15]. Da jedoch nur sehr wenig s-Spindichte an allen Atomen dieser Radikale lokalisiert ist, reicht die semiempirische Berechnung für eine verlässliche Zuordnung zu einem symmetrischen oder unsymmetrischen Grundzustand möglicherweise nicht aus^[16].

Eingegangen am 8. September 1988 [Z 2959]

CAS-Registry-Nummern:
2a: 1854-28-0 / **2b:** 118437-17-5 / **2c:** 113490-25-8 / **2d:** 118437-18-6 / **2e:** 86855-23-4 / **2f:** 118437-19-7 / **2g:** 118437-20-0.

- [1] R. Hiatt in D. Swern (Hrsg.): *Organic Peroxides*, Vol. 2, Wiley, New York 1971, S. 815; J. K. Kochi in J. K. Kochi (Hrsg.): *Free Radicals*, Vol. 2, Wiley, New York 1973, S. 699; S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Peroxides*, Wiley-Interscience, New York 1983.
- [2] Wesentliche Literatur ist in [3] zitiert.
- [3] J. Chateauneuf, J. Lusztyk, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2877, 2886.

- [4] N. J. Karch, E. T. Koh, B. L. Whitsel, J. M. McBride, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6729.

- [5] J. M. McBride, R. A. Merrill, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1723.

- [6] S. Yamachi, N. Hirota, S. Takahara, H. Sakuragai, K. Tokumaru, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5021. Die Arencarboxyl-Radikale **2** wurden durch Laser-Flash-Photolyse der Peroxide **1** erzeugt und in Absorption detektiert.

- [7] Derartige Aussagen sind in mehreren Übersichten [1] zu finden, doch scheint es nur eine einzige explizite Beschreibung der experimentellen Bedingungen zu geben: D. J. Edge, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2635.

- [8] H. G. Korth, J. Chateauneuf, J. Lusztyk, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5929.

- [9] J. Chateauneuf, J. Lusztyk, B. Maillard, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6727.

- [10] Stark verdünnte Lösungen von **1** (typischerweise 1–3 mg (um Kristallisation zu vermeiden) in ca. 0.5 mL Cyclopropan) wurden in 4-mm-Quarzröhrchen eingeschmolzen und direkt im Resonator eines Varian-E-104-ESR-Gerätes mit dem UV-Licht einer 1-kW-Hg-Xe-Lampe bestrahlt (Mikrowellenleistung 10–20 mW). Bei der Photolyse von **1**, Aryl = 4-MeOC₆H₄, 4-PhC₆H₄ und C₆F₅, konnten keine ESR-Spektren von Radikalen **2** erhalten werden.

- [11] Wir danken Dr. J. Chateauneuf für einige der untersuchten Bis(arenecarbonyl)peroxyde **1**.

- [12] Der Vorschlag einer σ -Elektronenstruktur wird ebenfalls durch den Befund gestützt, daß die *g*-Faktoren der 2-Halogenbenzoyloxy-Radikale **2f** und **2g** niedriger sind als die der anderen Radikale **2**. Die *g*-Faktoren von Benzyl-Radikalen, die eine π -Elektronenstruktur aufweisen, werden durch *o*-Halogenierung erhöht; siehe A. Berndt in H. Fischer (Hrsg.): *Landolt-Börnstein, Neue Serie*, Springer, Berlin 1977, Bd. II/9b, S. 543; 1988, Bd. II/17c, S. 173.

- [13] R. A. Merrill, *Ph. D. Thesis*, Yale University 1986. Wir danken Prof. J. M. McBride für einen Hinweis auf diese Arbeit.

- [14] Nach INDO-Berechnungen verhalten sich andere Carbonyloxy-Radikale in gleicher Weise.

- [15] Die experimentellen Befunde, die auf eine symmetrische (C_{2v}) 2B_2 -Konfiguration **A** hindeuten, wurden aus den anisotropen ^{17}O -HFS des Radikalpaars C₆H₅CO₂⁺/CD₃⁺ in einem C₆H₅CO₃CD₃-Einkristall bei 7–25 K erhalten [5, 13].

- [16] Ab-initio-Rechnungen höherer Stufe sind zur Zeit in Arbeit.

Octabromo-cyclohexaarsenat, [As₈Br₈]²⁻**

Von Ulrich Müller* und Heike Sinning

Organocyclopolyarsane (RAs)_n mit unterschiedlichen Ringgrößen sind seit einiger Zeit bekannt (z. B. ^[1–4]). Wir haben jetzt das erste Halogencyclopolyarsan erhalten; es ist das Ion [As₈Br₈]²⁻.

In der Absicht, Cr(CO)₅-Reste an das Ion [As₂SBr₅]²⁻^[5] zu binden, haben wir festes PPh₄[As₂SBr₅] zu einer Lösung von Cr(CO)₅·THF in Tetrahydrofuran gegeben (Molverhältnis 2.6 : 1). Während die Lösung gerührt wurde, ging PPh₄[As₂SBr₅] unter Gasentwicklung allmählich in Lösung, und ein gelbes, noch nicht identifiziertes Pulver fiel aus, das neben Schwefel einen Teil des eingesetzten Chroms, aber kein Brom und nur sehr wenig Kohlenstoff enthielt. Das Pulver wurde über eine Fritte abfiltriert. Aus dem eingegangenen, auf 5°C gekühlten Filtrat kristallisierte gelbes (PPh₄)₂[As₈Br₈]. Die erste von drei Kristallfraktionen enthielt noch etwas Cr(CO)₅; Ausbeute 80%. Wir untersuchen derzeit, ob sich noch weitere halogensubstituierte Polyarsane auf diese Art synthetisieren lassen^[15]. Die

[*] Prof. Dr. U. Müller, Dr. H. Sinning
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. J. Strähle danken wir für die Aufnahme des Raman-Spektrums.