

Nitronylnitroxid- und Iminonitroxid-Radikale als
Bausteine für molekulare Magnete

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von
Christoph Loick
aus Dorsten

Essen 2004

Referent:

Prof. Dr. Dr. h. c. R. Sustmann

Korreferentin:

Prof. Dr. M. Mazik

Tag der mündlichen Prüfung:

17. August 2004

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Zeitraum von März 2001 bis Juni 2004 im Institut für Organische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt vor allem

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. R. Sustmann

für die Möglichkeit, dieses interessante Thema bearbeiten zu dürfen, die stets gewährte Diskussionsbereitschaft und seine ansteckende Begeisterung für viele Aspekte der Chemie.

Weiterhin danke ich Frau Prof. Dr. M. Mazik für die Übernahme des Korreferats.

Allen Mitgliedern des Instituts für Organische Chemie danke ich für die ausgezeichnete Kollegialität, das gute Arbeitsklima und die anregenden Diskussionen. Besonders hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang die Herren Dr. H.-G. Korth, Willi Sicking und Heiner Seiffert sowie Frau Kerstin Antepoth.

Besonderen Dank schulde ich Herrn H. Bandmann für die Aufnahme vieler Kernresonanzspektren, Herrn W. Karow für die Anfertigung der Massenspektren sowie Frau Brauner und Frau Hiltenkamp für die Durchführung der Elementaranalysen.

Dank aussprechen möchte ich auch den Herren Prof. Dr. R. Boese und D. Bläser vom Institut für Anorganische Chemie für die Anfertigung der Röntgenstrukturen.

Weiterhin gilt mein Dank Frau Prof. Dr. E. Rentschler und Herrn Dr. E. Bill vom Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie in Mülheim an der Ruhr für die magnetischen Messungen.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei meinen Eltern, die mich in jeder Phase dieser Arbeit unterstützt haben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Förderung dieser Arbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 452. Der WASAG-Stiftung gebührt Dank für die Gewährung eines Stipendiums.

Inhaltsübersicht

1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Grundlagen des Magnetismus.....	3
2.1 Magnetische Eigenschaften von Festkörpern.....	3
2.2 Messung magnetischer Kenngrößen.....	6
2.3 Modelle zur Beschreibung des molekularen Magnetismus.....	9
2.3.1 Modell der orthogonalen Orbitale.....	9
2.3.2 Modell der Spinpolarisation.....	9
2.3.3 McConnell-I-Modell.....	11
2.3.4 McConnell-II-Modell.....	12
3 Molekulare magnetische Materialien.....	14
3.1 Nitroxid- und Nitronylnitroxid-Radikale als molekulare Magnete – Literaturüberblick.....	14
3.2 Nitronylnitroxide als Cokristalle	20
3.3 Über <i>crystal-engineering</i> zum Design molekularer Magnete	22
4 Darstellung der Nitronyl- und Iminonitroxide.....	25
4.1 Alkyl-substituierte Nitronyl- und Iminonitroxide	25
4.2 Hydroxymethyl-substituierte Nitronylnitroxide.....	29
4.3 Synthese von 2-(1,3-Propandiol)-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1- oxid.....	31
4.4 Syntheseversuche von 2-(2-Hydroxymethyl-1,3-propandiol)4,4,5,5-tetra- methyl-3-oxylimidazolin-1-oxid	33
4.5 Synthese von 1-(4',4',5',5'-Tetramethyl-1'-oxid-3'-oxylimidazolin-2'-yl)-4- (4'',4'',5'',5''-tetramethylimidazolidin-2''-yl)benzol.....	35
4.6 Syntheseversuche von 1-(4',4',5',5'-Tetramethyl-1'-oxid-3'-oxylimidazolin-2'- yl)-3-(4'',4'',5'',5''-tetramethylimidazolidin-2''-yl)benzol.....	37

4.7	Synthese von 2-[1-(1,3-Dioxolan-2-yl)-1-methylethyl]-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid und 2-[1-(1,3-Dioxolan-2-yl)-1-methylethyl]-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxid.....	40
5	Darstellung von Hochspinsystemen	42
5.1	Syntheseveruche von 2-[Dibrom(1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin-2-yl)methyl]-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin-1,3-diol	42
5.2	Synthese von α,α -Bis-(4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1 oxid-2-yl)-methan	44
5.3	Synthese von 2-Bis-(4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1 oxid-2-yl)propan.....	48
5.4	Synthese von Bis[2,2'-(1-oxyl-3-oxido-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazoly)]	49
6	Untersuchung alternativer Oxidationsmittel zur Darstellung von Nitronyl-nitroxiden und Iminonitroxiden.....	51
6.1	Cyclovoltammetrische Untersuchungen	54
6.2	Diskussion der Ergebnisse	57
7	Cokristallisationsversuche	58
7.1	Cokristallisationsversuche von Bis[2,2'-(1-oxyl-3-oxido-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazoly)] mit diamagnetischen Molekülen	58
7.2	Cokristallisationsversuche mit zwei paramagnetischen Molekülen	61
7.3	Diskussion der Ergebnisse	62
8	Röntgenstrukturuntersuchungen.....	64
8.1	Bindungslängen der synthetisierten Radikale.....	64
8.2	Kristallstrukturen der Alkyl-substituierten Nitronylnitroxide	66
8.3	2-[1-Methyl-1-(hydroxymethyl)ethyl]-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid	70
8.4	2-(1,3-Propandiol)-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid	72
8.5	2-[1-(1,3-Dioxolan-2-yl)-1-methylethyl]-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid und 2-[1-(1,3-Dioxolan-2-yl)-1-methylethyl]-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxid	73

8.6	1-(4',4'',5',5''-Tetramethyl-1'-oxid-3'-oxylimidazolin-2'-yl)-4-(4'',4'',5'',5''-tetramethylimidazolidin-2''-yl)benzol.....	75
8.7	4,4,5,5-Tetramethyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-oxid hydrobromid.....	78
8.8	Zusammenfassung der Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchungen.....	79
9	Magnetische Messungen.....	81
9.1	2-Isopropyl-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid	83
9.2	2-(1-Ethylpropyl)-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid und 2-(1-Ethylpropyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxid	83
9.3	2-[1-Methyl-1-(hydroxymethyl)ethyl]-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxyl-imidazolin-1-oxid und 2-[1-Ethyl-1-(hydroxymethyl)propyl]-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid	86
9.4	2-(1,3-Propandiol)-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid	87
9.5	2-[1-(1,3-Dioxolan-2-yl)-1-methylethyl]-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxyl-imidazolin-1-oxid und 2-[1-(1,3-Dioxolan-2-yl)-1-methylethyl]-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxid	88
9.6	<i>p</i> -(4,4,5,5-Tetramethyl-1-oxid-3-oxylimidazolin-2-yl)benzaldehyd	89
9.7	1-(4',4'',5',5''-Tetramethyl-1'-oxid-3'-oxylimidazolin-2'-yl)-4-(4'',4'',5'',5''-tetramethylimidazolidin-2''-yl)benzol.....	90
9.8	Bis[2,2'-(1-oxyl-3-oxido-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolyl)].....	91
9.9	Zusammenfassung der magnetischen Messungen	93
10	ESR-spektroskopische Untersuchungen der Nitronylnitroxide.....	95
10.1	ESR-Spektren der Nitronylnitroxid-Radikale.....	96
10.2	ESR-Spektren der Iminonitroxid-Radikale	98
10.3	ESR-Spektren der Bis-Nitronylnitroxid-Radikale und Bis-Iminonitroxid-Radikale	100
10.4	Zusammenfassung der ESR-Messungen.....	106
11	Dichtefunktional-Rechnungen	109
11.1	Berechnung der Spindichteverteilung.....	109
11.2	Berechnung der S-T-Energieaufspaltung	114
11.3	Zusammenfassung der quantenchemischen Berechnungen.....	120

12 Zusammenfassung	123
13 Ausblick.....	125
14 Experimenteller Teil.....	128
14.1 Instrumentelle Analytik	128
14.2 Synthese der Nitronylnitroxide und Iminonitroxide	131
14.2.1 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan.....	131
14.2.2 2,3-Bis-(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan.....	132
14.2.3 2,3-Bis-(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan-monosulfat.....	134
14.2.4 2,3-Diamino-2,3-dimethylbutan	135
14.2.5 4,4,5,5-Tetramethylimidazolidin	136
14.2.6 2,2'-Bisimidazolidin	137
14.2.7 Dimethyl(dimethoxymethyl)malonat.....	138
14.2.8 Diethyl(diethoxymethyl)malonat.....	139
14.2.9 Diethyl(diethoxymethyl)hydroxymethylmalonat.....	139
14.2.10 Dimethyl(dimethoxymethyl)hydroxymethylmalonat.....	140
14.2.11 2,2-Bis(hydroxymethyl)-3-hydroxypropanaldimethylacetal.....	141
14.2.12 2-[2-Hydroxymethyl-1,3-propandiol]-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin -1,3-diol	142
14.2.13 3-Hydroxy-2-hydroxymethylpropanaldimethylacetal	144
14.2.14 1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethyl-2-(1',3'-propandiol)imidazolidin ...	146
14.2.15 2-(1,3-Propandiol)-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid.....	148
14.2.16 2-(1,3-Propandiol)-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxid	149
14.2.17 2-Hydroxymethyl-2-ethyl-butanal	150
14.2.18 2-[1-Ethyl-1-(hydroxymethyl)propyl]-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin -1,3-diol	151
14.2.19 2-[1-Ethyl-1-(hydroxymethyl)propyl]-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid	154
14.2.20 2-[1-Ethyl-1-(hydroxymethyl)propyl]-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxid	154
14.2.21 2-(2-Hydroxy-1,1-dimethylethyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin -1,3-diol	155

14.2.22	2-(2-Hydroxy-1,1-dimethylethyl)-4,4,5,5-tetramethyl-3oxyl- imidazolin-1-oxid.....	156
14.2.23	2-Isopropyl-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin-1,3-diol.....	156
14.2.24	2-Isopropyl-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid.....	157
14.2.25	2-Isopropyl-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxid	158
14.2.26	2-[1-Ethyl(propyl)]-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin-1,3-diol	159
14.2.27	2-[1-Ethyl(propyl)]-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid.....	160
14.2.28	2-[1-Ethyl(propyl)]-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxid.....	161
14.2.29	1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin	161
14.2.30	4,4,5,5-Tetramethylimidazolin-1,3-dioxid	162
14.2.31	Bis[2,2'-(1-oxyl-3-oxido-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> - imidazolyl)].....	163
14.2.32	2-Phenyl-1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin	165
14.2.33	2-Phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1,3-dioxid	165
14.2.34	2-(2-Hydroxy-1,1-dimethylethyl)-1,3-dioxolan	166
14.2.35	2-Methyl-2-(1,3-dioxolan-2-yl)propanal	167
14.2.36	2-[1-(1,3-Dioxolan-2-yl)-1-methylethyl]-4,4,5,5-tetramethyl- imidazolidin-1,3-diol.....	168
14.2.37	2-[1-(1,3-Dioxolan-2-yl)-1-methylethyl]-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxyl- imidazolin-1-oxid.....	169
14.2.38	2-[1-(1,3-Dioxolan-2-yl)-1-methylethyl]-4,4,5,5-tetramethylimidazolin- 1-oxid.....	170
14.2.39	2-Bis-(4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1 oxid-2-yl)propan.....	171
14.2.40	<i>p</i> -(1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-2-yl)benzaldehyd	172
14.2.41	<i>p</i> -(4,4,5,5-Tetramethyl-1-oxid-3-oxylimidazolin-2-yl)benzaldehyd.....	173
14.2.42	1-(4',4',5',5'-Tetramethyl-1'-oxid-3'-oxylimidazolin-2'-yl)-4- (4'',4'',5'',5''-tetramethylimidazolidin-2''-yl)benzol	174
14.2.43	<i>m</i> -(1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-2-yl)benzaldehyd	175
14.2.44	<i>m</i> -(4,4,5,5-Tetramethyl-1-oxid-3-oxylimidazolin-2-yl)benzaldehyd.....	176
14.2.45	1-(1',3'-Dihydroxy-4',4',5',5'-tetramethylimidazolidin-2'-yl)-3- (4'',4'',5'',5''-tetramethylimidazolidin-2''-yl)benzol	177
14.2.46	1-(4',4',5',5'-Tetramethyl-1'-oxid-3'-oxylimidazolin-2'-yl)-3- (4'',4'',5'',5''-tetramethylimidazolidin-2''-yl)benzol	178
14.2.47	1,3-Bis(1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-2-yl)benzol.....	180

14.2.48	1,3-Bis(1-oxyl-3-oxo-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-2-yl)benzol	180
14.2.49	α,α -Bis-(1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin-2-yl)methan..	181
14.2.50	α,α -Bis-(4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1 oxid-2-yl)methan.....	182
14.2.51	Brommalonaldehyd	183
14.2.52	Brommalonaldehyd - Natriumsalz	184
14.2.53	Dibrommalonaldehyd	185
14.2.54	2-[Dibromo(1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tetra-methyl-imidazolidin-2-yl) -4,4,5,5-tetramethylimidazolidin-1,3-diol	186
15	Verwendete Literatur.....	187

Anhang

Abkürzungen

AFM	Antiferromagnetisch
AO	Atomorbitale
B3	Becke's Austauschfunktional
BHA	2,3-Bis-(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan
cgs-Einheiten	Einheiten in Zentimeter, Gramm oder Sekunde
CI	Configuration Interaction
CP*	1,2,3,4 -Tetramethylcyclopentadienyl-Anion
CT	Charge-Transfer
CV	Cyclovoltammetrie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
E1cb	Eliminierung (zweistufig: 1. Abstraktion; 2. Austritt)
EI	Elektronenstoßionisation
emu	electromagnetic unit
EPR	Electron Paramagnetic Resonance = elektronenparamagnetische Resonanz
ESI-TOF-MS	Electrospray Ionisation Time-Of-Flight Mass Spectrometer
ESR	Electron Spin Resonance = Elektronenspinresonanz ↑ EPR
FAB	Fast Atom Bombardment
FD	Felddesorption
FI	Feldionisation
FM	Ferromagnetisch
HCA	Hexachloraceton
HFS	Hyperfeinaufspaltung
LYP	Lee-Yang-Parr's Korrelationsfunktional
MO	Molekülorbitale
PCC	Pyridinium-chlorochromat
POMO	Partial Occupied Molecular Orbital
S _N 2	Nukleophile Substitution (bimolekular)
SI	System International (internationales Einheitensystem)
SOMO	Singly Occupied Molecular Orbital
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device

TBAHFP	T etra b utyl a mmonium h exa f luor o phosphat
TCNE	T etra c yano e thylen
TCNQ	7,7,8,8- T etra c yano q uinodimethane
TEMPO	2,2,6,6- T etra m ethyl p iperidin-1-yl o xyl
THF	T etra h ydrofuran
TIP	T emperature I ndependent P aramagnetism
<i>a</i>	Kopplungskonstante
<i>B</i>	magnetische Induktion
<i>C</i>	CURIE-Konstante
<i>D</i>	D-Faktor, Nullfeldaufspaltungsparameter
<i>E</i>	E-Faktor, Nullfeldaufspaltungsparameter
E^0	Standardpotenzial
E_{EXC}	Austausch-Korrelations-Energie
E_J	Coulombsche Energie
E_{kin}	kinetische Energie
E_v	Gesamtenergie
E_p^{ox}	Oxidationspotenzial
E_p^{Red}	Reduktionspotenzial
<i>g, g_e</i>	LANDÉ-Faktor
<i>H</i>	magnetische Feldstärke
H^{AB}	Heisenberg´scher Hamiltonoperator
<i>I</i>	Kernspinquantenzahl
<i>J</i>	Austauschintegral
k_b	BOLTZMANN-Konstante
<i>m</i>	magnetisches Dipolmoment, Masse
<i>M</i>	Magnetisierung
<i>N</i>	AVOGADRO-Konstante
<i>r</i>	Abstand der ungepaarten Elektronen
<i>s</i>	Standardabweichung
<i>S</i>	Spinquantenzahl
S_i^A, S_j^B	Elektronenspindichte auf Atom <i>i</i> bzw. <i>j</i> von Molekül A bzw. B
<i>T</i>	absolute Temperatur
T_C	CURIE-Temperatur

V	Volumen
c	magnetische Suszeptibilität
c_M	molare magnetische Suszeptibilität
c_V	magnetische Volumensuszeptibilität
d	chemische Verschiebung
e_0	Redoxpotential
m_0	Permeabilitätskonstante des Vakuums, magn. Feldkonstante
m_B	Bohrsches Magneton
Q_p	WEISS-Konstante
r	Spindichte
u	Wellenzahl
z	Spin-Bahn-Kopplungsparameter

1 Einleitung und Zielsetzung

Auf der Suche nach neuen magnetischen Werkstoffen treten verstärkt molekulare Materialien in den Vordergrund, die mit den Methoden der präparativen Chemie hergestellt werden können.^[1-3] Molekulare Magnete weisen zumindest eine spintragende Komponente auf der Basis von s- oder p-Orbitalen auf.^[4] Die Verbindung zur organischen Synthesechemie spielt bei diesen neuartigen Materialien eine herausragende Rolle. Mit organisch-chemischen Methoden sollte es möglich sein, die magnetischen Eigenschaften gezielt zu verändern oder eine Kombination der magnetischen mit anderen physikalischen bzw. chemischen Eigenschaften herbeizuführen.^[5]

Der erste rein organische Ferromagnet wurde 1991 von KINOSHITA entdeckt.^[6] Es handelt sich hierbei um Kristalle der β -Phase von 2-Nitrophenyl-nitronylnitroxid. Seitdem wurden weitere organische molekulare Magnete mit ferro-, antiferro- oder ferrimagnetischen Eigenschaften beschrieben.^[7-14] Als Gemeinsamkeit weisen alle bisher gefundenen organischen Magnete auf, dass sie ausschließlich bei sehr tiefen Temperaturen ($T < 2\text{K}$) kooperative magnetische Kopplungen der Spins zeigen. Es gibt lediglich zwei Raumtemperaturmagnete, die allerdings Metallionen enthalten.^[15] Die Suche nach rein organischen Magneten mit hoher kritischer Temperatur ist nach wie vor eine Herausforderung.

Molekularer Magnetismus ist keine Eigenschaft diskreter Moleküle, sondern eine kooperative Festkörpereigenschaft. Der genaue Mechanismus der magnetischen Austauschwechselwirkungen in molekularen Magneten ist unbekannt,^[16] was bislang das größte Hemmnis für das rationale Design neuer molekularer Magnete ist.^[9]

Aus diesem Grunde muss vordringlich geklärt werden, welche Beziehung zwischen dem magnetischen Verhalten der organischen Magnete und der relativen Anordnung der spintragenden Einheiten im Kristall besteht. In diesem Zusammenhang sollte in der vorliegenden Arbeit ein organisiertes Anordnen und kontrolliertes Positionieren der magnetischen Moleküle in ein, zwei und drei Dimensionen erfolgen.

Die Planung und Synthese der in dieser Arbeit vorliegenden Nitronylnitroxide und Iminonitroxide wurde unter dem Gesichtspunkt der Ausnutzung nichtkovalenter Wechselwirkungen, insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen, zur Lenkung der räumlichen Struktur der spintragenden Einheiten durchgeführt. Dieses Prinzip sollte bei großer räumlicher Nähe der Spinträger starke Wechselwirkungen der

ungepaarten Spins und somit starke magnetische Kopplungen bewirken. Als Wasserstoffbrückenbindungs-Akzeptoren sollten jeweils die NO-Einheiten der Radikale dienen. Um möglichst starke Wasserstoffbrücken auszubilden, wurden als Donoren Substituenten mit OH- und NH-Gruppen ausgewählt.

Es sollte der Frage nachgegangen werden, wie sich kleine Veränderungen der Molekülsymmetrie auf die Kristallsymmetrie, und somit auf die Ausbreitung der *intermolekularen* magnetischen Austauschwechselwirkungen, auswirken.

Um die Prägung des Magnetismus innerhalb des Kristalls besser verstehen zu können, sollten Cokristall-Systeme hergestellt werden, in denen neben den Nitronyl-nitroxiden und Iminonitroxiden sowohl para- als auch diamagnetische Cokristallisationspartner vorkommen. Das Ziel dieser Experimente war es, die Rolle des Cokristallisationspartners als intermolekularen Spinkoppler zu untersuchen.

Das Studium magnetischer Eigenschaften von Di- und Polyradikalen ist von großem Interesse.^[17,18] Besitzen diese Moleküle einen Hochspin-Grundzustand, so können sowohl *intra-* als auch *intermolekulare* magnetische Austauschwechselwirkungen stattfinden. Die Folge ist eine stärkere magnetische Suszeptibilität. Aus diesem Grund sollten Bis-nitronylnitroxide und Bis-iminonitroxide dargestellt werden. Innerhalb dieser Moleküle sollten die Radikalzentren nicht zu weit voneinander entfernt sein, sodass sie miteinander in Wechselwirkung treten können. Schwach wechselwirkende ungepaarte Elektronen bewirken das Auftreten degenerierter tief- liegender elektronischer Zustände verschiedener Spins. Neben der Synthese solcher Hochspin-Systeme bestand die Aufgabe darin, die Grund- und tiefliegenden angeregten Zustände, sowie die Energielücke zwischen diesen Zuständen sowohl durch quantenchemische Rechnungen als auch durch experimentelle Messungen zu bestimmen.

2 Grundlagen des Magnetismus

2.1 Magnetische Eigenschaften von Festkörpern

Wichtige Größen zur Beschreibung magnetischer Eigenschaften sind die Magnetisierung M , die magnetische Suszeptibilität c , sowie das magnetische Dipolmoment m .^[19-21]

Die magnetische Suszeptibilität c wird in Gl. 1 beschrieben.

$$c = \frac{M}{H} \quad (1)$$

H ist die magnetische Feldstärke. c ist eine dimensionslose Konstante. Die Suszeptibilität kann aber auch auf die Masseneinheit der entsprechenden Substanz oder auf ein Mol bezogen werden. Man bezeichnet sie dann als spezifische bzw. Molsuszeptibilität c_{mol} .

Im Vakuum gilt Gl. 2.

$$B = \mu_0 H \quad (2)$$

Dabei ist B die magnetische Induktion und μ_0 die Permeabilitätskonstante des Vakuums.

Die durch Materie geänderte Flussdichte, dividiert durch μ_0 , ist gleich der Magnetisierung M (Gl. 3).

$$M = \frac{B - \mu_0 H}{\mu_0} \quad (3)$$

Die Einheit von M ist $A \cdot m^{-1}$. Das magnetische Dipolmoment m wird in $A \cdot m^3$ gemessen. Dabei ist die Magnetisierung eines Stoffes gleich dem magnetischen Dipolmoment pro Volumen (Dipoldichte, Gl. 4).

$$M = \frac{m}{V} \quad (4)$$

Erscheinungsformen des Magnetismus

Diamagnetische Stoffe besitzen eine negative magnetische Suszeptibilität. Das Magnetfeld und die dadurch hervorgerufene induzierte Magnetisierung sind antiparallel gerichtet. Dieses geschieht gemäss der Lenzschen Regel, wonach die Wirkung so gerichtet ist, dass sie der Ursache entgegen wirkt. Der Diamagnetismus ist weitgehend von der Temperatur und Feldstärke unabhängig.

Paramagnetische Stoffe weisen isolierte Zentren mit ungepaarten Elektronen auf. Sie zeigen positive und mit sinkender Temperatur stark zunehmende Suszeptibilitätswerte. In Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes sind die magnetischen Dipole infolge des Temperatureinflusses regellos orientiert, und es gibt keine nach aussen hin messbare Magnetisierung der Materie in irgendeiner Richtung.

CURIE hat 1895 festgestellt, dass sich die magnetische Suszeptibilität vieler paramagnetischer Substanzen gesetzmässig (Gl. 5) verhält.^[22]

$$c_{mol} = \frac{C}{T} \quad (5)$$

In Gl. 5 ist C die für die jeweilige Substanz charakteristische CURIE-Konstante. Trägt man in einem Diagramm die reziproke Suszeptibilität gegen die Temperatur auf, ergibt sich eine Gerade mit der Steigung C^{-1} , die durch den Koordinatenursprung verläuft. Es gibt allerdings viele Ausnahmen vom CURIE-Gesetz. Häufig folgt die Suszeptibilität in einem bestimmten Temperaturbereich dem CURIE-WEISS-Gesetz (Gl. 6).^[23]

$$c_{mol} = \frac{C}{T - Q_p} \quad (6)$$

In Gl. 6 ist Q_p die WEISS-Konstante. Trägt man nun die reziproke magnetische Suszeptibilität gegen die Temperatur auf, so erhält man eine Gerade, welche die T-Achse bei Q_p schneidet (Temperatur-Korrektur). Insbesondere ist dieses Gesetz geeignet, Substanzen zu beschreiben, in denen es unterhalb bestimmter Temperaturen infolge kooperativer Effekte zu einer Ausrichtung der magnetischen Dipole benachbarter Zentren kommt.

Vom **kollektiven Magnetismus** spricht man dann, wenn eine spontane Ordnung der magnetischen Momente (ohne Einwirkung äußerer Felder) auftritt. Diese kollektiven magnetischen Ordnungsphänomene teilt man in **Ferro-**, **Antiferro-** oder **Ferrimagnetismus** ein (Abb. 1). Der magnetisch dreidimensional geordnete Zustand kann bei genügend tiefen Temperaturen als Phasenübergang, ausgehend vom paramagnetischen Zustand, beobachtet werden. Dieser Phasenwechsel geht mit Anomalien der spezifischen Wärmekapazität einher. Beim **Ferromagnetismus** sind alle magnetischen Momente unterhalb der CURIE-Temperatur parallel zueinander ausgerichtet. Er wird vorwiegend in Festkörpern beobachtet. Dieses können metallische Elemente, kristalline und amorphe Legierungen, Verbindungen der d- und f-Metalle mit Hauptgruppenelementen, metallorganische Verbindungen oder rein organische Verbindungen sein. Bei **antiferromagnetischen** Stoffen zeigen die magnetischen Momente in verschiedene Richtungen, wobei die Vektorsumme bei fehlendem äußeren Feld verschwindet.

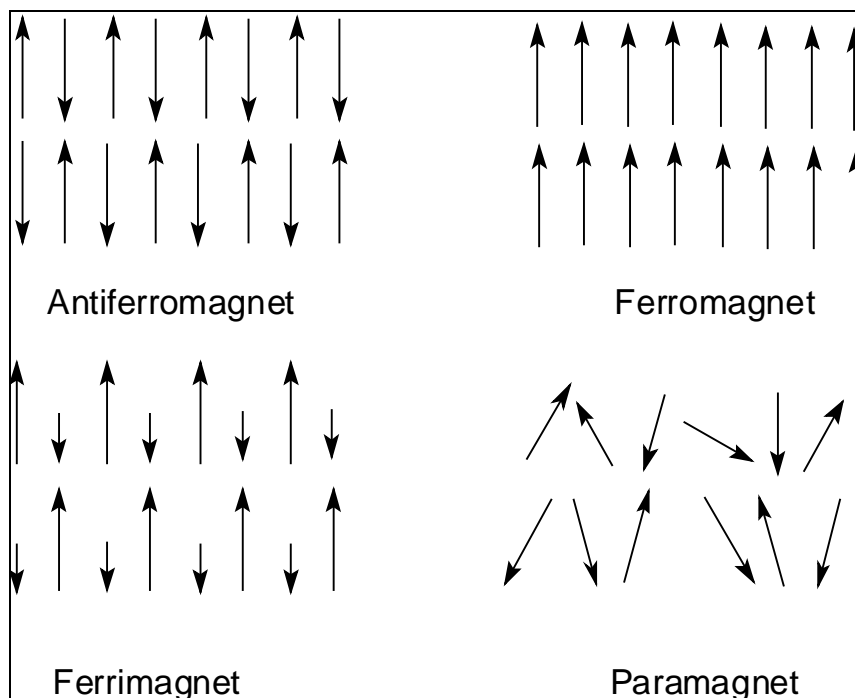


Abb. 1 Ausrichtung der Spinmomente in Antiferromagneten, Ferromagneten, Ferrimagneten und nicht wechselwirkende Spinmomente in Paramagneten.

Ein **Antiferromagnet** kann dadurch beschrieben werden, indem man sich ein System aus zwei ineinandergreifenden Untergittern vorstellt. Dabei ist das eine Untergitter spontan in die eine Richtung, und das andere in die entgegengesetzte

Richtung magnetisiert.^[24] Im Gegensatz zum **Antiferromagnetismus** verschwindet hier die Vektorsumme aller magnetischen Momente, bei fehlendem äußeren Feld, nicht. **Ferrimagneten** zeigen spontane Magnetisierung, Remanenz und andere Eigenschaften ähnlich den Ferromagneten, aber das aus der Magnetisierung erhaltene Sättigungsmoment korrespondiert nicht mit paralleler Ausrichtung aller Dipole.

2.2 Messung magnetischer Kenngrößen

Die drei wichtigsten Geräte zur Untersuchung magnetischer Eigenschaften von Festkörpern sind die FARADAY-Waage (magnetische Waage), das Vibrations-Magnetometer und das SQUID-Magnetometer.

Mit der magnetischen Waage ermittelt man die Kraft, die auf die zu untersuchende Substanz ausgeübt wird, welche sich in einem inhomogenen Magnetfeld befindet. Es sind Messungen des magnetischen Momentes m bis 10^{-7} emu¹⁾ möglich.

Mit dem Vibrations-Magnetometer wird die Induktionsspannung gemessen, die von dem zeitlich veränderten Fluss einer schwingenden Probe in stationären Aufnehmer-spulen induziert wird. Die Empfindlichkeit für m beträgt für dieses Gerät 10^{-5} emu.

Außerordentlich schwache Magnetfelder können mit dem SQUID-Magnetometer (Superconducting Quantum Interference Device) gemessen werden. Es ist um circa drei Zehnerpotenzen empfindlicher als die magnetische Waage (m bis 10^{-10} emu). Abbildung 2 zeigt eine Prinzipskizze eines SQUID-Magnetometers. Die von einem homogenen Magnetfeld magnetisierte Probe wird durch eine supraleitende Messspule nach oben geführt. Die supraleitenden Induktionsspulen besitzen rauscharme Eigenschaften, allerdings mit dem Nachteil, dass das gesamte Messsystem auf Heliumtemperatur gehalten werden muss. In der Messspule wird durch die Bewegung der Probe ein Strom induziert. Eine zweite, mit der Messspule in Reihe geschaltete supraleitende Spule (Koppelspule) befindet sich in der Nähe des SQUID-

¹⁾ emu = electromagnetic unit; Physikalische Einheiten werden gemäß dem gesetzlichen System International (SI) als Produkt, Quotient oder Potenz der vier Grundeinheiten (kg, m, s, A) ausgedrückt. Die älteren cgs-Einheiten (cm, Gramm, Sekunde) bzw. im Magnetismus die Gaußschen Einheiten sind auch heute noch gebräuchlich, aber vom Gesetz her umzustellen. SI : 10^{10} emu = 1 Vsm; cgs: 1 emu = 1 G cm³

Sensors. Der in der Messspule induzierte Strom wird über die zweite Spule induktiv an den SQUID-Sensor gekoppelt (Flusstransformator).

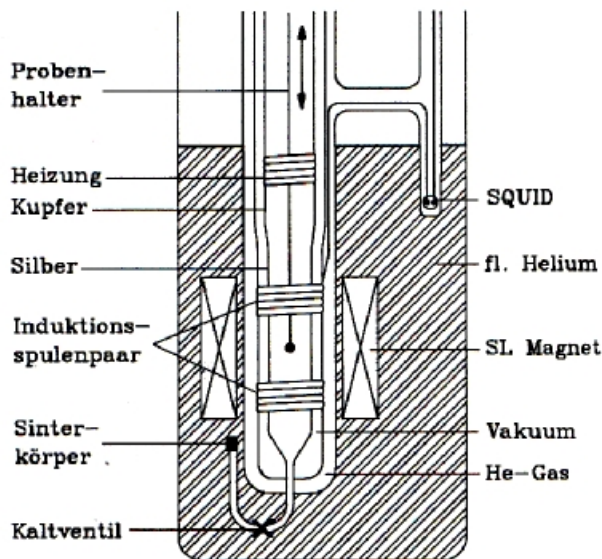


Abb. 2 Prinzip eines SQUID-Magnetometers.

Das wesentliche Element des Magnetometers ist der SQUID-Sensor (Abb. 3). Vereinfacht kann er als Umsetzer einer magnetischen Flussänderung in eine dazu proportionale Spannungsänderung gesehen werden.

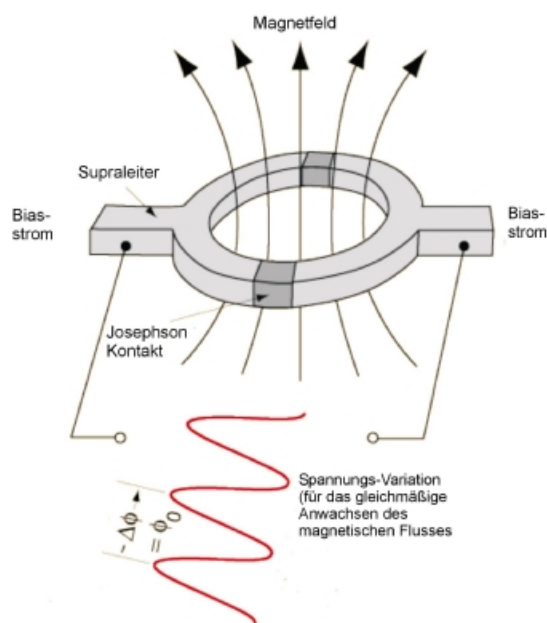


Abb. 3 Im SQUID-Sensor wird die magnetische Flussänderung in eine proportionale Spannungsänderung umgesetzt.

Die Funktionsweise des SQUID-Sensors basiert auf der Quanteninterferenz von Wellenfunktionen, welche den Zustand der supraleitenden Ladungsträger (COOPER-Paare)²⁾ beschreiben. Supraströme zeigen aufgrund ihrer Wellennatur Interferenzerscheinungen. In supraleitenden Interferometern wird der Strom am Eingang in zwei Äste aufgeteilt, die man ringförmig auseinanderzieht und später am Ausgang wieder zusammenführt. Je nachdem, wie sich am Ausgang die Wellenberge und Wellentäler der beiden Teilströme überlagern, bekommt man einen unterschiedlich hohen Gesamtstrom. Ein Magnetfeld, das durch die von der Ringanordnung umschlossene Fläche verläuft, verändert die Welle der Supraströme in den beiden Ästen und damit auch den Gesamtstrom, der so zu einem Maß für die magnetische Feldstärke wird. Der supraleitende Ring wehrt sich gegen das Eindringen magnetischer Felder und es wird ein Abschirmstrom in Bewegung gesetzt, welcher mit seinem Eigenmagnetfeld das äußere Feld genau kompensiert. Deshalb existieren im SQUID-Sensor zwei "schwache" Stellen (Josephson-Kontakte), welche aus nicht-supraleitenden Material bestehen. Die Cooper-Paare können diese Stellen durchtunneln. Durch den SQUID-Sensor, der in den beiden Stromzweigen je eine solche Tunnelbarriere enthält, kann also weiterhin ein Suprastrom fließen, der jedoch in seiner Stärke begrenzt ist. Wird diese Anordnung nun in ein Magnetfeld gebracht, so bildet sich wiederum ein supraleitender Abschirmstrom aus, der das Feld aber nur aus der Ringfläche fernhalten kann, solange der kritische Strom der Tunnelbarrieren noch nicht erreicht ist. Wächst die magnetische Feldstärke weiter an, so wird der Ring an den Barrieren kurz normalleitend und das Feld kann in die Ringfläche eindringen. Damit lässt sich die Interferenz und somit der Strom am Ausgang des SQUIDs in charakteristischer Weise beeinflussen. Misst man den maximalen Strom, der durch den Ring mit seinen Tunnelbarrieren widerstandslos fließen kann, so erhält man ein sehr empfindliches Maß für die Magnetfeldstärke.

²⁾ Die COOPER-Paare beruhen auf einer kleinen attraktiven Wechselwirkung zwischen den Elektronen, welche eine Instabilität im Fermi-See der Elektronen verursacht mit der Folge, dass sich gebundene Elektronenpaare mit gleich und entgegengesetztem Impuls und Spin bilden können.

2.3 Modelle zur Beschreibung des molekularen Magnetismus

Molekularer Magnetismus ist keine Eigenschaft einzelner Moleküle, sondern eine dreidimensionale, kooperative Eigenschaft. Bislang konnte nicht eindeutig geklärt werden, wie die supramolekulare Struktur mit den makroskopischen magnetischen Wechselwirkungen zusammenhängt.^[9,39] Es gibt Erklärungsansätze, die dazu führten, dass die ersten molekularen Magnete erzeugt werden konnten. Die gezielte Planung und Synthese molekularer Ferromagneten ist z. Zt. noch nicht möglich.

2.3.1 Modell der orthogonalen Orbitale

Gemäß der Hundschen Regel kommt es zu einer parallelen Ausrichtung der Spins, wenn sich die Orbitale mit den ungepaarten Elektronen orthogonal zueinander anordnen. Das Disauerstoffmolekül ist ein einfaches Beispiel zur Belegung dieses Modells. Disauerstoff liegt im Triplett-Grundzustand ($^3\text{O}_2$) vor und ist paramagnetisch. Das Modell der orthogonalen Orbitale konnte insbesondere bei solchen Systemen erfolgreich eingesetzt werden, in denen Übergangsmetallionen mit halbbesetzten d-Orbitalen vorkommen. Mit Hilfe dieses Modells konnte ein metallorganischer Ferromagnet mit einer CURIE-Temperatur von 90 K hergestellt werden. Es handelt sich um $\text{CsNi}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.^[25] Die Struktur dieser Verbindung ist analog der des Berliner Blau. Die Cr(III)-Zentren sind oktaedrisch durch sechs Kohlenstoffatome der Cyanid-Ionen umgeben. Die Ni(II)-Zentren werden durch die Stickstoffatome der Cyanid-Ionen koordiniert. Das Modell der orthogonalen Orbitale ist allerdings auf Netze dieser Art beschränkt und deshalb nur begrenzt einsetzbar.

2.3.2 Modell der Spinpolarisation

Die Spinpolarisation ist ein *intramolekularer* Effekt und basiert auf unterschiedlichen Austauschwechselwirkungen zwischen den Elektronen mit α -Spin einerseits sowie den Elektronen mit β -Spin andererseits. Mit dem Modell der Spinpolarisation kann eine magnetische Kopplung zwischen Spins in entfernteren Regionen innerhalb einer molekularen Spezies beschrieben werden.^[31] Betrachtet wird die Gesamt-

wellenfunktion des Systems. Dieses geschieht über eine Abschätzung der Konfigurationswechselwirkungen (configuration interaction, CI). Da es sich hierbei um zeitraubende Berechnungen handelt wird oft vereinfachend vorgegangen, indem entweder lediglich die POMOs benachbarter molekularer Spezies verwendet werden, oder die Zahl der zu berücksichtigten Konfigurationen beschränkt wird. Die Formulierungen der Konfigurationen sind jeweils von der Problemstellung abhängig. Im Rahmen der MO-Theorie kann der Spinpolarisationsmechanismus durch Beimischung angeregter Zustände zum Grundzustand mit Hilfe der Konfigurationswechselwirkungen beschrieben werden. Möchte man die durch Spinpolarisation bedingte Spindichteverteilung beschreiben, so bedient man sich zweier einfacher Regeln:

1. Hundsche Regel: Elektronen eines Atoms tendieren zur parallelen Ausrichtung ihrer Spins.
2. Elektronen, die eine chemische Bindung ausbilden, weisen antiparallele Spins auf (Bindungselektronenpaare).

In Übereinstimmung mit dem Spinpolarisationsmechanismus und der Hundschen Regel sollten demnach organische Moleküle mit mehreren Radikalzentren, die über planare π -Systeme verbrückt sind, dann ferromagnetisch koppeln, wenn eine ungerade Zahl an verbrückenden Kohlenstoffatomen vorliegt. Die Spinpolarisation führt zu einer alternierenden Spindichteverteilung. Zur Überprüfung dieser Regeln wurden aromatische Systeme mit *meta*-substituierten Brückeneinheiten hergestellt (Abb. 4). Diese Verbindungen wiesen die erwarteten Hochspin-Grundzustände auf.^[32]

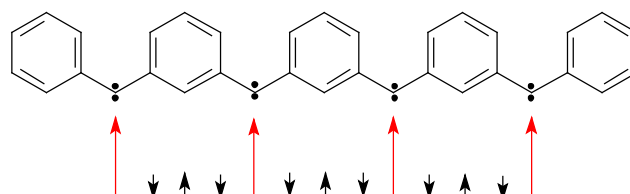


Abb. 4 Polycarben-Einheit mit dem Hochspingrundzustand $S=4$, die Pfeile deuten die Richtung der polarisierten Spins an.^[32] In diesem System kommt es zur ferromagnetischen Kopplung.

Ein Problem, was den Einsatz solcher Hochspinmoleküle als Bausteine stabiler Hochspinmaterialien in molekularen Magneten erschwert, ist die hohe chemische Reaktivität dieser Moleküle. Diese resultiert aus der Tendenz ungepaarter Elektronen zur Bildung kovalenter Bindungen.

2.3.3 McConnell-I-Modell

Im Jahre 1963 schlug McCONNELL vor, dass die Austauschwechselwirkungen zwischen zwei aromatischen Radikalen mit dem Heisenbergschen Hamiltonoperator H^{AB} angenähert werden können (Gl. 7).^[26]

$$H^{AB} = -\sum_{i,j} J_{ij}^{AB} S_i^A S_j^B = -S^A S^B \sum_{i,j} J_{ij}^{AB} s_i^A s_j^B \quad (7)$$

J_{ij}^{AB} ist das Austauschintegral zwischen Atom i von Molekül A und Atom j von Molekül B. Das Austauschintegral ist normalerweise negativ. S_i^A entspricht der Elektronenspindichte auf Atom i von Molekül A und S_j^B der Elektronenspindichte auf Atom j von Molekül B. S^A und S^B sind die totalen Spinoperatoren für A und B. s_i^A und s_j^B sind die Spindichten des Atoms i von Molekül A bzw. die des Atoms j von Molekül B. Die effektive Austauschwechselwirkung zwischen zwei Radikalen kann ferromagnetisch sein, wenn das Spindichteprodukt $s_i^A \cdot s_j^B$ negativ ist. Dieses ist dann der Fall, wenn die Atome mit negativer Spindichte des einen Moleküls in Nachbarschaft zu Atomen mit positiver Spindichte des anderen Moleküls liegen. Die Anwendbarkeit von diesem Modell wurde von IZUOKA et al. getestet,^[27,28] indem Cyclophane als Modellverbindungen synthetisiert wurden (Abb. 5). Die pseudo-*ortho*- und pseudo-*para*-Isomere (Abb. 5, **A** und **C**) genügen McConnells Bedingungen, dass das Vorzeichen des Produktes der Spindichte an jeder wechselwirkenden Seite negativ ist. Dieses führt zu ferromagnetischer Kopplung der Triplett-Carbene und resultiert in einem Quintett-Grundzustand. Die Überlappung im pseudo-*meta*-Isomeren (Abb. 5, **B**) führt zur antiferromagnetischen Kopplung. Dieses ergibt einen Singulett-Grundzustand. Dieses war der experimentelle Nachweis, dass die Spinverteilung der π -Elektronen in schichtartig angeordneten aromatischen

Systemen die Art der magnetischen Wechselwirkung zwischen Carben-Einheiten bestimmen kann.^[27-29]

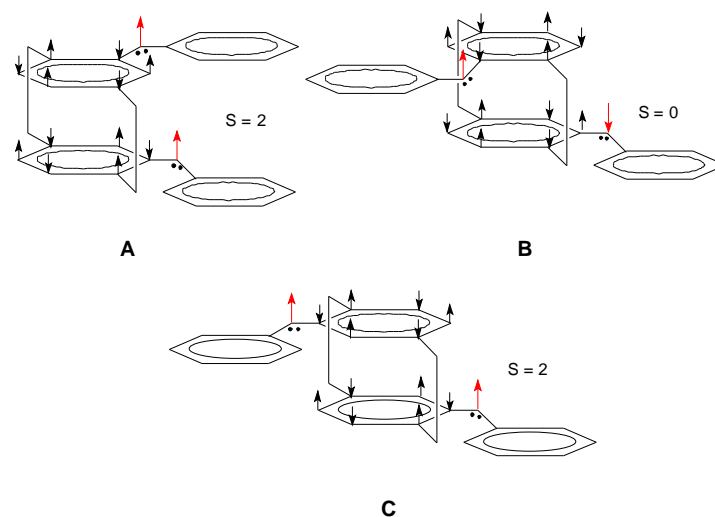


Abb. 5 Bestätigung des McConnell-Modells an Isomeren der Bis(phenylmethylenyl)[2.2]paracyclophane von IWAMURA und IZUOKA.^[27,28] Die Dicarbene des pseudo-*ortho*- und des pseudo-*para*-Derivats (**A** und **C**) weisen jeweils einen Quintett-Grundzustand auf.

2.3.4 McConnell-II-Modell

Das McConnell-II-Modell ist auch als *charge-transfer*-Komplexmodell (CT-Modell) bekannt.^[30,31] Dieses Modell besagt, dass es in ionisch-radikalischen CT-Feststoffen zur *intermolekularen* Spinpaarung³⁾ kommt, sobald der Grundzustand und ein Singulett-*back*-CT-Zustand eines CT-Paares gemischt werden (Abb. 6, **1**).^[31]

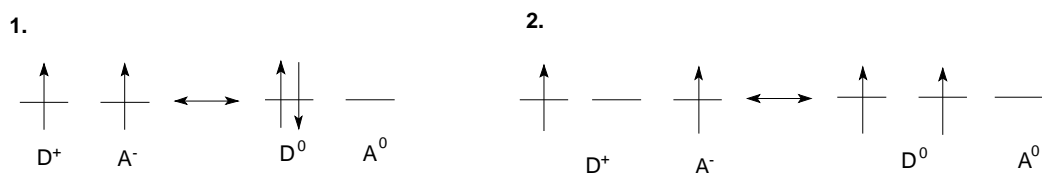


Abb. 6 1.: Es erfolgt ein Ladungstransfer A→D (auch möglich: D→A). Dadurch wird eine antiferromagnetische (AFM) Kopplung stabilisiert. 2.: Der Ladungstransfer A→D stabilisiert eine ferromagnetische (FM) Kopplung (D→A Ladungstransfer würde zur AFM-Kopplung führen).

³⁾ Dieses ist gleichbedeutend mit Antiferromagnetismus

Weiterhin sagte McCONNELL voraus, dass ein ionisches CT-Paar (D^+A^-), welches eine *back*-CT-Anregung in einen neutralen Triplett-Zustand vorweist, ebenfalls als Triplett vorliegen kann, wenn eine Mischung des CT-Zustandes mit dem Grundzustand erfolgt (Abb. 6, 2). Diese Mischung der *high-spin*-Anordnung muss nun noch zwischen angrenzenden Donoren und Akzeptoren in multidimensionaler Anordnung im Feststoff erfolgen, dann sind makroskopische ferromagnetische Wechselwirkungen zu erwarten. In Frage kommen Elektronentransfersalze, die aus einer Donor-Akzeptor Kombination von Metallocenen und Cyankohlenwasserstoffen (z.B. TCNE, TCNQ) bestehen. Der bislang einzige auf diesem Konzept beruhende dreidimensionale molekulare Ferromagnet ist $[Fe^{III}Cp_2]^{*+} [TCNE]^-$. Dieses Salz besitzt eine CURIE-Temperatur von 4.8 K.^[33]

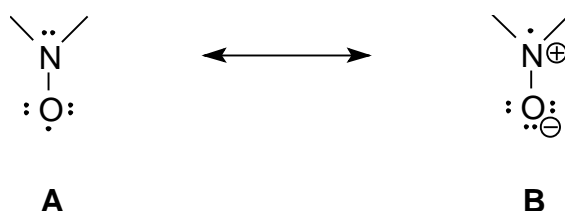
Variationen des McConnell-Modells wurden von TORRANCE^[34], BRESLOW^[35] und WUDL^[36] vorgeschlagen.

3 Molekulare magnetische Materialien

3.1 Nitroxid- und Nitronylnitroxid-Radikale als molekulare Magnete – Literaturüberblick

Im Gegensatz zu vielen anderen Radikalen besitzen Nitroxide eine besondere Stabilität. Sie rekombinieren nicht über die NO-Funktion, weil die entstehende Peroxid-Bindung energetisch ungünstig ist. Die hohe Delokalisierungsenergie der NO-Bindung von ca. 134 kJ/mol wirkt einer Dimerisierung entgegen.^[37]

In Nitroxid-Radikalen⁴⁾ ist das ungepaarte Elektron zwischen dem Stickstoffatom und dem Sauerstoffatom delokalisiert. Es sind drei π -Elektronen über zwei Atomzentren verteilt (Schema 1).^[39-42]



Schema 1.

Bei Betrachtung der Molekülorbitale (MO) von Nitroxid-Radikalen (Abb. 7) fällt eine große Energielücke zwischen den beiden p -MO's auf. Das p_z -Atomorbital (p_z -AO) des Stickstoffatoms liegt energetisch unterhalb dem p_z -AO des Sauerstoffatoms. Zwei der vorhandenen p -Elektronen besetzen das tiefliegende bindende p -MO und das dritte Elektron befindet sich im antibindenden p^* -Orbital.⁵⁾

⁴⁾ Weitere Namen, die für die Nitroxide in der Literatur häufig vorkommen sind Aminyl Oxide, Aminoxyle, Nitroxyl und Iminoxyl. In dieser Arbeit wird ausschließlich der Begriff Nitroxid verwendet.

⁵⁾ Formal ist die NO-Bindung der Nitroxid-Gruppe eine eineinhalbfache Bindung, bestehend aus einer s -Bindung und einer halben p -Bindung. Bestätigt wird diese Annahme durch die gemessenen Bindungsenergien von ca. 419 kJ/mol.^[62] Verglichen damit beträgt die Bindungsenergie für eine NO-Einfachbindung 223 kJ/mol und die einer NO-Doppelbindung 610 kJ/mol.^[62]

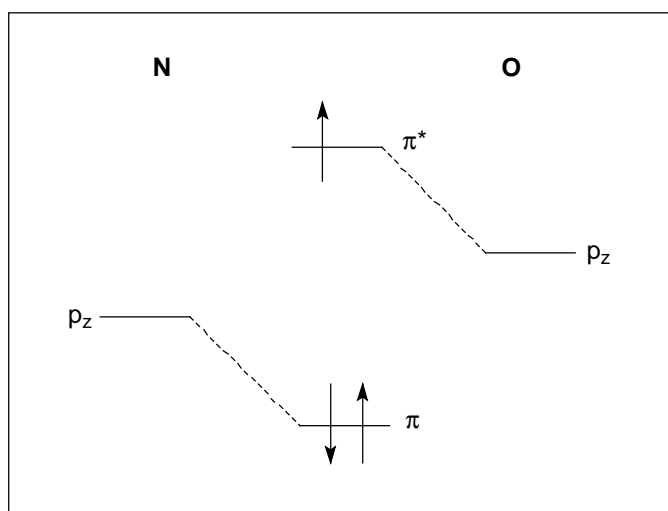
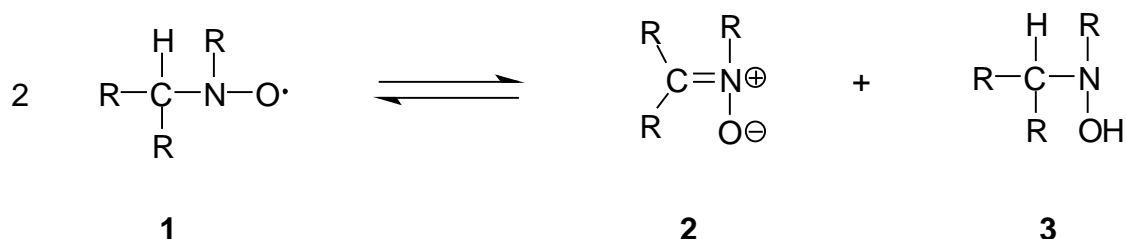


Abb. 7 MO-Schema der Nitroxid-Bindung durch Linearkombination der p_z -AO's des Stickstoffatoms bzw. Sauerstoffatoms.

Nitroxide mit einem Wasserstoffatom in α -Position sind im Allgemeinen instabil. Sie neigen zur Disproportionierung und es entstehen daraus Nitrone und N-Hydroxylamine (Schema 2).

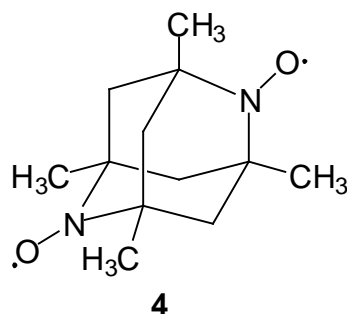


Schema 2.

Die oftmals farbigen Nitroxide eignen sich zur Spinmarkierung^[29-33] und als Spinfalle.^{[43-46] 6)} Zur Stabilisierung sind allerdings sperrige Alkylgruppen in α -Position notwendig. Dadurch werden die intermolekularen Abstände stark vergrößert, weshalb ein Einsatz als molekulare Magnete weniger geeignet erscheint. Eine Ausnahme bildet das Adamantan-Derivat **4**.

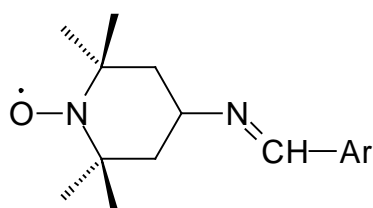
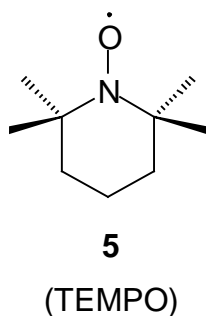
⁶⁾ Spinfallen (oder spintraps) dienen zur Beobachtung von kurzlebigen Radikalen. Es werden labile Nitroxide durch Anlagerung der kurzlebigen Radikale an Nitrone- oder Nitrosoverbindungen erzeugt. Spinmarker dienen zur Markierung von Stoffen durch Einführung von Spinsonden (oft: Nitroxide). Dadurch wird eine ESR-Untersuchung, z.B. von dynamischen Vorgängen, möglich.

Im Jahre 1993 gelang es RASSAT et al. einen molekularen Magneten auf Nitroxid-Basis herzustellen, mit einer CURIE-Temperatur von 1.48 K.^[47] Es handelt sich um N,N'-Dioxy-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diazaadamantan (**4**).



Aufgrund der besonderen Geometrie im Molekül **4**, die beiden NO-Gruppen stehen orthogonal zueinander, kommt es sowohl zu *intramolekularen*- als auch *intermolekularen* ferromagnetischen Austauschwechselwirkungen. Dieses erklärt die bislang höchste Curie-Temperatur für einen rein organischen Ferromagneten.

Eine Grundstruktur für viele stabile Nitroxid-Derivate stellt das im Handel erhältliche 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl (**5**) (TEMPO) dar. Ausgehend von **5** wurden die TEMPO-Derivate **6a** – **6g** dargestellt.^[48-51]



- 6a** Ar = 4-F-Ph
- 6b** Ar = 4-Cl-Ph
- 6c** Ar = 4-Br-Ph
- 6d** Ar = 4-I-Ph
- 6e** Ar = 4-Ph-Ph
- 6f** Ar = 4-Py
- 6g** Ar = 3,5-diCl-Ph

Verbindung **6a** weist einen Übergang der ferromagnetischen- in die antiferromagnetische Phase unter Druck auf.

Nitronylnitroxide⁷⁾ sind stabile Radikale. Sie wurden im Jahre 1968 von ULLMAN et al. entdeckt^[52-61], und können durch zwei Grenzformeln beschrieben werden (Abb. 8).

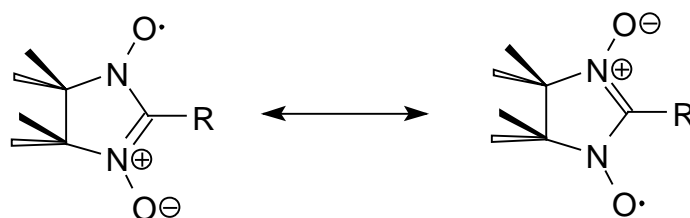


Abb. 8 Grundgerüst aller Nitronylnitroxide ist der heterocyclische Fünfring.

Sie bestehen aus einer Nitron-Gruppe und einer am Kohlenstoffatom des Nitrons gebundenen Nitroxid-Radikal-Einheit. Das freie Elektron ist vollständig über beide NO-Gruppen delokalisiert, was durch die beiden Grenzstrukturen in Abb. 8 verdeutlicht wird. Neben der Resonanzstabilisierung erfolgt eine weitere Stabilisierung durch den sterischen Einfluss der Methylgruppen und durch Coulombsche Abstoßungskräfte zweier Moleküle aufgrund der negativen Ladung am Sauerstoffatom. Der heterocyclische Fünfring ist nicht vollständig planar. Die Kohlenstoffatome mit den Methylgruppen sind aufgrund der sterischen Wechselwirkungen gegeneinander verdrillt. Die beiden NO-Gruppen liegen mit dem α -Kohlenstoffatom allerdings in einer Ebene. Das α -Kohlenstoffatom ist formal sp^2 -hybridisiert, dieses ermöglicht eine vollständige Delokalisation der π -Elektronen über die fünf Atome.

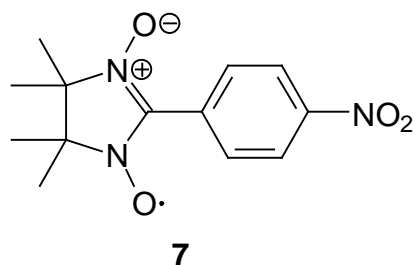
Durch Modifizierung der Substituenten R am Nitronylnitroxid-Radikal kann die Anordnung der Moleküle im Kristallgitter beeinflusst werden, was in der Regel durch nichtkovalente Wechselwirkungen geschieht. Der Substituent besitzt formgebenden Charakter. Da hier kaum Spindichte⁸⁾ zu finden ist, hat er mit den magnetischen Austauschwechselwirkungen wenig zu tun.

Anfang der 90er Jahre wurde von KINOSHITA et al. der erste Ferromagnet, bestehend aus rein organischen Atomen, hergestellt.^[6] Es handelt sich um 2-(4'-Nitrophenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (**7**). Von den im festen Zustand gebildeten unterschiedlichen Kristallstrukturen zeigt nur die β -Phase ein ferromagnetisches

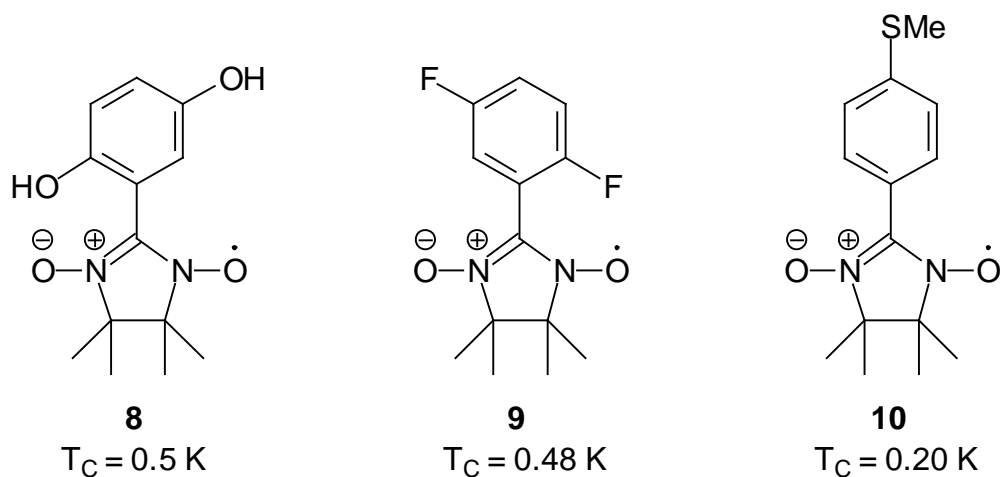
⁷⁾ Nach IUPAC werden die Nitronylnitroxide als 4,4,5,5-Tetramethyl-1-oxid-3-oxylimidazoline bezeichnet.

⁸⁾ Die Spindichte kann durch Neutronenbeugungsexperimente oder durch quantenchemische Berechnungen bestimmt werden.

Verhalten. Demnach spielen Packungseffekte eine wichtige Rolle für die möglichen *intermolekularen* Wechselwirkungen und der damit verbundenen Ausbildung einer kooperativen magnetischen Ordnung.



Nach der Entdeckung dieses organischen molekularen Magneten, mit einer CURIE-Temperatur von $T_C = 0.6$ K,⁹⁾ setzte reges Forschungsinteresse ein. Ziel war es, weitere Ferromagneten mit möglichst hohen CURIE-Temperaturen zu synthetisieren. Desweiteren sollten die magnetischen Eigenschaften mit anderen physikalischen Eigenschaften verknüpft werden.



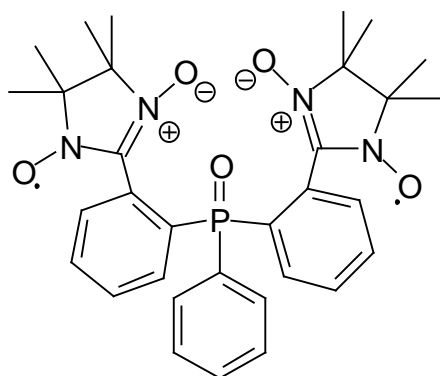
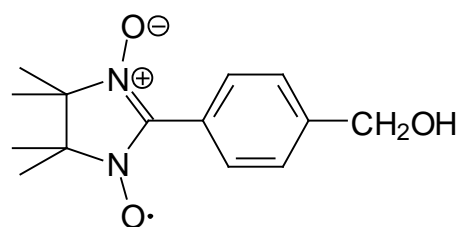
Die Kristallstruktur des 2,5-Dihydroxyphenyl-nitronylnitroxids (**8**) weist mit 316 pm die kürzesten intermolekularen Abstände, aller bislang bekannten ferromagnetischen Nitronylnitroxide, zwischen den spintragenden NO-Gruppen auf.^[63]

⁹⁾ Die CURIE-Temperatur gibt an, ab welcher Temperatur sich die ungepaarten Spins kollektiv parallel anordnen, und somit ferromagnetisch koppeln. Oberhalb dieser Temperatur liegt paramagnetisches Verhalten vor. Oft wird deshalb von einer Sprungtemperatur gesprochen, da ein Phasenübergang vom Paramagnetismus zum kollektiven Magnetismus stattfindet.

Der Ferromagnet 2,5-Difluorphenyl-nitronylnitroxid (**9**) besitzt eine CURIE-Temperatur von 0.48 K.^[64-65] Ein Ansteigen von T_C unter Druck konnte beobachtet werden. Bei 3.7 GPa wurde eine CURIE-Temperatur von 1.36 K bestimmt.^[66]

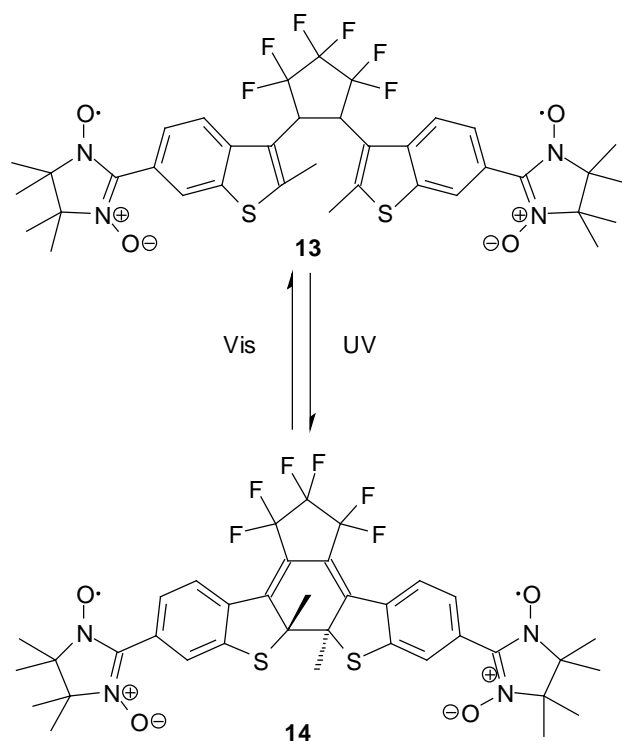
GATTESCHI et al. entdeckte 1995 einen Ferromagneten mit einer CURIE-Temperatur von 0.20 K.^[67] Die SCH_3 -Gruppe spielt in der Verbindung **10** eine wichtige Rolle bei der Ausbreitung ferromagnetischer Wechselwirkungen.

Das Diradikal **11**, basierend auf einem Triphenylphosphan-Kern, konnte in zwei Formen isoliert werden.^[68] In der einen Form wird ein zusätzliches Wassermolekül über Wasserstoffbrückenbindungen an den Radikaleinheiten gebunden, in der anderen Form fehlt diese Verknüpfung. Die Gegenwart der Wasserbrücke induziert *intramolekulare* ferromagnetische Austauschwechselwirkungen.

**11****12**

Der molekulare Magnet *p*-Hydroxymethyl-phenyl-nitronylnitroxid (**12**) wurde gezielt mit Wasserstoffbrücken-Donatoren und -Akzeptoren synthetisiert.^[69] Es bilden sich über Wasserstoffbrückenbindungen vermittelte Netzwerke aus, die zu schwachen ferromagnetischen Wechselwirkungen führen.

Das mit zwei Nitronylnitroxid-Radikalen versehene 1,2-Bis(2-methyl-benzol[b]-thiophen-3-yl)perfluorocyclopenten (**13**) fungiert als photochromer Spinkoppler (Schema 3).^[70-74]



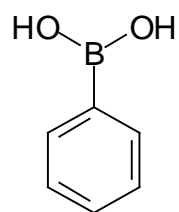
Schema 3.

3.2 Nitronylnitroxide als Cokristalle

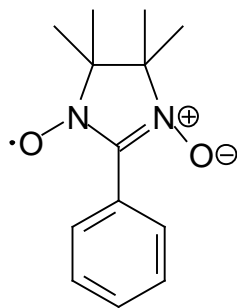
Zum besseren Verständnis von intermolekularen magnetischen Austauschwechselwirkungen wurden Cokristalle mit Nitronylnitroxid-Radikalen erzeugt.^[75-76]

Ziel dieser Arbeiten war es, durch einen *intermolekularen* Spin-Koppler eine Spin-Wechselwirkung zwischen benachbarten Nitroxid-Radikalen zu ermöglichen, indem alternative Wege zur direkten Spin-Übermittlung erzeugt wurden. Die Nitronylnitroxid-Radikale können dabei entweder mit diamagnetischen- oder mit paramagnetischen Molekülen komplexieren.^[77]

Beschrieben wurde der kristalline molekulare Komplex aus der Phenylboronischen Säure (15) und dem Phenyl-Nitronylnitroxid-Radikal (16).^[75]



15



16

Dieses war das erste System, bei dem die Spin-Übertragung mit Hilfe einer diamagnetischen Verbindung via *intermolekularer* Wasserstoffbrückenbindungen erfolgte. Im Gegensatz zur reinen Verbindung **16**, welche ein Antiferromagnet ist, zeigt das Cokristall-System bei tiefen Temperaturen ein ferromagnetisches Verhalten.

SUSTMANN et al. gelang es, Cokristalle aus *meso*-1,2-Diphenylethan-1,2-diol und *N,N'*-Di(benzyliden)ethyldiamin zu erzeugen.^[78] In Abhängigkeit von den Bedingungen entstehen zwei unterschiedliche Verbindungen (Abb. 9). Aus den gelben Kristallen des Cokristall-System **A** entsteht beim Belichten das System **B** in Form schwarzer Kristalle. Es findet eine Protonen-Elektronen-Transferreaktion statt. **B** lässt sich reversibel durch Zuführung von Wärme in **A** überführen. In der Konstellation **B** liegen ungepaarte Elektronen vor. Ein paramagnetisches Verhalten konnte mit der ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Somit liegt ein magnetischer Schalter vor, der photochemisch-thermisch geregelt werden kann.

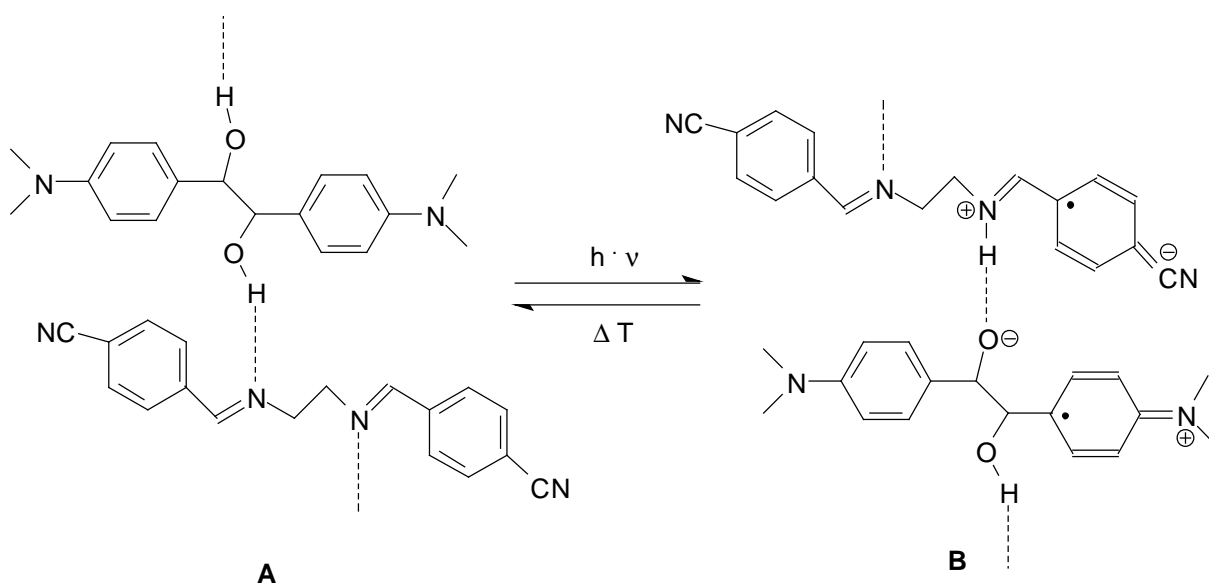


Abb. 9 Cokristall aus *meso*-1,2-Diphenylethan-1,2-diol und *N,N'*-Di(benzyliden)ethyldiamin.

3.3 Über *crystal-engineering* zum Design molekularer Magnete

Unter *crystal-engineering* versteht man den geplanten Aufbau von organischen Festkörpern.^[79-84] Insbesondere ist es hierbei das Ziel, neue Festkörper mit gewünschten physikalischen und chemischen Eigenschaften zu entwickeln.

Im Hinblick auf den molekularen Magnetismus ist es wichtig die verschiedenen magnetischen Eigenschaften¹⁰⁾ dadurch zu erzeugen, indem die Anordnungen der spintragenden Einheiten kontrolliert werden.

Beim *crystal-engineering* wird eine Zielstruktur in kleinere Fragmente (Synthone) zerlegt. Einige Beispiele für solche Synthone sind in Abb. 10 zu sehen.

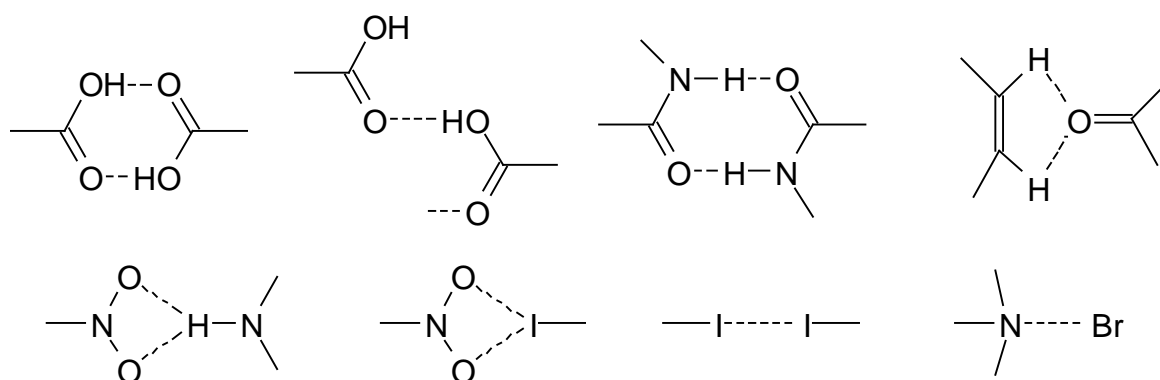


Abb. 10 Beispiele für supramolekulare Synthone. Die Strukturelemente können auf Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, van-der-Waals-Wechselwirkungen oder π - π -Wechselwirkungen beruhen.

Innerhalb der nichtkovalenten Wechselwirkungen spielen die Wasserstoffbrückenbindungen eine herausragende Rolle. Bei der Wasserstoffbrückenbindung tritt ein Wasserstoff-Donor mit einem Wasserstoff-Akzeptor in Wechselwirkung. Donoren können Carbonsäuren, Alkohole, Amine, Amide oder Halogenwasserstoffe sein. Als Akzeptoren können bspw. Carbonylgruppen, Ether, *tert.* Amine, Thioether, Halogenide oder Phosphanoxide fungieren. Beobachtet man die Energien der Wasserstoffbrückenbindung, so liegen sie für schwache Wasserstoffbrücken (z. B. $\text{CH}\cdots\text{O}$ oder $\text{OH}\cdots\pi$) zwischen 2 und 20 kJ/mol und für starke Wasserstoffbrücken (z. B. $\text{OH}\cdots\text{O}$ oder $\text{NH}\cdots\text{O}$) zwischen 20 und 40 kJ/mol. Sobald ein Bindungspartner geladen vorliegt, können die Energien auch Werte zwischen 40 und 190 kJ/mol annehmen.^[86]

¹⁰⁾ Mindestens 14 verschiedene magnetische Verhaltensweisen wurden bislang entdeckt^[85]

Bislang ist der Zusammenhang zwischen Molekülsymmetrie und Kristallsymmetrie nahezu unbekannt. KITAIGORODSKII versuchte das Packungsverhalten und Kristallsymmetrien in Regeln zu fassen.^[82] So sind Wasserstoffbrückenbindungen die dominierenden Kräfte in der Kristallpackung, weil sie hochgradig gerichtet, sowie sensitiv gegenüber kleineren geometrischen Störungen sind. Moleküle nehmen im Kristall eine möglichst dichte Packung ein. Die kristallographische Symmetrie ist im allgemeinen kleiner als die lokale Molekülsymmetrie. Weiterhin besagen die Regeln von KITAIGORODSKII, dass eine dichte Packung dann schwierig wird, wenn die Molekülgestalt eine gewisse Unförmigkeit überschreitet. Dann werden offene Netze gebildet, in die oftmals Gastmoleküle eingeschlossen werden.

Zur Synthese neuer molekularer Magnete besteht die Notwendigkeit Kristallstrukturen zu entwickeln, in denen die relative Anordnung der Radikale und die Dimensionalität der Wechselwirkungen zwischen ihnen kontrolliert wird.^[87] Voraussetzung ist das Verständnis der zugrunde liegenden nichtkovalenten Wechselwirkungen.^[88-91] Molekulare Magnete auf Basis von Nitronylnitroxid-Radikalen besitzen wiederkehrende Muster in ihren Kristallstrukturen, welche als supramolekulare Synthone betrachtet werden können (Abb. 11). Diese Synthone beinhalten $C_{sp^3}H \cdots O$ Wasserstoffbrückenbindungen von den Methylgruppen am Radikalring zum O-Atom der Nitroxid-Gruppe (Abb. 11, **A** und **B**). Wenn der Substituent am α -C-Atom aromatisch ist, kommen häufig $C_{sp^2}H \cdots O$ Wasserstoffbrückenbindungen vom aromatischen Substituenten zum O-Atom der Nitroxid-Gruppen vor (Abb. 11, **C**). Weitere funktionelle Gruppen bilden Wasserstoffbrückenbindungen zum O-Atom der Nitroxid-Gruppen aus $XH \cdots O$, wobei X ein elektronegatives Atom ist (Abb. 11, **D**).

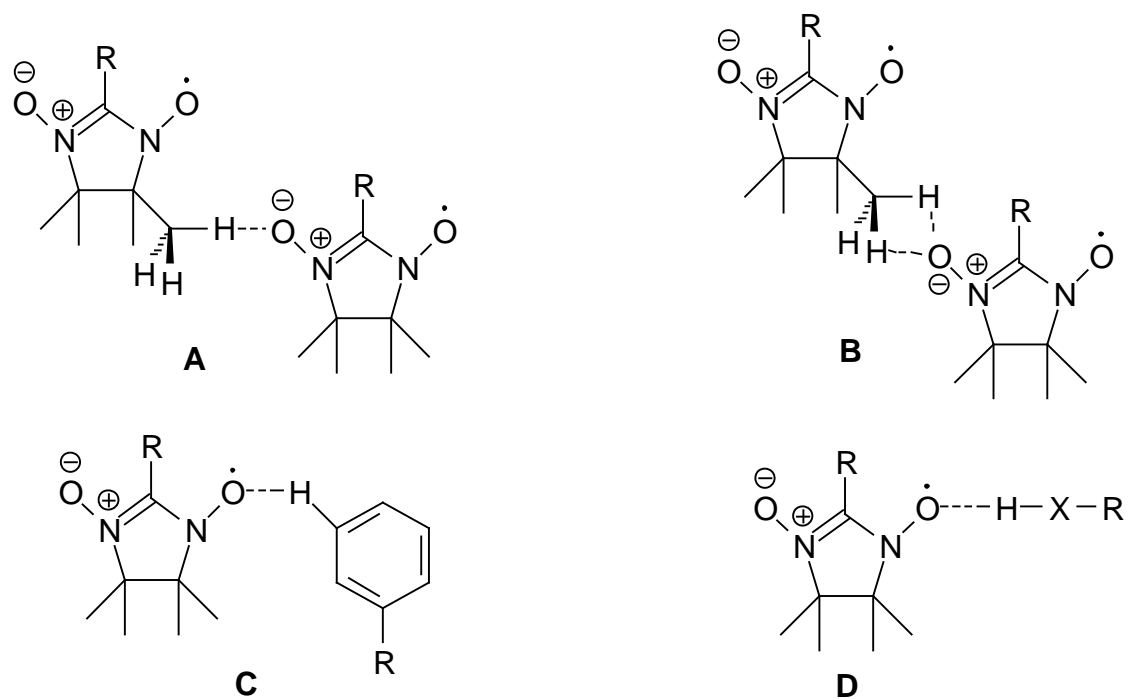


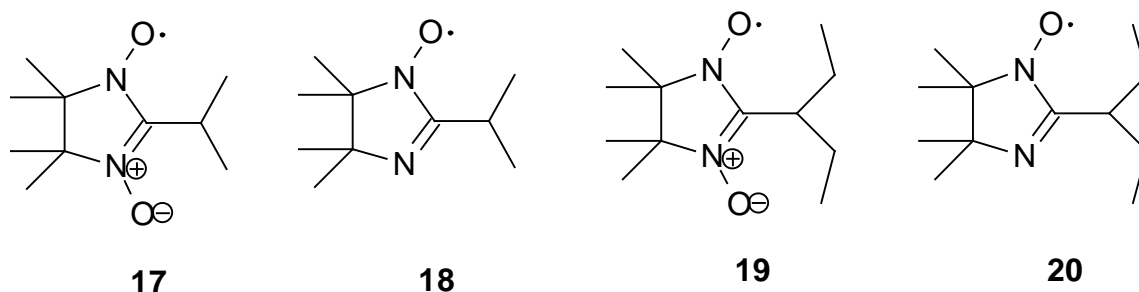
Abb. 11 Relevante supramolekulare Synthese für das Design molekularer Magnete auf Basis von Nitronitroxid-Radikalen.

4 Darstellung der Nitronyl- und Iminonitroxide

4.1 Alkyl-substituierte Nitronyl- und Iminonitroxide

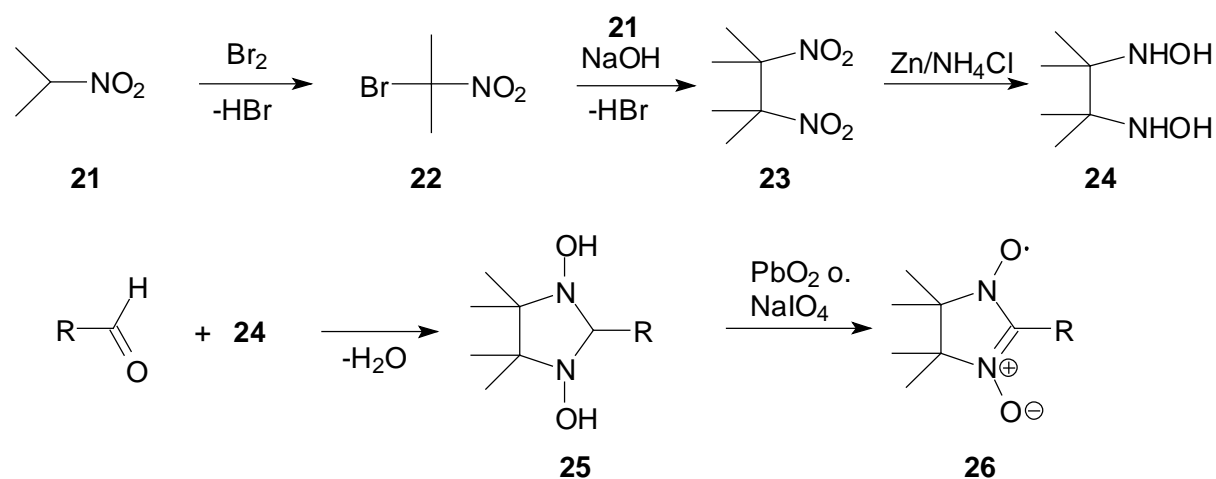
Die in der Literatur beschriebenen Nitronylnitroxide weisen mehrheitlich aromatische Substituenten auf. Die magnetischen Austauschwechselwirkungen zwischen den Molekülen finden allerdings nahezu ausschließlich über die NO-Gruppen statt, weshalb diese im Kristall möglichst nahe zueinander stehen sollten. Aus diesem Grund ist es ein Ziel gewesen, kleine Moleküle herzustellen, die eine räumliche Nähe der NO-Gruppen im Kristall aufweisen.

In diesem Zusammenhang wurden die Nitronylnitroxide 2-Isopropyl-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1 oxid (**17**) sowie 2-(1-Ethylpropyl)-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1 oxid (**19**) und die Iminonitroxide 2-Isopropyl-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1 oxid (**18**) und 2-(1-Ethylpropyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1 oxid (**20**) hergestellt.



Die Synthese aller Nitronylnitroxide erfolgte nach dem von ULLMAN et al. beschriebenen Weg (Schema 4).^[52-61] Nach der modifizierten Methode von SEIGLE und HASS^[92] wurde in einem ersten Schritt aus 2-Nitropropan (**21**) in einer alkalischen Lösung das Nitronatanion erzeugt, welches anschließend zur Hälfte bromiert wurde. In einer bimolekularen nucleophilen Reaktion (S_N2) substituierten die unbromierten Nitronatanionen das partiell positiv geladene C-Atom vom 2-Brom-2-nitropropan (**22**). 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan (**23**) konnte in Form großer farbloser Kristalle nach der Umkristallisation aus Ethanol isoliert werden. Die nachfolgende Synthese erfolgte nach der Methode von LAMCHEN und MITTAG.^[93] Dabei wurde **23** mit Zinkpulver zu 2,3-Bis-(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan (**24**) (BHA) reduziert. Die Reaktionslösung wurde mit Ammoniumchlorid gepuffert, sodass der pH-Wert im neutralen Bereich lag. Das Zink-Pulver wurde über mehrere Stunden portionsweise

zu dieser Lösung gegeben. In neutraler Lösung verlief die Reduktion zum BHA so langsam, dass es auf diese Weise präparativ zugänglich war. Lag der pH-Wert der Lösung während der Reduktion im sauren Bereich, so entstand als Endprodukt das entsprechende primäre Diamin.



Schema 4.

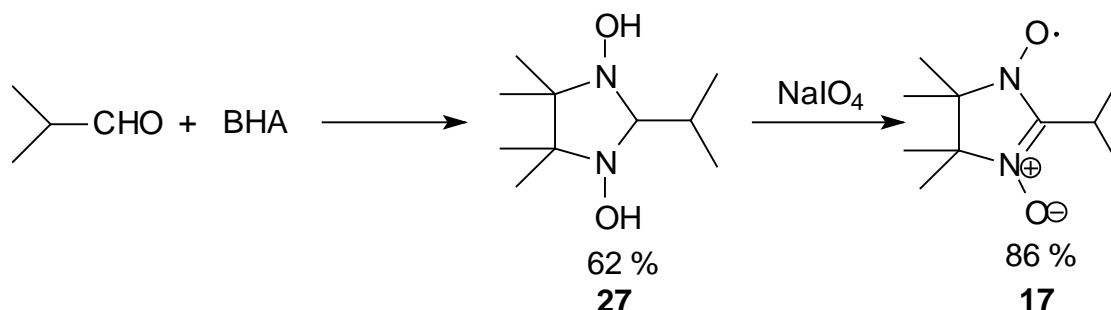
Die Substitution zu **23** verlief stets mit guten Ausbeuten (50 % - 60 %) und ausgezeichneter Reinheit. Hingegen war die Synthese von BHA der limitierende Faktor. Sie war schlecht reproduzierbar (Ausbeuten von 5 % - 45 %, im Durchschnitt: < 15 %) und führte oft zu frustrierenden Ergebnissen mit fragwürdiger Reinheit. Deshalb erfolgte eine Abänderung der Reaktionsführung. REY et al. untersuchte die Reduktionsreaktion zum BHA eingehend.^[94] Nach der Methode von LAMCHEN und MITTAG wird ein Ethanol-Wasser Gemisch als Lösungsmittel verwendet. Diese Lösung wird mit Ammoniumchlorid gepuffert und das Zn-Pulver portionsweise hinzugefügt. Bei diesem Verfahren wird allerdings nicht beachtet, dass Alkohole vom BHA zu Aldehyden oxidiert, in situ kondensieren, und an der Luft zum Nitroxid oxidieren können. Dieser Prozess kann durch Verunreinigungen noch katalysiert werden und ist schwer reproduzierbar. Um eine Erzeugung von unerwünschten Nitroxiden zu vermeiden, wurde nun THF anstelle von Ethanol als Lösungsmittel verwendet. Desweiteren wurden acht Äquivalente Ammoniumchlorid anstatt der üblichen zwei bis vier Äquivalente eingesetzt. Nach der von REY et al. beschriebenen Redoxgleichung ist dieses die richtige Anzahl an Anionen, die für die eingesetzte Menge an Zink benötigt wird.^[94]



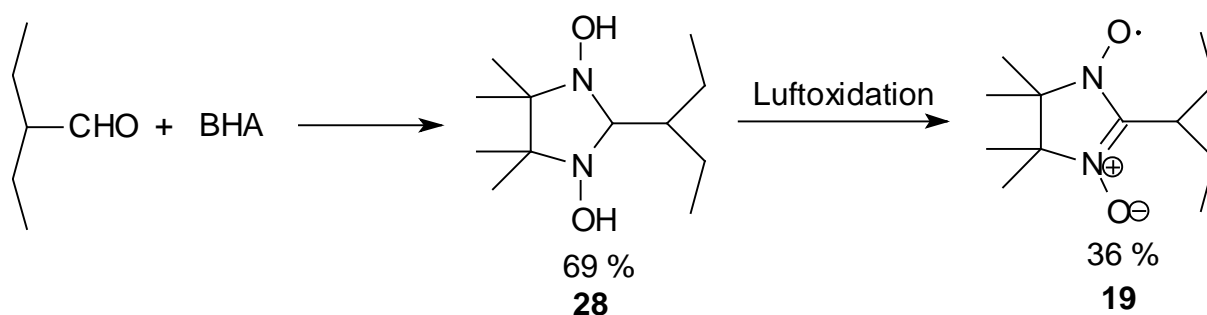
Die Ammoniumchlorid-Lösung wurde zu der Zink-THF Suspension getropft. Das Zink wurde somit nicht mehr portionsweise zugegeben, was eine lokale Erhitzung der Lösung vermied. Dieses modifizierte Verfahren führte zu wesentlich besseren Ausbeuten (30 % bis 35 %, im Durchschnitt > 30 %) und einer höheren Reinheit.

Der weitere Verlauf der Synthese bestand aus der Umsetzung des BHA mit einem Aldehyd zum 1,3-Dihydroxyimidazolidin (**25**). Als letzter Schritt erfolgte die Oxidation zum Radikal (**26**) mit starken Oxidationsmitteln wie NaIO_4 oder PbO_2 .

Die Kondensation von Isobutyraldehyd mit BHA führte zur Bishydroxyverbindung **27** in 62 proz. Ausbeute. Die anschließende Oxidation wurde in einem Wasser/Chloroform-Gemisch (1 : 1) mit Natriumperiodat durchgeführt. Der tiefrote Feststoff **17** konnte in 86 proz. Ausbeute erhalten werden.

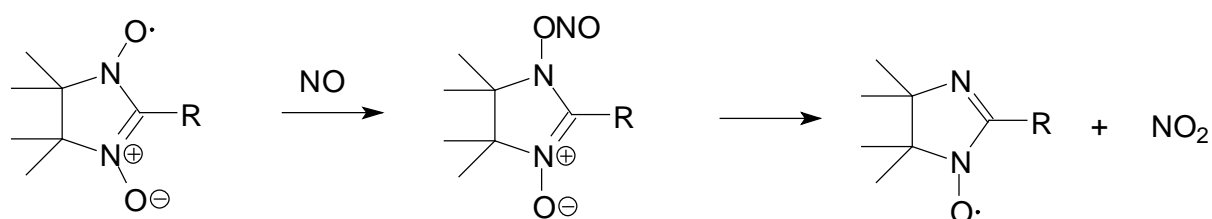


Durch Kondensation von 2-Ethylbutyraldehyd mit BHA wurde auf ähnliche Weise die Verbindung **28** synthetisiert. Diese Verbindung konnte sehr leicht zum entsprechenden Radikal oxidiert werden. Durch Luftoxidation wurde **19** in 36 proz. Ausbeute erhalten.



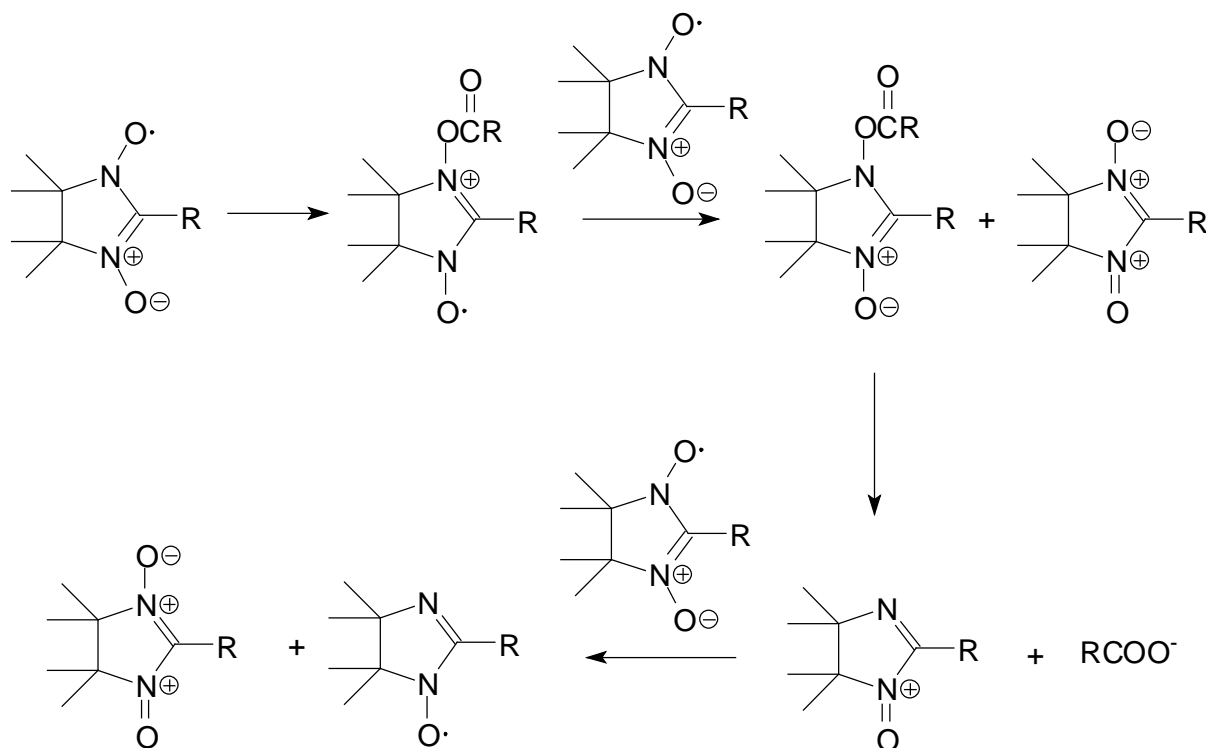
Die Iminonitroxide können aus den Nitronylnitroxiden oder den 1,3-Dihydroxyimidazolidinen auf vielfältige Weise gewonnen werden. Gängige Methoden sind die Desoxygenierung aus dem Nitronylnitroxid mit Triphenylphosphan oder salpetrige Säure. Weitere Möglichkeiten sind die Behandlung des Nitronylnitroxids mit aktiven Säurederivaten wie bspw. Säurechloride, Säureanhydride oder Sulfonylisocyanate.^[55] Die Zugabe von Essigsäure und Blei(IV)oxid in DMF führt ebenfalls zum Iminonitroxid. Durch Erhitzen des 1,3-Dihydroxyimidazolidins wird die OH-Gruppe abgespalten und die anschließende Oxidation ergibt das entsprechende Iminonitroxid.

Der Desoxidations-Mechanismus ist nicht im Detail aufgeklärt. Die Synthesen in Anwesenheit salpetriger Säure oder Natriumnitrit verlaufen allerdings vermutlich nach dem in Schema 5 gezeigten Mechanismus. Gestützt wird diese Annahme dadurch, dass die Eliminierung des Sauerstoffatoms auch in Gegenwart von NO stattfindet.



Schema 5.

Der mögliche Mechanismus der Desoxygenierung mittels aktiven Säurederivaten ist in Schema 6 formuliert. Die schwache Basiszität der Nitronylnitroxide führt zu einem Acyl-Derivat, welches ein Elektron von einem noch nicht reagierten Nitronylnitroxid-Molekül empfängt. Das Resultat ist ein kationisches Molekül. Die heterolytische Spaltung des Acyl-Produktes, gefolgt von einem weiteren Elektronen-Transferprozess führt zu dem entsprechenden Iminonitroxid.



Schema 6.

Die Iminonitroxide **18** und **20** entstanden aus **17** und **19** durch säurekatalysierte Desoxidation mithilfe von Natriumnitrit (**18** Ausbeute 51%, **20** Ausbeute 69 %).

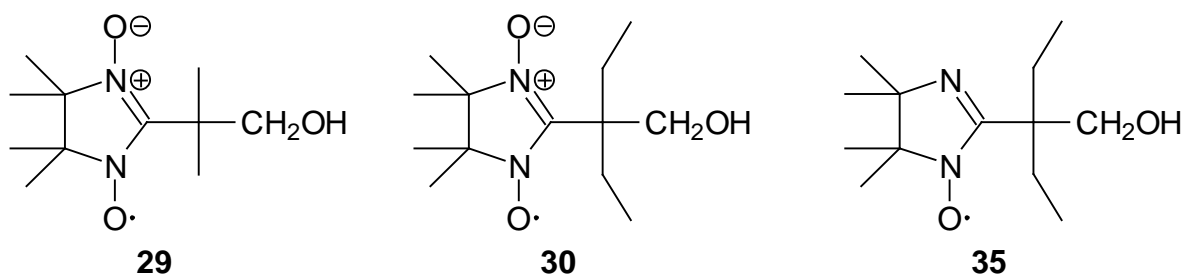
Der Reaktionsverlauf war jeweils mit einer Farbänderung von rotviolett nach orangebraun verbunden. Aliphatische Nitronylnitroxide sind rotviolett gefärbt, während die entsprechenden Iminonitroxide in der Regel orangebraun gefärbt sind.

Von den Radikalen **17**, **19** und **20** wurden die Röntgenstrukturen bestimmt (s. Kap. 8), sowie ESR- und SQUID-Messungen durchgeführt (s. Kap. 9 und 10). Von **18** wurden nur ESR-Spektren aufgenommen.

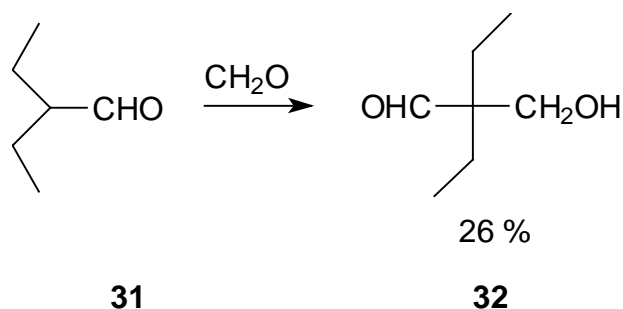
4.2 Hydroxymethyl-substituierte Nitronylnitroxide

Hydroxyl-Gruppen bilden oft starke Wasserstoffbrückenbindungen mit entsprechenden Wasserstoffbrücken-Akzeptoren aus. Aus diesem Grunde wurden die Verbindungen 2-[1-Methyl-1-(hydroxymethyl)ethyl]-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (**29**), 2-[1-Ethyl-1-(hydroxymethyl)propyl]-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (**30**) und 2-[1-Ethyl-1-(hydroxymethyl)-propyl]-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxid (**35**) hergestellt. Durch die räumliche Nähe der Moleküle im Kristall,

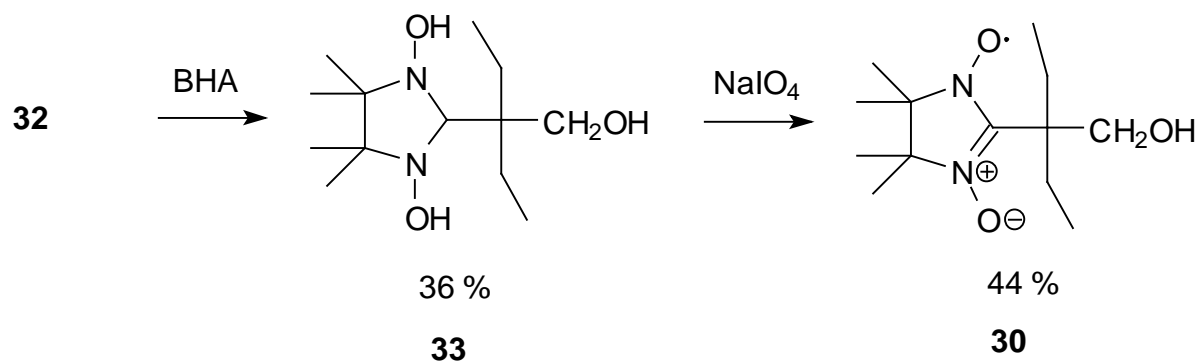
hervorgerufen durch nichtkovalente Wechselwirkungen, sollten sich stärkere magnetische Austauschwechselwirkungen ausbilden. Desweiteren sollten anhand ähnlicher Molekülstrukturen die Auswirkungen minimaler Veränderungen am Substituenten auf die Kristallstruktur und somit auf die kooperativen magnetischen Wechselwirkungen bestimmt werden.



In einem ersten Schritt wurden die für die anschließende Kondensationsreaktion erforderlichen Aldehyde nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren synthetisiert.^[95] Die Umsetzung von 2-Ethylbutanal (**31**) mit Formaldehyd in wässrig-alkalischem Methanol nach STILLER^[96] führte zum β -Hydroxyaldehyd (**32**). Die Ausbeute betrug 26 %.

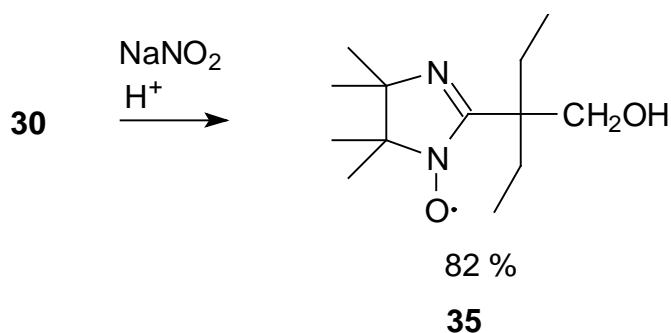


In einer Kondensationsreaktion wurde der Aldehyd **32** mit BHA zu der entsprechenden Dihydroxyverbindung **33** umgesetzt. Die Reaktion wurde in einer sauren, wässrigen Lösung bei 50 - 60 °C durchgeführt. Nach Neutralisation der Reaktionslösung fiel ein farbloser Niederschlag an. Dabei wurde **33** in 36 proz. Ausbeute isoliert. Die anschließende Oxidation mit NaIO_4 führte zum Nitronylnitroxid **30** in 44 proz. Ausbeute.



Auf die gleiche Weise konnte **29** synthetisiert werden (Ausbeute: $\geq 99.9\%$).

Aus Verbindung **30** entstand durch säurekatalysierte Abspaltung eines Sauerstoffatoms das Iminonitroxid **35** in 82 proz. Ausbeute.

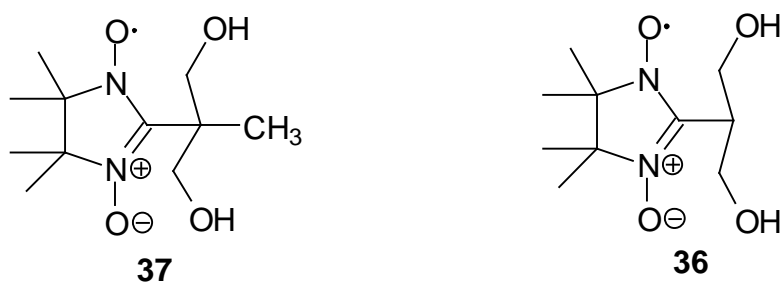


Von Verbindung **29** konnte eine Röntgenstruktur angefertigt werden (Kap. 8). Desweiteren wurden an dieser Verbindung SQUID- und ESR-Untersuchungen durchgeführt (Kap. 9 und 10). Von den Verbindungen **30** und **35** wurden ESR-Spektren angefertigt.

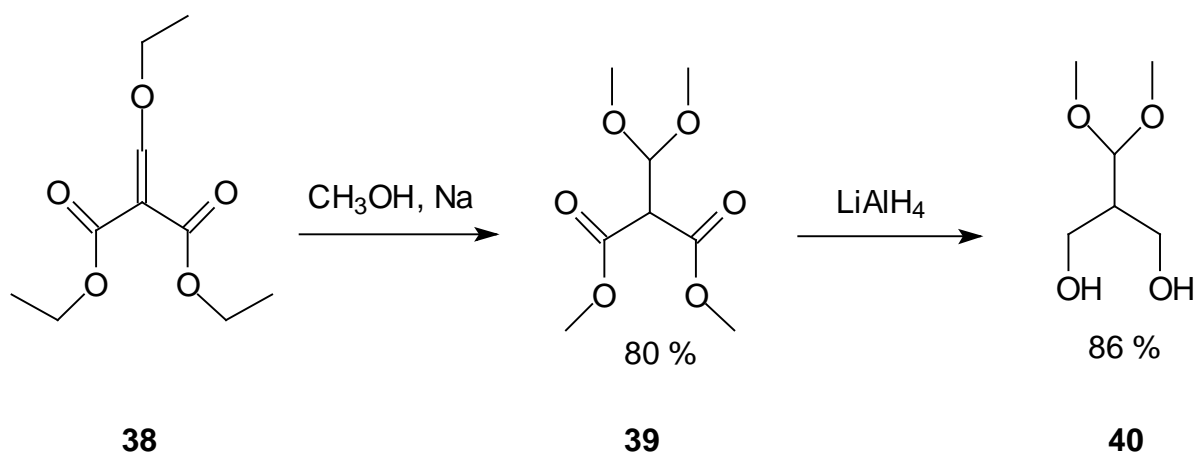
4.3 Synthese von 2-(1,3-Propandiol)-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (**36**)

Im Arbeitskreis SUSTMANN konnte vor einiger Zeit die Verbindung 2-[2-Methyl-1,3-propandiol]-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin 1-oxid (**37**) synthetisiert werden.^[97] Die Verbindung **37** weist bei tiefen Temperaturen starke antiferromagnetische Spinkopplungen auf. In der Kristallstruktur betragen die kürzesten *intermolekularen* Abstände zwischen benachbarten NO-Gruppen 293 pm. Dieses ist der kürzeste Abstand der bislang für Nitronylnitroxid-Radikale gemessen wurde und der Grund für

die starken magnetischen Wechselwirkungen ($\Theta = -24.3$ K). In Anlehnung an dieser Verbindung wurde das Nitronylnitroxid **36** hergestellt. Es wurde erwartet, dass sich aufgrund der zwei Hydroxyl-Gruppen pro Molekül über Wasserstoffbrückenbindungen zweidimensionale Netzwerke ausbilden. Die beiden Moleküle **36** und **37** unterscheiden sich lediglich durch eine Methylgruppe am Substituenten. Es sollte die Frage geklärt werden, wie sich dieser Unterschied in der Molekülsymmetrie auf die Kristallsymmetrie und auf die resultierenden magnetischen Eigenschaften auswirkt.

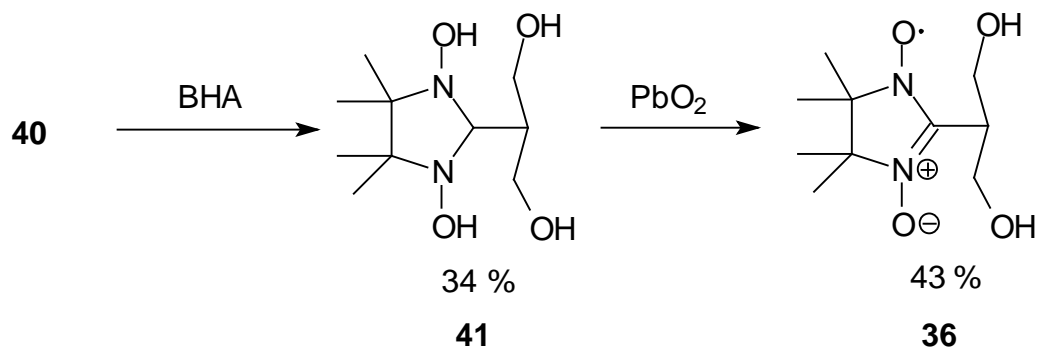


Die Reaktion von Diethyl(ethoxymethylen)malonat (**38**) mit Methanol und Natrium führte zum Acetalester (**39**).^[98]



Die anschließende Reduktion von **39** mit LiAlH_4 zum Bis-hydroxymethyl-acetal **40** erfolgte in einer Diethylether-Lösung. Erhalten wurde eine viskose farblose Flüssigkeit, welche in einer Kondensationsreaktion mit BHA in schwefelsaurer wässriger Lösung zur Reaktion gebracht wurde. Nach Neutralisation des Reaktionsgemisches fiel 1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethyl-2-(1',3'-propandiol)-

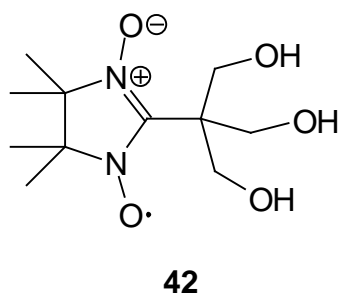
imidazolidin (**41**) als farbloser Feststoff aus. Eine Oxidation mit Natriumperodat führte zum Nitronylnitroxid **36** in 43 % Ausbeute.



Von **36** wurde eine Kristallstruktur angefertigt (s. Kap. 8). Desweiteren wurden ein ESR-Spektrum gemessen und SQUID-Messungen durchgeführt (s. Kap. 9 und 10).

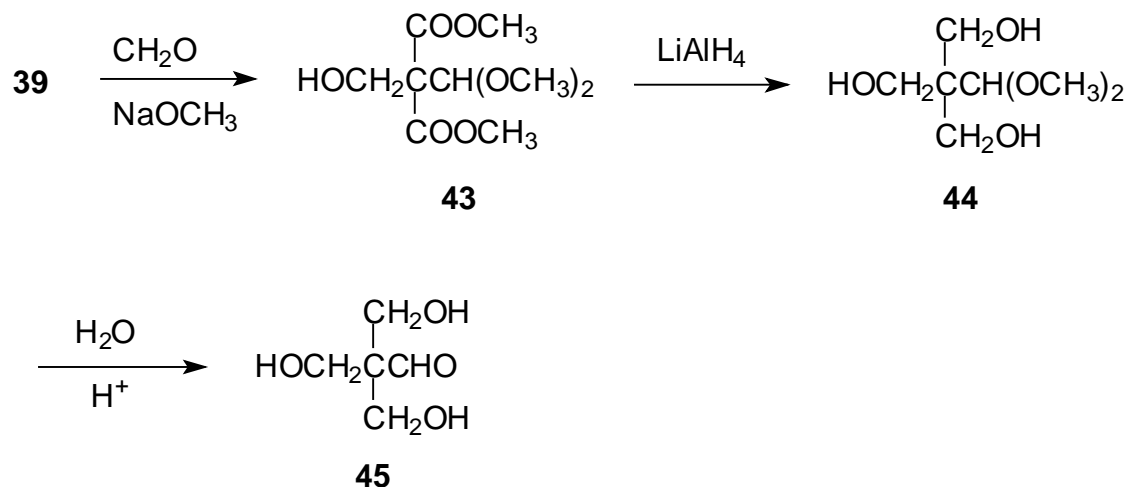
4.4 Syntheseversuche von 2-(2-Hydroxymethyl-1,3-propandiol)4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (**42**)

Magnetismus ist eine dreidimensionale kooperative Eigenschaft. Um die Voraussetzung der dreidimensionalen Vernetzung der Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen zu gewährleisten, sollte das entsprechende Nitronylnitroxid Radikal **42** mit drei OH-Substituenten synthetisiert werden.



Zunächst wurde abermals, wie im Kap. 4.3 beschrieben, **39** durch die basenkatalysierte Addition von Methanol an Diethyl(ethoxymethylen)malonat (**38**) her-

gestellt. Die anschließende basenkatalysierte Reaktion mit Paraformaldehyd in Dimethylsulfoxid führte zu Dimethyl(dimethoxymethyl)(hydroxymethyl)malonat (**43**) (Schema 7). Der Acetal-Ester **43** wurde als viskose, gelblich gefärbte, verunreinigte Flüssigkeit isoliert. Trotz intensiver Bemühungen konnte **43** nicht wie in der Literaturvorschrift beschrieben als Feststoff isoliert werden^[98], d.h. eine Reinigung durch Kristallisation war nicht möglich. Andere Reinigungsmaßnahmen wie Destillation und Säulenchromatographie führten ebenfalls nicht zum reinen Acetal-Ester **43**. Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren wiesen nach diesen Reinigungsversuchen die gleichen Verunreinigungen auf, wie die Spektren des Rohproduktes. Der verunreinigte Acetal-Ester wurde in der anschließenden Reduktion zum α -Hydroxymethyl-substituierten Acetal **44** eingesetzt. Die Reduktion mit LiAlH₄ erwies sich als schwierig. In der Literatur erfolgte die Zerstörung von überschüssigem LiAlH₄ mit Wasser und die Li-Salze wurden mithilfe einer CO₂-Gaseinleitung ausgefällt.^[98] Dieses führte zu Ausbeuten um 5 %. Eine verbesserte Aufarbeitung wurde von VIK et al. beschrieben.^[98] Danach wird überschüssiges LiAlH₄ mit wässriger KOH-Lösung zerstört und das Aluminium als Phosphat ausgefällt. Allerdings erwies sich die Abtrennung der sehr voluminösen Niederschläge der Aluminiumsalze vom Tri(hydroxymethyl)-acetal als schwierig. Verbindung **44** wurde mit Aceton aus den Salzen extrahiert. Es lösten sich auch die Aluminiumsalze zu gewissen Teilen im Lösungsmittel, sodaß diese Salze nach Abtrennung des Lösungsmittels wieder mit ausfielen. Die Ausbeuten blieben stets unter zehn Prozent. In der Literaturvorschrift wurde **44** ebenfalls als Feststoff isoliert, welcher danach durch Kristallisation gereinigt werden konnte. Ein Feststoff konnte allerdings nicht erhalten werden, sondern nur eine viskose Flüssigkeit. ¹H-NMR- und ¹³C-NMR- Spektren zeigten daß die Verunreinigungen weder durch Destillation noch durch Säulenchromatographie entfernt werden konnten.



Schema 7.

Trotz der Verunreinigungen wurde **44** für die weitere Synthese eingesetzt. Jedoch führte die säurekatalysierte Umsetzung von **44** mit BHA nicht zum gewünschten 1,3-Dihydroxyimidazolidin, sondern zu einem komplexen Produktgemisch, wie durch die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie durch ESI-MS-Messungen festgestellt wurde. Wegen der fehlgeschlagenen Synthese des Tri-(hydroxymethyl)-Acetals (**44**) bzw. des entsprechenden Aldehyds **45** konnte das Nitronylnitroxid **42** nicht dargestellt werden.

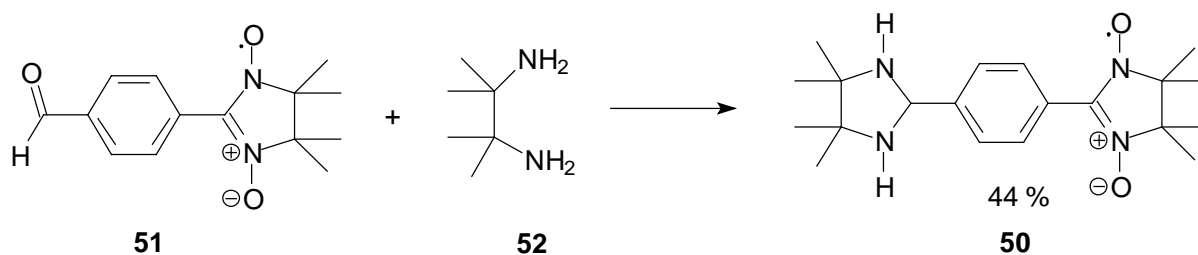
4.5 Synthese von 1-(4',4',5',5'-Tetramethyl-1'-oxid-3'-oxylimidazolin-2'-yl)-4-(4'',4'',5'',5''-tetramethylimidazolidin-2''-yl)benzol (**50**)

Neben den OH-Substituenten können auch NH-Gruppen mit entsprechenden Wasserstoffbrückenbindungs-Akzeptoren starke nichtkovalente Wechselwirkungen ausbilden. Zum Aufbau entsprechender Netze erfolgte die Synthese von Imidazolidin-substituierten Nitronylnitroxiden.

Als Vorstufe von 1-(4',4',5',5'-Tetramethyl-1'-oxid-3'-oxylimidazolin-2'-yl)-4-(4'',4'',5'',5''-tetramethylimidazolidin-2''-yl)benzol (**50**) wurde zunächst *p*-(4,4,5,5-Tetramethyl-1-oxid-3-oxylimidazolin-2-yl)benzaldehyd (**51**) nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren hergestellt.^[76] Die Oxidation zum Nitronylnitroxid mit NaIO_4 verlief problemlos, die Aldehydfunktion wurde dabei nicht zur Carbonsäure oxidiert. 2,3-Diamino-2,3-dimethylbutan (**52**) wurde durch Reduktion der entsprechenden Dinitroverbindung mit Zinn in saurer wässriger Lösung hergestellt.^[94] Die Ausbeuten

lagen zwischen 30 und 50 Prozent. Das niedrigschmelzende Diamin ist hygroskopisch und im Kühlschrank unter Schutzgasatmosphäre nur wenige Tage stabil. Für jeden neuen Reaktionsansatz musste diese Verbindung frisch synthetisiert werden.

Die Kondensation von **52** mit **51** führte zum Imidazolidin-substituierten Nitronylnitroxid **50**. Der tiefblaue Feststoff wurde in 44 proz. Ausbeute erhalten.



Für die Röntgenstrukturanalyse konnten geeignete Einkristalle aus einer Diethyletherlösung gewonnen werden (s. Kap. 8). Desweiteren wurden SQUID-Messungen und ESR-Messungen durchgeführt (s. Kap. 9 und 10).

Die Kristalle von **50** aus der Diethylether-Lösung wurden nach Trocknung $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch untersucht (Abb. 12). Aufgrund der großen Spin-Spin-Kopplung und der damit verbundenen Linienverbreiterung sind Radikale normalerweise NMR-Untersuchungen nicht zugänglich. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind lediglich die Signale der Methylgruppen des Nitronylnitroxid-Rings (2 Singulets aufgrund der Ringverzerrung, 0.9 und 1.0 ppm) und der im Kristallgitter befindlichen Lösungsmittelmoleküle (Diethylether, 1.2 ppm Triplett und 3.5 ppm Quartett) aufgelöst. Diese Molekülfragmente können im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum detektiert werden, da sich auf diesen Atomen kaum Spindichte-Beiträge des ungepaarten Elektrons befinden. Die aromatischen Protonen und übrigen Methylgruppen bzw. NH-Gruppen sind aufgrund der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons im Spektrum nicht zu erkennen.

Aus dem Integralverhältnis konnte ein Verhältnis der Lösungsmittel- zu Nitronylnitroxid-Molekülen von 1 : 4 ermittelt werden, was durch die Kristallstruktur bestätigt wurde.

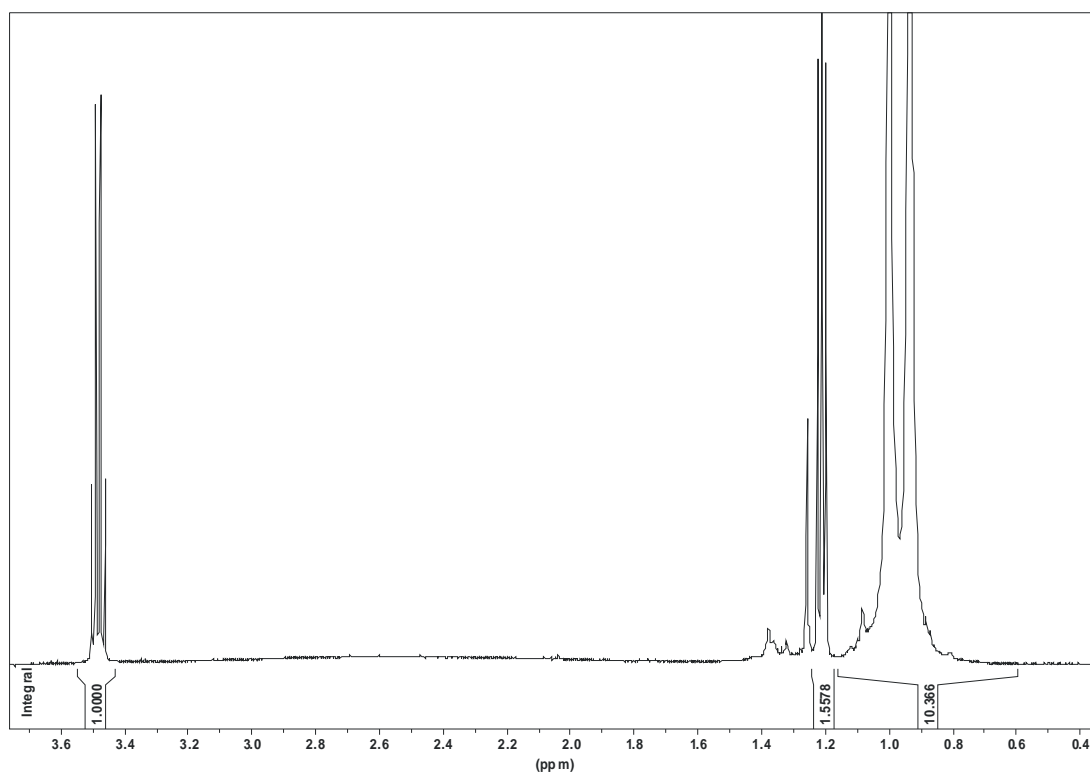
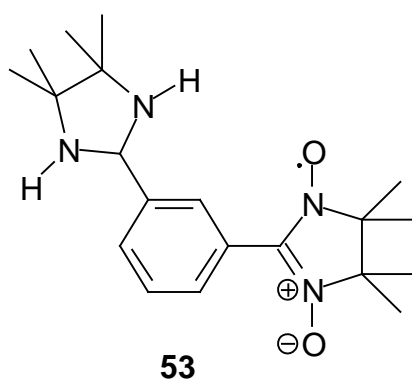


Abb. 12 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **50** in CDCl_3 (500 MHz). Aufgelöst sind die Signale der Methylgruppen bei 0.9 und 1.0 ppm und des eingelagerten Diethylether-Moleküls (1.2 ppm und 3.5 ppm).

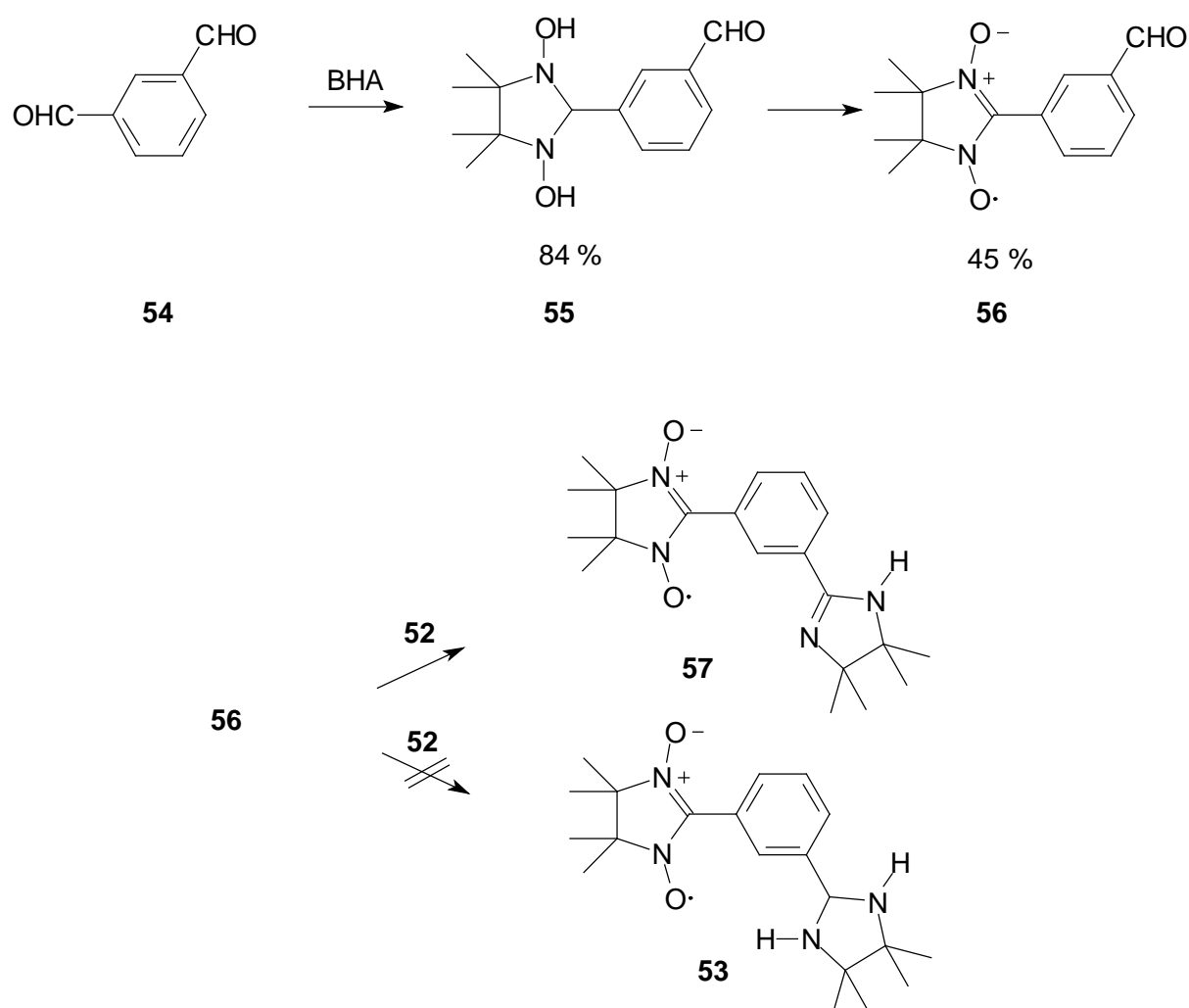
4.6 Syntheseveruche von 1-(4',4',5',5'-Tetramethyl-1'-oxid-3'-oxylimidazolin-2'-yl)-3-(4'',4'',5'',5''-tetramethylimidazolidin-2''-yl)benzol (**53**)



Ähnlich wie bei der Darstellung von **50** wurde zunächst *m*-(4,4,5,5-Tetramethyl-1-oxid-3-oxylimidazolin-2-yl)benzaldehyd (**56**) durch Oxidation des entsprechenden 1,3-Dihydroxylimidazolidins synthetisiert (Schema 8). Die anschließende Kondens-

sationsreaktion mit 2,3-Diamino-2,3-dimethylbutan (**52**) führte nicht zum Nitronyl-nitroxid **53**. Nach Einengung der Reaktionslösung erhielt man eine blaue Flüssigkeit, die säulenchromatographisch gereinigt werden sollte. Auch nach dieser Reinigungsmaßnahme konnte nicht wie erwartet ein blauer Feststoff isoliert werden, sondern es fiel eine tiefblau gefärbte Flüssigkeit an. Hiervon wurde ein ESI-MS angefertigt (Abb. 13). Dieses weist als Hauptpeak eine um zwei Einheiten kleinere Masse als **53** auf, was auf die Entstehung des Nitronylnitroxids (**57**) deutet (Schema 8).

Auch nach Reinigungsversuchen durch Säulenchromatographie konnte **57** nicht als Feststoff gewonnen werden. **57** wurde durch sein ESR-Spektrum charakterisiert.



Schema 8.

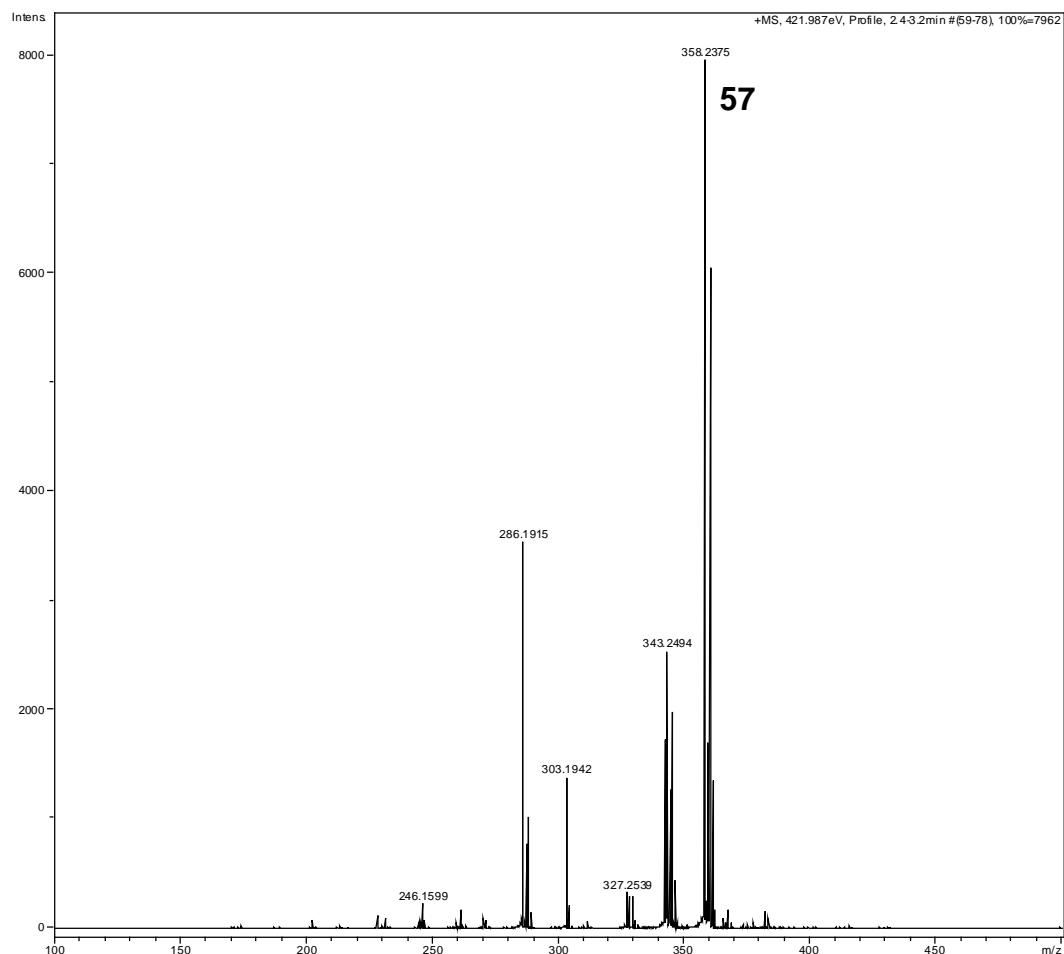
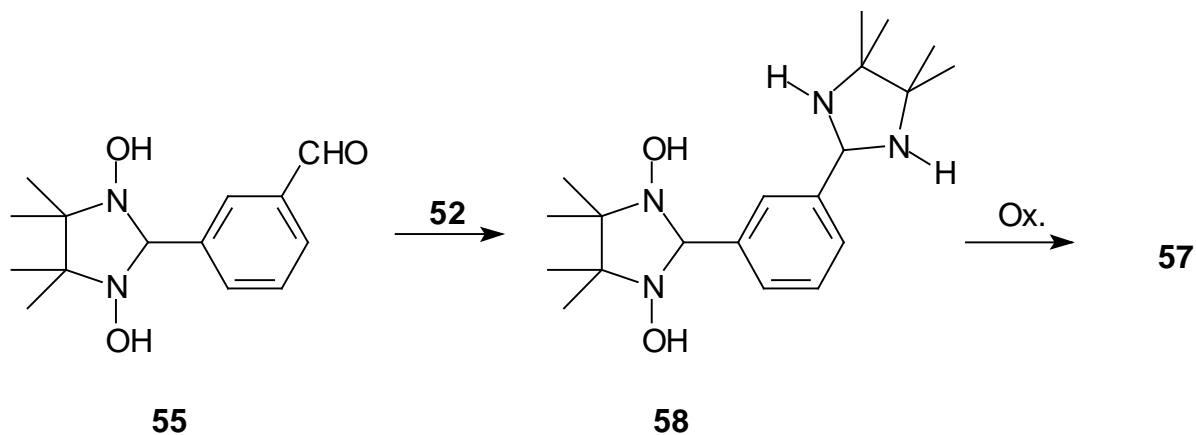


Abb. 13 ESI-MS der blauen Flüssigkeit. Vermutlich ist **57** entstanden.

Ein alternativer Reaktionsweg bestand darin, dass zunächst das 1,3-Dihydroxyimidazolidin (**55**) mit 2,3-Diamino-2,3-dimethylbutan (**34**) umgesetzt wurde, und erst dann zum Nitronylnitroxid oxidiert wurde (Schema 9). Das Endprodukt wurde mithilfe der ESI-MS wiederum als **57** identifiziert. Auch bei dieser Reaktion wurde kein Feststoff erhalten.

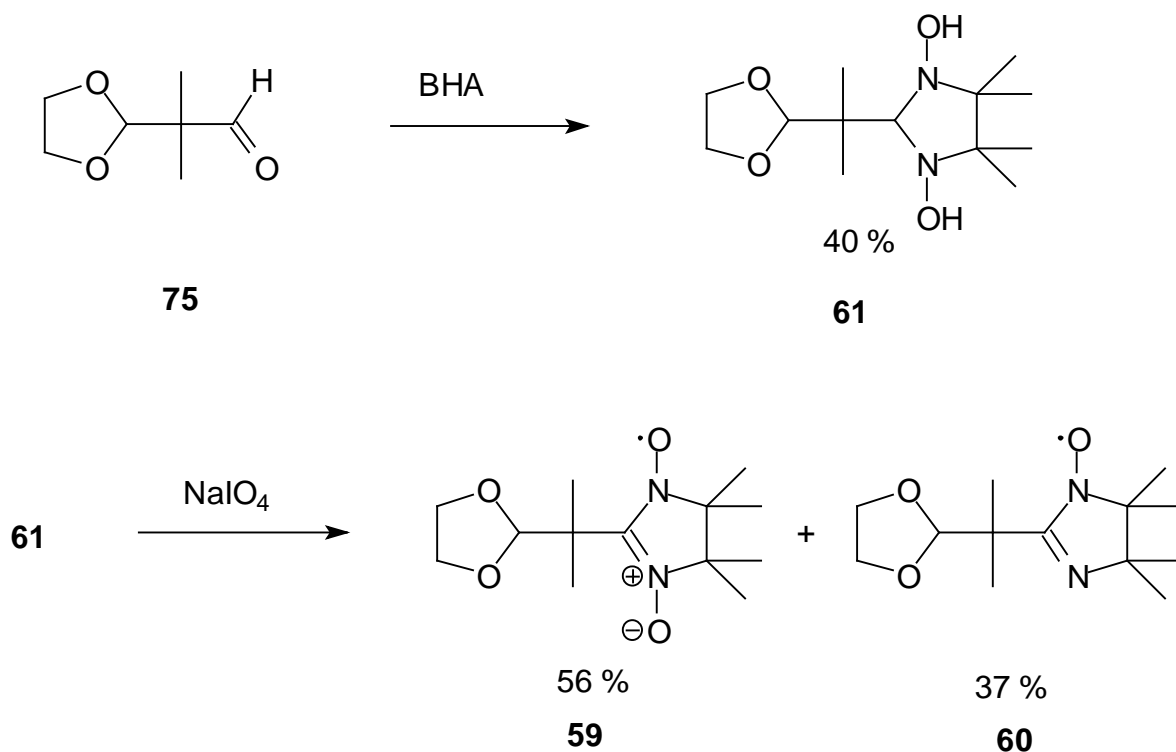


Schema 9.

4.7 Synthese von 2-[1-(1,3-Dioxolan-2-yl)-1-methylethyl]-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxyl-imidazolin-1-oxid (59) und 2-[1-(1,3-Dioxolan-2-yl)-1-methylethyl]-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxid (60)

2-[1-(1,3-Dioxolan-2-yl)-1-methylethyl]-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin-1,3-diol (**61**) konnte durch Umsetzung von 2-Methyl-2-(1,3-dioxolan-2-yl)propanal (**75**) mit BHA in 40 proz. Ausbeute erhalten werden (Schema 10). Verbindung **75** wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt.^[143] Das ursprüngliche Ziel war, ausgehend von **61**, ein Biradikal durch Reaktion eines weiteren Äquivalents BHA und anschließender Oxidation herzustellen. Allerdings wurden die beiden Monoradikale **59** und **60** ebenfalls noch nicht in der Literatur beschrieben. Diese Verbindungen wurden synthetisiert und charakterisiert.

Die Oxidation von Verbindung **61** mit wässriger Natriumperiodat-Lösung führte zu einem Gemisch aus dem entsprechenden Nitronylnitroxid **59** und dem Iminonitroxid **60**. Das Mengenverhältnis der beiden Hauptprodukte konnte durch die Oxidationszeit variiert werden.



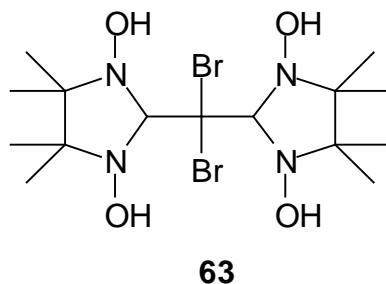
Schema 10.

Der Massenanteil an **60** im Produktgemisch stieg mit länger andauernder Oxidationszeit. Eine Trennung der beiden Radikale und Reinigung erfolgte mithilfe der Säulenchromatographie.

Von den Radikalen **59** und **60** wurden die Festkörperstrukturen (s. Kap. 8) bestimmt, sowie die ESR-Spektren (s. Kap. 9) und magnetischen Eigenschaften (s. Kap. 10) ermittelt.

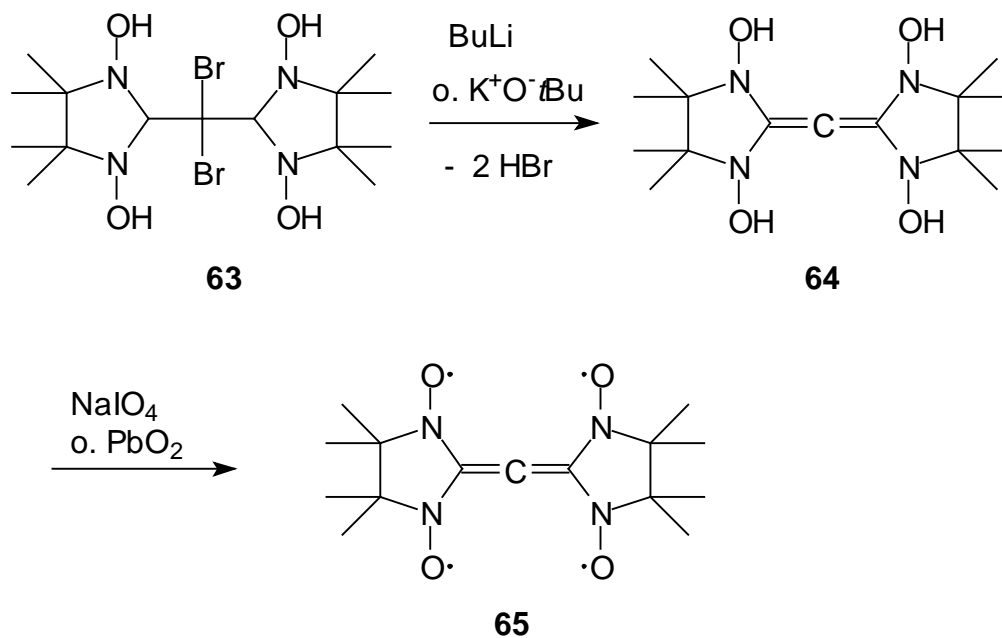
5 Darstellung von Hochspinsystemen

5.1 Syntheseversuche von 2-[Dibrom(1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin-2-yl)methyl]-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin-1,3-diol (**63**)



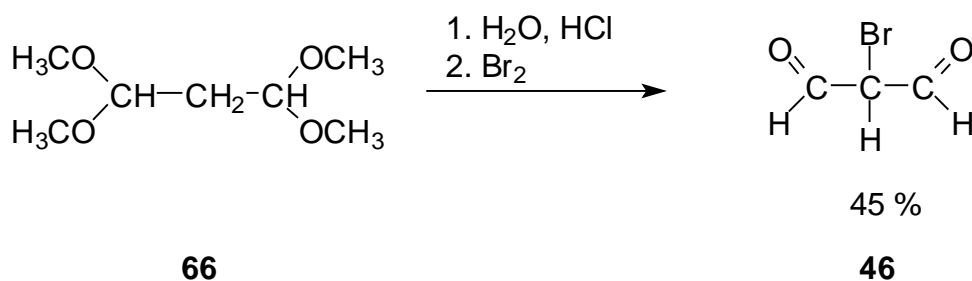
Hochspinsysteme können sowohl *intra*- als auch *intermolekulare* magnetische Austauschwechselwirkungen aufweisen. Für den *intramolekularen* Ferromagnetismus ist es notwendig, dass der Hochspin-Zustand gegenüber dem Singulett-Zustand begünstigt ist. Quantenchemischen Berechnungen zufolge sollte das Tetraradikal **65** einen Quintett-Grundzustand aufweisen.^[99] Dabei ist nach DFT-Rechnungen¹¹⁾ der Quintett-Zustand um 16.8 kJ mol^{-1} stabiler als der Singulett-Zustand. Als mögliche Vorstufe des Tetraradikals sollte die Bis-Halogen-Verbindung (**63**) hergestellt werden. Ausgehend von **63** könnte in einer doppelten Eliminierungsreaktion (E1cb) und anschließender Oxidation das Tetraradikal **65** erzeugt werden (Schema 11). Die Abstraktion der leicht sauren Protonen in den α -Positionen sollte mittels einer starken Base erfolgen. Vergleichbare Reaktionen wurden mit dem unsubstituierten Nitronylnitroxid durchgeführt. In einer DMSO-Lösung war es möglich, durch Zugabe von Kalium-*tert*-Butanolat das Radikalanion zu erzeugen. Dieses war in Lösung ca. 30 min. stabil.

¹¹⁾ UB3LYP/6-31 G*

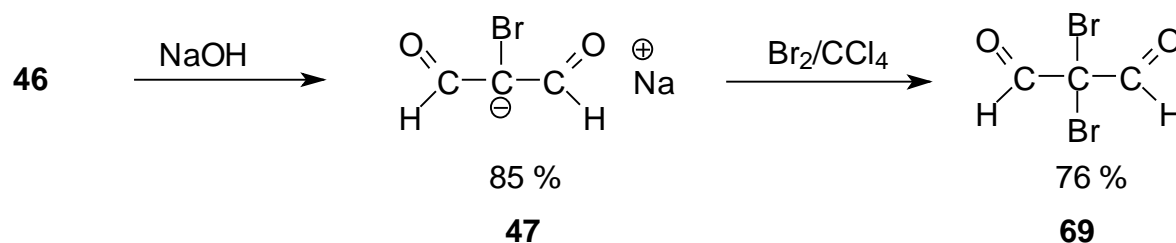


Schema 11.

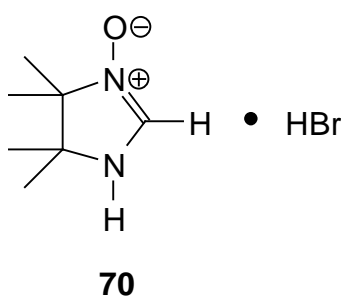
Zur Herstellung der Verbindung **63** wurde zunächst 1,1,3,3-Tetramethoxypropan (**66**) in saurer wässriger Lösung bromiert.^[100] So konnte die Verbindung Brommalonaldehyd (**46**) erhalten werden (Ausbeute 45 %).



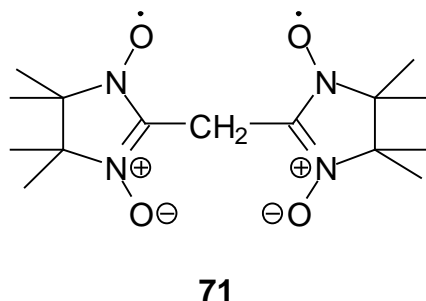
Eine Zugabe äquimolarer Mengen an wässriger NaOH-Lösung führte zum Brommalonaldehyd – Natriumsalz (**47**), welches in einer anschließenden Bromierungsreaktion zum Dibrommalonaldehyd (**69**) umgesetzt wurde.



Es erfolgte die Umsetzung von Verbindung **69** mit 2 Äquivalenten BHA in Chloroform. Die Reaktion wurde unter Schutzgasatmosphäre mit getrocknetem Lösungsmittel durchgeführt. Zu beobachten war eine intensive Violettfärbung der Lösung bei Zugabe des Dibrommalonaldehyds. Diese Verfärbung schwächte nach einigen Minuten ab, bis lediglich eine schwach rötliche Verfärbung zu erkennen war. Nach der Abtrennung des Lösungsmittels wurde ein farbloser Feststoff gewonnen. Von diesem konnten durch Diffusion von Diethylether in eine Ethylacetat / Chloroform-Lösung Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Das Hauptprodukt der Reaktion war 4,4,5,5-Tetramethyl-1*H*-imidazol-3-oxid hydrobromid (**70**)(Ausbeute: 44 %). Die Kondensationsreaktion von **69** mit BHA führte somit zur Spaltung des Moleküls am α -C-Atom.

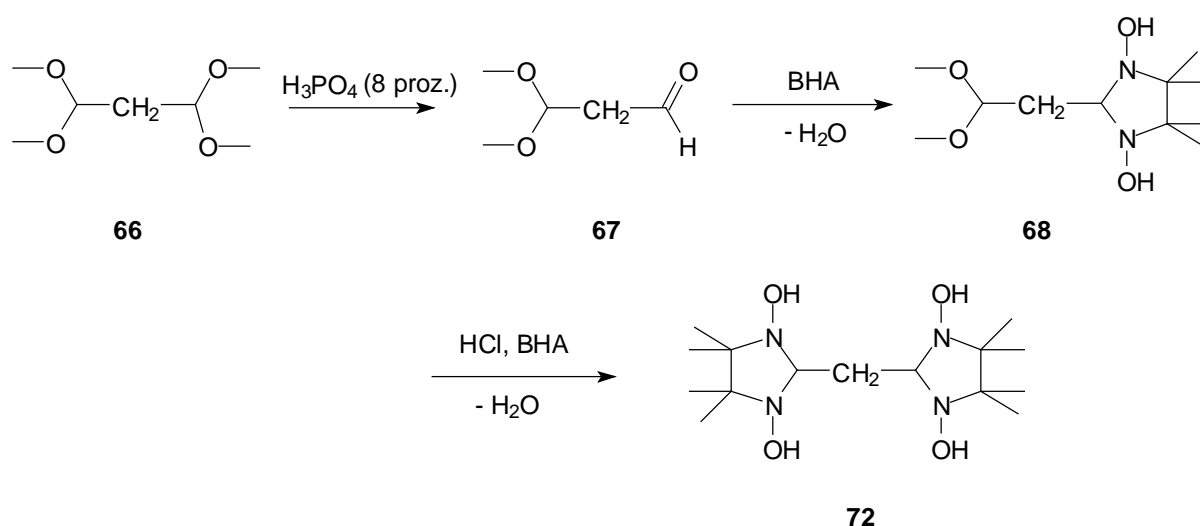


5.2 Synthese von α,α -Bis-(4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1 oxid-2-yl)-methan (**71**)



Zur Herstellung des Bis-Nitronylnitroxids **71**, musste zunächst das entsprechende Tetrahydroxylimidazolidin (**72**) synthetisiert werden. Ein geeigneter Syntheseweg konnte vor einiger Zeit in der Arbeitsgruppe SUSTMANN ausgearbeitet werden (Schema 12).^[76] Als Ausgangsverbindung diente 1,1,3,3-Tetramethoxypropan (**66**).

Das Acetal wurde in verdünnter Phosphorsäure mehrere Tage lang gerührt. Erst dann folgte die Zugabe eines Äquivalentes BHA. Diese Mischung wurde weitere 18 Stunden lang gerührt. Anschließend erfolgte die Ansäuerung der Lösung mit HCl und die Zugabe eines weiteren Äquivalentes BHA. Nach dreistündigem Erhitzen bei 60 °C und Neutralisation konnte **72** erhalten werden (Ausbeute 21 %).



Schema 12.

Bereits in den 70er Jahren versuchten ULLMAN et al. die Verbindung **72** zum entsprechenden Bis-Nitronylnitroxid zu oxidieren.^[54] Es konnten allerdings nur kleine Mengen von der Tetrahydroxy-Verbindung **72** hergestellt werden, da Malondialdehyd mit BHA umgesetzt wurde. Die Oxidation wurde mit Natriumhypochlorit durchgeführt. Es kam stets zur Spaltung des Moleküls in α -Position¹²⁾. Mit der modifizierten Synthese von **72** konnten veränderte Reaktionsbedingungen getestet werden.

Um ein geeignetes Oxidationsmittel herauszufinden, wurde eine geringe Menge der Substanz genommen und in saurem wässrigem Medium gelöst, dann erfolgte die Zugabe des Oxidationsmittels. In Tabelle 1 sind die Beobachtungen der Oxidationsversuche beschrieben. Es wurde insbesondere auf einen möglichen Farbumschlag der Reaktionsmischung geachtet. Dieses würde die Bildung eines Nitroxid-Radikals anzeigen.

¹²⁾ ULLMANN vermutete, dass die Spaltung des Moleküls bei der Oxidation mit der Instabilität von Alkyl-Nitronylnitroxiden mit allylischen α -Wasserstoffatomen zusammenhängt.^[54]

Tabelle 1 Verschiedene Oxidationsmittel wurden für die Darstellung von **71** getestet.

Oxidationsmittel	Beobachtung
NiO ₂	Kein Farbumschlag zu erkennen
K ₂ Cr ₂ O ₄	Kein Farbumschlag zu erkennen
NaIO ₄	sofortige Rotverfärbung, die nach einiger Zeit nach Orange wechselt
MnO ₂	Kein Farbumschlag zu erkennen
Ag ₂ O	sehr schwache rotviolette Verfärbung der Lösung
PbAc	Orange Verfärbung der Reaktionslösung, die nach Gelb wechselt (Eigenfarbe von PbAc im sauren Milieu)
PbO ₂	zeitverzögerte Rotverfärbung

Unter den in Tab. 1 aufgeführten Oxidationsmitteln kamen demnach nur NaIO₄ und PbO₂ in Frage. Alle anderen Oxidationsmittel aus Tab. 1 führten zu keiner Oxidationsreaktion.

Eine Oxidation mit NaIO₄ in Methanol führte zum Bisradikal **71**. Von der methanolischen Lösung wurde ein ESI-MS angefertigt (Abb. 14).

Der Peak bei 349.17 kann dem Bis-Nitronylnitroxid **71** (M⁺ + Na) zugeordnet werden. Nach einigen Tagen wurde die Analyse wiederholt. Dabei stellte sich heraus, dass **71** mehrere Tage in methanolischer Lösung stabil ist.

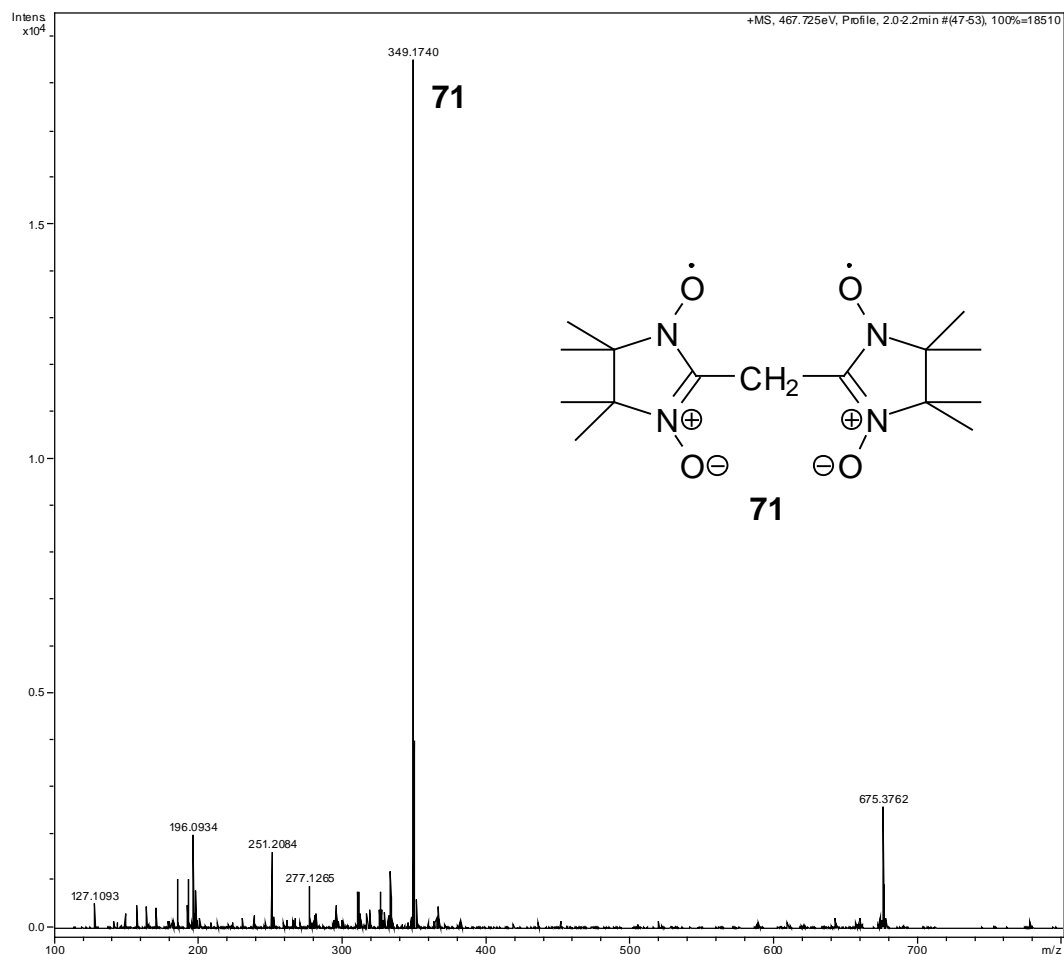
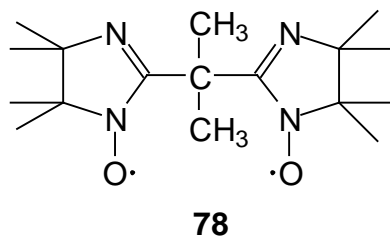


Abb. 14 ESI-Spektrum von **71** gemessen in Methanol. Die berechnete Masse von $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{NaO}_4$ (**71**) beträgt 349.18. Der Peak bei 675.38 ist der zweifachen Masse von **71** mit Natrium zuzuordnen.

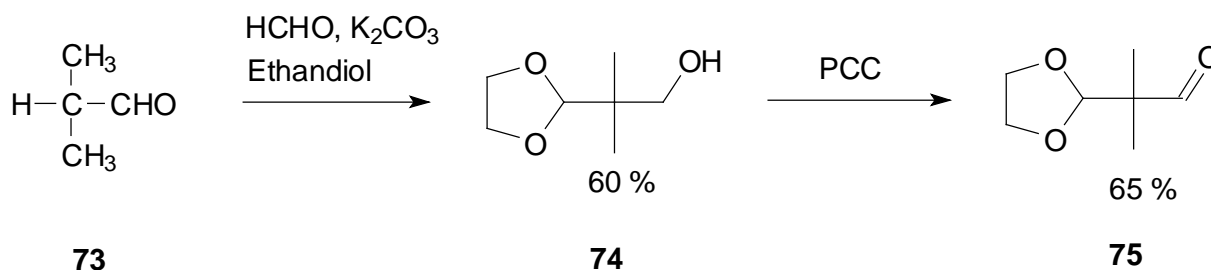
Das vorsichtige Einengen der methanolischen Lösung unter milden Bedingungen führte zu einem rotgefärbten, flüssigen Rückstand. Das ESI-MS weist auf eine Fragmentierung von **71** hin. Auch die in der Literatur üblicherweise verwendete Aufarbeitung, durch Ausschütteln mit Chloroform, führte zur Bildung von Nebenprodukten.

Von der methanolischen Lösung wurde ein Tieftemperatur-ESR-Spektrum angefertigt (s. Kap. 10).

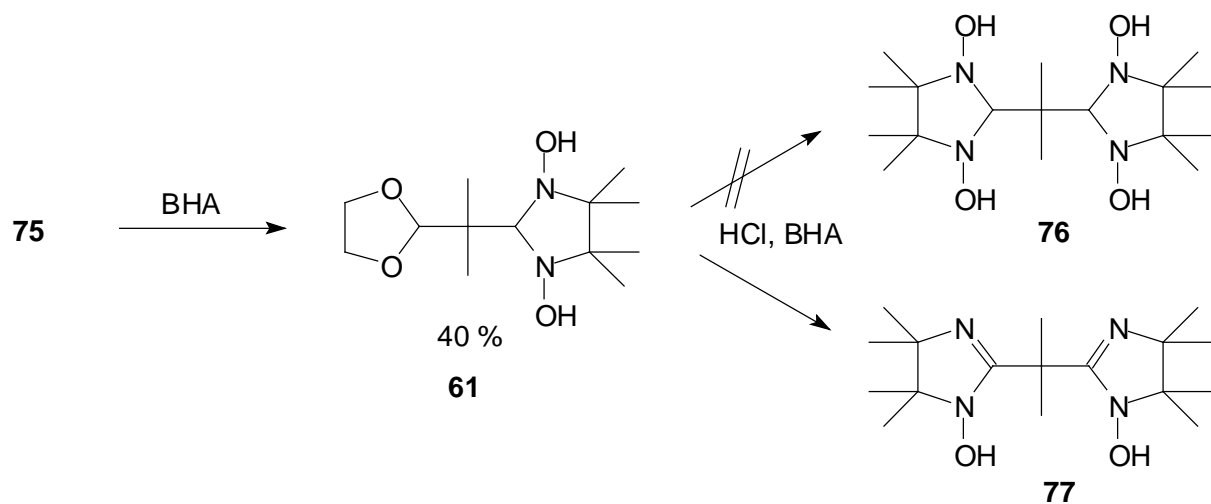
5.3 Synthese von 2-Bis-(4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1 oxid-2-yl)propan (78)



Zur Synthese von **78** musste zunächst der entsprechende Dialdehyd (**75**) hergestellt werden.^[102] Dabei wurde eine Aldehydfunktion als cyclisches Acetal geschützt. Die ungeschützte Verbindung wird als instabil beschrieben.^[102]

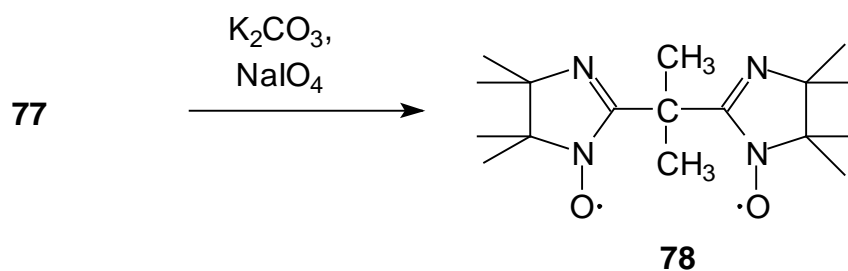


Die Umsetzung von **75** mit BHA erfolgte in wässriger Lösung (Schema 13).



Schema 13.

Die Bishydroxyverbindung **61** fiel nach einigen Tagen Rührzeit als farbloser Niederschlag aus. Die Acetalspaltung und Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent BHA wurde in HCl-saurer wässriger Lösung durchgeführt. Nach einigen Tagen Rührzeit konnten allerdings nur die Edukte **75** und BHA im ESI-MS festgestellt werden. Deshalb wurde die Reaktionslösung unter Rückfluss gerührt. Die erhöhte Reaktionstemperatur führte sowohl zur erwünschten Acetalspaltung und Umsetzung mit BHA, allerdings wurden dabei auch zwei OH-Gruppen am Molekül abgespalten (**77**). Nach Neutralisation mit K_2CO_3 wurde Verbindung **77** in situ mit $NaIO_4$ oxidiert.

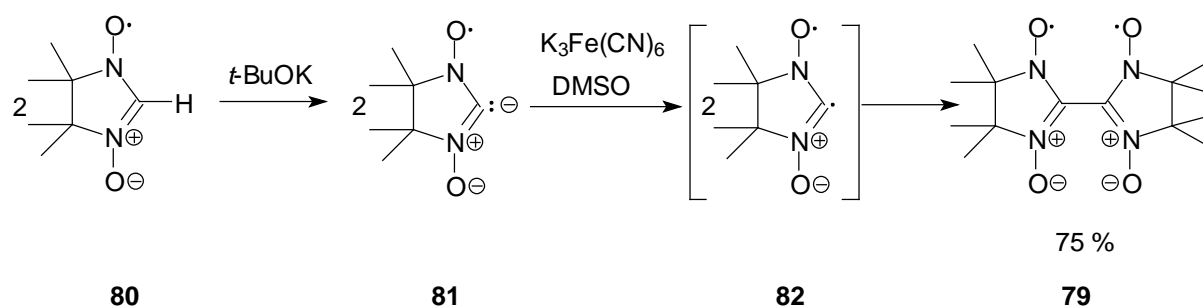


Das Bis-Iminonitroxid **78** wurde säulenchromatographisch gereinigt. Bislang gelang es lediglich geringe Mengen von **78** herzustellen (Ausbeute $\leq 1\%$). Deshalb konnten keine SQUID-Messungen und Einkristalle angefertigt werden. ESR-Messungen bei 77 K (s. Kap. 10) weisen auf einen Triplettzustand des Moleküls hin.

5.4 Synthese von Bis[2,2'-(1-oxyl-3-oxido-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl)] (**79**)

Die Synthese von **79** wird von ULLMAN nur grob beschrieben.^[57] Diese Vorschrift musste im Detail ausgearbeitet werden, da für Cokristallisationsversuche mit **79** größere Mengen benötigt wurden. Es sollte ein Standardverfahren zur Synthese von **79** entwickelt werden.

Zunächst wurde das unsubstituierte Nitronylnitroxid (**80**) in abs. DMSO vorgelegt (Schema 14). Sobald Kalium-*tert*-Butanolat hinzugefügt wurde, änderte sich die Farbe von blass- nach tiefrot. ESR-Messungen von dieser Lösung ergaben ein Quintett-Signal, aufgrund der fehlenden Kopplung des Elektrons zum α -Wasserstoffatom. Die Messungen bestätigten die Bildung des Radikalanions **81**. Das Radikalanion ist in der DMSO-Lösung ca. 30 min. stabil. Nach Zugabe stöchiometrischer Mengen an $K_3Fe(CN)_6$ zum Reaktionsgemisch wurde ein Farbwechsel von tiefrot nach intensiv-violett beobachtet. In einer Rekombinationsreaktion wurde **79** erzeugt. Das Bisradikal wurde säulenchromatographisch gereinigt.

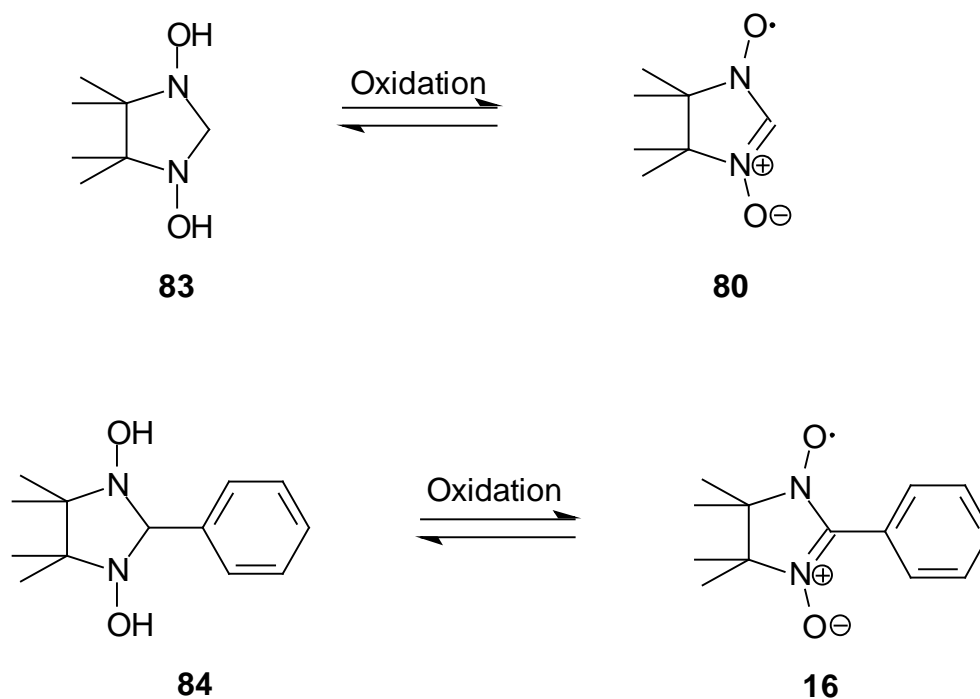


Schema 14.

Die Kristallstruktur von **79** wurde bereits beschrieben.^[103] Es wurden ESR-Spektren (298 K und 77 K) angefertigt (s. Kap. 10), und SQUID-Messungen durchgeführt (s. Kap. 9). Verbindung **79** diente als Kokristallisationspartner in vielen Kokristallisationsversuchen (s. Kap 7).

6 Untersuchung alternativer Oxidationsmittel zur Darstellung von Nitronyl-nitroxiden und Iminonitroxiden

Die Oxidation der 1,3-Dihydroxyimidazolidine zu den entsprechenden Radikalen wird in der Literatur nahezu ausschließlich mit den beiden Oxidationsmitteln PbO_2 und NaIO_4 beschrieben. Beide Oxidationsmittel sind im sauren und neutralen Medium äußerst starke Redoxpartner, was in manchen Fällen zu Nebenprodukten bei der Oxidation führt. Wählt man eine zu lange Reaktionszeit, so wird das Radikal oxidativ zerstört. Allerdings ist die erforderliche Reaktionszeit stets unterschiedlich, sodass eine Abschätzung der Reaktionszeit nicht ohne weiteres möglich ist. Aus diesen Gründen wurden alternative Oxidationsmittel an einfachen Redoxsystemen getestet. Ziel war es, mildere Oxidationsmittel zu finden, die möglichst effektiv zu den gewünschten Radikalen führen. Als Modellverbindungen sollten die Moleküle **83** und **84** zu den entsprechenden Radikalen **80** und **16** oxidiert werden (Schema 15).



Schema 15.

In Tabelle 2 sind die Redoxpotenziale der untersuchten Oxidationsmittel aufgeführt. Die Werte beziehen sich alle auf eine 1-molare wässrige Lösung¹³⁾ bei 25 °C gemessen gegen die Normal-Wasserstoffelektrode. Die Potenziale der Ionenumladungen in alkalischer Lösung sind stets niedriger als in saurer Lösung. Aufgrund der niedrigeren H⁺-Konzentration verschieben sich die Redoxgleichgewichte der sauren Systeme in alkalischer Lösung zur Gleichgewichtsseite der oxidierten Form.

Tabelle 2 Redoxpotenziale der untersuchten Oxidationsmittel.^[129,130]

Oxidierter Form	Reduzierte Form	n	ϵ_0 saure Lsg. ($a_{\text{H}^+}=1$)	ϵ_0 basisch ($a_{\text{OH}^-}=1$)
$\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+$	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	2	+1.455	+0.247
$2 \text{AgO} + 2 \text{H}^+$	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1	+1.980	+0.607
Fe^{3+}	Fe^{2+}	1	+0.771	-0.559
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}_3\text{O}^+$	$2 \text{Cr}^{3+} + 21 \text{H}_2\text{O}$	6	+1.330	-0.130
$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+$	$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	2	+1.230	-0.050
$\text{NiO}_2 + 4 \text{H}^+$	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	2	+1.680	+0.490
$\text{NaIO}_4 + 8 \text{H}^+$	$\text{I}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$	8	+1.400	

In Tabelle 3 werden die Ergebnisse der Oxidationen der Verbindung **83** aufgeführt. Sämtliche Oxidationen wurden in wässriger Lösung durchgeführt. Der pH-Wert wurde in einigen Fällen variiert. Eine Oxidation zum Nitronylnitroxid ist mit einer Färbung der Reaktionslösung verbunden. Sobald eine Färbung der Reaktionslösung festgestellt werden konnte, wurde zunächst beobachtet, ob sich die Färbung intensivierte (=Erhöhung der Konzentration an Radikalen) oder gleich blieb. Sobald sich die Färbung stabilisierte, wurde das Oxidationsprodukt nach Standardverfahren isoliert und der Schmelzpunkt bestimmt.

¹³⁾ Lösungen der Ionenaktivität 1

Tabelle 3 Versuche zur Oxidation von **83** unter Verwendung verschiedener Oxidationsmitteln.

Oxidationsmittel	Menge Ox.mittel (mmol)	Menge an 83 (mmol)	pH-Wert	Beobachtungen, Ergebnisse, Ausbeute
$K_3[Fe(CN)_6]$	0.59	0.19	7	Bei Zugabe des Oxidationsmittels fand ein Farbwechsel von gelb nach orange statt. Nach 50 Min. war die Lösung farblos. 80 konnte nicht isoliert werden.
$Pb(CH_3CO_2)_4$	1.36	0.34	7	Die Reaktionslösung verfärbte sich sofort rot. Nach 8 Min. wurde die Farbe schwächer, nach 10 Min. war die Lösung farblos. 80 konnte nicht isoliert werden.
MnO_2	1.50	0.37	7	Es fand keine Oxidationsreaktion statt.
MnO_2	1.50	0.37	1	Nach 10 Min. war eine leichte Rosa-färbung zu erkennen, die sich weiter intensivierte und nach 2 h in eine Rotfärbung überging. Nach 17 h war die Lösung farblos.
MnO_2	1.75	0.42	1	Die Oxidationszeit betrug 45 Min. Die Reaktionslösung war intensiv rot gefärbt. Ausbeute an 80 : 33 %
Ag_2O	1.19	0.30	1	Lösung blieb farblos.
$K_2Cr_2O_7$	0.84	0.27	7	Es trat eine sofortige Rotfärbung der Lösung auf. Nach 3 Min. wurde 80 isoliert. Ausbeute : 87 %
NiO_2	0.98	0.26	1	Nach wenigen Min. war eine starke Rotviolett-färbung der Lösung zu erkennen. Ausbeute an 80 : 58 %
PbO_2	1.03	0.36	7	Die Oxidationszeit betrug 3 bis 4 Min. Ausbeute an 80 : 76 %
$NaIO_4$	1.28	0.41	7	Die Oxidationszeit betrug unter 1 Min. Ausbeute an 80 : 59 %

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Oxidationsversuche zu **84** aufgeführt. Es wurden vergleichbare Reaktionsbedingungen wie die für die Oxidation von **83** ausgewählt, um den Einfluss des Substituenten auf die Redox-Reaktion abschätzen zu können.

Tabelle 4 Versuche zur Oxidation von **84** mit verschiedenen Oxidationsmitteln.

Ox.mittel	Menge Ox.mittel (mmol)	Menge an 84 (mmol)	pH-Wert	Beobachtungen, Ergebnisse, Ausbeute
$K_3[Fe(CN)_6]$	1.61	0.27	7	Es war keine Reaktion zu beobachten (farblose Lösung).
$Pb(CH_3CO_2)_4$	0.87	0.27	7	Es war keine Reaktion zu beobachten (farblose Lösung)
MnO_2	0.65	0.21	7	Nach 35 Min. war keine Färbung der Lösung zu erkennen. Bei Zugabe weiterer 0.74 mmol MnO_2 trat eine Färbung auf.
MnO_2	2.48	0.35	7	Die Lösung verfärbte sich braun. Verbindung 16 konnte nicht isoliert werden.
PbO_2	1.48	0.30	7	Die Lösung färbte sich orange. Verbindung 16 konnte nicht isoliert werden.
$K_2Cr_2O_7$	0.79	0.27	7	Es war keine Reaktion zu beobachten (farblose Lösung).
$NaIO_4$	0.88	0.30	7	Die Oxidationszeit betrug weniger als 1 Min. Ausbeute $\geq 99.9\%$

Die in den Tab. 3 und 4 beschriebenen Oxidationsversuche sollten zur Gewinnung geeigneter Oxidationsmittel für die Darstellung von Nitronylnitroxiden dienen. Als schlecht geeignete Oxidationsmittel erwiesen sich die Reagenzien $K_3[Fe(CN)_6]$, Ag_2O und $Pb(CH_3CO_2)_4$, die in keinen der Versuche zum gewünschten Radikal führten. Im sauren Medium führte der Einsatz von MnO_2 in einigen Fällen zum gewünschten Nitronylnitroxid. Allerdings waren Ausbeuten und Reproduzierbarkeit der Oxidationsreaktion mit MnO_2 mäßig, sodass es für die Herstellung der Nitronylnitroxide nur bedingt geeignet scheint.

Neben den oft verwendeten Oxidationsmitteln NaIO_4 und PbO_2 erwiesen sich NiO_2 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ als geeignete Reagenzien (gute Ausbeuten, gute Reproduzierbarkeit) zur Herstellung der Nitronylnitroxide.

6.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Cyclovoltammetrische Messungen wurden an den Verbindungen **72** und **83** in DMSO gegen eine Ag/AgCl-Referenz-Elektrode durchgeführt (Abb. 15 und 16). Auf diese Weise konnten die Oxidations- und Reduktionspotenziale dieser Verbindungen ermittelt werden (Tabelle 5).

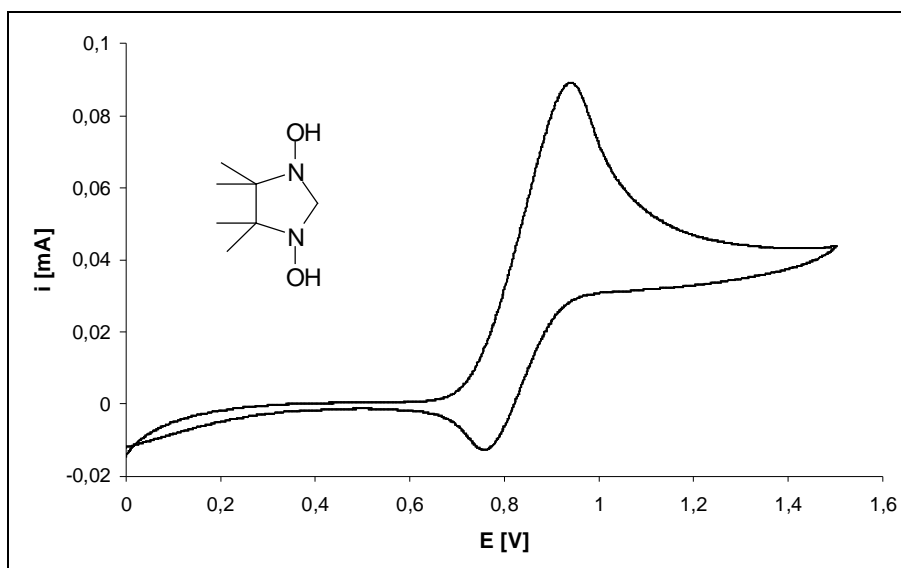
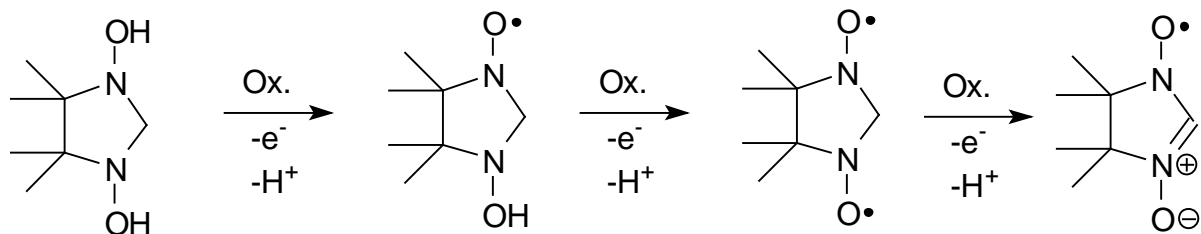
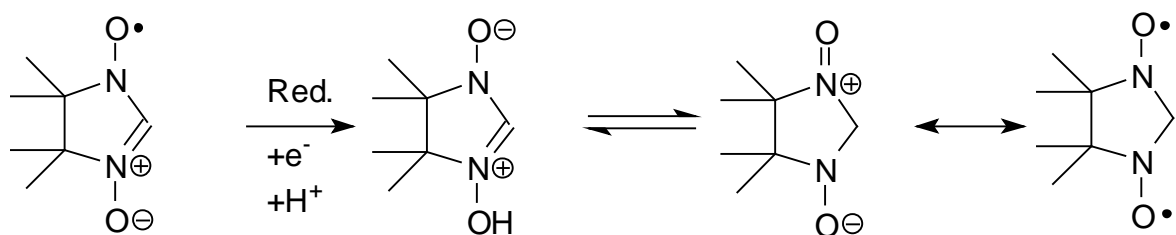


Abb. 15 Cyclovoltammogramm des 1,3-Dihydroxyimidazolidin **83**. Potenziellauf $0\text{V} \rightarrow 1,5\text{V} \rightarrow 0\text{V}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, 1. Scan. Weitere Scans ergaben keine Veränderung des Cyclovoltagramms.

Während des anodischen Potenzialdurchlaufs wurde eine violette Farbänderung an der Elektrode beobachtet, was auf die Bildung des Nitronylnitroxids schließen lässt. Im Cyclovoltammogramm von **83** ist ein Oxidationspeak bei 0,94 V und ein Reduktionsprozess bei 0,76 V zu erkennen. Dabei ist das relative Verhältnis der Peakhöhen 3 : 1 (Oxidation : Reduktion). Die Oxidation verläuft demnach über einen 3-Elektronen-Prozess (Schema 16). Offensichtlich ist hiervon nur ein Prozess reversibel (Schema 17).



Schema 16.



Schema 17.

Das Cyclovoltammogramm von Tetrahydroxyimidazolidin (**72**) weist zwei Oxidationsmaxima auf (Abb. 16), jedoch keine Reduktionspeaks, was eine schnelle nachgelagerte Reaktion anzeigt. Beide Oxidationsprozesse verlaufen irreversibel. Es findet zunächst eine Oxidation zum Monoradikal statt (0.927 V) und bei einem Potenzial von 1.092 V die Oxidation zum Bisradikal.

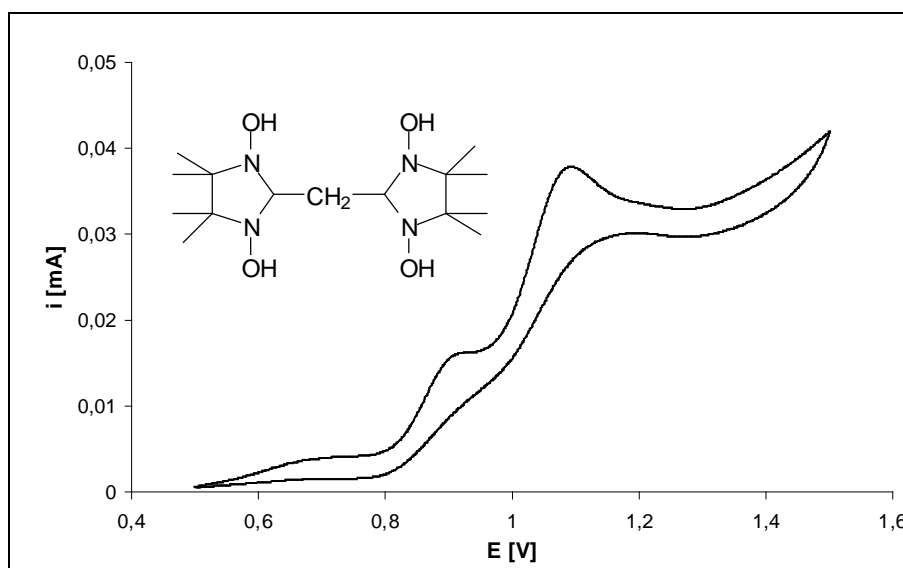


Abb. 16 Cyclovoltammogramm des unsubstituierten Tetrahydroxyimidazolidins **72**. Potenziellauf 0.5V→1.5V→0.5V, $\nu = 5 \text{ mV/s}$, 1. Scan. Weitere Potenzialdurchläufe ergaben keine Veränderung des Cyclovoltammogramms.

Tabelle 5 Die Oxidations- und Reduktionspotenziale (E_{P}^{ox}/E_{P}^{red}) sowie Standardpotenziale E^0 der Nitronylnitroxide **72** und **83**.

Verbindung	$E_{P1}^{ox} E_{P1}^{red}$ [V]	$E_{P1}^{ox} E_{P2}^{red}$ [V]	E^0 [V]	$E_{P}^{ox} - E_{P}^{red}$ [mV]
83	0.941 0.759	-----	0.850	182
72	0.927 ---	1.092 ---	-----	-----

6.2 Diskussion der Ergebnisse

Mit den Oxidationsmitteln $K_3[Fe(CN)_6]$ und $Pb(CH_3CO_2)_4$ konnten die 1,3-Dihydroxyimidazolidine nicht zu den entsprechenden Radikalen oxidiert werden.

Durch Variation der Oxidationsbedingungen (Veränderung von pH-Wert und Menge des Oxidationsmittels) wurden mit dem Oxidationsmittel MnO_2 die Nitronylnitroxide in mäßiger Ausbeute erhalten.

Die Oxidation mit $K_2Cr_2O_7$ führte im Fall des unsubstituierten 1,3-Dihydroxyimidazolidin (**83**) zum Nitronylnitroxid (**80**) in hoher Ausbeute (87 %), im Fall des Phenyl-substituierten Nitronylnitroxids (**84**) konnte jedoch keine Reaktion zum Radikal beobachtet werden.

Neben den oft verwendeten Oxidationsmitteln $NaIO_4$ und PbO_2 erwies sich NiO_2 als optimales Reagenz, da es innerhalb kurzer Reaktionszeit zu hohen Ausbeuten führte.

Von den Hydroxyimidazolidinen **72** und **83** fanden cyclovoltammetrische Untersuchungen statt.

Verbindung **83** wird zunächst bei 0.94 V oxidiert. Bei 0.76 V ist im Cyclovoltammogramm ein Reduktionspeak zu erkennen. Die Höhen des Oxidationspeaks und Reduktionspeaks stehen im Verhältnis 3 : 1 zueinander, was auf eine 3-Elektronen Oxidation schließen lässt. Eine 1-Elektronen Reduktion findet als reversible Reaktion statt. Für Verbindung **83** wurde ein Standardpotenzial von 0.85 V ermittelt.

Verbindung **72** wird bei 0.93 V zunächst zum Monoradikal oxidiert, was an der Farbänderung der Reaktionslösung erkannt werden konnte (von farblos nach rotviolett). Bei 1.09 V findet eine weitere Oxidation, vermutlich zum Bisradikal, statt. Die Reaktionen verlaufen irreversibel.

7 Cokristallisationsversuche

Um die magnetischen Austauschwechselwirkungen zwischen den Molekülen besser verstehen zu können und gezielt zu beeinflussen, sollten Cokristallsysteme mit den Nitronylnitroxiden als spintragende Komponente generiert werden. Bislang wurden nur wenige Cokristalle aus Nitronylnitroxiden beschrieben,^[68,75] was auf die Schwierigkeit der Erzeugung solcher Systeme hinweist. Bei den Versuchen, die Einkristalle zu züchten wurden folgende Methoden angewandt:

Langsames Verdunsten

Die Substanzen wurden in geeigneten Lösungsmitteln so gelöst, dass die Lösung gesättigt oder annähernd gesättigt vorlag. Dann wurde die Lösung in ein sauberes Kristallisiergefäß überführt und dieses Gefäß mit Parafilm abgeschlossen. Zur besseren Verdunstung wurde der Parafilm mit Löchern versehen. Das Kristallisiergefäß wurde dann an einem ruhigen, sicheren Ort gelagert.

Dampf-Diffusion

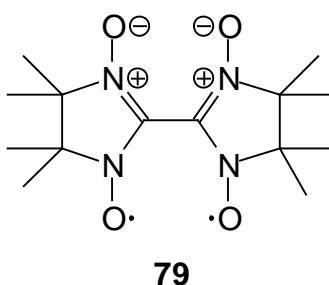
Die Substanzen wurden in einem Lösungsmittel gelöst, in welches sie sich gut lösten. Der Kolben mit den gelösten Substanzen wurde dann mit einem Kristallisationspilz verbunden. Dieses Gefäß war mit einem Lösungsmittel befüllt, welches die Löslichkeit des Systems herabsetzte. Im Laufe der Zeit wurde durch Dampf-Diffusion die Löslichkeit im Kolben mit den Substanzen immer weiter herabgesetzt, sodass Kristalle entstehen konnten.

7.1 Cokristallisationsversuche von Bis[2,2'-(1-oxyl-3-oxido-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl)] (79) mit diamagnetischen Molekülen

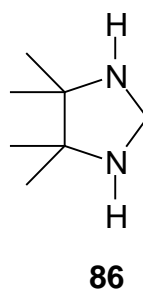
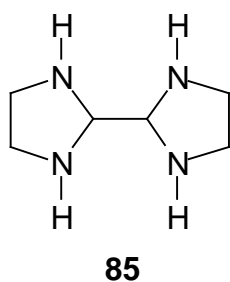
Ab initio Rechnungen zufolge ist im Bisradikal **79** der Singulett- gegenüber dem Triplett-Energiezustand um 5.3 kJ mol^{-1} begünstigt. Die Energiewerte ändern sich mit dem Diederwinkel zwischen den beiden Fünfringen. In der Kristallstruktur beträgt dieser Winkel $\alpha = 55^\circ$. Je weiter sich der Winkel dem Wert von 90° nähert, umso geringer wird die Energielücke zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Zustand.^[103,104] Stehen die beiden Fünfringe orthogonal zueinander, so sollte die

Energiedifferenz gleich null betragen, und nach dem Modell der orthogonalen Orbitale ein ferromagnetisches Verhalten zu erwarten sein. Beträgt $\alpha = 0^\circ$, so findet eine maximale Überlappung der π -Orbitale der ONCNO-Gruppen statt. Als Resultat sollten antiferromagnetische Wechselwirkungen die Folge sein. Welcher Grundzustand dann vorliegt, ist nur schwer vorherzusagen.

Durch nichtkovalente Wechselwirkungen, insbesondere unter Verwendung von NH-, OH- und COOH-Substituenten als Wasserstoffbrücken-Donoren und die NO-Gruppe als Akzeptor, sollte α verändert werden und die resultierenden magnetischen Eigenschaften bestimmt werden.

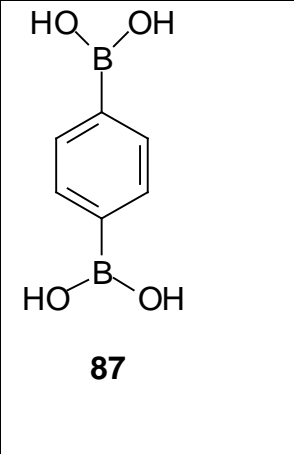
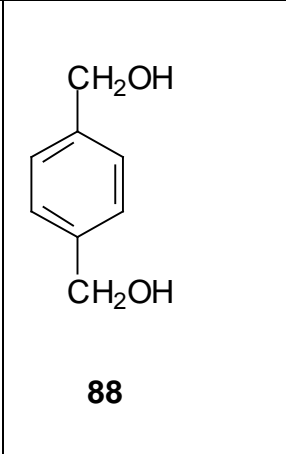
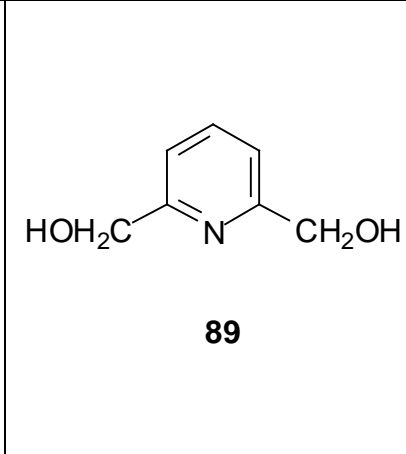
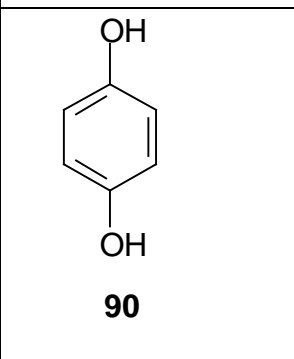
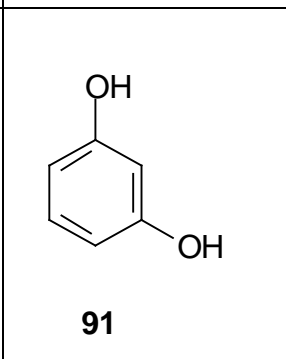
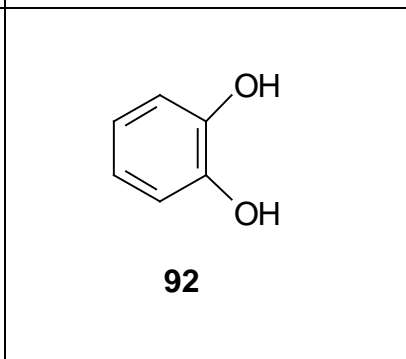
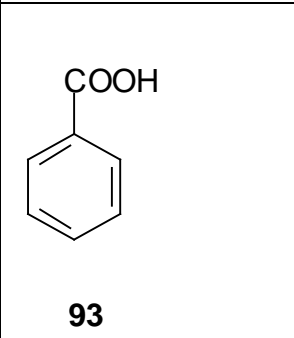
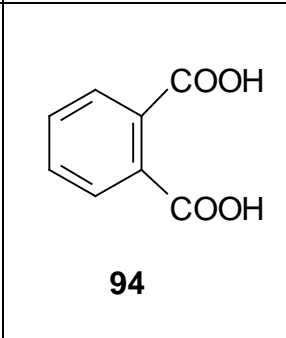
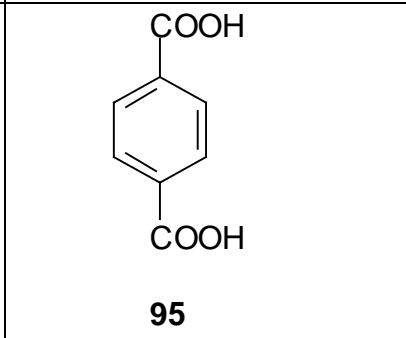


Zunächst sollte **79** mit dem Mono- (**86**) und Bis-Imidazolidin (**85**) Cokristalle bilden. Dabei wurden die Verbindungen **85** und **86** nach den bereits beschriebenen Verfahren synthetisiert.^[94,104-105]



Desweiteren wurden die in Tabelle 6 aufgeführten Moleküle aufgrund ihrer OH- und COOH-Gruppen als Cokristallisationspartner ausgewählt.

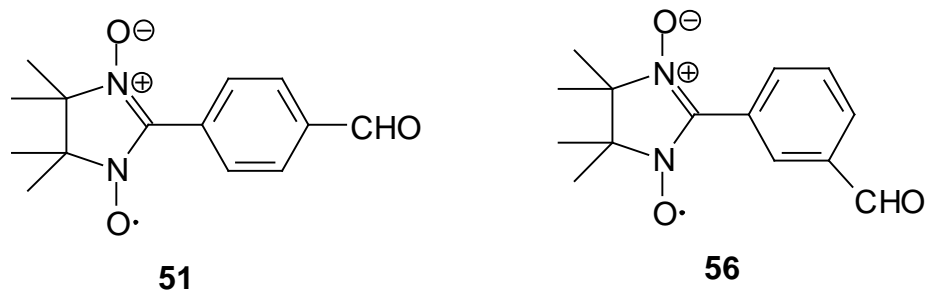
Tabelle 6 Übersicht der verwendeten Cokristallisationspartner für das Nitronylnitroxid **79**.

 <p>87</p>	 <p>88</p>	 <p>89</p>
 <p>90</p>	 <p>91</p>	 <p>92</p>
 <p>93</p>	 <p>94</p>	 <p>95</p>

Trotz Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel und Variation der Mengenverhältnisse konnten keine Cokristalle gewonnen werden. In einigen Fällen entstanden Einkristalle aus den Lösungen, die sich nach der Ermittlung der Schmelzpunkte jeweils als die reinen Einzelkomponenten herausstellten.

7.2 Cokristallisationsversuche mit zwei paramagnetischen Molekülen

Aus den Benzaldehyd-substituierten Nitronylnitroxiden **51** und **56** wurde versucht ein Cokristall-System zu erzeugen.



Die beiden Substanzen **51** und **56** wurden zunächst in Diethylether gelöst und aus dieser Lösung Kristalle durch langsames Verdunsten gezüchtet. Von diesen Kristallen wurde eine SQUID-Messung angefertigt (Abb. 17). Aufgetragen ist das Produkt aus der magnetischen Suszeptibilität χ und der Temperatur T gegenüber T.

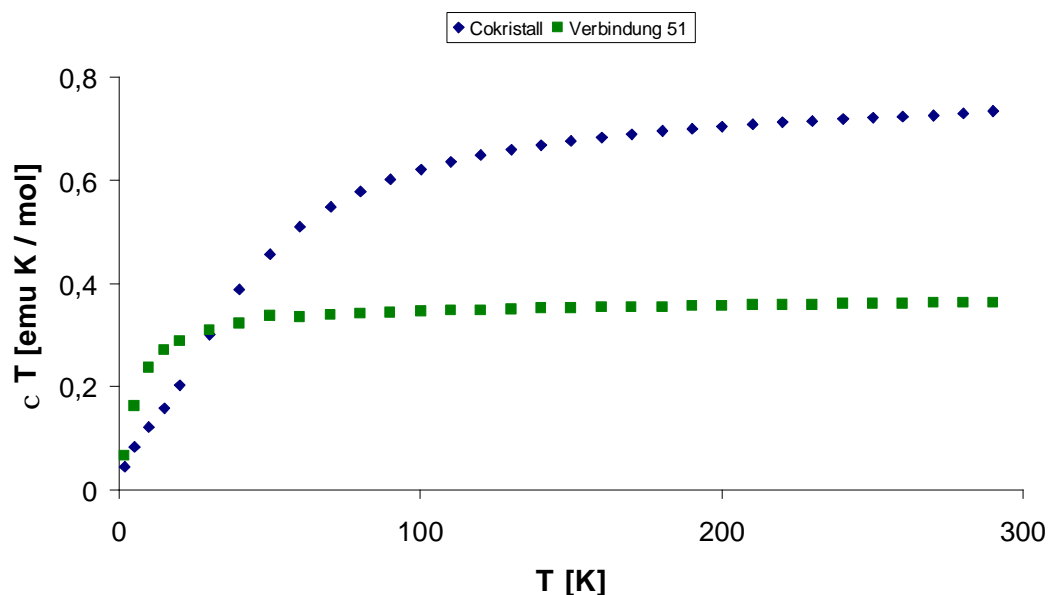


Abb. 17 SQUID-Messungen der Kristalle aus **51** und **56**, sowie der Einkristalle von **51**. Im Falle des Feststoffs bestehend aus **51** und **56** sind magnetische Wechselwirkungen zwischen den Molekülen zu erkennen.

Die SQUID-Messung des Feststoffes aus dem Cokristallisationsversuch deutet darauf hin, dass Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Molekülen stattfinden. Für zwei unabhängige Spins werden für das Produkt aus χ_{mol} und T Werte von $0.75 \text{ emu K mol}^{-1}$ erwartet. Bei hohen Temperaturen ist dieses der Fall. Gemessen wird die *molare* magnetische Suszeptibilität, wobei in diesem Fall die Molmasse beider Cokristallisationspartner **51** und **56** berücksichtigt wurde. Deshalb erhält man für das Produkt aus χ_{mol} und T den Wert $0.75 \text{ emu K mol}^{-1}$. Kleinere Werte für $c_{\text{mol}} \cdot T$ würden bei hohen Temperaturen auf weniger als zwei ungepaarte Elektronen pro angenommener Molmasse deuten. Bei Temperaturen unterhalb von 100 K sinken die Werte für $\chi_{\text{mol}} \cdot T$ bis auf $0.05 \text{ emu K mol}^{-1}$ bei 2 K . Demnach weist die Probe recht starke antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Molekülen auf. Zum Vergleich dazu ist die SQUID-Messung der Einzelkomponente **51** ebenfalls in Abb. 17 dargestellt. Bei hohen Temperaturen wurden für $\chi_{\text{mol}} \cdot T$ Werte um $0.35 \text{ emu K mol}^{-1}$ gemessen. Diese Werte liegen im Bereich der üblichen Messwerte für einen unabhängigen Spin. Die Werte für $\chi_{\text{mol}} \cdot T$ sinken ab Temperaturen unterhalb von 50 K . Im Gegensatz dazu weist der Feststoff aus dem Cokristallisationsversuch bereits ab Temperaturen unterhalb von 100 K antiferromagnetische Wechselwirkungen auf.

IR-spektroskopische Messungen der Kristalle wiesen keine auffälligen Verschiebungen gegenüber den Einzelkomponenten auf. Die Qualität der Kristalle ließ keine Strukturuntersuchungen zu.

Eine Schmelzpunktbestimmung des Cokristallisats ergab einen Wert von $T = 99 - 101 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Schmelzpunkte der Einzelkomponenten betragen für **51**: $T = 139 - 143 \text{ }^\circ\text{C}$ und für **56**: $T = 109 - 111 \text{ }^\circ\text{C}$. Somit liegt der Schmelzpunkt des Feststoffes aus dem Cokristallisationsversuch unterhalb den Werten beider Einzelkomponenten, was auf Verunreinigungen des Feststoffes schließen lässt.

7.3 Diskussion der Ergebnisse

Es wurden einige Cokristallisationsversuche in verschiedenen Lösungsmitteln und mit variierenden Mengenverhältnissen der eingesetzten Cokristallisationspartner unternommen. In den meisten Fällen fielen die Einzelkomponenten als Einkristalle

an. Da auch in der Literatur kaum Cokristallsysteme mit Nitronylnitroxiden bekannt sind, kann davon ausgegangen werden, dass es schwierig ist für die Radikale geeignete Cokristallisationspartner zu finden.

Von den beiden Nitronylnitroxiden **51** und **56** konnten Kristalle aus einer Diethylether-Lösung erzeugt werden, die magnetisch untersucht wurden. Die Resultate der SQUID-Messungen weisen auf die Bildung eines Cokristallisats hin, da antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Radikalen festgestellt wurden. Von dem Feststoff aus dem Cokristallisationsversuch fielen die Messwerte von $c \cdot T$ bei Temperaturen unterhalb von 100 K bis zu einem Wert von 0.05 emu K mol⁻¹ bei 2 K. Die magnetischen Messungen für die reine Komponente **51** weisen auf ein anderes magnetisches Verhalten hin. Hier finden die Wechselwirkungen zwischen den Spinmomenten benachbarter Moleküle erst bei Temperaturen unterhalb von 50 K statt.

Die Qualität der ausgefallenen Kristalle ließ keine Röntgenstrukturuntersuchungen zu.

8 Röntgenstrukturuntersuchungen

Der molekulare Magnetismus, insbesondere die Art der kooperativen magnetischen Wechselwirkungen, hängt eng mit der Kristallstruktur zusammen. Vom ersten entdeckten molekularen Magneten, der Verbindung 2-(4'-Nitrophenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (**7**) (s.S. 18, Kap. 3.1), wies nur die β -Phase ferromagnetische Kopplungen bei tiefen Temperaturen auf, was die enge Verknüpfung der magnetischen Eigenschaften mit der Festkörperstruktur aufzeigt.^[62]

Bei der Interpretation der Kristallstrukturen wurden insbesondere die kürzesten *intermolekularen* Abstände zwischen benachbarten NO-Gruppen betrachtet, da sich nahezu die gesamte Spindichte auf diesen Einheiten befindet und deshalb dort die magnetischen Austauschwechselwirkungen am stärksten sind. Desweiteren ist die Bestimmung der Torsionswinkel zwischen diesen Gruppen von großer Wichtigkeit, da bei einer orthogonalen Anordnung ferromagnetische Austauschwechselwirkungen zu erwarten sind.

8.1 Bindungslängen der synthetisierten Radikale

Die gemessenen Bindungslängen des Imidazolin-Rings einiger der dargestellten Nitronylnitroxide sind in Tabelle 7 aufgeführt. Der heterocyclische Ring ist gekennzeichnet durch die kovalent gebundenen Sauerstoffatome, welche hauptsächlich das ungepaarte Elektron tragen, und den Methylgruppen in 4- und 5-Position, welche sowohl das Radikal sterisch schützen, als auch eine Rolle in der Ausbreitung der magnetischen Wechselwirkungen spielen können.

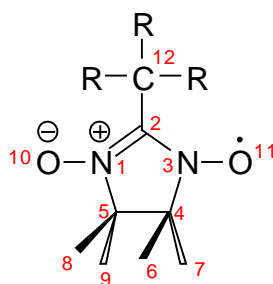


Tabelle 7 Bindungslängen einiger der untersuchten Radikale [pm]. Die Nummerierung entspricht der obigen Abbildung.

Ver- bindung	N ₁ -C ₂	N ₃ -C ₂	N ₁ -O ₁₀	N ₃ -O ₁₁	C ₄ -C ₅	N ₃ -C ₄	N ₁ -C ₅	C ₂ -C ₁₂
17	134.5	134.2	128.4	128.6	155.8	150.7	150.5	149.5
36	133.1	135.4	130.5	128.1	156.1	149.6	150.6	148.6
59	135.2	134.4	128.3	127.2	154.4	150.2	150.0	151.3
51	134.8	134.5	127.5	127.4	155.9	150.0	149.8	146.3
50	135.1	134.6	128.0	128.0	155.6	150.9	150.3	146.4
Mittel- wert $\bar{}$	134.5	134.6	128.5	127.9	155.6	150.3	150.2	148.4
Standard- abw. s	0.8	0.4	1.0	0.5	0.6	0.5	0.3	1.9

Die meisten Bindungslängen entsprechen den erwarteten Werten, welche aus vergleichbaren Verbindungen ermittelt wurden.^[144] Der Durchschnittswert der Bindungslänge C₄-C₅ beträgt 155.6 pm, vergleichbar mit 154.3 pm der C_{sp3}-C_{sp3} Bindung in Cyclopentan.^[144] Die Distanzen zwischen C₄ bzw. C₅ und deren benachbarten Stickstoffatomen betragen 150.3 pm bzw. 150.2 pm und sind identisch mit den gemessenen Abständen in C_{sp3}-N⁺ Bindungen. Die Stickstoffatome N₁ und N₃ weisen identische Bindungslängen zum verbrückenden C₂-Atom auf (134.5 pm resp. 134.6 pm), was auf eine Konjugation des Systems hinweist. Mit 128.5 pm bzw. 127.9 pm sind die N-O Bindungslängen nahezu identisch und im Schnitt etwas kürzer als vergleichbare N-O Bindungslängen in Pyridin-N-Oxiden (130.4 pm).^[144]

8.2 Kristallstrukturen der Alkyl-substituierten Nitronylnitroxide

Die Festkörperstrukturen der Nitronylnitroxide mit Alkylgruppen als Substituenten sind geprägt durch schwache nichtkovalente Wechselwirkungen. Insbesondere konnten Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen der Alkylsubstituenten und den Sauerstoffatomen der NO-Gruppen festgestellt werden. Außerdem wurden schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasserstoffatomen der Methylgruppen des heterocyclischen Ringes und den Sauerstoffatomen benachbarter NO-Gruppen beobachtet.

Betrachtet man die Röntgenstruktur von 2-Isopropyl-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (**17**) (Abb. 18 und 19), so sind die Atome O1-N1-C1-N2-O2 nahezu coplanar angeordnet. Diese Anordnung ist durch die Überlappung der π -Orbitale begünstigt. Der heterocyclische Fünfring ist nicht planar, die Atome C2 und C3 sind aus der Ebene nach oben respektive unten herausgedreht. Diese Befunde sind auf alle in dieser Arbeit untersuchten Nitronylnitroxide übertragbar.

Die Verbindung **17** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $p1$. Sie kommt in Form zweier Konformere vor (Abb. 18).

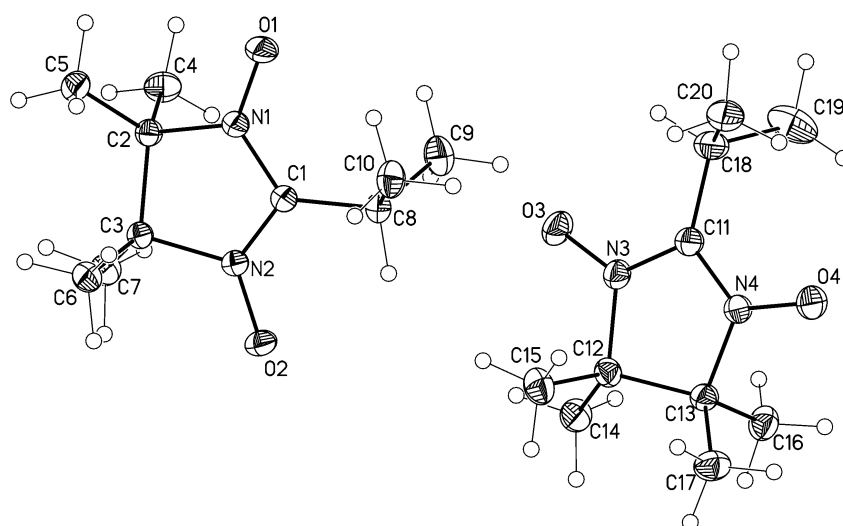


Abb. 18 Kristallstruktur von **17** im ORTEP-Plot, Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome mit Standardbindungsängen.

Betrachtet man einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur (Abb. 19), so betragen die kürzesten *intermolekularen* Abstände zweier Sauerstoffatome benachbarter NO-Gruppen 395 pm. Diese Gruppen stehen coplanar zueinander. Trotz der geringen Größe der Substituenten am Nitronylnitroxid-Radikal ist dieser Abstand relativ groß, da starke intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen fehlen. Der kürzeste Abstand eines Wasserstoffatoms vom Isopropyl-Substituenten zum Sauerstoffatom eines Nachbarmoleküls beträgt 258 pm ($\angle \text{C-H}\cdots\text{O} = 153.3^\circ$).

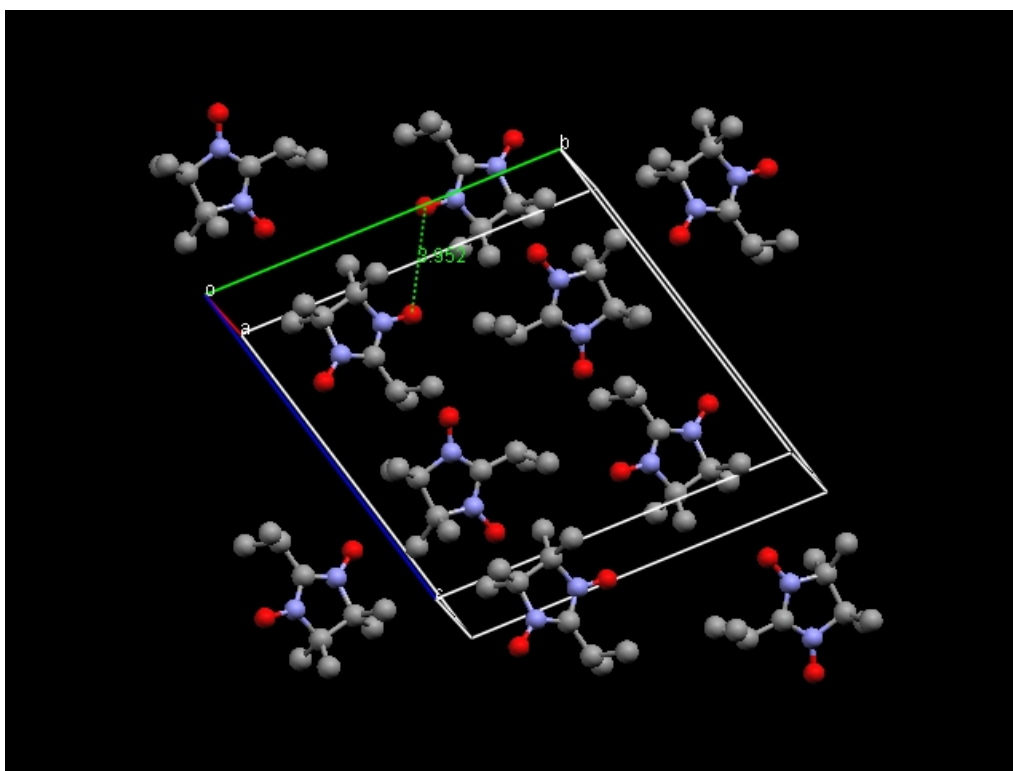


Abb. 19 Die Kristallpackung von **17**. Eingezeichnet ist der kürzeste Abstand zweier NO-Gruppen (395 pm). Die Translation in Richtung der kristallographischen a-Achse ist nicht eingezeichnet.

Die Kristallstrukturen von 2-(1-Ethylpropyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxid (**20**) und 2-(1-Ethylpropyl)-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (**19**) sind in Abb. 20 dargestellt.

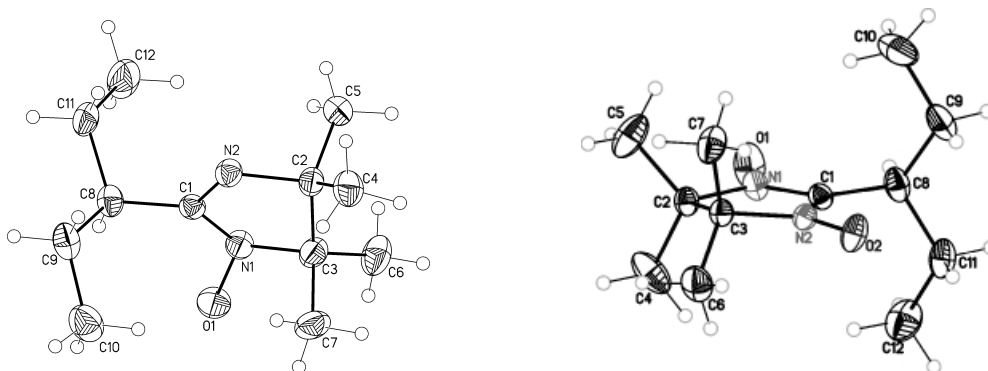


Abb. 20 Die Kristallstrukturen der Verbindungen **19** und **20**.

Die Kristallstruktur der Verbindung **20** ist kettenförmig aufgebaut (Abb. 21). Sie kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$. Im Kristall ist jedes Iminonitroxid-Molekül über Wasserstoffbrücken mit einem Ethanolmolekül verbunden. Der Abstand der Nitroxid-Gruppe zum Wasserstoffatom der OH-Gruppe des Ethanolmoleküls beträgt 169 pm.

Der Diederwinkel zwischen dem Alkylsubstituenten und dem Fünfring beträgt 84.4° . Der kürzeste intermolekulare Abstand zwischen zwei Nitroxid-Gruppen beträgt 498 pm. Diese Nitroxid-Gruppen schließen einen Winkel von 64° ein. Alle weiteren Abstände zwischen den NO-Gruppen liegen über 500 pm.

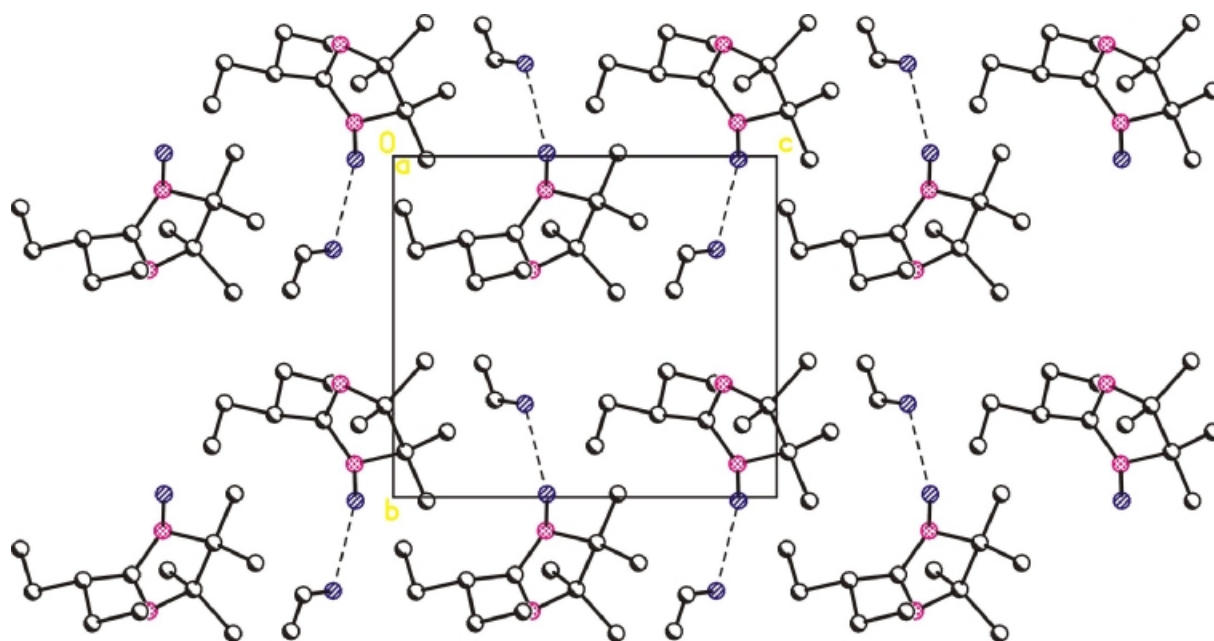


Abb. 21 Röntgenstruktur von 2-(1-Ethylpropyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxid (**20**). Eingezeichnet sind die Translationen entlang den kristallographischen b- und c-Achsen.

Verbindung **19** weist mit 563 pm relativ große intermolekulare $\text{NO}\cdots\text{ON}$ Abstände auf (Torsionswinkel 79° , Abb. 22). Unterhalb von 600 pm sind keine weiteren $\text{NO}\cdots\text{ON}$ Abstände zu finden. Aufgrund der großen Entfernung der spintragenden Einheiten sind minimale magnetische Austauschwechselwirkungen zu erwarten.

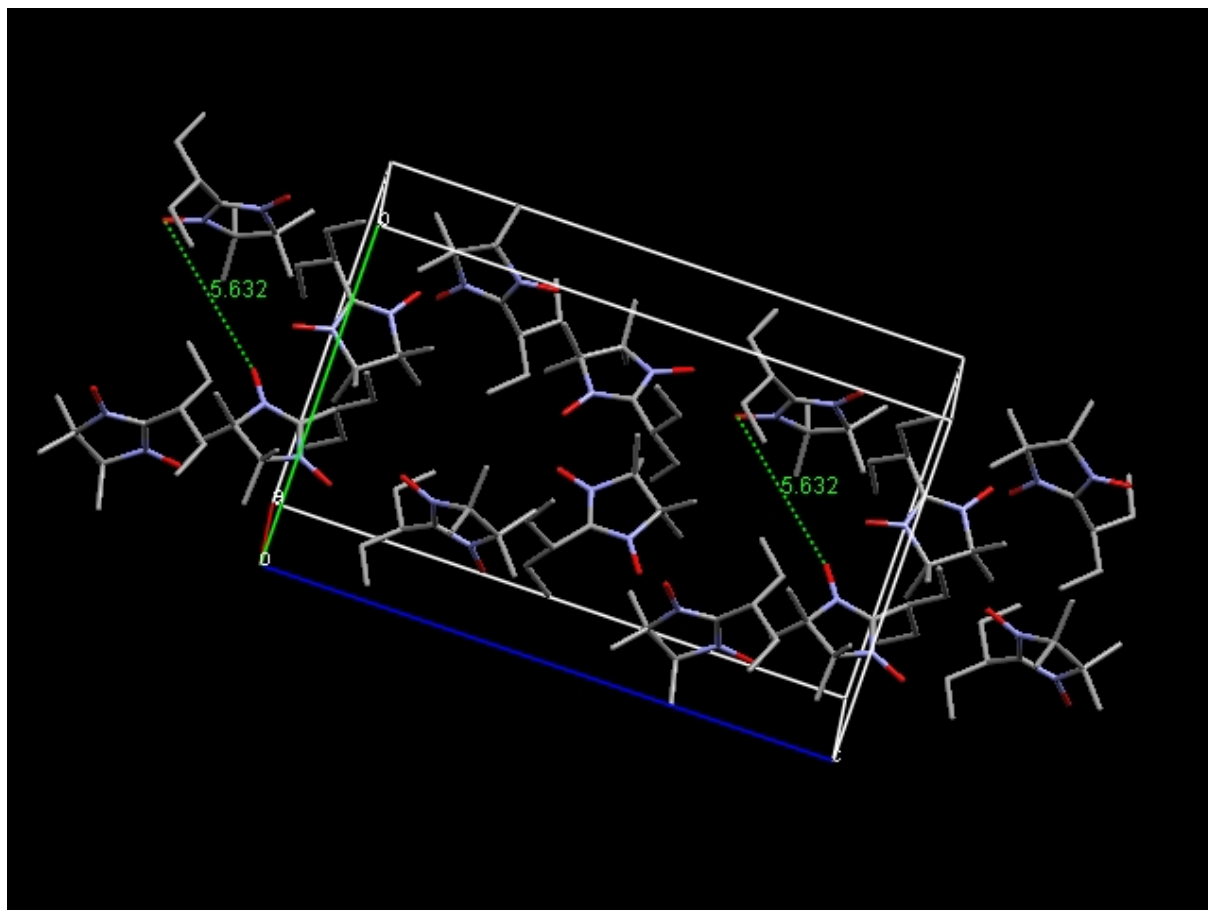


Abb. 22 Kristallpackung von **19**. Eingezeichnet sind die kürzesten intermolekularen Abstände zwischen den spintragenden NO-Einheiten.

8.3 2-[1-Methyl-1-(hydroxymethyl)ethyl]-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (**29**)

Verbindung **29** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma*. Die OH-Gruppe liegt fehlgeordnet vor.

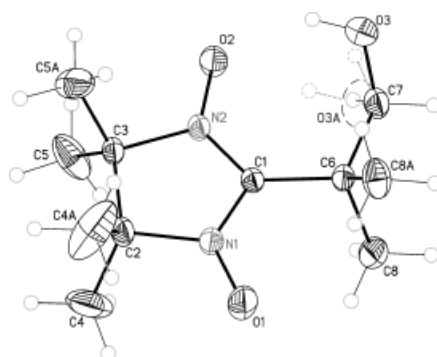


Abb. 23 Die fehlgeordnete Kristallstruktur der Verbindung **29**.

Das Nitronylnitroxid **29** bildet *intramolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der OH-Gruppe und der NO-Gruppe aus (Abb. 24). Dabei betragen die Abstände $d(\text{OH}\cdots\text{ON}) = 202 \text{ pm}$ ($\angle \text{OH}\cdots\text{O} = 139^\circ$) resp. $d(\text{O}\cdots\text{ON}) = 272 \text{ pm}$. Die OH-Gruppe bildet keine *intermolekularen* Wasserstoffbrückenbindungen aus. Der kürzeste Abstand zweier benachbarter NO-Gruppen im gesamten Kristall beträgt $d(\text{NO}\cdots\text{ON}) = 594 \text{ pm}$. Dabei stehen diese Gruppen coplanar zueinander.

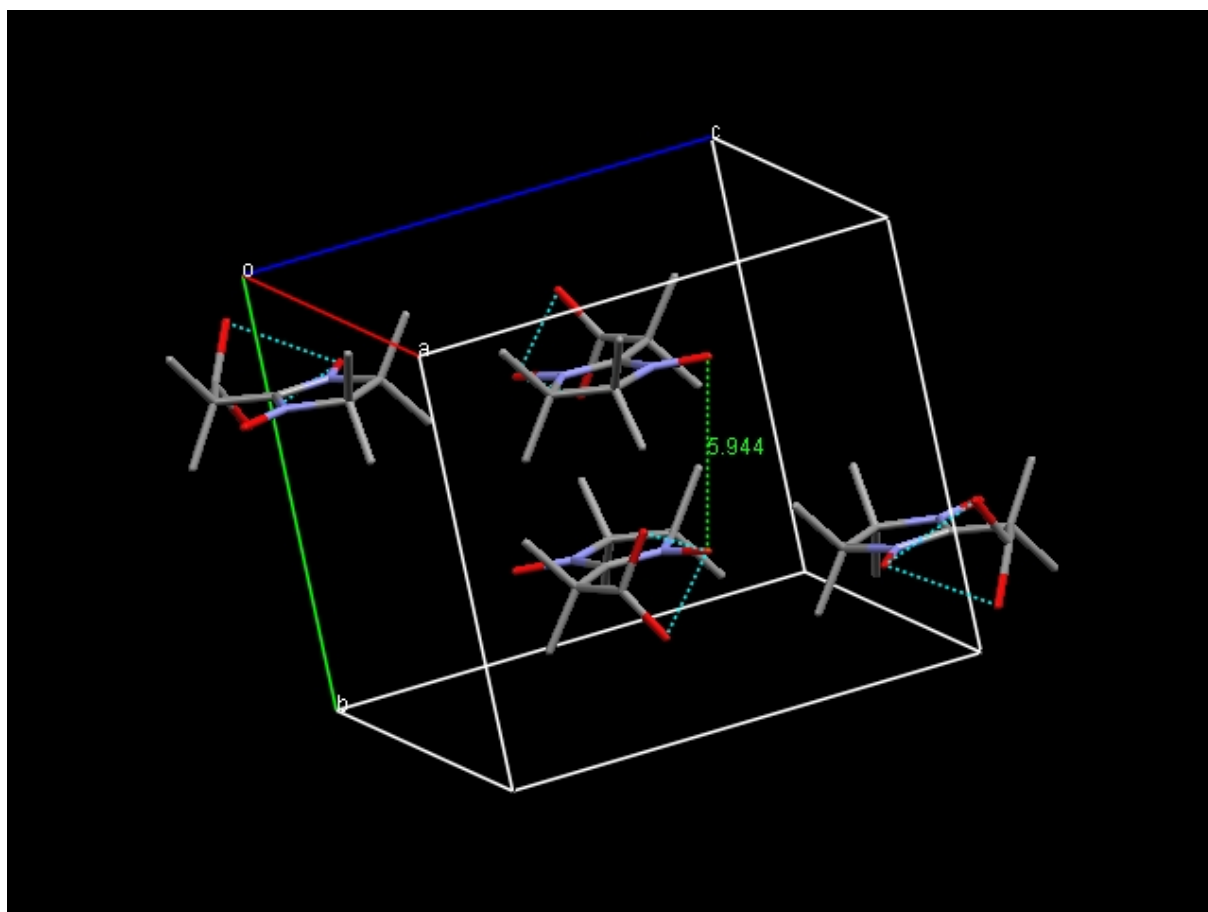


Abb. 24 Elementarzelle von **29**. Die blau gestrichelten Linien zeigen die *intramolekularen* Wasserstoffbrückenbindungen auf. Die grün gestrichelte Linie gibt den kürzesten $\text{NO}\cdots\text{ON}$ Kontakt wieder (594 pm). Die Moleküle sind fehlgeordnet.

8.4 2-(1,3-Propandiol)-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (36)

Die Verbindung **36** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ und kommt in Form zweier Konformere vor (Abb. 25).

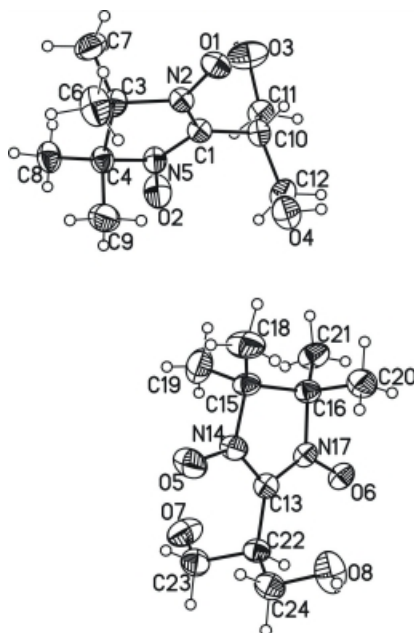


Abb. 25 Die Röntgenstruktur der zwei Konformere von Verbindung **36**.

Der kürzeste *intermolekulare* Abstand zweier Nitroxid-Gruppen beträgt 494 pm. Diese Nitroxid-Gruppen umschließen einen Winkel von 49.4 °. Abstände weiterer NO...ON Kontakte weisen Werte oberhalb von 500 pm auf.

In der Kristallstruktur der Verbindung **36** liegen ausschließlich *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OH-Gruppen und NO-Gruppen vor (Abb. 26).

Es kommt zu einer über Wasserstoffbrückenbindungen vermittelten zwei-dimensionalen Vernetzung der Radikale. Der Abstand beträgt $d(\text{NO}\cdots\text{HO}) = 197$ pm ($\angle \text{OH}\cdots\text{O} = 167^\circ$) entlang der kristallographischen a-Achse und $d(\text{NO}\cdots\text{ON}) = 196$ pm ($\angle \text{OH}\cdots\text{O} = 177^\circ$) entlang der b-Achse.

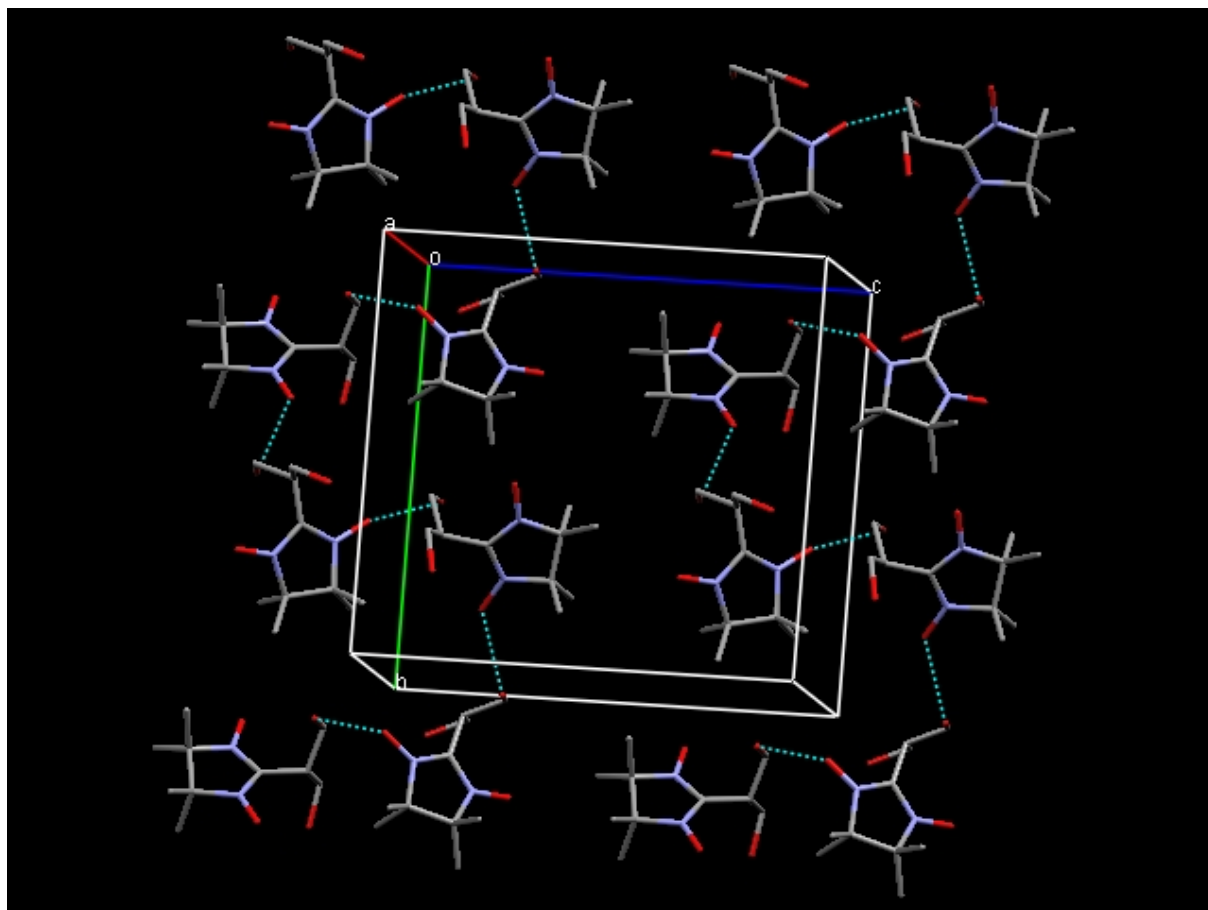


Abb. 26 Röntgenstruktur von 2-(1,3-Propandiol)-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (**36**). Eingezeichnet sind die starken Wasserstoffbrückenbindungen $\text{OH}\cdots\text{ON}$ entlang der kristallographischen b-Achse. Nicht eingezeichnet sind die Wasserstoffbrückenbindungen $\text{OH}\cdots\text{ON}$ entlang der kristallographischen a-Achse.

8.5 2-[1-(1,3-Dioxolan-2-yl)-1-methylethyl]-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (**59**) und 2-[1-(1,3-Dioxolan-2-yl)-1-methylethyl]-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxid (**60**)

Die Verbindungen **59** und **60** weisen den gleichen Substituenten auf. Sie unterscheiden sich lediglich durch ein einzelnes Sauerstoffatom am spintragenden Fünfring. Der Diederwinkel zwischen dem cyclischen Acetal und der Nitronylnitroxid-Einheit in **59** beträgt 84.7° . Im Imino-Nitroxid **60** beträgt dieser Winkel 71.1° (Abb. 27).

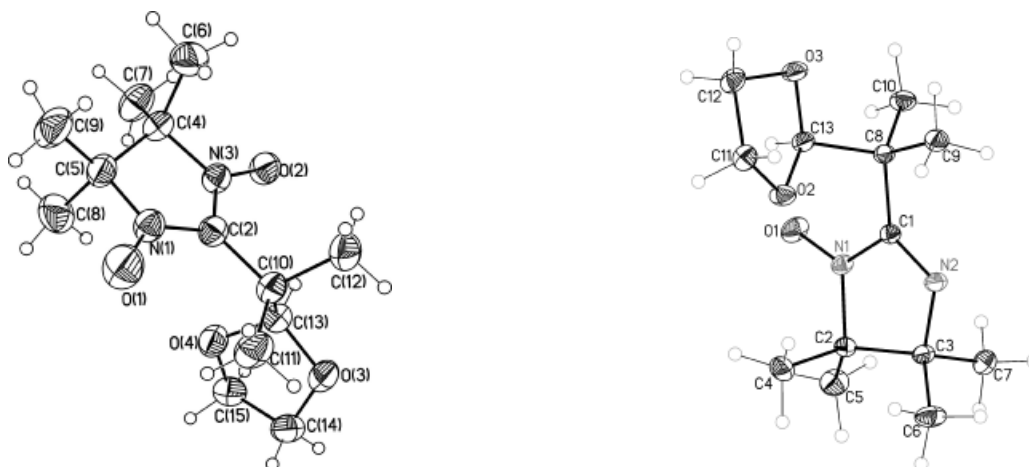


Abb. 27 Der Diederwinkel zwischen den verschiedenen Fünfringen ist in den beiden Radikalen **59** (linke Abb.) und **60** unterschiedlich.

Die kürzesten *intermolekularen* Abstände zwischen den Sauerstoffatomen zweier NO-Gruppen betragen 442 pm für **59** und 585 pm für **60** (Abb. 28 und 29). Diese NO-Gruppen stehen jeweils coplanar zueinander.

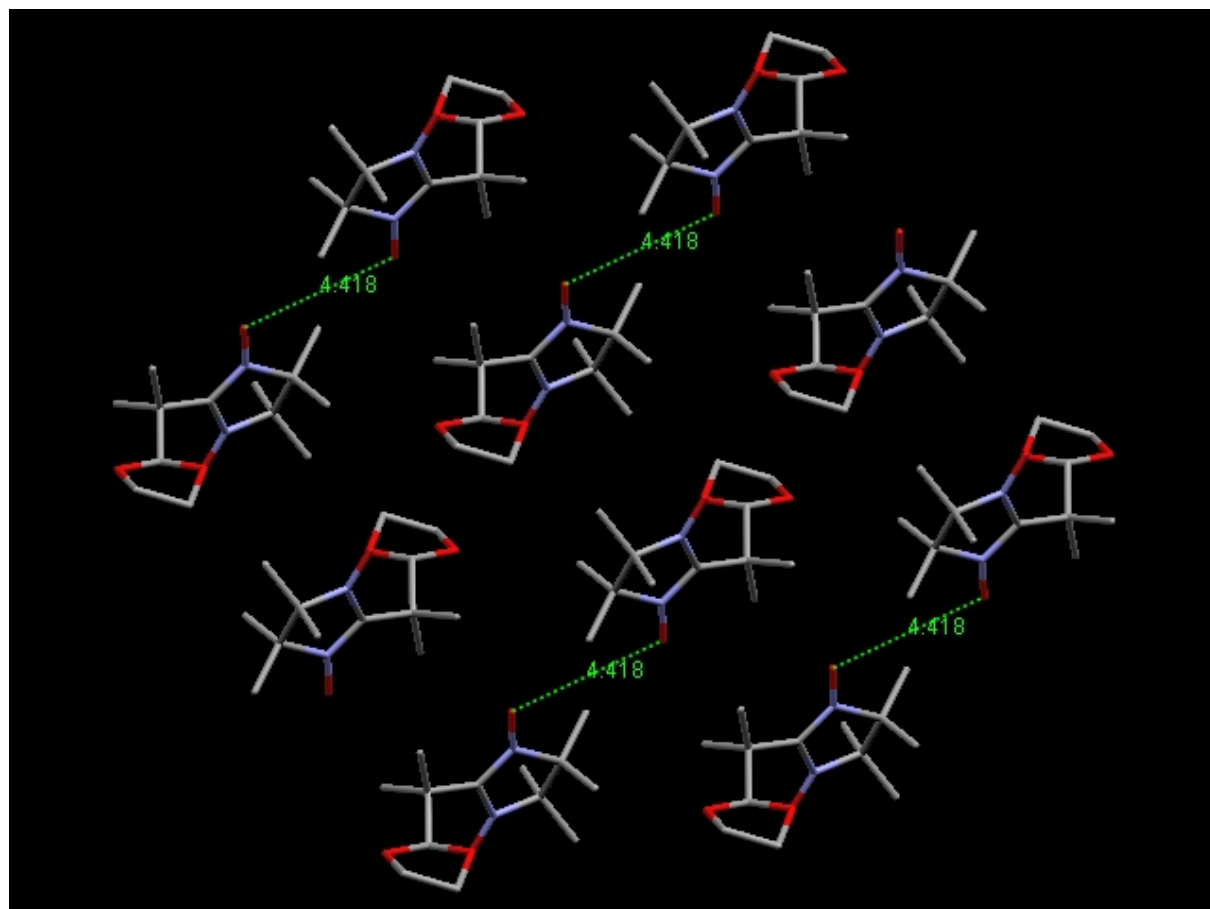


Abb. 28 Projektion der Kristallpackung entlang der kristallographischen b- und c-Achsen von **59**. Die kürzesten NO...ON Abstände betragen 442 pm.

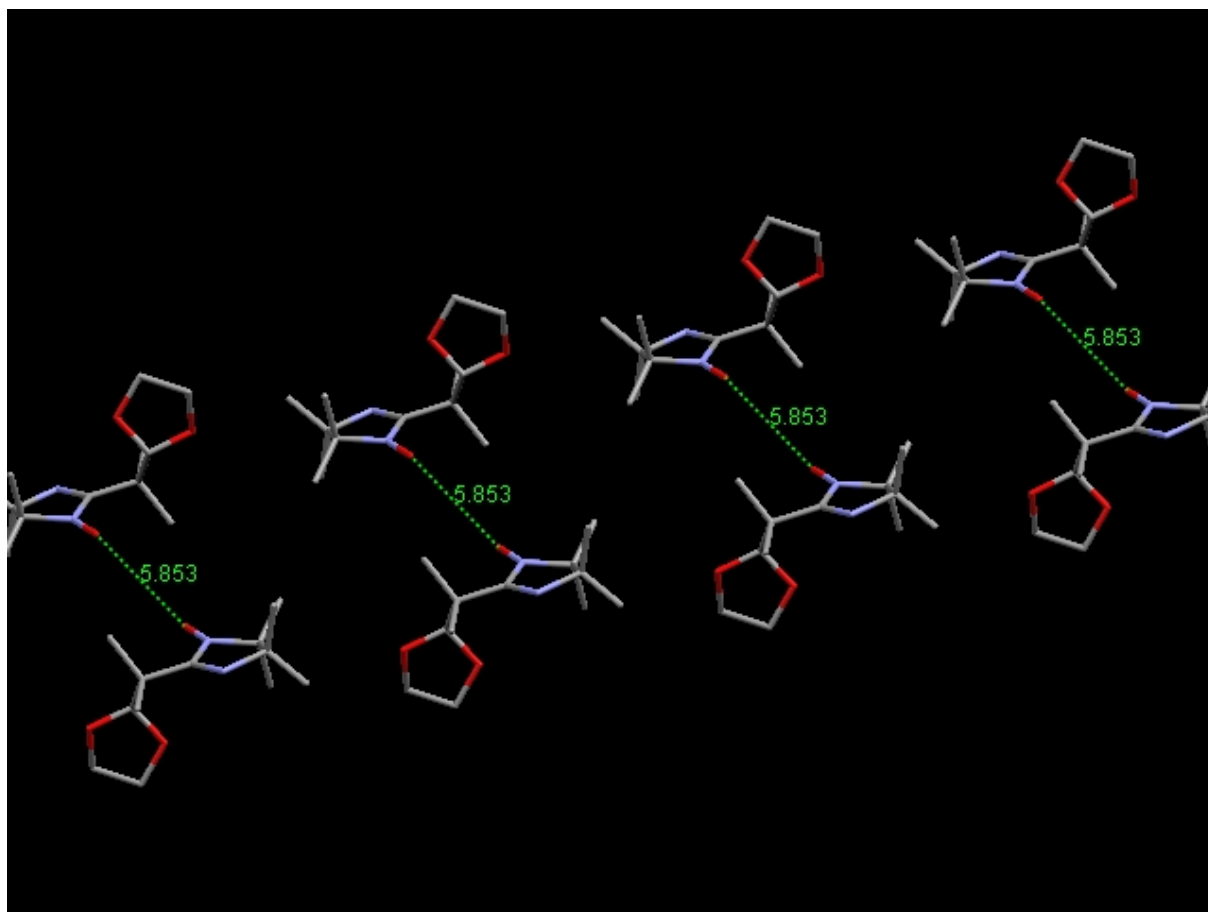


Abb. 29 Die Kristallstruktur von **60** wird entlang der *a*-Achse betrachtet. In dieser Anordnung sind die kürzesten NO^{••}ON Abstände eingezeichnet (585 pm, coplanar).

Auch hier sind aufgrund der recht großen Abstände der spintragenden Einheiten nur schwache magnetische Austauschwechselwirkungen zu erwarten.

8.6 1-(4',4',5',5'-Tetramethyl-1'-oxid-3'-oxylimidazolin-2'-yl)-4-(4'',4'',5'',5''-tetramethylimidazolidin-2''-yl)benzol (**50**)

Das Imidazolidin-substituierte Nitronitroxid **50** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/n$. Die *intramolekularen* Diederwinkel zwischen dem Nitronitroxid-Ring und der Phenylgruppe bzw. Imidazolidin-Gruppe betragen 43.8° resp. 27.6° (Abb. 30). Die sterische Hinderung durch die Wasserstoffatome am Phenylring verhindert eine Coplanarität der Ringsysteme.

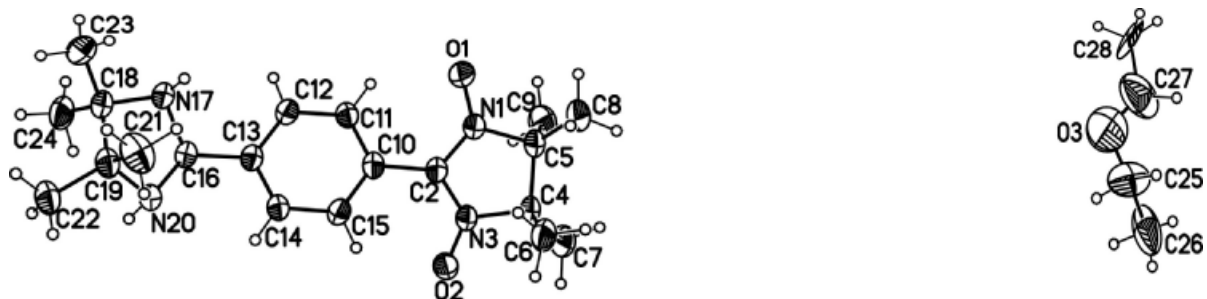


Abb. 30 In der Röntgenstruktur von **50** kommen auf je vier Nitronylnitroxid-Moleküle ein Lösemittelmolekül. Es wurde aus Diethylether kristallisiert.

Betrachtet man einen größeren Ausschnitt aus der Kristallstruktur (Abb. 31), so erkennt man eine Dimeren-Anordnung mit Kopf-zu-Schwanz-Ausrichtung. Innerhalb dieser Dimere beträgt der kürzeste Abstand zweier Sauerstoffatome der Nachbar NO-Gruppen 939 pm. Die NO-Gruppen stehen im Winkel von 75 Grad aufeinander. Innerhalb dieses Dimeren beträgt der Abstand des Wasserstoffatoms der NH-Gruppe zum Sauerstoffatom der NO-Gruppe des Nachbarmoleküls 280 pm. Dieser Abstand ist größer als erwartet, da übliche Abstände solcher Gruppen zwischen 180 und 200 pm betragen.^[131] Eine weitere Annäherung der Nachbarmoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen wird allerdings durch die Methylgruppen am Imidazolidin- und am Nitronylnitroxid-Ring verhindert.

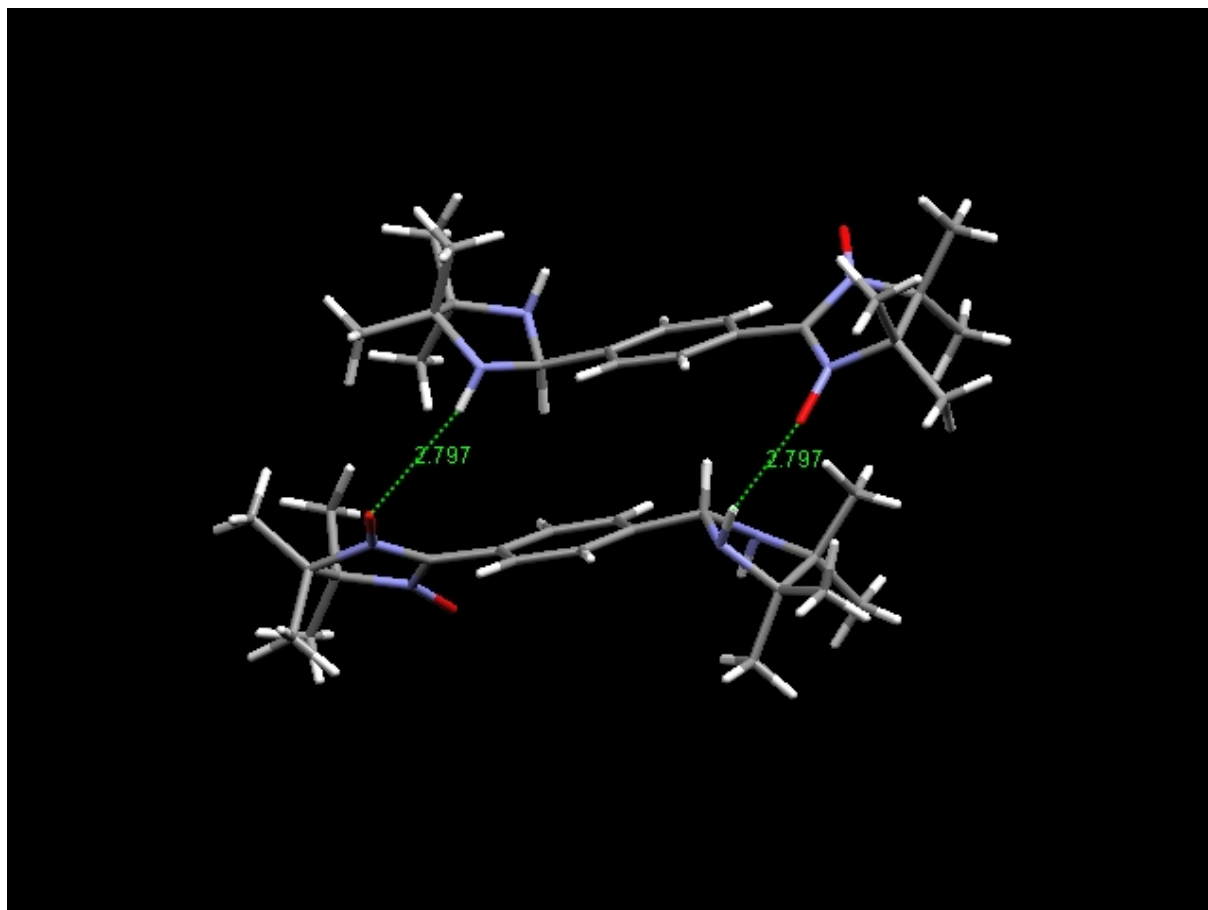


Abb. 31 Die Moleküle von **50** ordnen sich als Dimere an. Die Phenylgruppen stehen coplanar zueinander. Eingezeichnet sind die Abstände zwischen der NH-Gruppe des einen Moleküls und der NO-Gruppe des Nachbarmoleküls ($\text{NH}\cdots\text{ON} = 280 \text{ pm}$, $\angle \text{NH}\cdots\text{O} = 167^\circ$).

Die Dimere sind durch nichtkovalente Wechselwirkungen mit weiteren Dimeren verbunden (Abb. 32). Die kürzesten Abstände zweier NO-Gruppen im gesamten Kristall betragen 483 pm , sie stehen coplanar zueinander. Aufgrund dieser großen Distanz der magnetischen Zentren wurden schwache intermolekulare magnetische Austauschwechselwirkungen gemessen.

Die Kristallstruktur weist Kanäle auf, in denen sich Gastmoleküle einlagern können. In diesem Fall wurden die Einkristalle aus Diethylether gezüchtet. Es lagert sich ein Lösungsmittelmolekül in jeden dieser Hohlräume ein, welches fehlgeordnet vorliegt. Innerhalb der Elementarzelle sind die Ethermoleküle 1390 pm voneinander entfernt, innerhalb der Kanäle (kristallographische c-Achse) sind sie 730 pm voneinander entfernt.

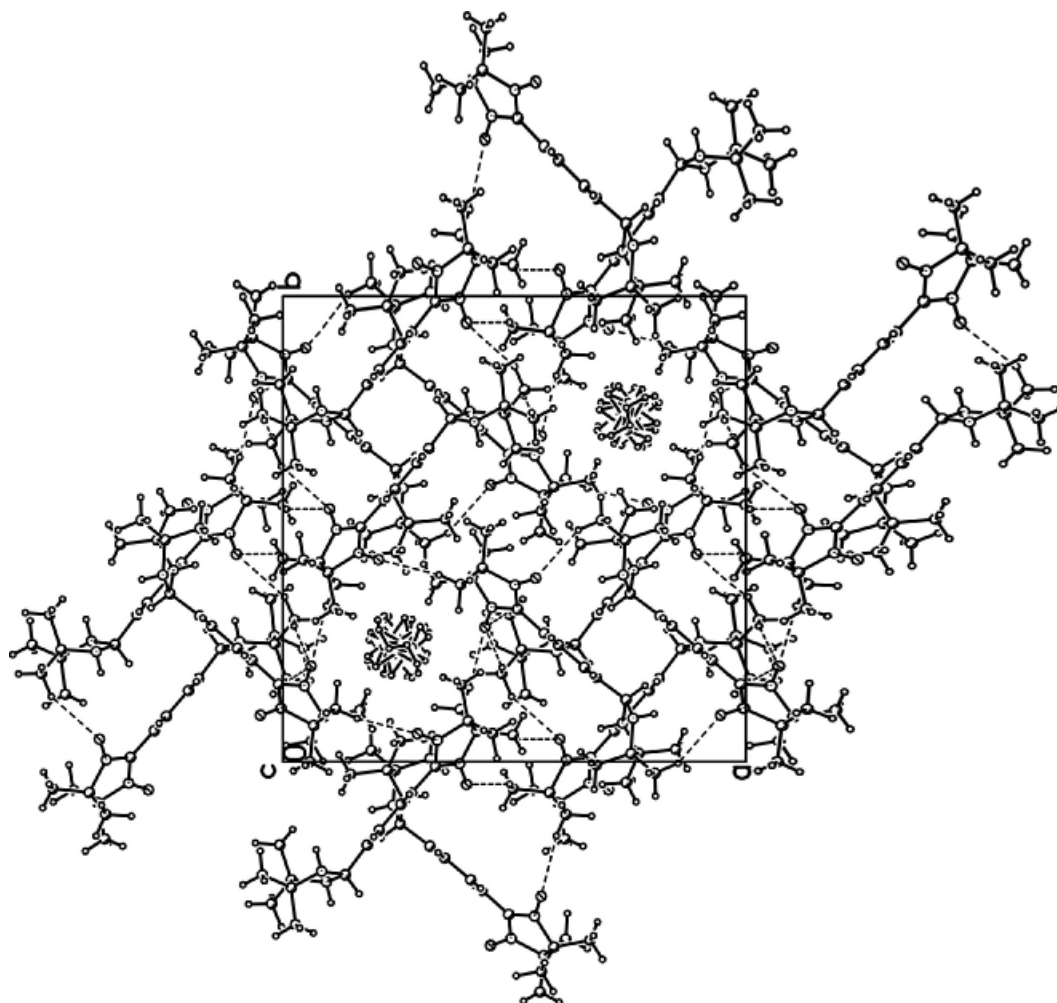


Abb. 32 Die Struktur von **50** weist Kanäle auf. In die Kanäle haben sich Diethylethermoleküle eingelagert (fehlgeordnet).

8.7 4,4,5,5-Tetramethyl-1*H*-imidazol-3-oxid hydrobromid (**70**)

Verbindung **70** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. In Abb. 33 ist die Kristallstruktur von **70** dargestellt.

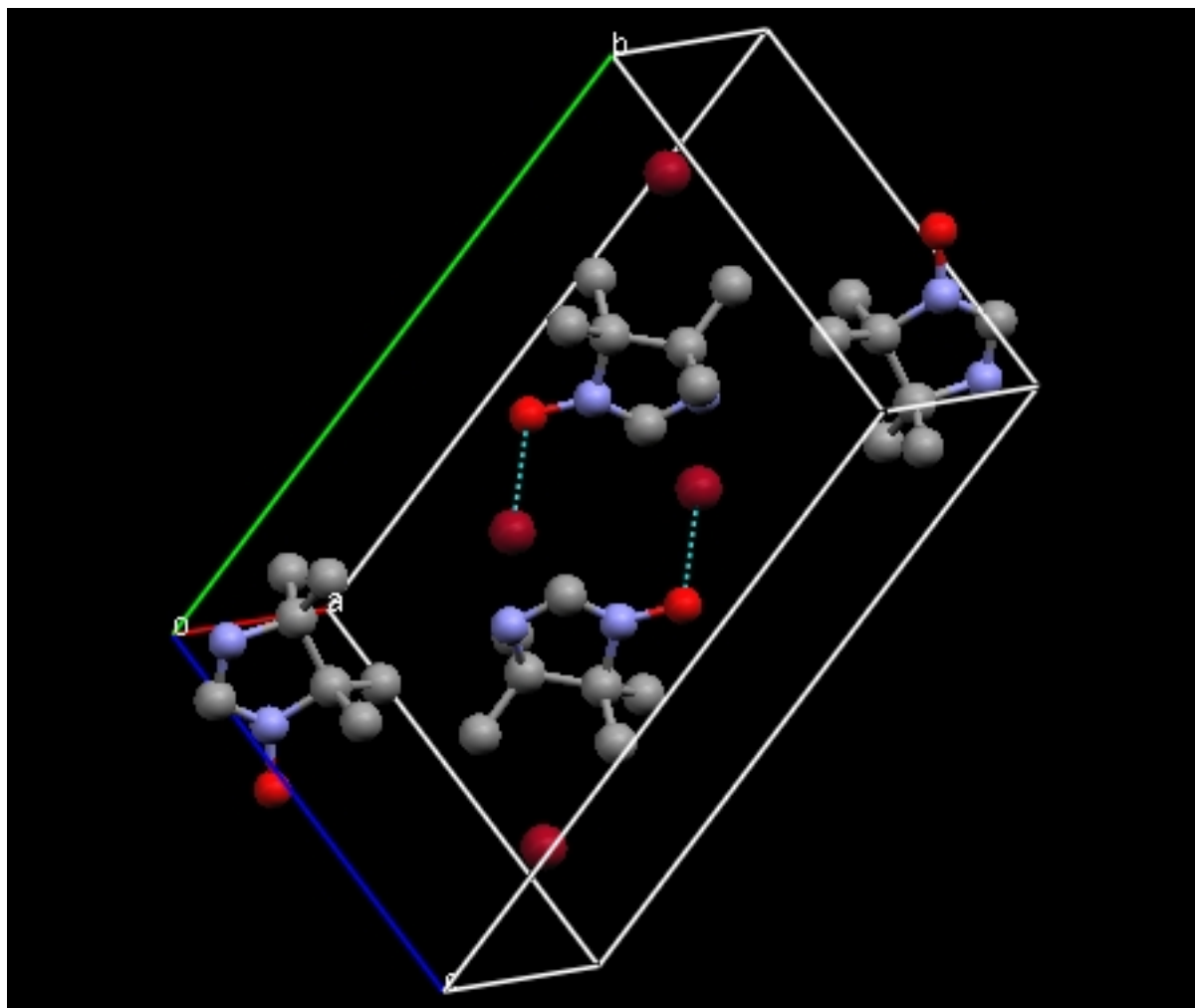


Abb. 33 Die Elementarzelle von **70**. Eingezeichnet sind die Kontakte der NO-Gruppen zu den Bromatomen.

Die Abstände des Bromatoms zum Sauerstoffatom der NO-Gruppe betragen 318 pm. Die kürzesten Kontakte zweier Bromatome betragen 532 pm. Zwischen zwei Sauerstoffatomen der NO-Gruppen betragen die kürzesten Abstände 456 pm. Diese Gruppen stehen coplanar zueinander.

8.8 Zusammenfassung der Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchungen

Die Strukturen neuer Nitronylnitroxid- und Iminonitroxid-Radikale wurden beschrieben. Der Substituent hat einen großen Einfluss auf die Festkörperstruktur und somit auf die räumliche Nähe der magnetischen Zentren. Untersucht wurden Verbindungen mit starken Wasserstoffbrücken-Donoren (**29**, **36** OH-Gruppen und **50**,

NH-Gruppe). Verbindung **29** weist *intramolekulare*- und Verbindung **36** *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{OH}\cdots\text{ON}$) auf. Verbindung **50** bildet nichtkovalente Wechselwirkungen ($\text{NH}\cdots\text{ON}$) aus. Die sperrigen Methylgruppen am Imidazolidinring verhindern eine weitere Annäherung. Die gezielte Änderung der kooperativen Festkörpereigenschaften in **50** sollte durch die Einlagerung verschiedener Lösungsmittel in die vorhandenen Hohlräume möglich sein.

Die NO-Gruppe tritt stets als Wasserstoffbrückenbindungs-Akzeptor auf. Mithilfe der Gruppen OH- und NH- konnte die Struktur in begrenztem Maße beeinflusst werden.

Fehlen starke Wasserstoffbrücken-Donoren (**17**, **19**, **20**, **59** und **60**), so kommt es in manchen Fällen zur Lösungsmittelinlagerung im Kristallgitter. Verbindung **20** bildet starke Wasserstoffbrückenbindungen mit Ethanolmolekülen aus ($\text{NO}\cdots\text{HO}$). Benutzt man nicht-protogene Lösungsmittel zur Kristallisation, so erhält man die Kristallstruktur ohne Lösungsmittelmoleküle. Wenn keine starken Donoren vorhanden sind, so kommt es zu schwachen nichtkovalenten Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffatomen der Alkylgruppen und den NO-Gruppen. Auch diese Wechselwirkungen können bei einer Beschreibung des kooperativen Magnetismus eine Rolle spielen.

Geringfügige Veränderungen in der Molekülsymmetrie bewirken große Veränderungen der Kristallsymmetrie. Die Verbindungen **19** und **20**, sowie **59** und **60** unterscheiden sich lediglich durch ein Sauerstoffatom. Die Kristallstruktur und auch die Abstände der spintragenden NO-Gruppen innerhalb des Gitters verändern sich dadurch enorm, deshalb kommt es zu unterschiedlichem magnetischem Verhalten. Diese Tatsache macht ein rationales Design neuer molekularer Magnete schwer.

9 Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design, MPMS, 0 - 7 Tesla im Bereich von 2 – 310 Kelvin) durchgeführt.

Informationen über die intermolekularen magnetischen Austauschwechselwirkungen bekommt man durch Messungen der Temperatur-Abhängigkeit des magnetischen Moments. Gängige Auftragungen sind das Produkt aus der magnetischen Suszeptibilität χ_{mol} und der Temperatur T gegen T oder dem Reziprokwert χ_{mol}^{-1} gegen T.

Bei hohen Temperaturen wird die Magnetisierung durch das CURIE-WEISS-Gesetz beschrieben (Gl. 8).

$$C_{\text{mol}} = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (8)$$

Gleichung 8 kann zur Geradengleichung umgestellt werden (Gl. 9).

$$\frac{1}{\chi_{\text{mol}}} = \frac{T}{C} - \frac{\theta}{C} \quad (9)$$

Die CURIE-Konstante C wird nach Gl. 10 berechnet. Sie beträgt $0.375 \text{ emu K mol}^{-1}$ für $S = \frac{1}{2}$ und ist ein gutes Maß für die Spinkonzentration der untersuchten Proben. Ein kleinerer Wert für $\chi_{\text{mol}} \cdot T$ weist auf eine niedrigere Spinkonzentration hin, z. B. hervorgerufen durch Rekombination der Radikale.

$$C = Ng^2 m_B S(S+1) \quad (10)$$

Die WEISS-Konstante θ im CURIE-WEISS-Gesetz beschreibt die Stärke der intermolekularen magnetischen Austauschwechselwirkungen.

Sie kann mithilfe von Gleichung 11 berechnet werden.

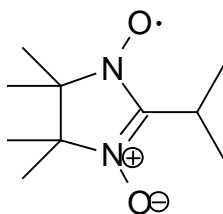
$$q = \frac{S(S+1)}{3k_b} \sum_i J_{ij} \quad (11)$$

In Gl. 11 beschreibt J_{ij} die intermolekularen Austauschwechselwirkungen. Summiert wird über die nächsten Nachbarmoleküle.

Finden keinerlei Wechselwirkungen zwischen den Radikalzentren statt, so erhält man für die Temperatur-Abhängigkeit von $\chi_{\text{mol}} \cdot T$ eine Parallele zur Abszissenachse, θ ist dann gleich null. Bei der Auftragung von χ_{mol}^{-1} erhält man in diesem Fall eine Gerade mit Schnittpunkt im Achsennullpunkt. Steigen die Werte bei niedrigen Temperaturen für das Produkt aus χ_{mol} und T , so liegen ferromagnetische Austauschwechselwirkungen vor, θ ist dann größer null. Bei der Auftragung von χ_{mol}^{-1} gegenüber T erhält man nun eine Gerade mit Schnittpunkt der Abszissenachse im Positiven. Die WEISS-Konstante θ ergibt sich aus dem Wert des Schnittpunktes mit der Abszissenachse und die CURIE-Konstante C aus der Steigung der Geraden.

Sinken die Werte bei niedrigen Temperaturen für das Produkt aus χ_{mol} und T , so liegen antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen vor, θ ist dann kleiner null und die Auftragung von χ_{mol}^{-1} gegenüber T ergibt eine Gerade mit Schnittpunkt der Abszissenachse im Negativen.

9.1 2-Isopropyl-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (17)



17

Verbindung **17** ist ein vergleichsweise kleines Molekül. Die magnetischen Zentren nähern sich bis auf Distanzen unterhalb von 400 pm an ($d_{\text{NO}\cdots\text{ON}} = 395 \text{ pm}$). Es resultiert ein antiferromagnetisches Verhalten ($\theta = -2.39 \text{ K}$). Bei Raumtemperatur beträgt das Produkt aus $\chi_{\text{mol}}T$ $0.448 \text{ emu K mol}^{-1}$ (Abb. 34), was den theoretischen Wert für $S = \frac{1}{2}$ überschreitet. Mit abnehmender Temperatur fällt $\chi_{\text{mol}}T$ bis auf den Wert von $0.171 \text{ emu K mol}^{-1}$.

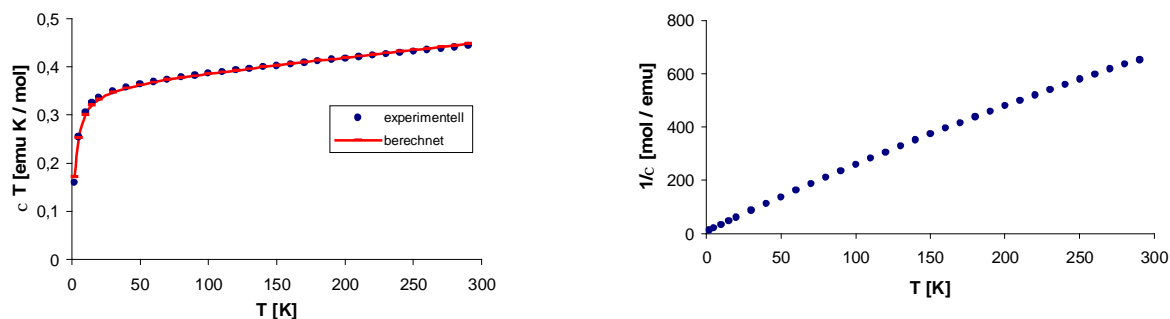
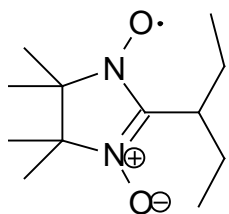
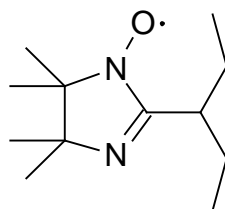


Abb. 34 Auftragung der magnetischen Messungen von **17**. Die berechneten Werte (rote Linie) wurden mit einem linearen Modell für antiferromagnetisch gekoppelte Spins angepasst.^[153]

9.2 2-(1-Ethylpropyl)-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (19) und 2-(1-Ethylpropyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxid (20)



19



20

Die Verbindungen **19** und **20** weisen eine ähnliche Molekülgeometrie auf. Die resultierenden Kristallstrukturen sind allerdings sehr unterschiedlich. Die NO[•]ON Abstände benachbarter Moleküle im Kristall sind für beide Verbindungen recht groß (**19** : 563 pm, **20** : 498 pm). Daraus resultieren schwache intermolekulare Austauschwechselwirkungen mit $q = -1.49$ K für **19**. Die Messwerte sind in den Abb. 35 und 36 dargestellt.

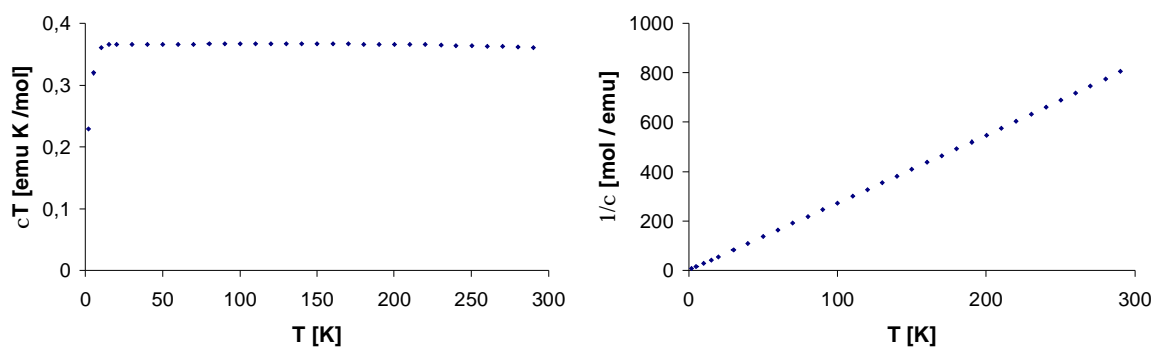


Abb. 35 Magnetische Messungen von **19**. Als Ergebnis wurden antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen bei tiefen Temperaturen zwischen den Radikalen erhalten.

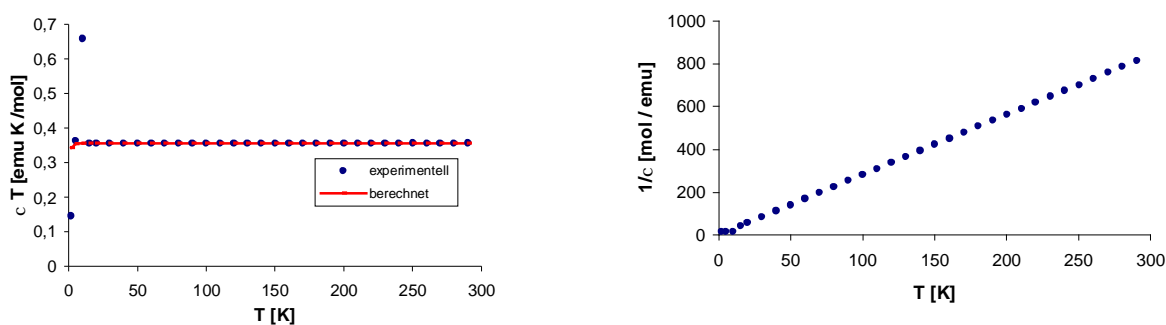


Abb. 36 Magnetische Messungen von **20**. Bei niedrigen Werten von T erfolgt ein Phasenwechsel (Zunächst steigen die Werte von χT bis auf 0.658 emu K / mol, was auf ferromagnetische Wechselwirkungen hindeutet, danach sinken diese Werte und es treten zwischenmolekulare antiferromagnetische Kopplungen auf).

Bei tiefen Temperaturen weist Verbindung **20** Anomalien der magnetischen Eigenschaften auf. Bei 10 K beträgt $\chi_{\text{mol}} T$ 0.658 emu K mol⁻¹. Dieser Wert sinkt bei tieferen Temperaturen bis auf 0.145 bei 2 K. Feldabhängige Messungen zeigten, dass es sich nicht um ein einfaches magnetisches Ordnungsphänomen handelt

(Abb. 37).¹⁴⁾ Offensichtlich ist bei diesen Temperaturen ein struktureller Phasenübergang zu beobachten. Die Phase um 10 K weist eine recht starke ferromagnetische Kopplung der Spins auf. Unterhalb von 10 K erfolgt der Übergang in die Phase mit antiferromagnetischen Kopplungen.

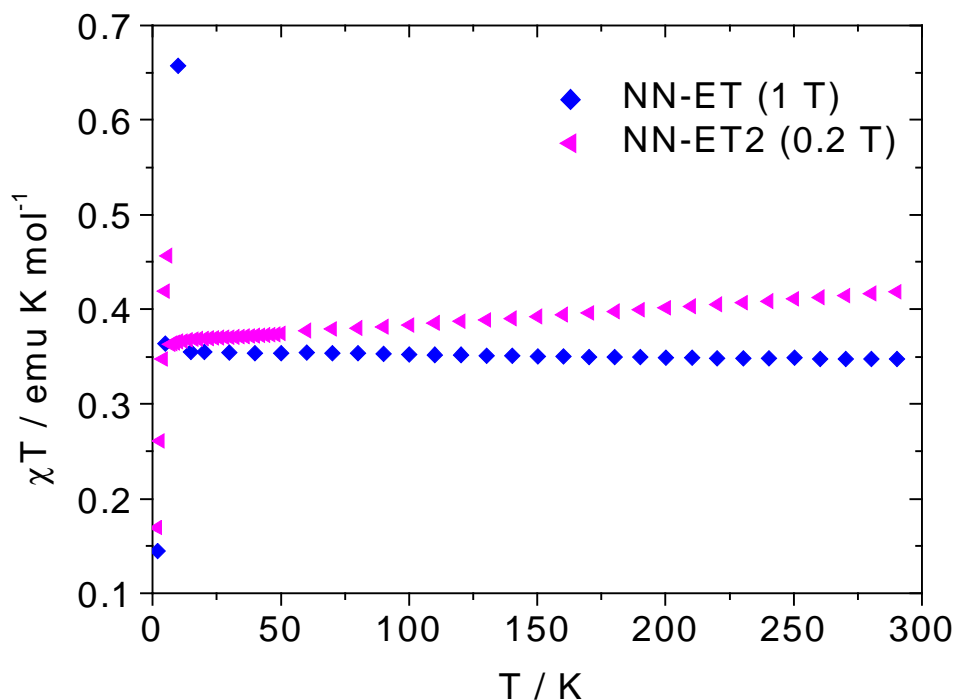
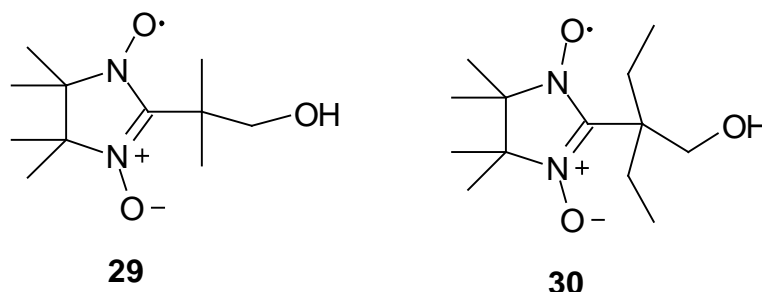


Abb. 37 Feldabhängige Messungen (0.2 T und 1 T). Die Unterschiede bei hohen Temperaturen der beiden Meßkurven liegen an den unterschiedlichen magnetfeldabhängigen Zeeman-Aufspaltungen zwischen Singulett und Triplett-Zuständen. Dieses führt zu einem unterschiedlichen Beitrag des temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP).

Der Polymorphismus tritt bei Nitronyl- und Iminonitroxiden häufiger auf. Der erste organische Magnet, das *p*-Nitrophenyl-nitronylnitroxid (**7**), kristallisiert in mindestens drei verschiedenen Phasen. Einzig die β -Phase weist ferromagnetische Kopplungen bei tiefen Temperaturen auf.^[62]

¹⁴⁾ Magnetische Verunreinigungen können durch feldabhängige Messungen der Magnetisierung ermittelt werden. Abweichungen von der linearen Beziehung $M = c \cdot H$, bei kleinen magnetischen Feldern (diese müssen von der magnetischen Sättigung weit entfernt sein), deuten auf magnetische Verunreinigungen hin. Aufgrund der sehr kleinen Sättigungsmagnetisierung der molekularen Magnete (im Gegensatz zu der hohen Sättigungsmagnetisierung atomarer Magnete) führen selbst kleinste Spuren magnetischer Materialien (z.B. Spatelabrieb) zu bemerkbaren Verunreinigungen.

9.3 2-[1-Methyl-1-(hydroxymethyl)ethyl]-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxyl-imidazolin-1-oxid (29) und 2-[1-Ethyl-1-(hydroxymethyl)propyl]-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (30)



Verbindung **29** zeigt schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen (Abb. 38). Die kürzesten $\text{NO}\cdots\text{ON}$ Abstände in **29** betragen 594 pm. Diese Abstände sind zu groß, um relevante intermolekulare Kopplungen der Spins zu ermöglichen ($q = -0.47$ K).

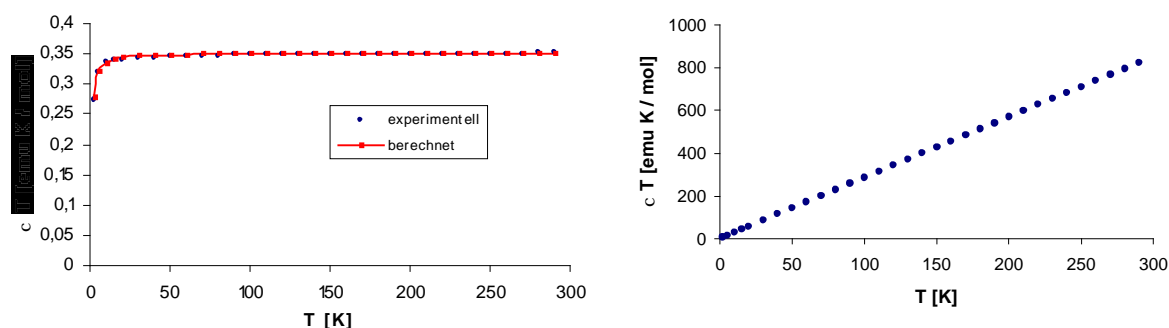


Abb. 38 Magnetische Messungen von **29** Die berechneten Werte (rote Linie) wurden mit einem linearen Modell für antiferromagnetisch gekoppelte Spins angepasst.^[153]

Von Verbindung **30** konnte keine Kristallstruktur angefertigt werden. Die Suszeptibilitätsmessungen von **30** weisen im Vergleich zu **29** etwas stärkere intermolekulare AFM-Kopplungen auf ($q = -0.93$ K). Offenbar sind die $\text{NO}\cdots\text{ON}$ Abstände in der Kristallpackung von **30** kürzer als in der Verbindung **29**.

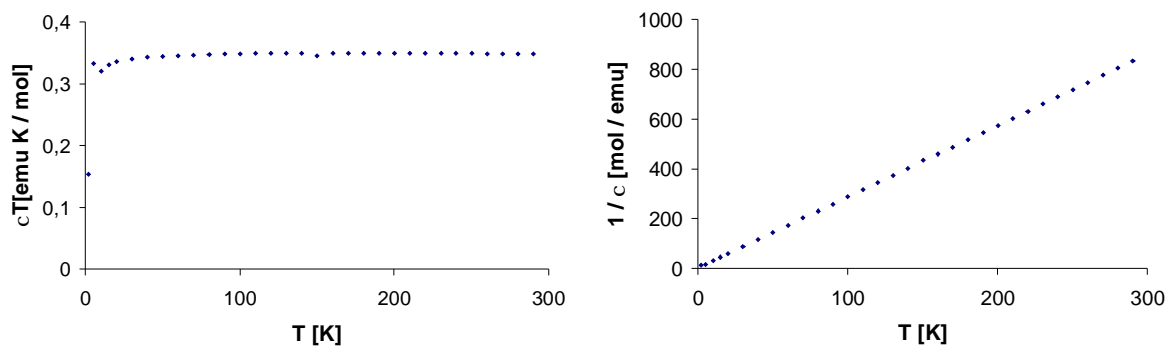
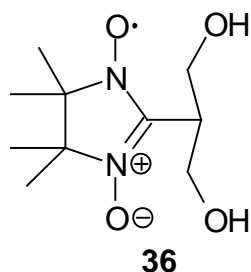


Abb. 39 Magnetische Messungen von Verbindung 30.

9.4 2-(1,3-Propandiol)-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (36)



Das Nitronylnitroxid **36** weist in seiner Kristallstruktur Wasserstoffbrückenbindungen auf. Trotz der relativ starken nichtkovalenten Wechselwirkungen kommen sich die spintragenden NO-Gruppen mit 468 pm nicht sehr nahe, weshalb im Vorfeld nur schwache intermolekulare magnetische Austauschwechselwirkungen erwartet wurden.

Die Messungen ergaben antiferromagnetisches Verhalten bei tiefen Temperaturen (Abb. 40). Die theoretischen Daten wurden mit dem CURIE-WEISS-Gesetz berechnet. Die WEISS-Konstante liegt bei -0.95 K. Für unabhängige Spins werden für $\chi_{\text{mol}} \cdot T$ bei einer Probe mit einem Spin $S = \frac{1}{2}$ Werte von 0.375 emu K /mol erwartet. Die Messwerte von **36** für $\chi_{\text{mol}} \cdot T$ bei hohen Temperaturen entsprechen nahezu diesem Verhalten.

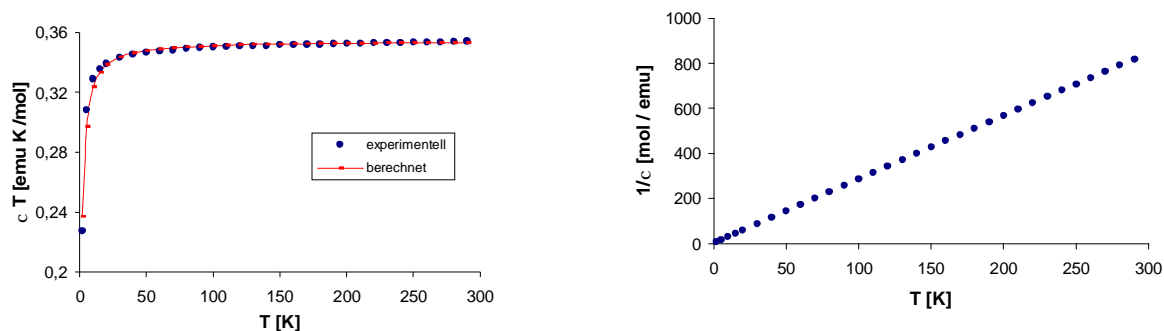
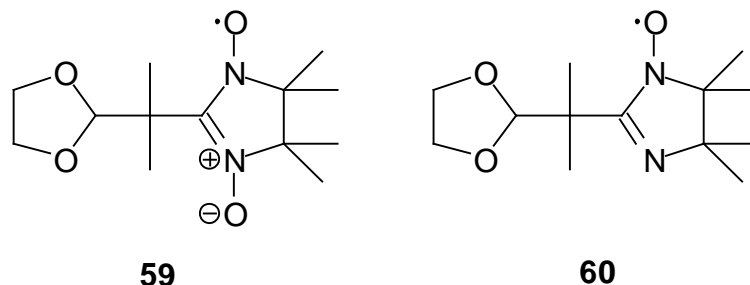


Abb. 40 Auftragungen des Produktes aus der magnetischen Suszeptibilität χ und T vs T und der reziproken magnetischen Suszeptibilität χ_{mol}^{-1} vs T der Verbindung **36**. Die berechneten Werte (rote Linie) wurden mit einem linearen Modell für antiferromagnetisch gekoppelte Spins angepasst.^[153]

9.5 2-[1-(1,3-Dioxolan-2-yl)-1-methylethyl]-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxyl-imidazolin-1-oxid (**59**) und 2-[1-(1,3-Dioxolan-2-yl)-1-methylethyl]-4,4,5,5-tetramethyl-imidazolin-1-oxid (**60**)



Die Verbindungen **59** und **60** weisen geringe Unterschiede in der Molekülstruktur auf. Die Abstände der magnetischen Zentren unterscheiden sich jedoch stark. Die kürzesten intermolekularen Abstände der Sauerstoffatome benachbarter NO-Gruppen betragen im Kristall von **59** 442 pm und von **60** 585 pm. Die Suszeptibilitätsmessungen unterstreichen diese Strukturunterschiede mit unterschiedlich starken antiferromagnetischen Verhalten (Abb. 41 und 42; **59** $\theta = -2.41$ K, **60** $\theta = -0.31$ K).

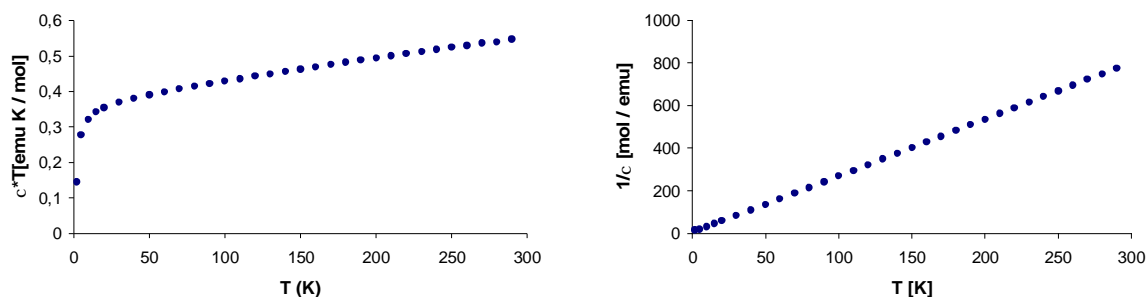


Abb. 41 Magnetische Messungen von **59**.

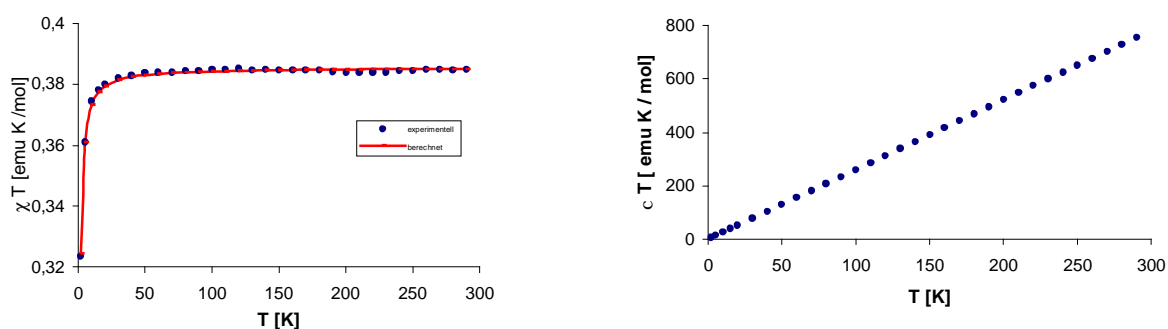
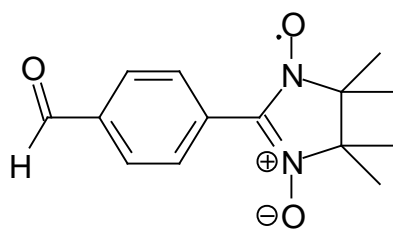


Abb. 42 Magnetische Messungen von **60**. Die berechneten Werte (rote Linie) wurden mit einem linearen Modell für antiferromagnetisch gekoppelte Spins angepasst.^[153]

9.6 *p*-(4,4,5,5-Tetramethyl-1-oxid-3-oxylimidazolin-2-yl)benzaldehyd (**51**)



51

Vom aromatisch substituierten Nitronylnitroxid **51** wurden die magnetischen Daten bereits gemessen.^[145] Die eigenen Messungen ergaben für θ -6.15 K (Abb. 43)(Lit.: θ = -6.9 K). Bei tiefen Temperaturen konnten relativ starke antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen gemessen werden.

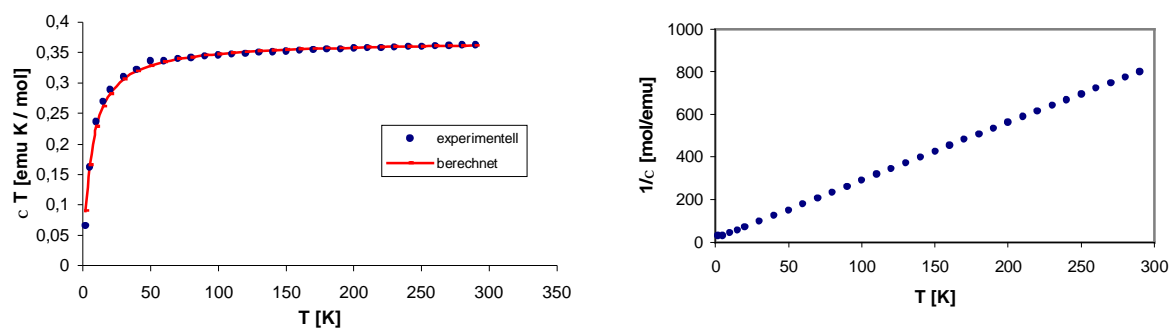
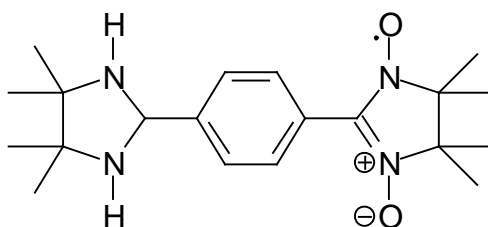


Abb. 43 Magnetische Messungen von **51**. Die berechneten Werte (rote Linie) wurden mit einem linearen Modell für antiferromagnetisch gekoppelte Spins angepasst.^[153]

9.7 1-(4',4',5',5'-Tetramethyl-1'-oxid-3'-oxylimidazolin-2'-yl)-4-(4'',4'',5'',5''-tetramethylimidazolidin-2''-yl)benzol (**50**)



50

Die Kristallstruktur von **50** weist Hohlräume mit Lösungsmiteleinlagerungen auf. Die sperrigen Moleküle bewirken große Abstände der magnetisch aktiven NO-Gruppen zueinander ($d_{\text{NO} \dots \text{ON}} = 483$ pm). Es resultieren schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen bei tiefen Temperaturen ($\theta = -3.56$ K) (Abb. 44).

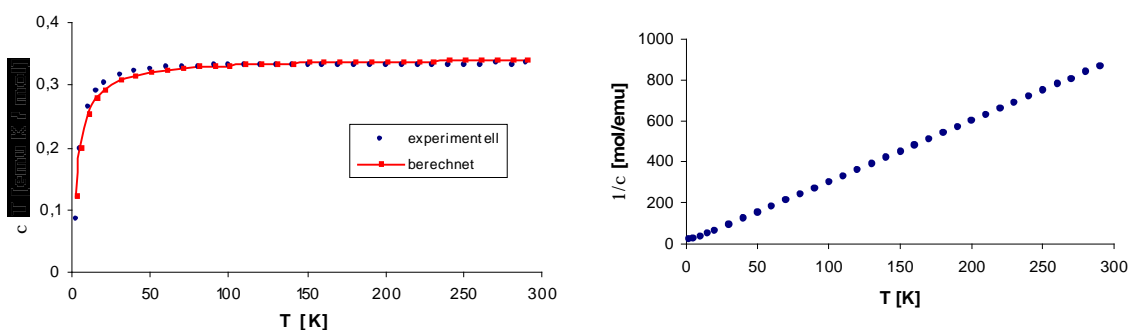
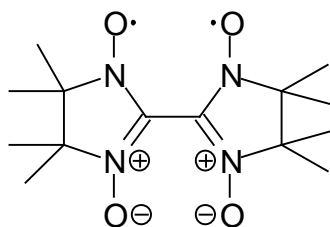
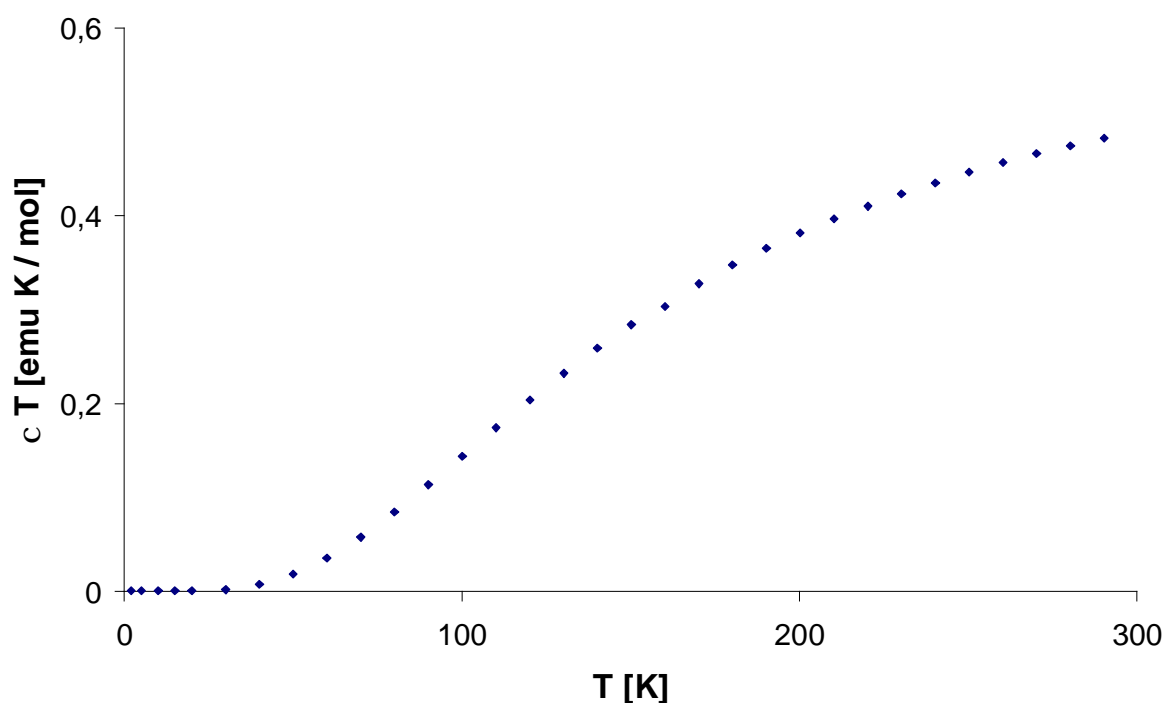


Abb. 44 Magnetische Messungen von **50**.

9.8 Bis[2,2'-(1-oxyl-3-oxido-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl)] (79)**79**

Die Suszeptibilitätsmessungen von **79** ergaben für die Temperaturabhängigkeit von $\chi_{\text{mol}}T$ einen ungewöhnlichen Kurvenverlauf (Abb. 45). Das Maximum der Kurve ist bei Raumtemperatur zu finden, mit einem Wert für $c_m T$ von 0.48 emu K / mol. Dieser Wert ist niedriger als für zwei unabhängige Spins erwartet wird (0.75 emu K / mol) und ein deutliches Zeichen für die Überlappung der magnetischen Orbitale resultierend in ausgeprägten intramolekularen antiferromagnetischen Austauschwechselwirkungen.

**Abb. 45** Temperaturabhängigkeit von $\chi_{\text{mol}} \cdot T$ der Verbindung **79**.

Im χ_{mol} - T Diagramm beobachtet man bei 180 K ein Maximum und mit fallender Temperatur ein Absinken von χ_{mol} fast bis null (Abb. 46). Dieser Kurvenverlauf ist nicht mit dem CURIE-Gesetz zu erklären. Die mit fallender Temperatur abnehmenden χ_{mol} - Werte zeigen, dass der Grundzustand des Biradikals durch den Gesamtspin $S = 0$ charakterisiert ist, hervorgerufen durch die antiparallele Kopplung der beiden Spins. Bei hoher Temperatur liegt weitgehend Gleichverteilung auf Singulett- und Triplettzustand vor. Mit sinkender Temperatur wird entsprechend einer BOLTZMANN-Verteilung das angeregte Triplett entvölkert, das Singulett hingegen zunehmend besetzt. Bei einer Temperatur unterhalb von 20 K ist lediglich das unmagnetische Singulett besetzt. Das Ansteigen der Kurve bei Werten unterhalb von 10 K ist auf geringe paramagnetische Verunreinigungen in der Probe zurückzuführen.

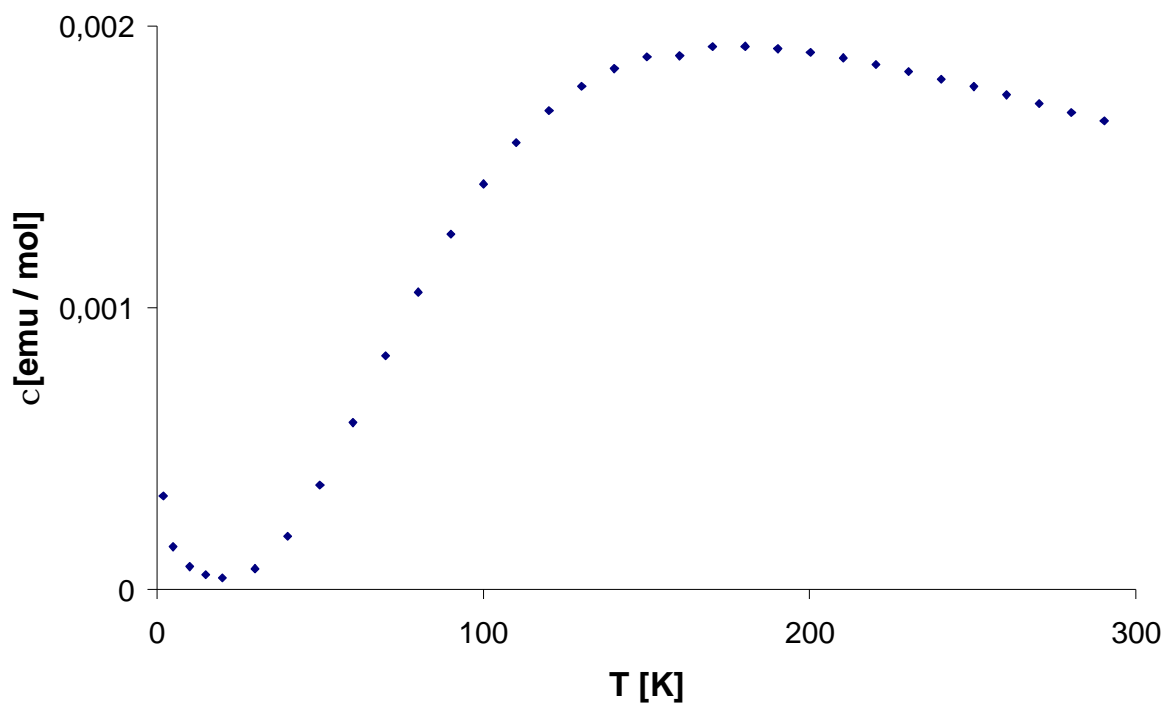


Abb. 46 Temperaturabhängigkeit von χ_{mol} der Verbindung **79**.

9.9 Zusammenfassung der magnetischen Messungen

Die makroskopischen magnetischen Eigenschaften der hergestellten Nitronyl-nitroxide und Iminonitroxide wurden mithilfe eines SQUID-Magnetometers gemessen.

Alle Verbindungen weisen bei tiefen Temperaturen antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen auf (Tabelle 7).

Tabelle 7 Ergebnisse der magnetischen Messungen.

Verbindung	Theta-WEISS θ [K]
17	- 2.39
19	- 1.49
20	Polymorph
29	- 0.47
30	- 0.93
36	- 0.95
50	- 3.56
51	- 6.15
59	- 2.41
60	- 0.31

Die magnetischen Eigenschaften der organischen Radikale hängen von ihrer relativen Orientierung im Kristall ab. Starke *intermolekulare* antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen werden dann erwartet, wenn die SOMO's der NO-Gruppen direkt überlappen. Für alle anderen Anordnungen der Radikale im Kristall sind ferromagnetische oder antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen möglich. Wenn die *intermolekularen* Abstände benachbarter NO-Gruppen zu groß werden (> 500 pm), können auch andere Kontakte eine Rolle spielen. In aromatisch substituierten Nitronylnitroxiden können die nichtkovalenten C(sp²)-H...ON Wechsel-

wirkungen magnetische Austauschwechselwirkungen bewirken. Die $C(sp^3)-H\cdots ON$ Wechselwirkungen der Methylgruppen des Fünfringes ergeben nach dem McCONNELL-Modell schwache ferromagnetische Wechselwirkungen, wenn die Spindichte auf den Wasserstoffatomen negativ ist. Schwache antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen sollten bei positiver Spindichte dieser Wasserstoffatome zustande kommen.

Bereits geringe Unterschiede der Molekülsymmetrie führen zu unterschiedlichen WEISS-Konstanten, sodass es bei der Betrachtung des Moleküls kaum möglich erscheint, die magnetischen Eigenschaften vorherzusagen.

Das Nitronylnitroxid **59** und das Iminonitroxid **60** sind mit dem gleichen Substituenten versehen. Die Festkörperstrukturen sind jedoch sehr unterschiedlich. Die spintragenden NO-Einheiten kommen sich unterschiedlich nahe (Verbindung **59**: $d_{NO\cdots ON} = 442$ pm, Verbindung **60**: $d_{NO\cdots ON} = 585$ pm). Es resultieren verschiedene WEISS-Konstanten (Verbindung **59**: $\theta = -2.41$ K, Verbindung **60**: $\theta = -0.31$ K).

Die aromatisch substituierten Nitronylnitroxide **50** und **51** weisen, vergleichend mit den anderen hergestellten Radikale betrachtet, die stärksten antiferromagnetischen Wechselwirkungen bei tiefen Temperaturen auf. Offensichtlich spielt der aromatische Substituent bei der Ausbreitung des kollektiven Magnetismus eine gewichtige Rolle (s. Kap. 11.1, quantenchemische Berechnungen). Es finden relevante magnetische Austauschwechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen des Phenylrings des einen Moleküls und dem Sauerstoffatom der NO-Gruppe des benachbarten Moleküls statt: $C(sp^2)-H\cdots ON$.

Im Fall der Verbindung **20** findet bei tiefen Temperaturen ein Phasenwechsel vom ferromagnetischen- in den antiferromagnetischen Zustand statt.

Das Bis-nitronylnitroxid **79** weist für die magnetischen Messungen aus $c_M T$ gegen T bei hohen Temperaturen einen viel geringeren Wert auf, als für zwei unabhängige Spinmomente erwartet wird (gemessen: 0.48 emu K mol⁻¹, berechnet: 0.75 emu K mol⁻¹). Der Grund ist die Überlappung der SOMO's im Molekül, resultierend in antiferromagnetische Kopplung der beiden ungepaarten Elektronen. Mit tiefer werdenden Temperaturen nimmt die intramolekulare antiferromagnetische Kopplung sprunghaft zu.

10 ESR-spektroskopische Untersuchungen der Nitronylnitroxide

Eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung von paramagnetischen Stoffen und somit auch von Nitronylnitroxid-Radikalen ist die Elektronen Spin Resonanz (ESR) - Spektroskopie. Die ESR-Spektroskopie beruht auf Messungen des magnetischen Moments des Elektrons, das mit dem Elektronenspin (Eigendrehimpuls) verknüpft ist. Mit dieser Methode ist es möglich, die Struktur und Konformation der Radikale aufzuklären.^[107-112] Selbst Radikale mit einer kurzen Lebenszeit können untersucht werden, indem sie kontinuierlich im Probenraum (*Cavity*) des ESR-Spektrometers erzeugt werden. ESR-Spektren sind durch den g-Faktor (g-Wert) und die Hyperfeinaufspaltungen (HFS) charakterisiert.

Der g-Wert entspricht bei konstanter Mikrowellenfrequenz der Lage des Spektrenschwerpunktes im Feld. Er charakterisiert die Gesamtwellenfunktion des ungepaarten Elektrons. Da bei organischen Radikalen das magnetische Bahnmoment weitgehend unterdrückt ist, werden Beiträge ermittelt, die dem Wert des freien Elektrons nahekommen.¹⁵⁾ Die Abweichungen der gemessenen g-Werte von g_e können qualitativ durch die Spin-Bahn-Wechselwirkungen des freien Elektrons in angeregten Zuständen des Moleküls beschrieben werden. Besonders starke Spin-Bahn-Kopplungen sind dann zu erwarten, wenn es energetisch tief liegende angeregte Zustände gibt. Die g-Werte sind für jedes Radikal unterschiedlich und somit charakteristisch für die jeweilige Verbindung.

Informationen über die Radikale können anhand der Hyperfeinstruktur gewonnen werden. Dieses ist eine Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den benachbarten magnetischen Kernen. Hierbei sind zwei Kopplungsmechanismen wichtig. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und dem magnetischen Kern ist anisotrop und spielt bei Untersuchungen in Lösung kaum eine Rolle. Die Fermikontakt-Wechselwirkung hingegen ist isotrop und ist bei Messungen in Lösungsmitteln aufgrund der BROWNSchen Molekularbewegung der einzige Kopplungsmechanismus.

¹⁵⁾ Der Wert des freien Elektrons beträgt $g_e=2.002319$

10.1 ESR-Spektren der Nitronylnitroxid-Radikale

Aufgrund der Kopplung mit zwei äquivalenten Stickstoffatomen weisen die ESR-Spektren der Nitronylnitroxide fünf Hauptlinien im Intensitätsverhältnis 1:2:3:2:1 auf. Weitere Wechselwirkungen des ungepaarten Elektrons mit Atomen, die magnetisch aktive Kerne besitzen ($I \neq 0$) spalten die Hauptlinien des ESR-Spektrums in zusätzliche $2I + 1$ Linien auf. Die Stickstoff-Kopplungskonstanten $a(N)$ sind, wegen der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons auf die beiden identischen Stickstoffatome nur halb so groß wie bei einfachen Nitroxid-Radikalen.

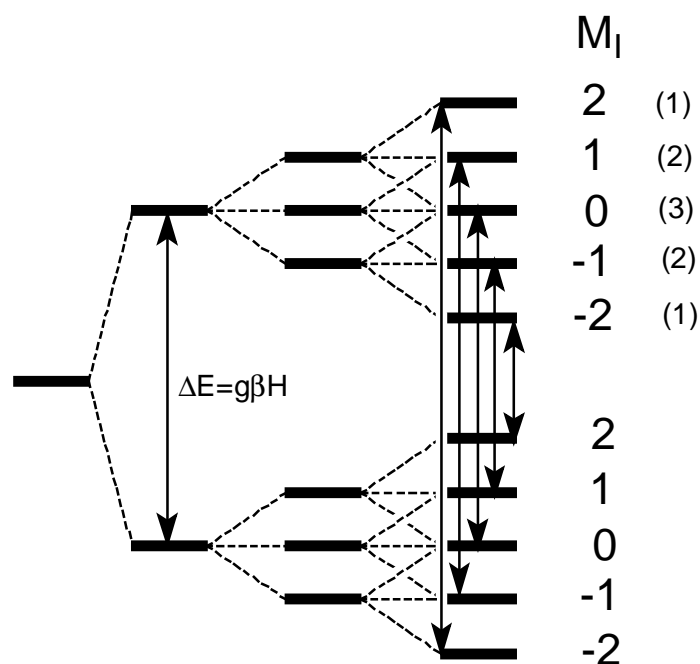


Abb. 47 Energieniveauschema der Hyperfein-Levels für zwei äquivalente Kerne mit dem Kernspin $I = 1$. Die Zahlen in den Klammern geben die Entartung der jeweiligen Level wieder.

Das X-Band-Spektrum von **36**, gemessen in Chloroform, steht exemplarisch für die der anderen Nitronylnitroxide. Der g_{iso} -Wert = 2.0070 liegt nahe dem des freien Elektrons ($g_e = 2.0023$). Abweichungen kommen durch Spin-Bahn-Kopplungen zustande.

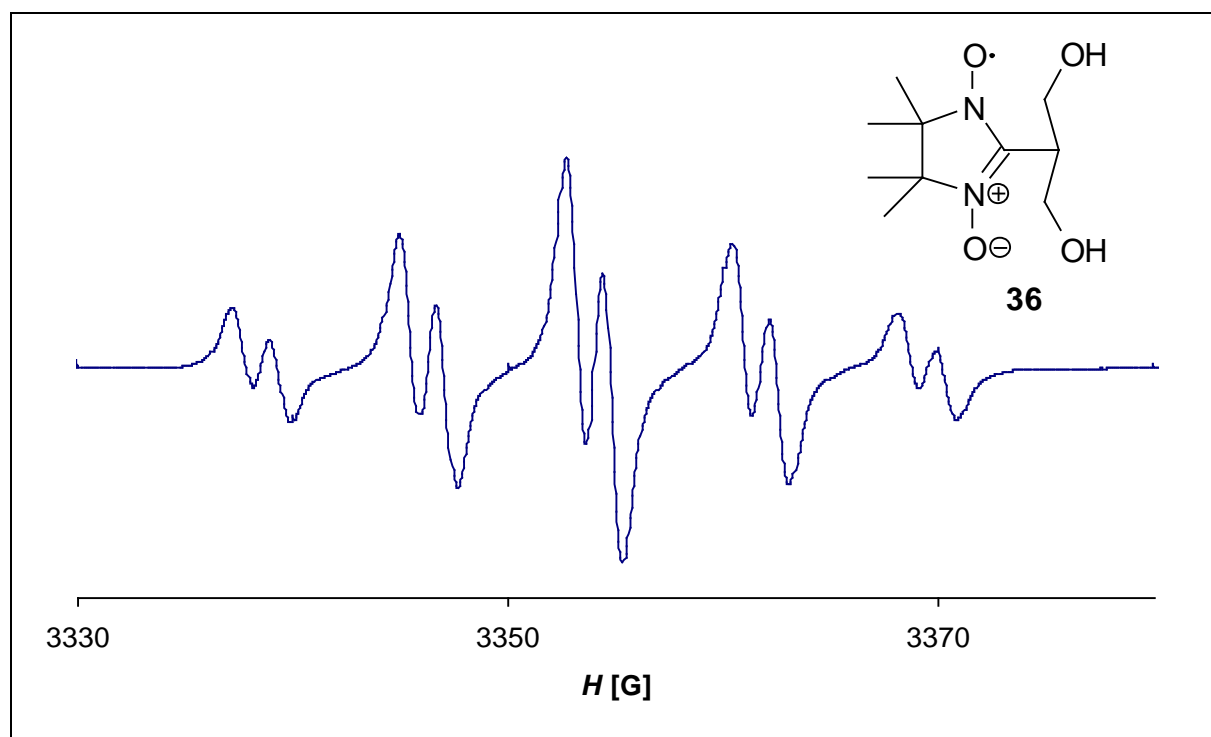


Abb. 48 X-Band ESR-Spektrum von **36** in Chloroform bei 298 K.

Im Spektrum der Verbindung **36** kann eine Kopplung des freien Elektrons mit dem β -Wasserstoffatom beobachtet werden. Diese Kopplung ruft eine zusätzliche Dublettstruktur hervor.

Die g_{iso} -Werte und Kopplungskonstanten der anderen untersuchten Nitronylnitroxide sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Gemessen wurde jeweils in Chloroform bei Raumtemperatur. Die Abweichungen der g_{iso} -Werte vom g_{e} -Wert des freien Elektrons sind charakteristisch für Nitronylnitroxide. Für Nitroxid-Radikale werden g_{iso} -Werte im Bereich von 2.0055 bis 2.0070 erwartet.^[42]

Tabelle 8 ESR-Spektroskopie Messergebnisse der untersuchten Nitronylnitroxid-Radikale.

Verbindung	Kopplungskonstante [G]		g _{iso} -Wert
	a(¹⁴ N)	a(H _β)	
17	7.70	--	2.00670
19	7.60	--	2.00670
30	7.69	--	2.00662
36	7.75	1.68	2.00697
50	7.65	--	2.00674
56	7.55	--	2.00740
59	7.45	--	2.00672

In allen Spektren waren die fünf Hauptlinien im Intensitätsverhältnis 1:2:3:2:1 zu erkennen. Die Stickstoff-Kopplungskonstanten a(¹⁴N) liegen im Bereich von 7.45 – 7.75 G. Typische Werte für Stickstoff-Kopplungskonstanten von einfachen Nitroxid-Radikalen liegen im Bereich von 15 G.^[134] Die Stickstoff-Kopplungskonstanten der Nitronylnitroxide weisen im allgemeinen Werte zwischen 6.5 und 7.5 auf.^[150]

10.2 ESR-Spektren der Iminonitroxid-Radikale

Bei den Iminonitroxid-Radikalen koppelt das ungepaarte Elektron mit zwei nichtäquivalenten Stickstoffatomen. Es treten neun Hauptlinien auf, welche häufig überlappen und eine Aufspaltung in sieben Hauptlinien ergeben. Die Intensität der Linien beträgt 1:1:2:1:2:1:1. Stellvertretend für die untersuchten Iminonitroxide ist in Abb. 49 das Spektrum von 2-[1-(1,3-Dioxolan-2-yl)-1-methylethyl]-4,4,5,5-tetramethyl-imidazolin-1-oxid (**60**) zu sehen. Die Messergebnisse der anderen Iminonitroxide sind in Tab. 9 zusammengefasst.

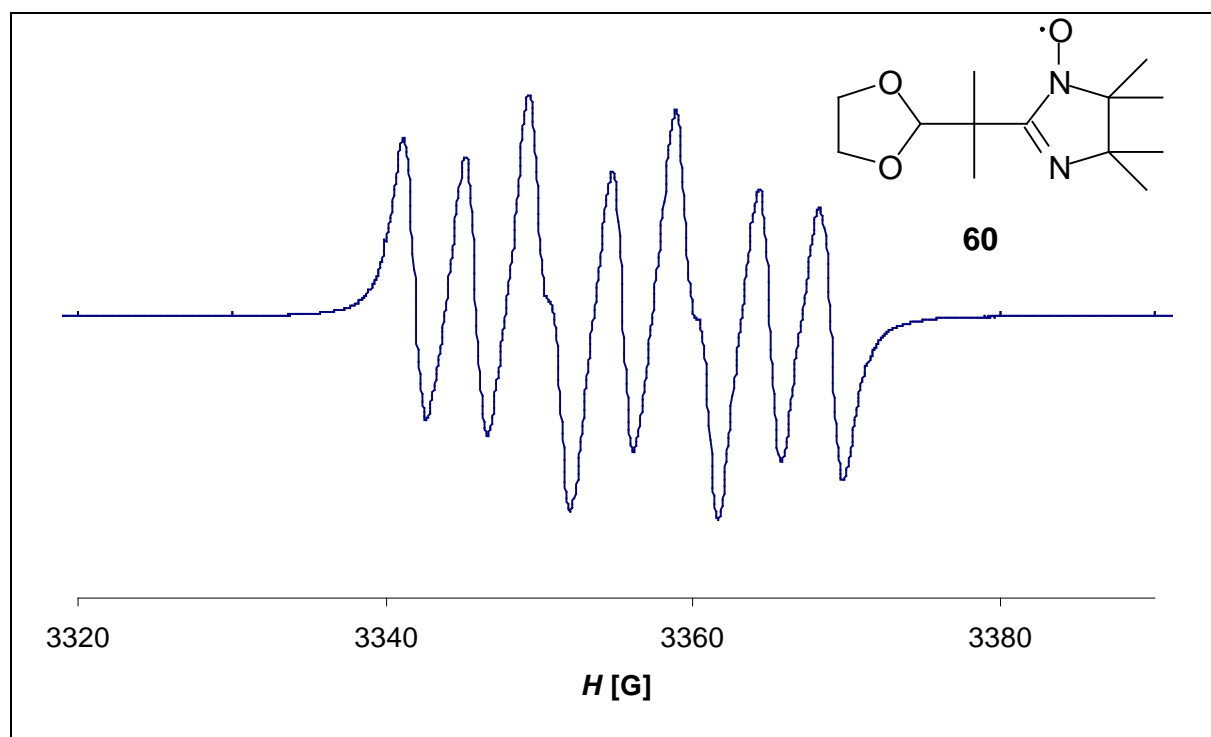


Abb. 49 X-Band ESR-Spektrum von **60** in Chloroform bei 298 K.

Alle Messungen aus Tab. 9 wurden bei Raumtemperatur in einer Chloroform-Lösung durchgeführt.

Tabelle 9 Kopplungskonstanten und g_{iso} -Werte der Iminonitroxide.

Verbindung	Kopplungskonstanten [G]			g_{iso} -Wert
	$a(^{14}\text{N1})$	$a(^{14}\text{N2})$	$a(\text{H}_\beta)$	
20	4.20	8.37		2.00652
35	4.10	9.30		2.00657
48	4.30	8.90		2.00650
49	4.43	8.60	1.20	2.00634
60	4.06	8.22		2.00652

10.3 ESR-Spektren der Bis-Nitronylnitroxid-Radikale und Bis-Iminonitroxid-Radikale

Im Gegensatz zu den Monoradikalen können bei den Biradikalen zusätzlich anisotrope Wechselwirkungen zwischen den beiden Elektronen auftreten. Diese kommen dadurch zustande, dass das magnetische Moment des einen Elektrons am Ort des anderen ein zusätzliches Magnetfeld erzeugt.

Das Raumtemperatur ESR-Spektrum von Bis[2,2'-(1-oxyl-3-oxido-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl)] (**79**) weist ein breites Signal auf. Die Hyperfeinaufspaltung ist schlecht zu erkennen, da intramolekulare Dipol-Dipol Wechselwirkungen eine bessere Auflösung des Spektrums verhindern. Der Peak-zu-Peak Abstand ΔH_{pp} beträgt 675 Gauss (Abb. 50).

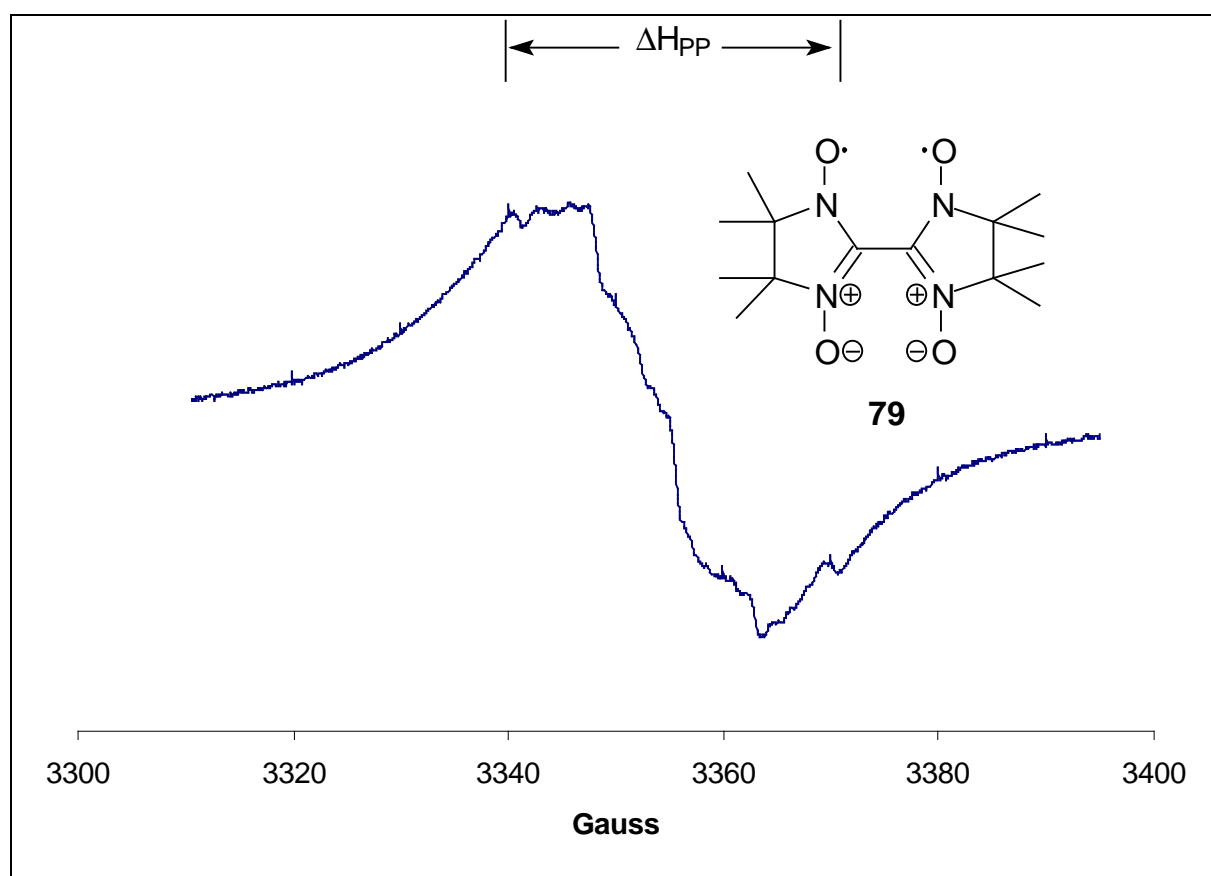


Abb. 50 X-Band ESR-Spektrum von **79** bei 298 K, gemessen in Chloroform.

Das Festkörper-ESR-Spektrum von **79**, gemessen bei Raumtemperatur, zeigt im X-Band ein breites isotropes Signal mit einer Linienbreite von 22 G.

Desweiteren wurde eine ESR-Messung bei 77 K in Dichlormethan-Matrix durchgeführt (Abb. 51). Bei dieser Temperatur erstarrt Dichlormethan glasartig. Dadurch sollte eine isotrope, zeitlich konstante räumliche Verteilung der paramagnetischen Teilchen vorliegen. Zu erkennen sind sechs ESR-Linien, die paarweise den Kristallresonanzen in den drei Richtungen der Hauptachsen x, y und z entsprechen. Gut zu erkennen ist die Halbfeldresonanz (inset Abb. 51) bei 1700 Gauss. Der Halbfeldresonanz sind Elektronenübergänge bei halben Wert des für Dubletttradikale erforderlichen Feldes zuzuordnen. Physikalisch kann dieser Übergang durch eine Mischung der Spinfunktionen für die Magnetquantenzahlen $m=+1$ und $m=-1$, infolge einer Dipolkopplung, umschrieben werden. Dadurch werden $\Delta m=2$ -Übergänge erlaubt. Die genaue Lage der Halbfeldresonanz ist von der Orientierung der glasartig erstarrten Kristalle zum Magnetfeld abhängig. Die Halbfeldresonanz ist der Beweis für das Vorliegen des Biradikals im Triplett-Zustand.

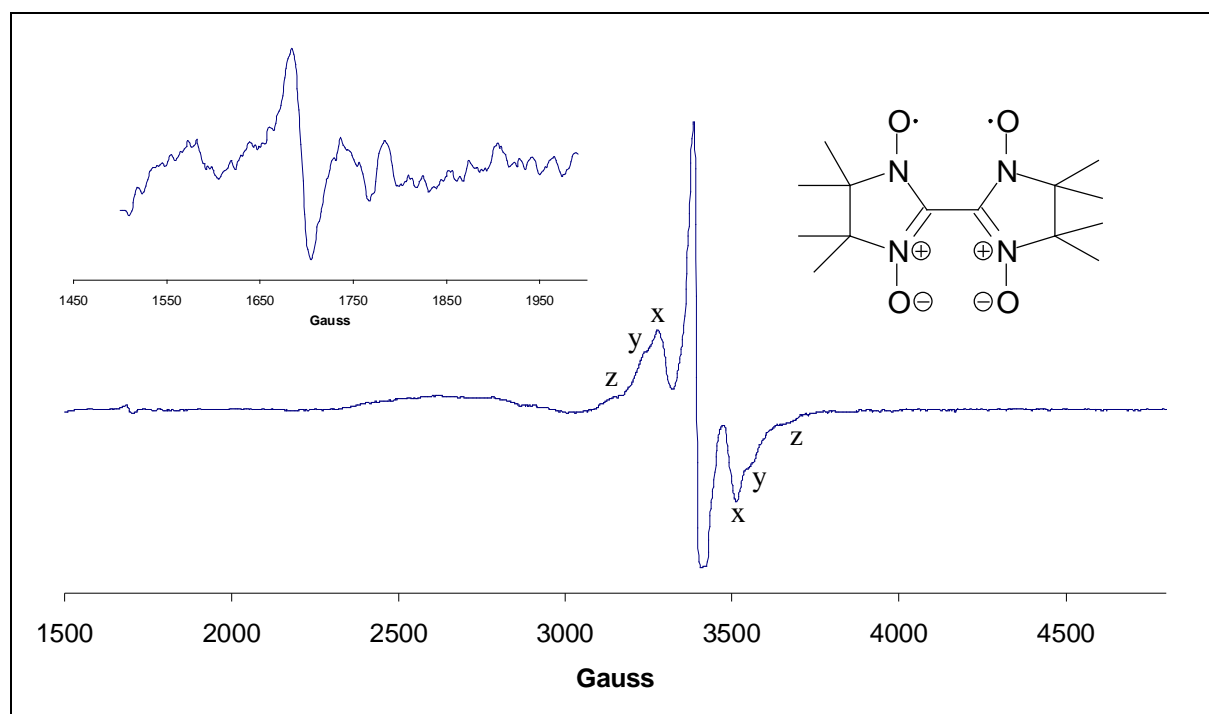


Abb. 51 X-Band ESR-Spektrum von **79** gemessen in einer Dichlormethan-Matrix bei 77 K. Inset: Halbfeldresonanz des Triplett-Radikals.

Zwischen den magnetischen Momenten der Elektronen tritt eine magnetische Dipolkopplung auf, welche nur durch die Entfernung der beiden Elektronen voneinander bestimmt wird. Aus der Größe des Nullfeldparameters D lassen sich nach Gl. 12 Abschätzungen für den mittleren Abstand der beiden Triplettelektronen gewinnen.^[136-138]

$$D = \frac{3}{4} (g\mu_B)^2 \frac{1}{r^3} \Leftrightarrow D = \frac{0.433g^2}{r^3} \Leftrightarrow r = \sqrt[3]{\frac{0.433g^2}{D}} \quad (12)$$

Durch die experimentelle Beobachtung einer Nullfeldaufspaltung wird der Triplettcharakter des paramagnetischen Moleküls gesichert. Neben dem Triplett-Zustand kann bei 77K aber auch der Singulett-Zustand vorliegen. Die SQUID-Messungen von **79** (s. Kap. 9) deuten auf das Vorliegen beider Zustände bei 77 K hin. Mit tiefer werdenden Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht zunehmend zum Singulett-Zustand. Der Singulett-Zustand ist der Grundzustand, was durch die quantenchemischen Rechnungen (s. Kap. 11) und SQUID-Messungen (s. Kap. 9) verdeutlicht wird.

Durch die Dipolwechselwirkung der Elektronen wird die $\Delta m = \pm 1$ Entartung aufgehoben. Der Energieunterschied der beiden Terme wird durch die Nullfeldaufspaltung $2E$ angegeben. Die Größe E ist ein Maß für die Nichtäquivalenz der x- und y-Achse des Moleküls und liefert somit bei Untersuchungen der Molekülstruktur Anhaltspunkte über die Symmetrie des Moleküls. Experimentell kann E durch Gl. 13 bestimmt werden.

$$E = \frac{DH_{xx} - D}{3} \quad (13)$$

In Gl. 13 bedeutet ΔH_{xx} der Abstand der Maxima beider x-Signale voneinander.

Für Verbindung **79** konnten auf diesem Wege die Nullfeldaufspaltungsparameter von $D = 0.0199 \text{ cm}^{-1}$ und $E = 0.0007 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt werden. Daraus wurde ein mittlerer Abstand der beiden Triplettelektronen von $r = 443 \text{ pm}$ errechnet.

Der Nullfeldparameter D liefert Informationen über die Elektronenverteilung oder Delokalisierung der ungepaarten Elektronen. Je mehr diese Elektronen delokalisiert sind, desto kleiner wird D . Aufgrund von Gl. 12 wird mit zunehmenden D -Faktor der Abstand der Triplett-Elektronen kleiner. Der Wert $D = 0.0199 \text{ cm}^{-1}$ für **79** deutet auf stark delokalisierte Triplett-Elektronen hin. Die ungepaarten Elektronen sind voll-

ständig über die vier NO-Gruppen und den verbrückenden α -Kohlenstoffatomen delokalisiert. Zum Vergleich beträgt der D-Wert für das Triplett-Naphthalin $D = 0.1003 \text{ cm}^{-1}$.^[146-148] Der Nullfeldparameter E liefert direkte Informationen über die Abweichungen von der Zylindersymmetrie. Für ein vollkommen symmetrisches Teilchen, wie bspw. das lineare Triplett-Methylen wird $E = 0$. Die experimentelle Beobachtung, dass E ungleich 0 ist, deutet darauf hin, dass die Verbindung nicht linear sein kann. Der Wert $E = 0.0007 \text{ cm}^{-1}$ für **79** weist allerdings auf eine hohe zylindersymmetrische Geometrie der Verbindung hin. Der Vergleichswert $E = 0.0137 \text{ cm}^{-1}$ für das Triplett-Naphthalin verdeutlicht diese Aussage.^[146] Die geringe Abweichung von der Zylindersymmetrie ermöglicht erst die vollständige Delokalisierung der ungepaarten Elektronen über die beiden ONCNO-Fragmente. Das unsubstituierte Bis-Nitronylnitroxid (**71**) ist in methanolischer Lösung über mehrere Tage stabil. Erstmals konnte von dieser Verbindung ein ESR-Spektrum bei 77 K gemessen werden (Abb. 52). Die für den Triplett-Zustand charakteristischen sechs ESR-Linien sind zu erkennen. Auch konnte von dieser Verbindung eine Halbfeldresonanz festgestellt werden.

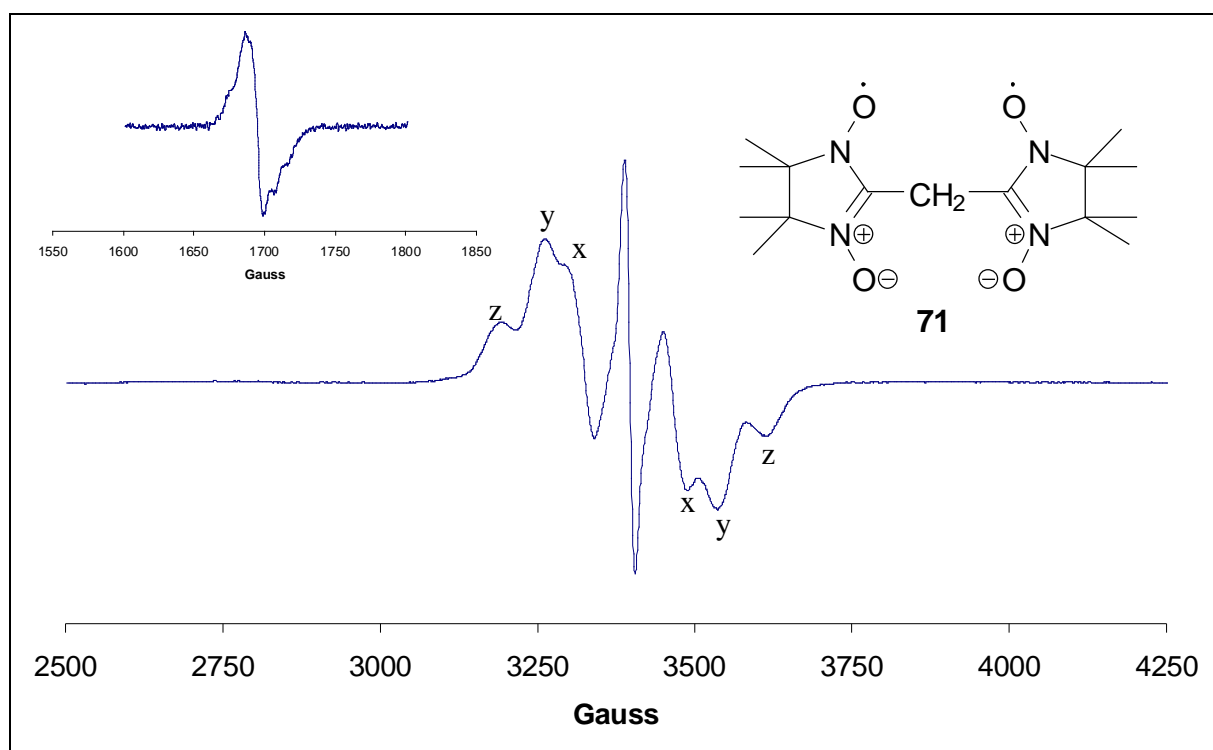


Abb. 52 X-Band ESR-Spektrum von **71** gemessen in Methanol bei 77 K.

Die Halbfeldresonanz bei $g = 4$ zeigt eine nichtaufgelöste Hyperfeinaufspaltung durch die ^{14}N -Kerne (Abb. 52, inset).

Aus einer Simulation des Triplett-Spektrums von **71** (Abb. 53) wurden optimierte Werte von $D = 0.0197 (\pm 0.0002) \text{ cm}^{-1}$ und $E = 0.0007 (\pm 0.0011) \text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Der mittlere Abstand der Triplettelektronen errechnet sich aus diesen Werten zu $r = 444 (\pm 3) \text{ pm}$.

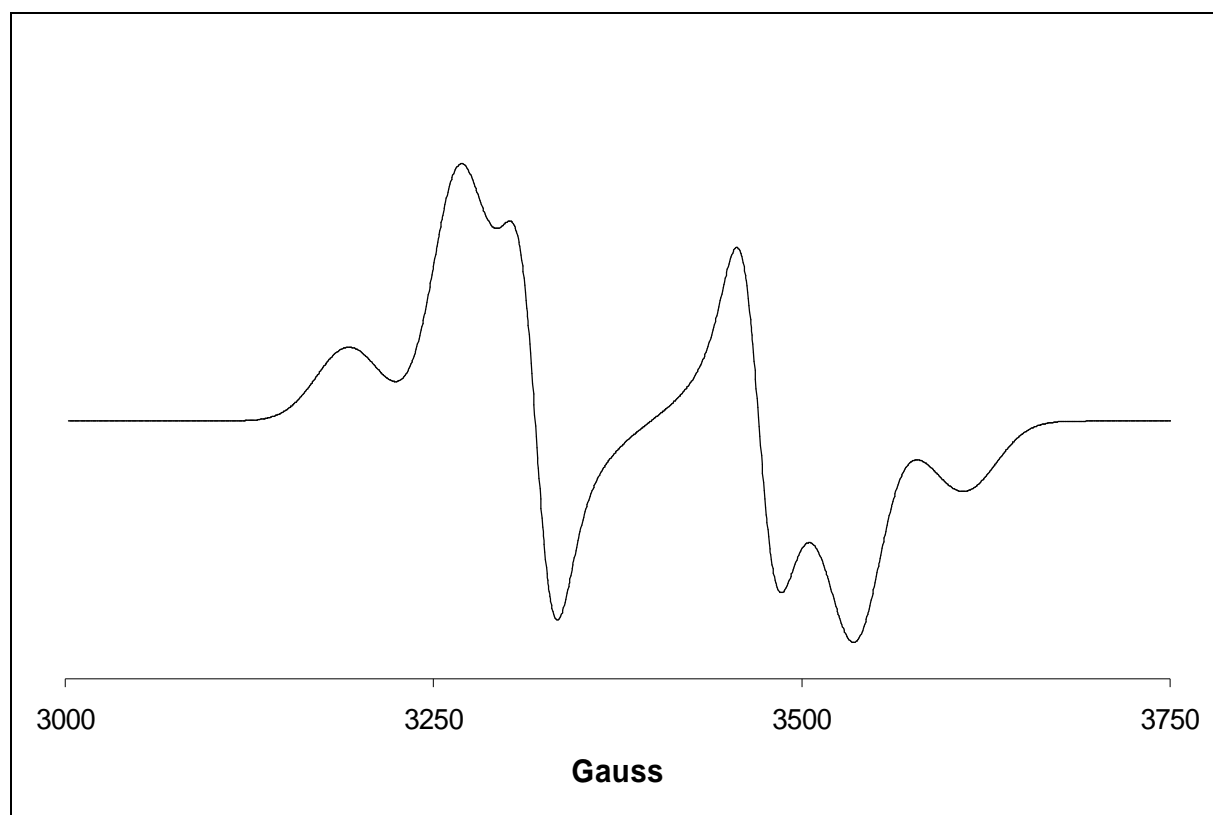


Abb. 53 Simuliertes Triplett-ESR-Spektrum von **71** mit $D = 0.0197 \text{ cm}^{-1}$, $E = 0.0007 \text{ cm}^{-1}$. Die Werte für die Komponenten des g -Tensors betragen $g_x = 2.0075$, $g_y = 2.0040$ und $g_z = 2.0050$.

Die Werte der Nullfeldaufspaltungsparameter für **71** sind ähnlich denen von Verbindung **79**. Auch in diesem Fall handelt es sich um ein nahezu zylindersymmetrisches Molekül mit großer Delokalisierung der ungepaarten Elektronen.

Das ESR-Spektrum des Dimethyl-substituierten Bis-Iminonitroxids (**78**) weist ebenfalls die für einen Triplett-Zustand charakteristischen sechs Hauptlinien auf

(Abb. 54). Das Spektrum umfasst einen Peak-zu-Peak Abstand (Gesamtbreite) von $\Delta H_{pp} = 853$ G.

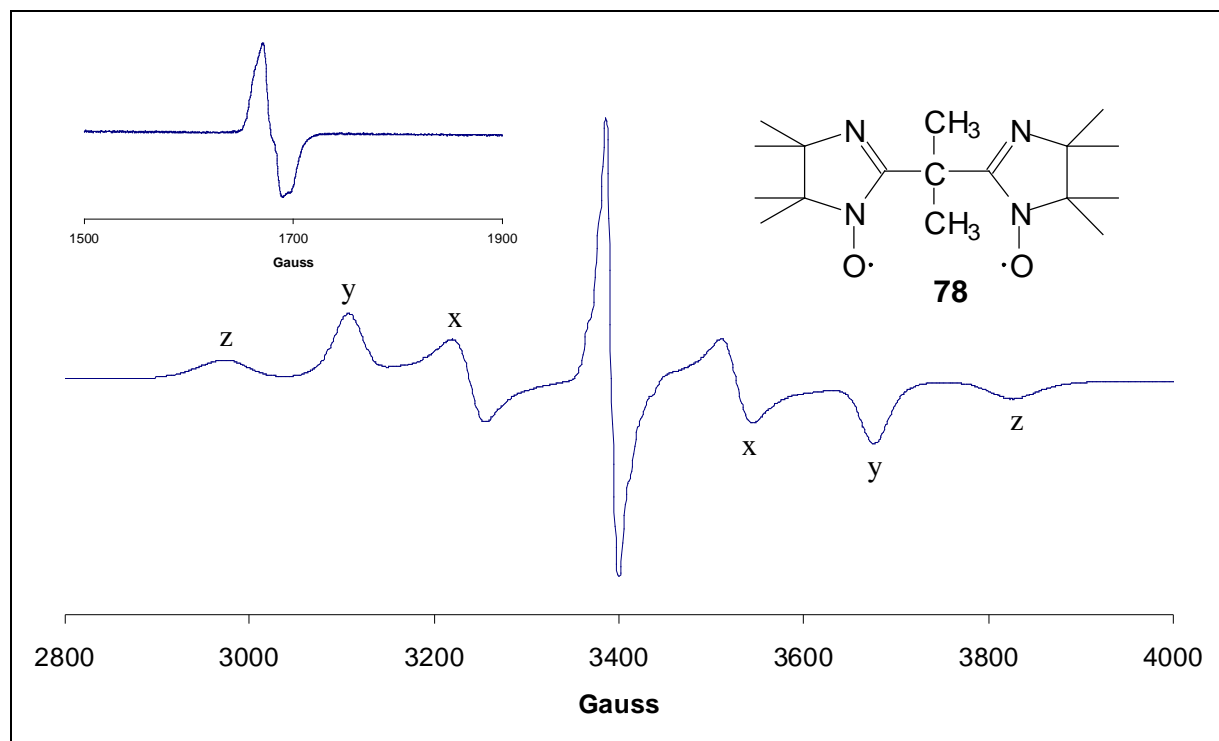


Abb. 54 X-Band ESR-Spektrum von **78** bei T=77K. Inset: Halbfeldresonanz mit nichtaufgelöster Hyperfeinaufspaltung durch die ^{14}N -Kerne.

Es wurde eine Spektrensimulation für **78** durchgeführt (Abb. 55). Danach konnten die Nullfeldaufspaltungparameter zu $D = 0.0398 (\pm 0.0024) \text{ cm}^{-1}$ und $E = 0.0043 (\pm 0.0003) \text{ cm}^{-1}$ verfeinert werden. Der daraus berechnete mittlere Abstand der ungepaarten Elektronen beträgt $r = 353 (\pm 7) \text{ pm}$.

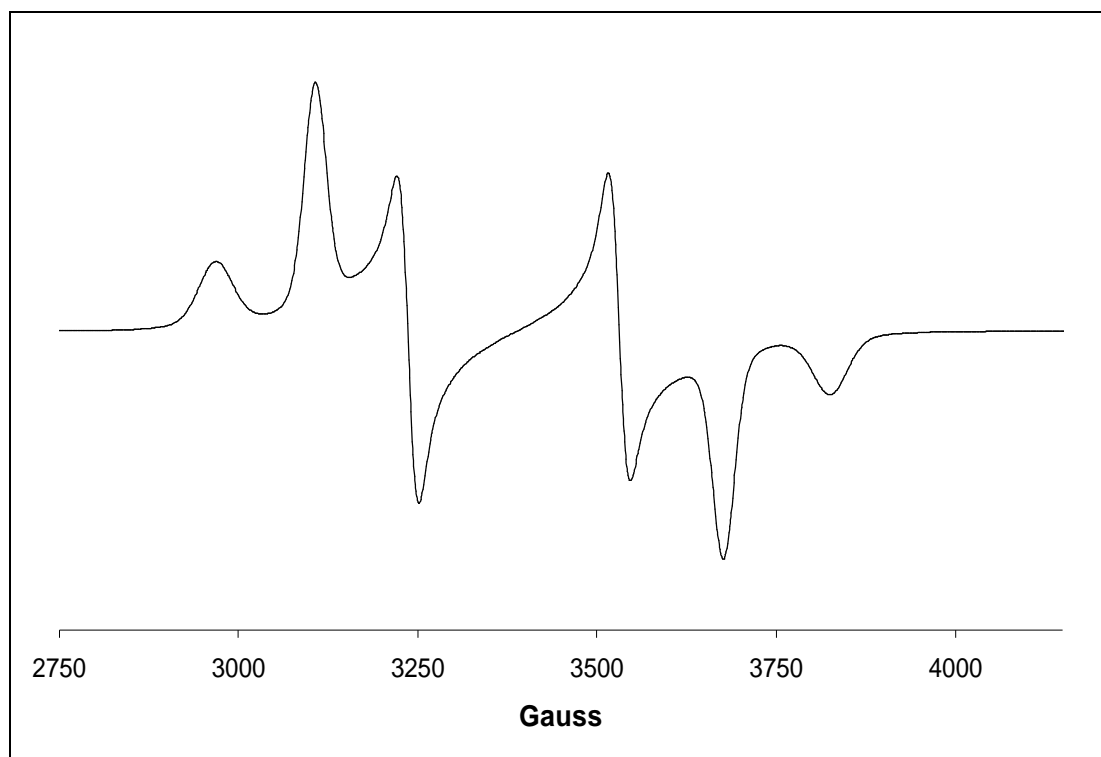


Abb. 55 Spektrens simulation von **78**. Die Simulation erfolgte mit Werten von $D = 0.0398 \text{ cm}^{-1}$, $E = 0.0043 \text{ cm}^{-1}$ und von $g_x = 2.0080$, $g_y = 2.0050$ und $g_z = 2.0050$ für die Hauptkomponenten des g -Tensors.

Im Vergleich zu den anderen Hochspinsystemen **71** und **79** sind bei der Verbindung **78** die D und E -Werte größer und der Abstand der Triplett-Elektronen kleiner. Dieses weist auf eine weniger ausgeprägte Delokalisierung der ungepaarten Elektronen hin. Desweiteren weicht die Verbindung **78** im Vergleich zu den Verbindungen **71** und **79** recht stark von der Zylindersymmetrie ab. Offensichtlich erzwingen die Methylsubstituenten am β -Kohlenstoffatom eine Konformation, die eine große räumliche Nähe der Triplett-Elektronen ermöglicht.

10.4 Zusammenfassung der ESR-Messungen

Von den erstmals dargestellten Nitronylnitroxiden und Iminonitroxiden wurden die ESR-Spektren aufgenommen.

In den Nitronylnitroxiden koppelt das ungepaarte Elektron mit zwei äquivalenten Stickstoffatomen und es können fünf Hauptlinien im Spektrum beobachtet werden. Eine zusätzliche Kopplung des ungepaarten Elektrons mit einem β -Wasserstoffatom

führt im Falle der Verbindung **36** zu einer Dublett-Aufspaltung des Quintett-Signals. Sämtliche g_{iso} -Werte liegen im Bereich von 2.00670 bis 2.00740 und damit etwas höher als der Wert des freien Elektrons ($g_e=2.0023$). Dieses ist auf den Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung beim Stickstoff ($\zeta_{\text{N}} = 76 \text{ cm}^{-1}$)^[134,135] zurückzuführen.

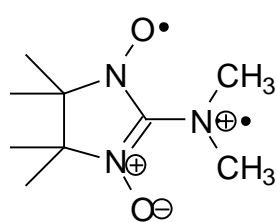
Die Raumtemperatur ESR-Spektren der Biradikale gemessen in Chloroform werden dominiert durch starke intramolekulare Spin-Spin-Wechselwirkungen. Eine Hyperfeinaufspaltung ist aus diesem Grunde nicht zu erkennen.

ESR-Spektren der Biradikale wurden in einer Lösungsmittelmatrix bei 77 K gemessen. In diesen Spektren konnten Halbfeldresonanzen bei ca. 1700 G beobachtet werden, was die Existenz des Triplett-Zustandes, bei diesen Temperaturen, beweist. Der Grundzustand kann aus den ESR-Messungen bei 77K nicht abgeleitet werden. Für die Feststellung des Grundzustandes mithilfe der ESR-Spektroskopie sind Messungen bei tieferen Temperaturen nötig. Es wurden die Nullfeldaufspaltungparameter und mittleren Abstände der wechselwirkenden ungepaarten Elektronen ermittelt (Tabelle 10).

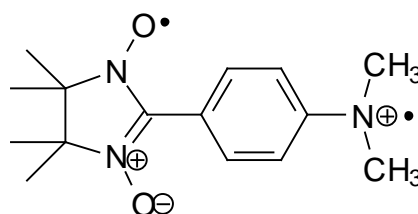
Tabelle 10 Nullfeldaufspaltungparameter und mittlere Abstände der Triplettelektronen

Verbindung	D [cm^{-1}]	E [cm^{-1}]	r [pm]
71	0.0197 (± 0.0002)	0.0007 (± 0.0011)	444 (± 3)
78	0.0398 (± 0.0024)	0.0043 (± 0.0003)	353 (± 7)
79	0.0199	0.0007	443

Vergleicht man die D- und E-Werte der Verbindungen **71**, **78** und **79** mit Nullfeldaufspaltungparametern anderer Biradikale auf Nitronylnitroxid-Basis, wie z. B. denen der Verbindungen **110** und **111**,^[149] so liegen diese ungefähr in denselben Größenbereichen (Tabelle 11).



110



111

Tabelle 11 Nullfeldaufspaltungsparameter anderer, in der Literatur beschriebener, Nitronylnitroxid-Biradikale (kationisch). Gemessen in THF-Matrix bei 8 K.^[149]

Verbindung	D [cm ⁻¹]	E [cm ⁻¹]
110	0.0276	0.0016
111	0.0272	0.0018

Die experimentell bestimmten E-Werte der Verbindungen **71**, **78** und **79** sind nahe null, was auf eine relativ hohe Symmetrie entlang der x- und y-Achse dieser Moleküle schließen lässt. Dabei ist der E-Wert von **78** etwas höher als die E-Werte von **71** und **79**.

11 Dichtefunktional-Rechnungen

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) basiert auf dem *HOHENBERG-KOHN* Theorem.^[113] Nach diesem Theorem ist die Energie einer Gesamtheit von Elektronen nur eine Funktion der Ladungsdichte und der Grundzustand ist der Zustand, der diese Funktion minimiert. Es wird anstelle der Wellenfunktionen direkt die Elektronendichte berechnet. Die Funktion der Gesamtenergie E_V eines Systems umfasst einen kinetischen Term, einen Coulomb-Term und einen Austausch-Korrelations-Term E_{EXC} (Gl. 14).

$$E_V[r] = E_{\text{kin}}[r] + E_J[r] + E_{\text{EXC}}[r] \quad (14)$$

E_{EXC} beschreibt die Austauschenergie aus der Antisymmetrie der Wellenfunktion und die dynamische Korrelation der Bewegung individueller Elektronen. In der Praxis wird E_{EXC} durch ein Integral aus Spindichten und ggf. ihren Gradienten angenähert.^[132]

$$E_{\text{EXC}}[\rho] = \int f(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r}), \nabla \rho_\alpha(\mathbf{r}), \nabla \rho_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (15)$$

Die Indices α und β definieren die Spindichte bezüglich des α - bzw. β -Spins.

11.1 Berechnung der Spindichteverteilung

Eine Verteilung der Spindichte¹⁶⁾ kann durch Neutronenbeugungsexperimente¹⁷⁾,^[151] aber auch durch *ab initio* Rechnungen bestimmt werden.^[114-115,139-140] Die für diese

¹⁶⁾ Die Spindichte ist gleich der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines ungepaarten Elektrons in einem Volumenelement um einen gewählten, genauen Punkt und entspricht dem Integral der quadratischen Wellenfunktion über alle Raumkoordinaten.

¹⁷⁾ Die aus Beugungsexperimenten mit Neutronen ermittelten magnetischen Elementarzellen können sich im Fall einer antiferromagnetischen Ordnung von den durch Röntgenbeugung bestimmten kristallographischen Elementarzellen unterscheiden, wohingegen für eine ferromagnetische Ordnung beide Elementarzellen identisch sind. Da für magnetische Festkörper die beiden möglichen Spineinstellungen der einzelnen Atome nicht durch kristallographische Symmetrien beschrieben werden können, ist die Einführung eines Antisymmetrieoperators nötig. Diese Erweiterung führt zu den

Zwecke beste Rechenmethode wurde durch Vergleich der experimentellen Daten aus Neutronenbeugungsexperimenten mit den theoretischen, berechneten Daten aus verschiedenen Modellen festgestellt.^[114,116] UHF (Unrestricted Hartree-Fock), MP2, MP3^[117] (Moller-Plesset) und eine Betrachtung der kompletten Konfigurationswechselwirkungen (CI)^[118] führten zu korrekten Aussagen über das Vorzeichen individueller atomarer Spin-Besetzungen. Diese Methoden geben allerdings nur schlecht die Größe dieser Spin-Besetzung wieder. Dichtefunktional-Rechnungen (DFT) ergaben gute Resultate im Hinblick auf Vorzeichen und Größe der Spin-Besetzung der einzelnen Atome.^[116]

Nachdem die Moleküle einer Geometrieoptimierung unterworfen worden waren, wurde die Spindichte auf den synthetisierten Nitronylnitroxiden berechnet und die Energien der Singulett- und Triplettzustände von den hergestellten Bis-Nitronyl-nitroxiden und Bis-Iminonitroxiden bestimmt. Die Rechnungen wurden mit GAUSSIAN 98^[119] auf B3LYP-Niveau unter Verwendung eines 6-31G* Basissatzes durchgeführt.

Die Spindichteverteilung wurde für 2-(1,3-Propandiol)-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (**36**) berechnet (Abb. 56 und Tabelle 12). Das ungepaarte Elektron ist hauptsächlich auf den beiden NO-Gruppen und dem α -C-Atom lokalisiert. Dabei trägt das α -Kohlenstoffatom eine negative Spindichte, welche durch Spinpolarisation hervorgerufen wird. Ursache sind unterschiedliche Wechselwirkungen des α -Elektrons im SOMO mit den übrigen Elektronen mit α - und β -Spin. Kleine Beiträge der Spindichteverteilung sind auf dem aliphatischen Substituenten zu finden. Zu vernachlässigen sind die Beiträge der Methylgruppen des Fünfringes.

magnetischen Raumgruppen (insgesamt 1421), die eine Beschreibung derartiger magnetischer Festkörper ermöglichen.^[152]

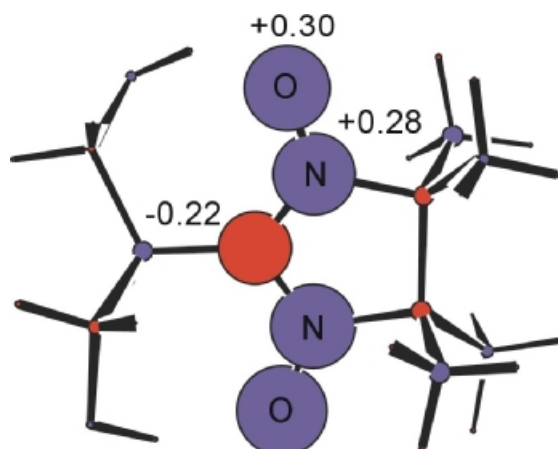


Abb. 56 Spindichteverteilung in Verbindung **36**. Die Fläche der Kreise gibt den Betrag und die Färbung das Vorzeichen der Spindichte wieder. 92.8 % der Spindichte ist auf den fünf Atomen des ONCNO-Fragments zu finden.

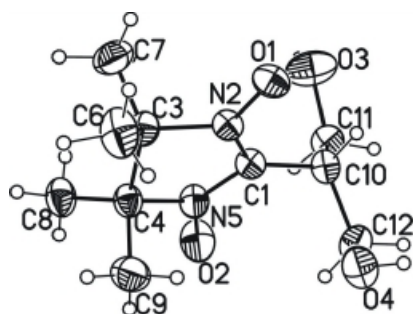


Tabelle 12 Berechnete Werte der atomaren Spindichte in **36**. Die Nummerierung entspricht der obigen Abbildung. Berechnet wurde auf UB3LYP-Niveau (Basissatz 6-31G*).

Atom	Spindichte ρ	Atom	Spindichte ρ
C(1)	-0.2188	C(7)	0.0172
O(1)	0.3007	C(8)	0.0062
N(2)	0.2772	C(9)	0.0190
O(2)	0.3340	C(10)	0.0154
C(3)	-0.0153	C(11)	-0.0020
C(4)	-0.0164	O(3)	0.0041
N(5)	0.2931	C(12)	-0.0083
C(6)	0.0050	O(4)	0.0021

Das ungepaarte Elektron zeigt eine veränderte Spindichteverteilung in einem Molekül, an dessen α -Position ein π -System gebunden ist. In diesem Zusammenhang wurden DFT-Rechnungen für 1-(4',4',5',5'-Tetramethyl-1'-oxid-3'-oxylimidazolin-2'-yl)-4-(4'',4'',5'',5''-tetramethyl-imidazolidin-2''-yl)benzol (**50**) angefertigt (Abb. 57 und Tabelle 13).

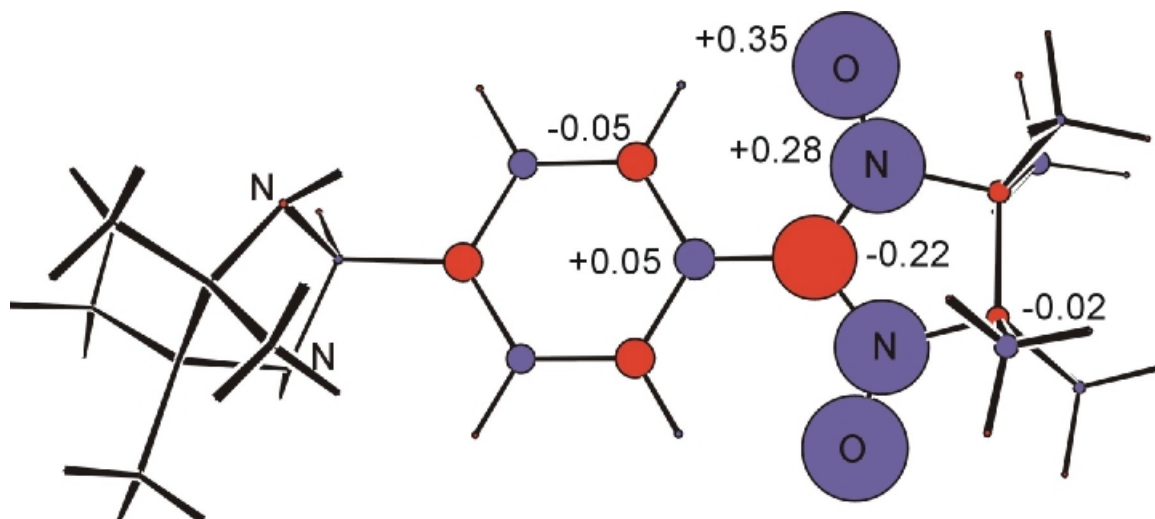


Abb. 57 Verteilung der Spindichte in **50**. Auf den Fragment ONCNO beläuft sich der Beitrag der Spindichte auf 81.8 %. Die aromatischen Kohlenstoffatome des Phenylrings weisen einen Spindichtebeitrag von 13.7 % auf.

Aromatische Substituenten bewirken eine gewisse Delokalisierung (ca. 14 %) des ungepaarten Elektrons auf den aromatischen Ring wobei die Vorzeichen der Spindichte alternieren. Beiträge anderer Atome zur Spindichteverteilung sind zu vernachlässigen ($\sum |r_{\text{Rest}}| = 4.5\%$).

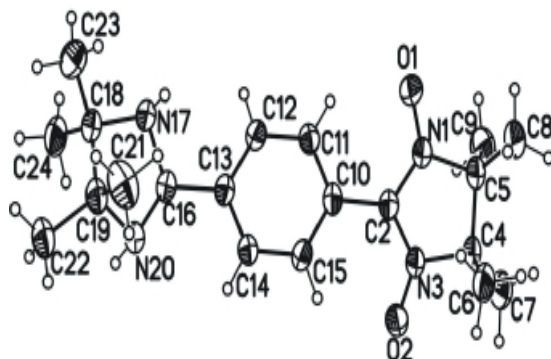


Tabelle 13 Berechnete Werte der atomaren Spindichte in **50**. Die Nummerierung entspricht der obigen Abbildung. Berechnet wurde auf UB3LYP-Niveau (Basissatz 6-31G*).

Atom	Spindichte ρ	Atom	Spindichte ρ
C(2)	-0.2198	C(12)	0.0259
O(1)	0.3477	C(13)	-0.0461
N(1)	0.2766	C(14)	0.0260
O(2)	0.3489	C(15)	-0.0483
N(3)	0.2764	C(16)	0.0028
C(4)	-0.0152	N(17)	-0.0022
C(5)	-0.0152	C(18)	-0.0002
C(6)	0.0178	C(19)	-0.0001
C(7)	0.0042	N(20)	-0.0002
C(8)	0.0043	C(21)	0.0000
C(9)	0.0179	C(22)	-0.0002
C(10)	0.0518	C(23)	-0.0002
C(11)	-0.0477	C(24)	0.0000

Vergleicht man die berechneten Werte der Spindichteverteilung in **50** mit gemessenen Werten aus Neutronenbeugungsexperimenten mit aromatisch substituierten Nitronylnitroxiden, so erhält man bspw. für das Phenyl-substituierte Nitronylnitroxid einen Spindichtebeitrag des Phenylringes von ca. 8 %.^[116] Der Wert liegt somit deutlich unterhalb des berechneten Spindichtebeitrags des Phenylrings in

50 (ca. 14 %). Allerdings konnten die Vorzeichen und Größenordnungen der Spindichte mit den Berechnungen gut abgeschätzt werden.

11.2 Berechnung der S-T-Energieaufspaltung

Besonders interessant im Hinblick auf den molekularen Magnetismus sind Hochspin-Moleküle. Diese weisen bereits einen *intramolekularen* Ferromagnetismus auf und sollten bei geeigneter Anordnung im Kristall starke ferromagnetische Wechselwirkungen aufweisen. Ob der Grundzustand nun ein Singulett-Zustand oder ein Triplett-Zustand ist, kann durch quantenchemische Berechnungen abgeschätzt werden. Die Grundzustands-Energie wurde für α,α -Bis-(4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid-2-yl)methan (**71**) berechnet (s. Tabelle 15). Desweiteren ist die Spindichte-Verteilung in Abb. 58 dargestellt.

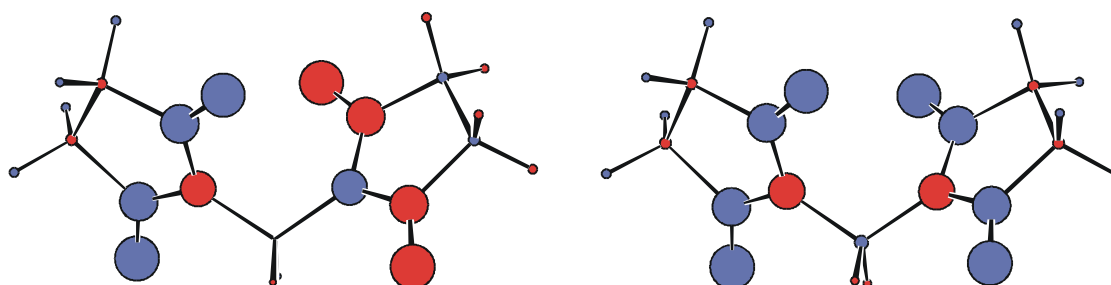


Abb. 58 Berechnete Spindichteverteilungen in **71** für Singulett- (links) und Triplett-Zustand (rechts). Zur besseren Übersicht wurden die Methylgruppen in 4- und 5-Position weggelassen. Sie spielen bei der Spindichteverteilung keine Rolle.

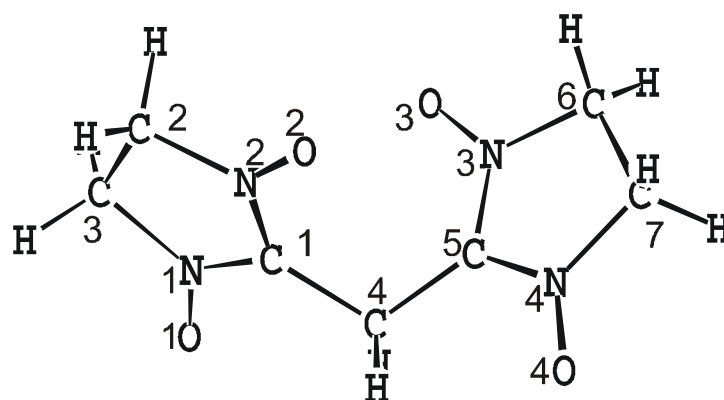


Tabelle 14 Berechnete Werte der atomaren Spindichte in **71** für den Singulett-Zustand. Die Nummerierung entspricht der obigen Abbildung. Berechnet wurde auf UB3LYP-Niveau (Basissatz 6-31G*).

Atom	Spindichte ρ	Atom	Spindichte ρ
C(1)	-0.2240	O(3)	-0.3427
N(1)	0.2618	C(4)	0.0000
O(1)	0.3553	N(4)	-0.2618
C(2)	-0.0229	O(4)	-0.3553
N(2)	0.2642	C(5)	0.2241
O(2)	0.3427	C(6)	0.0229
C(3)	-0.0229	C(7)	0.0229
N(3)	-0.2642		

Auf den beiden ONCNO-Fragmenten befindet sich 96.9 % der Spindichte. Das verbrückende C-4-Atom weist keinen Spindichtebeitrag auf.

Tabelle 15 Energien (bei 0 K) für den Singulett- und Triplettzustand von **71**.

	E_S	E_T
E (UB3LYP) [a.u.]	-792.393538083	-792.393434149
ΔE_{S-T}	-0.000103934	
Konvergenz [a.u.]	$0.7041 \cdot 10^{-8}$	$0.7183 \cdot 10^{-8}$
S^2	1.0950	2.0967
ΔE [cm^{-1}]	-22.8	
ΔE [kJ/mol]	-0.27	

mit: 1 a.u. = $2.19474625 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ und $83.59 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ kJ/mol}$

Den Berechnungen zufolge kann kein eindeutiger Grundzustand zugewiesen werden. Die Energielücke zwischen Singulett- und Triplett-Aufspaltung ist zu gering, um anhand der berechneten Werte eine verlässliche Zuordnung zu treffen. X-Band ESR-Spektren weisen jedoch eher auf einen Triplett-Grundzustand hin.

Für das Bis-Iminonitroxid (**96**) wurden ebenfalls die Werte für E_{S-T} berechnet (Tabelle 16). Dieses Molekül entsteht bei der Oxidation zur Verbindung **71** als Nebenprodukt.

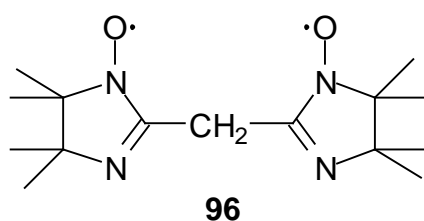


Tabelle 16 Energien (bei 0 K) für den Singulett- und Triplettzustand von **96**.

	E_S	E_T
E (UB3LYP) [a.u.]	-642.057502995	-642.057195754
ΔE_{S-T}	-0.000307241	
Konvergenz [a.u.]	$0.9705 \cdot 10^{-8}$	$0.6446 \cdot 10^{-8}$
S^2	1.0229	2.0291
ΔE [cm^{-1}]	-67.4	
ΔE [kJ/mol]	-0.81	

mit: $1 \text{ a.u.} = 2.19474625 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ und $83.59 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ kJ/mol}$

Für die Verbindung **96** konnte ebenfalls, aufgrund der geringen Energiedifferenz von 0.8 kJ/mol zwischen Singulett- und Triplett-Aufspaltung, keine eindeutige Zuordnung des Grundzustandes getroffen werden.

Für das Bis-Iminonitroxid 2-Bis-(4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1 oxid-2-yl)propan (**78**) wurde nach einer Geometrieoptimierung die Spindichtevertelung sowie die Grundzustandsenergie berechnet.

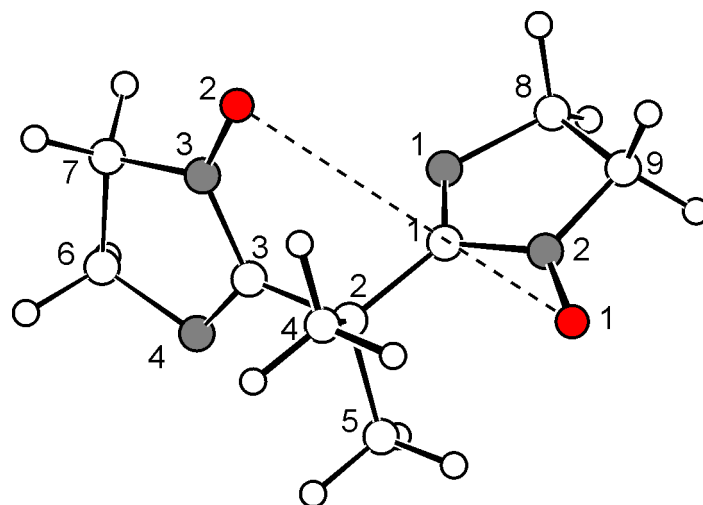


Tabelle 17 Berechnete Werte der atomaren Spindichte von **78** (im Singulett-Grundzustand). Die Nummerierung entspricht der obigen Abbildung. Berechnet wurde auf UB3LYP-Niveau (Basissatz 6-31G*).

Atom	Spindichte ρ	Atom	Spindichte ρ
C(1)	-0.1211	C(4)	0.0000
N(1)	0.2718	N(4)	-0.2718
O(1)	0.4885	C(5)	0.0021
C(2)	-0.0152	C(6)	-0.0021
N(2)	0.3432	C(7)	0.1211
O(2)	-0.4885	C(8)	0.0152
C(3)	-0.0334	C(9)	0.0334
N(3)	-0.3432		

Wie zu erwarten, ist nahezu die gesamte Spindichte auf den beiden NCNO-Fragmenten lokalisiert ($\sum |r_{(\text{NCNO})_2}| = 96\%$). Im Gegensatz zur Verbindung **71** ist in **78** ein signifikanter negativer Spindichtebeitrag auf den verbrückenden Kohlenstoffatom C2 zu erkennen. Die Methylsubstituenten C4 und C5 weisen hingegen keine Spindichtebeiträge auf. Die Kohlenstoffatome in α -Position weisen einen, im Vergleich zur NO-Gruppe, viel kleineren Spindichtebeitrag auf.

Die Berechnung der Grundzustandsenergien ergab einen um 1.2 kJ mol^{-1} günstigeren Singulettzustand (Tabelle 18).

Tabelle 18 Energien (bei 0 K) für den Singulett- und Triplettzustand von **78**.

	E_S	E_T
E (UB3LYP) [a.u.]	-720.685669950	-720.685201888
ΔE_{S-T}	-0.000468062	
ΔE [cm^{-1}]	-102.7	
ΔE [kJ/mol]	-1.23	

mit: 1 a.u. = $2.19474625 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ und $83.59 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ kJ/mol}$

Bei dieser geringen Energiedifferenz ist es schwierig eine genaue Abschätzung des Grundzustandes vorzunehmen.

Von Bis[2,2'-(1-oxyl-3-oxido-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl)] (**79**) ist die Röntgenstruktur bekannt.^[103] So sind die beiden π -Systeme nicht coplanar angeordnet und der Diederwinkel α beträgt 55° . Unter Berücksichtigung dieser Geometriedaten wurde für **79** die Spindichtevertellung (Abb. 59, Tabelle 19) sowie die Singulett-Triplett-Aufspaltungsenergie berechnet (Tabelle 20). Mit Verbindung **79** wurden Cokristallisationsversuche unternommen. In Cokristall-Systemen ist es möglich α zu verändern, und somit auch die Energielücke zwischen Singulett- und Triplett-Zustand. Deshalb wurde E_{S-T} für $\alpha = 0^\circ$ ebenfalls berechnet (Tabelle 21).

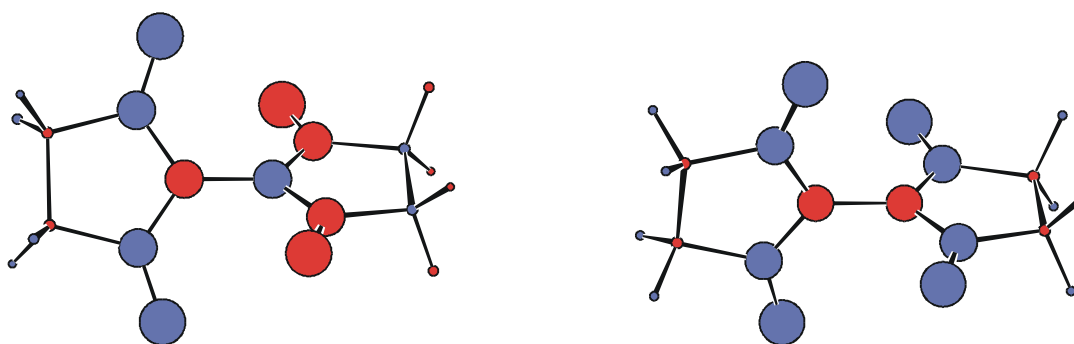


Abb. 59 Spindichtevertellungen in **79** (Singulett- und Triplett-Zustand). Zur besseren Übersicht wurden die Methylgruppen in 4- und 5-Position weggelassen.

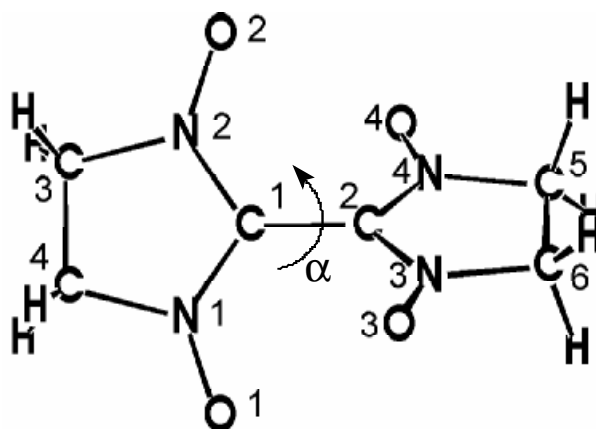


Tabelle 19 Spindichteverteilung von **79**, im Singulett-Zustand. Die Nummerierung entspricht der obigen Abbildung. Berechnet wurde auf UB3LYP-Niveau (Basissatz 6-31G*).

Atom	Spindichte ρ	Atom	Spindichte ρ
C(1)	-0.2593	N(3)	-0.2610
O(1)	0.3816	O(3)	-0.3815
N(1)	0.2611	C(4)	-0.0220
C(2)	0.2593	N(4)	-0.2611
N(2)	0.2610	O(4)	-0.3816
O(2)	0.3815	C(5)	0.0220
C(3)	-0.0220	C(6)	0.0220

Tabelle 20 Energien (bei 0 K) für den Singulett- und Triplettzustand von **79**. Die Geometrie von **79** wurde optimiert.

	E_S	E_T
E (UB3LYP) [a.u.]	-753.063040651	-753.061037792
ΔE_{S-T}	-0.002002859	
Konvergenz [a.u.]	$0.8035 \cdot 10^{-8}$	$0.4509 \cdot 10^{-8}$
S^2	1.1485	2.1109
ΔE [cm^{-1}]	-439.6	
ΔE [kJ/mol]	-5.26	

mit: 1 a.u. = $2.19474625 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ und $83.59 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ kJ/mol}$

Tabelle 21 Energien (bei 0 K) für den Singulett- und Triplettzustand von **79**. Die Fünfringe stehen hierbei coplanar zueinander ($\alpha = 0^\circ$).

	E_S	E_T
E (UB3LYP) [a.u.]	-753.034138770	-753.027574739
ΔE_{S-T}	-0.006564031	
Konvergenz [a.u.]	$0.9367 \cdot 10^{-8}$	$0.6305 \cdot 10^{-8}$
S^2	1.2433	2.0826
ΔE [cm^{-1}]	-1440.6	
ΔE [kJ/mol]	-17.23	

mit: 1 a.u. = $2.19474625 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ und $83.59 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ kJ/mol}$

Der Singulett-Energiezustand wird mit zunehmender Coplanarität günstiger gegenüber dem Triplett-Energiezustand. Bei einem Diederwinkel von ca. 50° ist der Singulett-Zustand um 5.3 kJ/mol günstiger gegenüber dem Triplett-Zustand. Bei vollständiger Coplanarität der Fünfringe können die beiden π -Systeme in Wechselwirkung treten und es kommt zur Spinpaarung. In dieser Anordnung ist der Triplett-Zustand um 17.2 kJ/mol ungünstiger als der Singulett-Zustand. Der andere Extremfall, ein Winkel von 90° , sollte theoretisch den Triplett-Grundzustand begünstigen, da lediglich σ - π -Wechselwirkungen zwischen den spintragenden Einheiten auftreten können.^[103]

11.3 Zusammenfassung der quantenchemischen Berechnungen

Mithilfe von DFT-Rechnungen wurde die Spindichtevertellung einiger neuer Nitronyl-nitroxide und Iminonitroxide abgeschätzt. Der größte Anteil der Spindichte ist auf den ONCNO-Fragment lokalisiert, mit negativem Beitrag auf den verbrückenden sp^2 -C-Atom. Der Beitrag auf den α -Kohlenstoffatom ist ca. 1/3 so groß, wie die Beiträge der beiden NO-Gruppen.

In aromatisch substituierten Verbindungen ist eine gewisse Delokalisation der Spindichte auf den Phenylring zu beobachten, wobei das Vorzeichen aufgrund der Spinpolarisation alterniert (**50**: ONCNO 81.8 % / Ph 13.7 %). Signifikante *intermolekulare* Austauschwechselwirkungen sind demnach auch über die aromatischen Substituenten möglich.

Nichtaromatische Substituenten hingegen weisen kaum Spindichte-Beiträge auf (**36**: ONCNO 92.8 %), weshalb diese Substituenten bei den direkten *intermolekularen* magnetischen Austauschwechselwirkungen keine große Rolle spielen dürften.

Vergleiche der durch quantenchemischen Berechnungen abgeschätzten Verteilung der Spindichte mit gemessenen Werten ähnlicher Verbindungen aus Neutronenbeugungsexperimenten^[116] verdeutlichen, dass eine gute *qualitative* Voraussage der Spindichteverteilung mithilfe von DFT-Rechnungen möglich ist.

Im Bis-Nitronylnitroxid **71** beträgt die Energielücke, DFT-Rechnungen zufolge, zwischen Singulett- und Triplettzustand lediglich 0.27 kJ mol^{-1} . Aufgrund dieser kleinen Energiedifferenz kann kein eindeutiger Grundzustand abgeschätzt werden. Die ESR-Messungen von **71** weisen bei 77 K auf einen Triplettzustand hin. Ob dieser Triplettzustand auch der Grundzustand ist, kann mit ESR-Messungen bei noch tieferen Temperaturen geklärt werden.

Berechnungen der Spindichteverteilung in **71** ergaben einen 96 proz. Spindichtebeitrag der beiden ONCNO-Fragmente. Das β -Kohlenstoffatom weist keinen Spindichtebeitrag auf.

Das unsubstituierte Bis-Nitronylnitroxid **79** besitzt nach DFT-Rechnungen einen um 5.3 kJ mol^{-1} günstigeren Singulettzustand. Durch Veränderung des Diederwinkels α kann diese Energielücke verändert werden. Der Energiewert wird maximal ($-17.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, Singulett begünstigt) bei Coplanarität der beiden Fünfringe und minimal bei orthogonaler Ausrichtung dieser Ringe (0 kJ mol^{-1}).^[104] Die planare Konformation führt zu einer ausgeprägten Delokalisation der ungepaarten Elektronen über beide ONCNO-Fragmente. Die SOMO's überlappen, resultierend in *intramolekularen* antiferromagnetischen Wechselwirkungen. Stehen die Nitronylnitroxid-Ringe orthogonal zueinander, so sind die ungepaarten Elektronen in den einzeln besetzten MO's separiert und *intramolekulare* ferromagnetische Wechselwirkungen sind möglich. Der in Röntgenstrukturuntersuchungen gemessene Diederwinkel $\alpha = 55^\circ$ ^[103] führt zu einer partiellen Überlappung der SOMO's, was zu einer *intramolekularen* antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung führt (magnetische Messungen von **79**: s. Kap. 9.8; ESR-Untersuchungen: s. Kap. 10.3).

Das Bis-Iminonitroxid **78** weist einen um 1.2 kJ mol^{-1} günstigeren Singulettzustand auf. Jedoch ist eine genaue Festlegung des Grundzustandes aufgrund der geringen Energiedifferenz schwierig. ESR-Messungen (s. Kap. 10.3) ergaben bei 77 K die für einen Triplettzustand charakteristischen Signale und eine Halbfeldresonanz bei ca.

1700 Gauss. Für eine exakte Bestimmung des Grundzustandes sind SQUID- oder ESR-Messungen bei tieferen Temperaturen nötig. SQUID-Messungen waren aufgrund der geringen Mengen an **78** bisher nicht möglich.

Die berechnete Spindichteverteilung in **78** wies im Gegensatz zur Verteilung in **71** einen signifikanten Spindichtebeitrag auf den verbrückenden Kohlenstoffatom auf. Die Beiträge auf den α -Kohlenstoffatomen sind im Vergleich zu den Spindichtebeiträgen auf den NO-Gruppen und auf den Stickstoffatom sehr viel kleiner.

12 Zusammenfassung

Die Synthesen und Charakterisierungen neuer Nitronylnitroxide und Iminonitroxide werden in dieser Arbeit beschrieben. Die Substituenten der Radikale wurden zum Teil so gewählt, dass sich über Wasserstoffbrücken vermittelte Netzwerke ausbilden konnten.

Hervorzuheben ist die Kristallstruktur von 1-(4',4',5',5'-Tetramethyl-1'-oxid-3'-oxylimidazolin-2'-yl)-4-(4'',4'',5'',5''-tetramethylimidazolidin-2''-yl)benzol (**50**), welche Kanäle aufweist in denen sich Lösungsmittelmoleküle einlagerten. Ein gezieltes variieren der Gastmoleküle könnte zu einem veränderten magnetischen Verhalten führen, da die Gastmoleküle als intermolekularer Spinkoppler agieren können. Die Radikale mit Hydroxymethyl-Gruppen als Substituenten weisen starke OH...ON Wasserstoffbrückenbindungen auf, welche sowohl von *intra*- als auch *inter*-molekularer Natur sind. Je nachdem, ob das Molekül eine oder zwei OH-Gruppen aufweist, findet eine eindimensionale resp. zweidimensionale räumliche Vernetzung statt. Die Synthese eines Nitronylnitroxid-Radikals mit drei Hydroxymethyl-Gruppen blieb erfolglos.

Desweiteren wurden erstmalig Nitronylnitroxide und Iminonitroxide mit verschiedenen verzweigten Alkylresten dargestellt und charakterisiert. Einkristallzüchtung aus protischen Lösungsmitteln führt bei diesen Verbindungen oft zum Einbau der Lösungsmittelmoleküle in das Kristallgitter, aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der NO-Gruppe des Radikals und den sauren Protonen des Lösungsmittels.

Neben den Kristallstrukturen wurden alle neuen Radikale mithilfe der ESR-Spektroskopie sowie der SQUID-Magnetometrie untersucht. Sämtliche Verbindungen weisen schwache bis mittlere antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen bei tiefen Temperaturen auf. Kleine Unterschiede in der Struktur grundlegender Baueinheiten können die Kristallstruktur und damit auch die magnetischen Eigenschaften des resultierenden Festkörpers beeinflussen. 2-(1-Ethylpropyl)-4,4,5,5-tetramethyl-imidazolin-1 oxid (**20**) weist Anomalien der magnetischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen auf. Ein Phasenübergang vom ferromagnetischen- in den antiferromagnetischen-Zustand konnte durch magnetische Messungen beobachtet werden.

Zum besseren Verständnis von intermolekularen magnetischen Wechselwirkungen sollten Cokristalle mit Nitronylnitroxid-Radikalen erzeugt werden. Es wurden eine Vielzahl von Partnern für Cokristallisationen in unterschiedlichsten Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen ausprobiert. In keinem Fall konnten für Röntgenstrukturuntersuchungen geeignete Cokristalle erhalten werden. Der angefallene Feststoff aus dem Kokristallisationsversuch mit *p*-(4,4,5,5-Tetramethyl-1-oxid-3-oxylimidazolin-2-yl)benzaldehyd (**51**) und *m*-(4,4,5,5-Tetramethyl-1-oxid-3-oxylimidazolin-2-yl)benzaldehyd (**56**) wurde magnetisch untersucht. Die Temperaturabhängigkeit von χ_{mol} weicht vom Verhalten der beiden Einzelkomponenten ab. Unterhalb von 100 K sind magnetische Austauschwechselwirkungen zwischen den verschiedenen Radikalen zu beobachten.

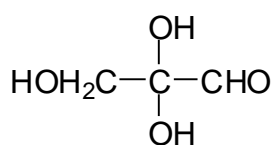
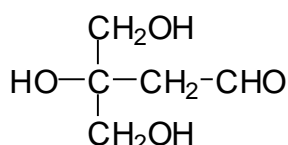
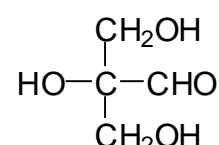
Hochspinsysteme sind von besonderem Interesse, da sie neben *inter*- auch *intramolekulare* magnetische Wechselwirkungen aufweisen können. Es wurde eine effiziente Synthese für das von ULLMAN beschriebene Radikal Bis[2,2'-(1-oxyl-3-oxido-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl)] (**79**) ausgearbeitet. DFT-Rechnungen sagen für dieses Molekül einen Singulett-Grundzustand voraus. Die Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplett-Zustand verändert sich mit dem Diederwinkel α und sie sinkt bei $\alpha = 90^\circ$ bis auf 0 kJ/mol. Um den Grundzustand von **79** besser abschätzen zu können wurden magnetische Messungen mit dem SQUID-Magnetometer durchgeführt. Die mit fallender Temperatur abnehmenden χ_{mol} -Werte zeigen, dass der Grundzustand des Bisradikals durch den Gesamtspin $S = 0$ charakterisiert ist. Bei hoher Temperatur liegt weitgehend Gleichverteilung auf Singulett- und Triplettzustand vor.

Entgegen Literaturaussagen konnte zum ersten Mal das Biradikal α,α -Bis-(4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid-2-yl)methan (**71**) in Lösung hergestellt, und mit Hilfe der ESI-MS nachgewiesen werden. Die Verbindung ist über mehrere Tage in methanolischer Lösung stabil. Tieftemperatur-ESR-Spektren in Lösungsmittelmatrix weisen die für ein Tripletttr radikal charakteristischen sechs Signale neben einer Halbfeldresonanz auf.

Durch aufwendige Syntheseschritte ist die Darstellung von 2-Bis-(4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxid-2-yl)propan (**78**) gelungen. Der Nachweis erfolgte in Lösung, da sich die Isolation des Feststoffs als problematisch herausstellte. Das ESR-Spektrum gemessen in einer Lösungsmittelmatrix bei 77 K weist auf einen Triplettzustand des Biradikals bei dieser Temperatur hin.

13 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten funktionale Netzwerke über nichtkovalente Wechselwirkungen aufgebaut werden. Molekularer Magnetismus ist eine dreidimensionale Festkörpereigenschaft, weshalb es notwendig ist, eine mehrdimensionale Vernetzung der spintragenden Moleküle zu erzielen. Da die Synthese von 2-(2-Hydroxymethyl-1,3-propandiol)4,4,5,5-tetra-methyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (**42**) erfolglos blieb, sollten alternative Substituenten dargestellt werden. Das wichtigste Kriterium bei der Auswahl dieser Substituenten ist neben der nicht zu aufwendigen Synthese die mögliche Ausrichtung der Moleküle in drei Dimensionen, vermittelt über starke $\text{OH}\cdots\text{ON}$ Wasserstoffbrückenbindungen. In Frage kommen bspw. die Aldehyde 2,2,3-Trihydroxypropanal (**97**)^[120], 3,4-Dihydroxy-3-(hydroxymethyl)-butyraldehyd (**98**)^[121] oder 2,3-Dihydroxy-2-(hydroxymethyl)-propionaldehyd (**99**)^[122,123].

**97****98****99**

Zusätzlich zur Entdeckung neuartiger molekularer Materialien mit höheren kritischen Temperaturen und unterschiedlichen magnetischen Kopplungsmechanismen ist es von besonderem Interesse multifunktionale magnetische Verbindungen zu entwickeln, die eine weitere nützliche physikalische (oder chemische) Eigenschaft aufweisen. Photochrome Spinkoppler können als lichtsensitive magnetische Schalter fungieren (Abb. 60).

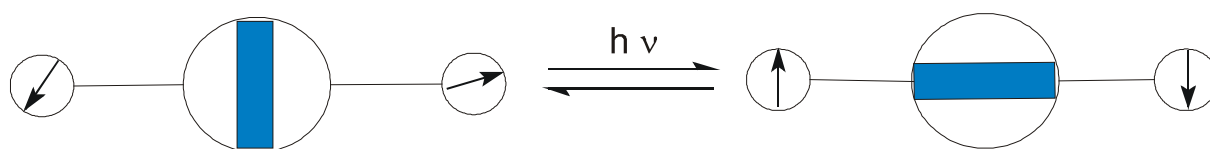


Abb. 60 Photokontrolle des molekularen Magnetismus durch Einbau eines photochromen Teils in das Radikal-System. Durch Lichteinstrahlung kommt es zur reversiblen Umwandlung des Moleküls und zur Kopplung der Spins. Wärme oder Lichteinstrahlung anderer Wellenlänge führt zum Ausgangssystem.

Bislang sind nur wenige Arbeiten über dieses Thema in der Literatur zu finden.^[70-74] Gezieltes Anbringen eines photochromen Moleküls an Nitronylnitroxid-Einheiten könnte zu den beschriebenen Schaltern führen. Als photochrome Moleküle kommen z. B. Spiropyrane in Frage. In diesem Zusammenhang sollte ein Syntheseplan für das in Abb. 61 gezeigte System entwickelt werden.

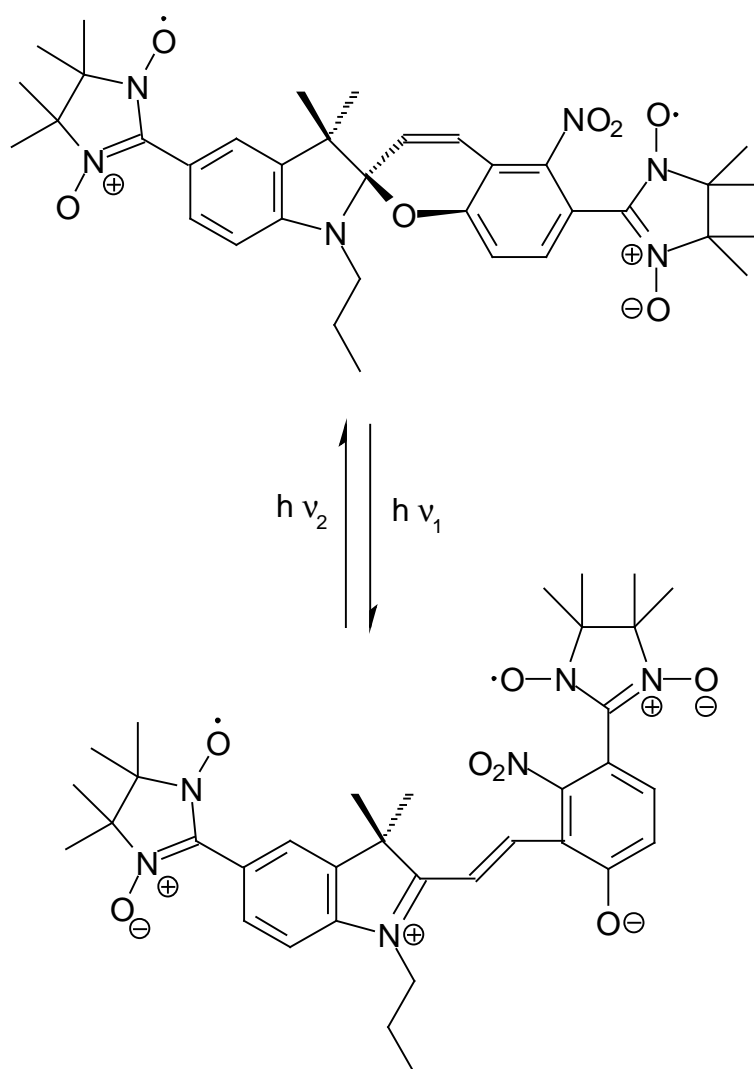


Abb. 61 Spiropyrane könnten als photochrome Spinkoppler eingesetzt werden. Je nach Anordnung der Nitronylnitroxid-Einheiten sollten in der offenkettigen Struktur intramolekulare ferromagnetische oder antiferromagnetische Wechselwirkungen entstehen.

Vielversprechend könnte die Einführung anderer Gastmoleküle in das Kristallgerüst von 1-(4',4',5',5'-Tetramethyl-1'-oxid-3'-oxylimidazolin-2'-yl)-4-(4'',4'',5'',5''-tetramethylimidazolidin-2''-yl)benzol (**50**) sein. Durch veränderte nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen den Gastmolekülen und den paramagnetischen Molekülen

könnte es zu einem modifizierten magnetischen Verhalten kommen. Kristallisationsversuche könnten aus Methanol durchgeführt werden, sodass sich die kleinen Lösungsmittelmoleküle in die Hohlräume einlagern dürften. Wissenswert sind desweiteren Strukturuntersuchungen sowie magnetische Messungen von **50** ohne Fremdmoleküle in der Festkörperstruktur, erreichbar durch Einkristallzüchtung aus längerkettigen Etherlösungen. Dadurch sollte man imstande sein, die Auswirkungen der diamagnetischen Einlagerungsverbindungen auf die Funktionalität der resultierenden Netzwerke zu erkennen.

14 Experimenteller Teil

14.1 Instrumentelle Analytik

¹H und ¹³C- NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Gemini XL-200 der Firma Varian und dem Spektrometer DRX-500 der Firma Bruker aufgenommen, wobei die Meßfrequenzen 200 bzw. 500 MHz für die ¹H-NMR Spektren und 50 bzw. 125 MHz für die ¹³C-NMR-Spektren betragen. Die chemische Verschiebung der Signale wurde in ppm-Werten der δ -Skala angegeben. Als Referenz diente der undeuterte Anteil der Lösungsmittel oder Tetramethylsilan. Neben den konventionellen ¹³C-NMR-Spektren wurden standardmäßig DEPT135- und DEPT95-Spektren zur Produktcharakterisierung verwendet.

ESR-Spektren

Die ESR-Spektren wurden mit dem Spektrometer ER 420 EPR oder dem Spektrometer ESP 300 E der Firma Bruker aufgenommen. Die Messungen der ESR-Spektren bei tiefen Temperaturen erfolgten an polykristallinen Pulvern oder gefrorenen Lösungen.

Massenspektren

Massenspektren wurden mit dem Sektorfeld-Massenspektrometer vom Typ FISIONS VG Prospec 3000 aufgenommen. Die Proben wurden über ein Direkteinlasssystem oder über einen Gaschromatographen vom Typ Hewlett Packard HP 5890 Serie II zugeführt. Als Ionisationsmethoden standen Elektronenstoßionisation (EI) als Standardmethode, Chemische Ionisation (CI) mit verschiedenen Reaktandgasen sowie Fast Atom Bombardment (FAB) zur Verfügung. Felddesorption (FD) bzw. Feldionisation (FI) wurden schrittweise eingeführt. Der Meßbereich erstreckte sich von 10 bis etwa 1000 amu für Nominalmassenauflösung (Übersichtsspektren) und für Hochauflösung (Molmassenfeinbestimmungen). Für Nominalmassenauflösung konnte der Messbereich bis 3000 amu erweitert werden. Molmassenfeinbestimmungen wurden im EI-Betrieb durchgeführt. Die Ionenquellentemperatur betrug 250 °C und der Druck 10^{-7} hPa. Die Ionisationsquelle in Form einer Elektronenstrahlung wies eine Energie von 70 eV auf.

Weitere Massenspektren wurden mit dem ESI-MS Gerät Bio TOF II der Firma Bruker (Boston, USA) angefertigt.

Messungen der magnetischen Suszeptibilität

Die Messungen von c_{mol} wurden am Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie in Mülheim auf einem Quantum Design SQUID-Magnetometer MPMS durchgeführt. Dazu wurden die gepulverten Proben in eine kugelförmige Gelatinekapsel gefüllt, die in einem Plastikröhrchen befestigt wurde. Die Responsefunktion wurde im Bereich von 2 bis 290 K viermal auf einer Länge von 6 cm an 32 Meßpunkten bestimmt. Die aus der Responsefunktion berechnete Volumenmagnetisierung wurde um den diamagnetischen Anteil von Halter und Kapsel korrigiert und in die Molsuszeptibilität umgerechnet.

Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt. Die dabei verwendeten Geräte umfassten ein Vierkreisdefraktometer (SMART V. 5.049, Molybdän-Röntgenröhre: λ (K_{α}) = 71.069 pm) oder Nicolet R3m/V bzw. Siemens P4.

IR-Spektren

Infrarot-Spektren wurden mit dem Gerät FT-IR-Spektrometer FTS 135 der Firma Bio-Rad aufgenommen. Die Proben lagen als Feststoff vor und wurden mit einem ca. 100-fachen Überschuß an KBr vermengt. Alle Spektren wurden in diffuser Reflexion bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} und über 32 Scans gemessen. Die Intensitäten der Banden wurden mit s (stark), m (mittel), w (schwach) und br (breit) gekennzeichnet.

UV-vis-Spektren

Zur Aufnahme der UV-vis-Spektren wurde das UV-vis-Spektrometer Cary 219 der Firma Varian benutzt. Als Probengefäße wurden Quarzküvetten benutzt, die über ein Septum unter Schutzgasatmosphäre gehalten werden konnten. Die Dimension des molaren Extinktionskoeffizienten wird jeweils angegeben mit (ϵ in $1000 \text{ cm}^2/\text{mol}$).

Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden mit dem Gerät Carlo Erba Elemental Analyser Modell 1106 oder Modell 1110 im mikroanalytischen Labor der Universität Duisburg-Essen angefertigt.

Cyclovoltammetrie (CV)

Die Cyclovoltamogramme wurden mithilfe eines Potentiostaten (PGSTAT 30) der Firma Autolab aufgenommen. Als Referenzelektrode diente eine Ag/AgCl-Elektrode in einer gesättigten ethanolischen Lösung von wasserfreiem Lithiumchlorid, die über ein Zwischenelektrolytgefäß mit Diaphragma in die Messlösung eintauchte. Das Zwischenelektrolytgefäß wurde mit einer 0.1 M Lösung von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP) in DMSO (abs.) gefüllt. Als Arbeitselektrode diente eine Glassy-Carbon Scheibenelektrode, Modell 6.1241.060 und als Gegenelektrode eine Platinelektrode Modell 6.0301.100 der Firma Metrohm. Eine Auswertung und Bearbeitung der aufgenommenen Cyclovoltamogramme erfolgte am PC mit dem Programm GPES V 4.6 der Firma Eco Chemie.

Die jeweils gewählte Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit und der gewählte Potentiallauf sind bei den jeweiligen Cyclovoltamogrammen angegeben.

Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät EI9100 der Firma Elektrothermal oder dem Gerät Büchi 510 bestimmt. Die erhaltenen Werte sind unkorrigiert.

14.2 Synthese der Nitronylnitroxide und Iminonitroxide

14.2.1 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan (**23**)^[92]

Eine gerührte und eisgekühlte Lösung aus 180.7 g (2.0 mol) 2-Nitropropan (**21**) und 336 ml NaOH (6 N) wurde zur Hälfte bromiert, indem über einen Zeitraum von 2.5 Stunden 162.1 g (1.0 mol) Brom tropfenweise hinzugefügt wurde. Im Anschluss daran erfolgte eine Zugabe von 490 ml Ethanol. Dann wurde drei Stunden unter schwachen Rückfluss erhitzt. Gegen Ende der Rührzeit begann das Produkt auszukristallisieren. Die noch warme Suspension wurde in 1300 ml Eiswasser gegossen und anschließend wurde der Feststoff filtriert. Der bräunlich gefärbte Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert und es wurden 81.2 g (0.46 mol, 46 %, Lit.: 56 %^[92]) **23** in Form von farblosen großen Kristallen isoliert.

Schmelzpunkt: 211 °C (Lit.: 215 °C)^[92]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.74 s (4 x CH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 22.99 (4 x CH₃), 91.40 (C-2 und C-3)

IR (KBr): ν = 2959 + 2869 (s, C-H), 1541 + 1341 (s, N=O), 1395 + 1378 (m, C(CH₃)₂), 1171 (m), 1134 (m), 852 (m), 518 (m), 508 (m) cm⁻¹

FAB (3-Nitrobenzylalkohol):

m/z (%): 176 (75) [M⁺], 154 (100)

Elementaranalyse von **23**:

C₆H₁₂N₂O₄ (176.1)

ber.: C 40.89 H 6.87 N 15.91

gef.: C 41.08 H 6.92 N 15.91

14.2.2 2,3-Bis-(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan (**24**)^[93,94]

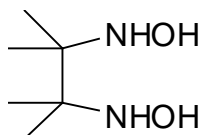
Methode 1^[93]

81.8 g (0.46 mol) 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan (**23**) wurden zu einer Mischung aus 46.7 g (0.88 mol) Ammoniumchlorid und 800 ml 50%iger Ethanollösung gegeben. Unter ständigem Rühren wurden innerhalb von drei Stunden, bei einer Temperatur unterhalb von 15 °C, 187.0 g (2.87 mol) Zinkpulver in gleichmäßigen Portionen zugegeben. Danach wurde die Mischung weitere drei Stunden gerührt, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches bis auf 25 °C steigen durfte. Darauf folgend wurde das Reaktionsgemisch filtriert und der Filterkuchen (Zinkoxid) mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Die kombinierten Filtrate und Waschlösungen wurden mit Salzsäure auf einen pH-Wert von zwei eingestellt und anschließend wurde das Lösungsmittel unter reduzierten Druck durch Destillation entfernt. Es verblieb ein sirupöser Rückstand, welcher mit 120 g Kaliumcarbonat versetzt und durchmischt wurde. Der resultierende Feststoff wurde über Nacht (12 Stunden) mit Chloroform in einer Soxhlet-Apparatur kontinuierlich extrahiert. Aus dem erkaltenden Lösungsmittel kristallisierte das Produkt aus. Dieses wurde anschließend mit wenig kaltem Chloroform gewaschen. Erhalten wurden 25.2 g (0.17 mol, 37 %, Lit.: 50 %^[93]) 2,3-Bis-(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan (**24**).

Methode 2^[94]

Verbindung 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan (**23**) (78.6 g, 0.45 mol) wurde in einer Mischung aus THF (500 ml) und Wasser (70 ml) gelöst. Anschließend wurden 120.8 g (1.85 mol) Zinkpulver sofort, in nur einer Portion, zu der Lösung, welche mit einem Eisbad auf 8 bis 10 °C gekühlt wurde, gegeben. Eine Lösung aus 190.3 g (3.58 mol) Ammoniumchlorid und 750 ml Wasser wurde zu dem Reaktionsgemisch getropft. Die Zutropfgeschwindigkeit richtete sich nach der Reaktionstemperatur, die 12 °C nicht überschreiten durfte und dauerte insgesamt zwischen zwei und drei Stunden. Danach wurde eine weitere Stunde bei 10 °C gerührt. Der Kolben mit dem Reaktionsgemisch wurde dann 16 Stunden in den Kühlschrank gestellt. Anderntags konnten die Zinksalze abfiltriert und mit mehreren Portionen THF und Wasser gewaschen werden. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer soweit eingengt, bis ein farbloser, sirupöser Rückstand verblieb. Dieser wurde mit solchen Mengen an Natriumcarbonat und Natriumchlorid verrieben, sodass eine pulvrige Masse

entstand, welche in eine Soxhlet-Hülse gefüllt und über Nacht kontinuierlich mit Chloroform in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert wurde. Erhalten wurden 29.9 g (0.20 mol, 45 %, Lit.: 63 %^[94]) 2,3-Bis-(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan (**24**).



Schmelzpunkt: 161 °C (Lit.: 157 – 159 °C)^[93]

¹H-NMR (500 MHz, d₆-DMSO): δ = 0.98 s (12 H, 4 x CH₃), 5.36 s (2 H, 2 x NH), 6.92 s (2 H, 2 x OH)

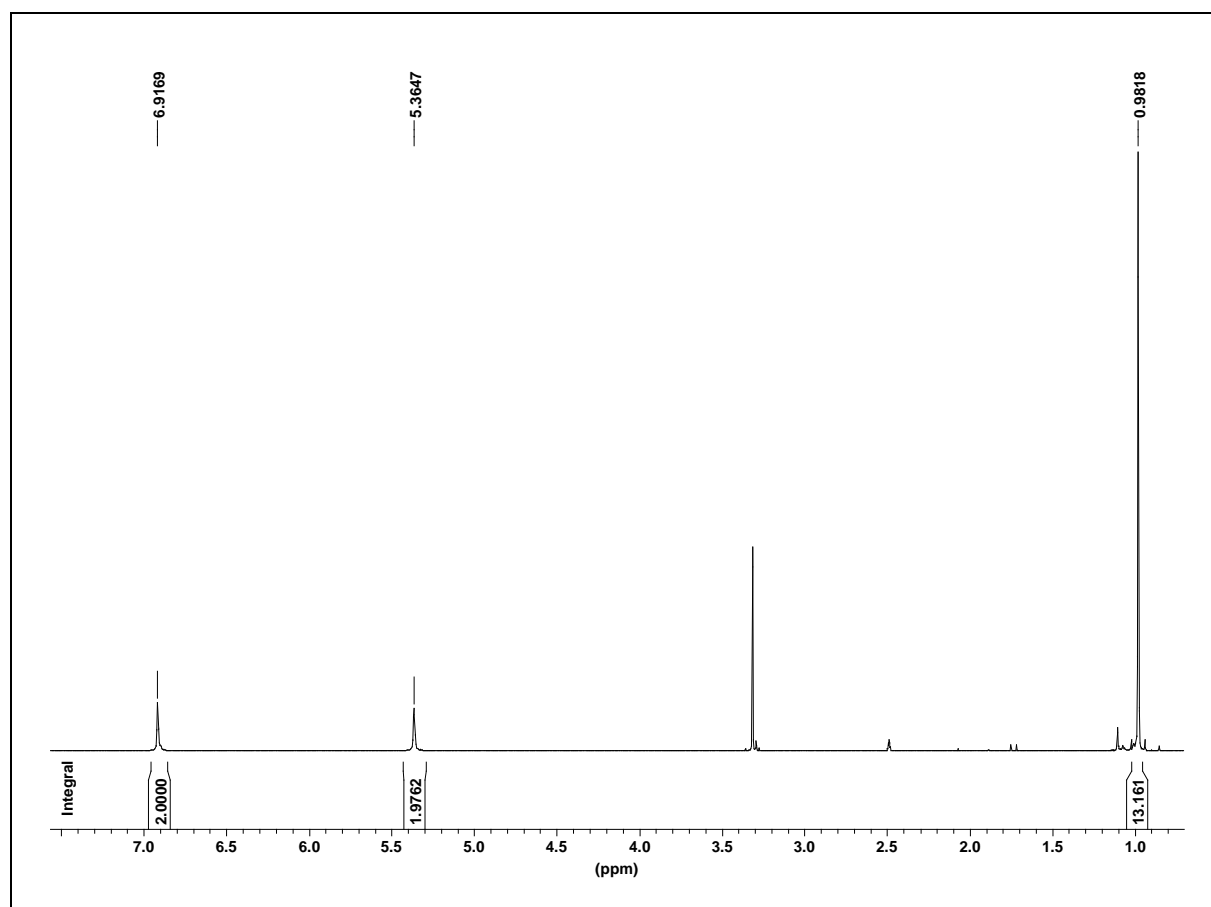


Abb. 62 ¹H-NMR-Spektrum von **24** in d₆-DMSO.

^{13}C -NMR (125 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 20.82$ (4 x CH_3), 61.45 (C-2 u. C-3)

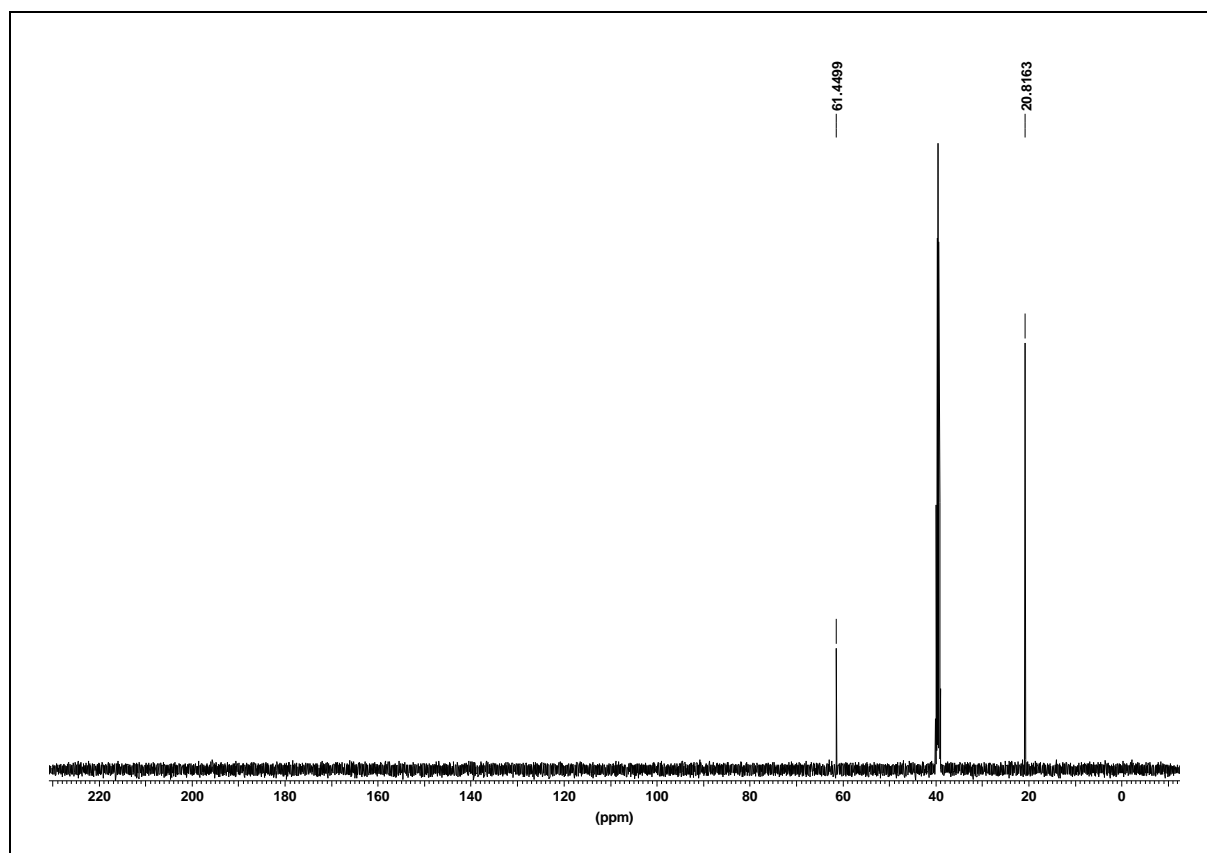


Abb. 63 ^{13}C -NMR-Spektrum von **24** in d_6 -DMSO.

MS (70 eV): m/z (%) = 149 (2) [$\text{M}^+ + 1$], 74 (77) [$\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}$], 58 (100)

Elementaranalyse von **24**:

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (148.2)

ber.: C 48.63 H 10.88 N 18.90

gef.: C 48.23 H 10.90 N 18.80

14.2.3 2,3-Bis-(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan-monosulfat (**101**)^[93]

Es wurden 21.2 g (0.12 mol) 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan (**23**) und 11.4 g (0.21 mol) Ammoniumchlorid in 350 ml 50 proz. wässrige Ethanollösung gegeben und gerührt. Bei einer Temperatur unterhalb von 20 °C wurde über einen Zeitraum von sechs

Stunden 39.2 g (0.60 mol) Zinkpulver hinzugefügt. Nach Filtration wurde der Zinkoxid-Kuchen mit 96 proz. Ethanol gewaschen. Die kombinierten Filtrate und Waschlösungen wurden mit Ethanol verdünnt und die Lösung langsam mit 20 proz. ethanolischer Schwefelsäure versetzt, bis sich ein pH-Wert von 3 einstellte. Das ausgefallene Sulfatsalz wurde abfiltriert und mit 96 proz. Ethanol gewaschen. Es erfolgte eine Umkristallisation aus 50 proz. wäßriger Ethanollösung. Erhalten wurden 19.7 g (0.08 mmol, 67 %, Lit.: 69 %^[93]) der Verbindung **101**.

Schmelzpunkt: 178 °C (Lit.: 172 – 174 °C)^[93]

¹H-NMR (500 MHz, d₆-DMSO): δ = 1.17 s (4 x CH₃)

¹³C-NMR (125 MHz, d₆-DMSO): δ = 19.67 (4 x CH₃), 63.84 (C-2 u. C-3)

Elementaranalyse von **101**:

C₆H₁₈N₂O₆S (246.3)

ber.: C 29.26 H 7.37 N 11.37 S 13.02

gef.: C 28.40 H 7.46 N 10.68 S 12.50

14.2.4 2,3-Diamino-2,3-dimethylbutan (**52**)^[94]

10.4 g (59.2 mmol) 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan (**23**) wurden in 100 ml konzentrierter Salzsäure suspendiert und innerhalb von 35 Minuten 58.5 g (0.49 mol) Zinngranulat, in mehreren Portionen, hinzugegeben. Anschließend wurde für weitere zwei Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und danach zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung wurde das Reaktionsgemisch mit Diethylether gewaschen und die wässrige Phase mit 35 g NaOH stark basisch gemacht. Dieser Reaktionsschritt wurde unter Eiskühlung durchgeführt, da die Reaktion stark exotherm verläuft. Es fiel ein voluminöser Niederschlag an, woraufhin die Lösung dekantiert und mit Methylenchlorid extrahiert (4 x 50 ml) wurde. Nachdem das Lösungsmittel durch Vakuumdestillation am Rotationsverdampfer entfernt wurde, konnten 3.68 g (31.7 mmol, 54 %, Lit.: 81 %^[94]) der Verbindung **52** erhalten werden.

Schmelzpunkt: 102 - 103°C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.11$ s (4 x CH_3), 1.21 s (2 x NH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 26.25$ (CH_3), 54.54 (C, quart.)

Elementaranalyse von **52**:

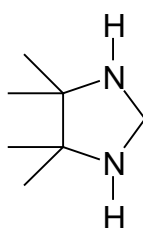
$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$ (116.2)

ber.: C 62.02 H 13.88 N 24.11

gef.: C 61.82 H 12.02 N 24.26

14.2.5 4,4,5,5-Tetramethylimidazolidin (**86**)^[94]

0.67 g (22.3 mmol) Paraformaldehyd und 2.61 g (22.5 mmol) 2,3-Diamino-2,3-dimethylbutan (**52**) wurden in 180 ml Chloroform suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde 15 Min. unter Rückfluss erhitzt, woraufhin die Lösung aufklarte. Danach wurde langsam bis auf Zimmertemperatur abgekühlt und noch weitere zwei Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt und es konnten 2.40 g (18.7 mmol, 84 %, Lit.: 95 %^[94]) des farblosen Feststoffs (**86**) erhalten werden.



Schmelzpunkt: 96 - 97°C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.04$ s (4 x CH_3), 1.99 s (br) (2 x NH), 3.86 s (CH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 23.66$ (CH_3), 60.40 (CH_2), 61.35 (C, quart.)

Elementaranalyse von **86**:

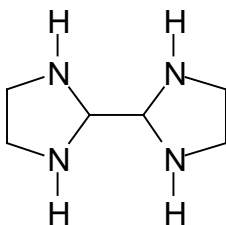
$C_7H_{16}N_2$ (128.2)

ber.: C 65.57 H 12.58 N 21.85

gef.: C 65.51 H 12.52 N 21.16

14.2.6 2,2'-Bisimidazolidin (**85**)^[105,106]

Vorgelegt wurde eine Ethylendiamin-Lösung (68.5 g, 1.14 mol), welche auf 0 °C gekühlt wurde. Innerhalb 1 Stunde erfolgte eine tropfenweise Zugabe von Hexachloracetone (HCA) (30.7 g, 0.12 mol). In einem beheizbaren Ultraschallbad wurde das Reaktionsgemisch bei Temperaturen zwischen 50 und 60 °C mehrere Tage lang beschallt. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus, bei dem es sich um **85** handelte (0.50 g, 3.5 mmol, 3 %, Lit.: 60 %^[106]).



Schmelzpunkt: 160 – 162 °C (Lit.: 182 -184 °C)^[106]

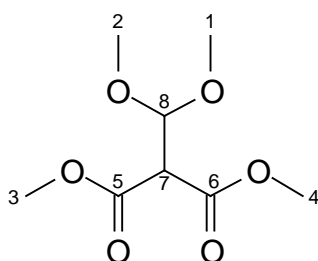
¹H-NMR (500 MHz, D₂O): δ = 2.66 – 2.68 d (2 x CH₂), 2.81 – 2.83 d (2 x CH₂), 2.94 s (2 x CH)

¹³C-NMR (125 MHz, D₂O): δ = 47.20 (CH₂), 75.51 (CH)

MS (70 eV): m/z (%) = 142 (10, M⁺), 71 (25, M⁺ / 2), 30 (100)

14.2.7 Dimethyl(dimethoxymethyl)malonat (**39**)^[98]

Zu 1600 ml Methanol wurden 200 g (0.92 mol) Ethyl(ethoxymethylen)malonat (**38**) und 3.7 g Natrium gegeben. Die Reaktionsmischung wurde zwei Stunden bei 50 °C gerührt und anschließend mit Eisessig neutralisiert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand in 500 ml Chloroform aufgenommen. Die organische Phase wurde im Scheidetrichter insgesamt fünf mal mit je 300 ml Wasser gewaschen und im Anschluss daran über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltration des Trocknungsmittels wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt und der Rückstand mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Erhalten wurde eine Mischung aus Dimethyl(dimethoxymethyl)malonat (**39**) und Komponenten mit einer oder mehreren zurückgebliebenen Ethoxygruppen, woraufhin die gesamte Prozedur mit dem erhaltenen Reaktionsgemisch noch zweimal wiederholt wurde, bis nahezu ausschließlich Verbindung **39** erhalten wurde. Es konnten insgesamt 152 g (0.74 mol, 80 %, Lit.: 89 %^[98]) der Verbindung **39** in Form einer farblosen Flüssigkeit isoliert werden.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.35 s (6 H, C1-H₃ und C2-H₃); 3.68 s (6 H, C3-H₃ und C4-H₃); 3.69 d (1 H, J = 8.5 Hz, C7-H); 4.91 d (1 H, J = 8.5 Hz, C8-H)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 52.54 (C4 und C3); 54.75 (C1 und C2); 55.92 (C7); 102.59 (C8); 166.20 (C5 und C6)

Elementaranalyse von **39**:

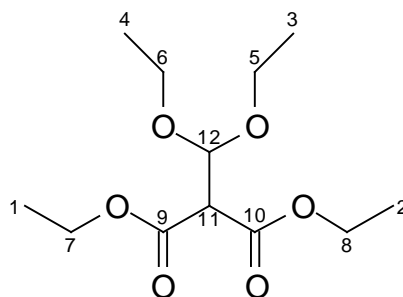
C₈H₁₄O₆ (128.2)

ber.: C 46.60 H 6.84

gef.: C 46.69 H 6.72

14.2.8 Diethyl(diethoxymethyl)malonat (**102**)

54.0 g (0.25 mol) Ethyl(ethoxymethylen)malonat (**38**) wurden zusammen mit 1.08 g Natrium in 500 ml Ethanol bei 60 °C über einen Zeitraum von drei Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde dann mit Eisessig neutralisiert. Nachdem das Lösungsmittel durch Destillation im Vakuum am Rotationsverdampfer entfernt war, wurde der Rückstand in 150 ml Chloroform aufgenommen und 5 mal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Danach wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltration des Trocknungsmittels wurde das Lösungsmittel durch Destillation im Vakuum am Rotationsverdampfer entfernt und die zurückgebliebene Lösung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Erhalten wurde eine Mischung aus Diethyl(diethoxymethyl)malonat (**102**) und dem Edukt (**38**), woraufhin die gesamte Prozedur mit dem erhaltenen Reaktionsgemisch wiederholt wurde, bis ausschließlich **102** erhalten wurde. Es konnten insgesamt 63.2 g (0.24 mol, 96 %) isoliert werden.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.14 t (6 H); 1.22 t (6 H); 3.55 m (5 H); 4.14 m (4 H); 5.05 d (1 H)

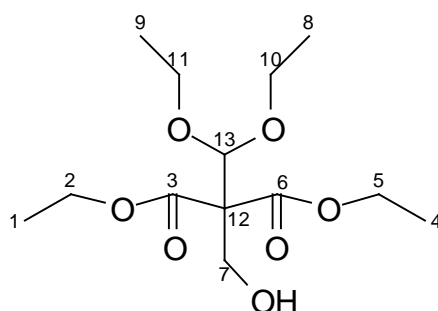
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 13.94; 15.05; 57.13; 61.38; 63.19; 100.97; 166.05

ESI-TOF: 285.2 ($\text{M}^+ + \text{Na}$), 239.1, 183.1, 103.1

14.2.9 Diethyl(diethoxymethyl)hydroxymethylmalonat (**103**)

Es wurden 30.0 g (0.11 mol) der Verbindung **102** zusammen mit 6.0 g (0.21 mol) Paraformaldehyd und 2.5 g K_2CO_3 in 100 ml DMSO gegeben und 68 Stunden bei

Zimmertemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in 200 ml Wasser geschüttelt und fünfmal mit je 100 ml Chloroform im Scheidetrichter extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Dauraufhin wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Trocknungsmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Erhalten wurde eine schwach gelb gefärbte viskose Flüssigkeit (30.1 g, 0.10 mol, 94 %).



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.14 t (6 H, C1-H₃ und C4-H₃); 1.19 t (6 H, C8-H₃ und C9-H₃); 3.18 t (1 H, OH); 3.66 m (2 H, C7-H₂); 4.15 m (8 H, C2-H₂, C5-H₂ und C10-H₂ und C11-H₂); 5.13 s (1 H, C13-H)

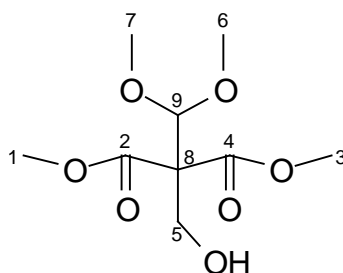
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 13.88 (C1 und C4); 15.17 (C8 und C9); 63.41 (C12); 61.32 (C2 und C5); 66.82 (C10 und C11); 76.19 (C7); 105.14 (C13); 167.27 (C3 und C6)

ESI-TOF: 315.2 (M⁺ + Na), 195.1

14.2.10 Dimethyl(dimethoxymethyl)hydroxymethylmalonat (43)

149 g (0.72 mol) Dimethyl(dimethoxymethyl)malonat (**39**) wurden zusammen mit 29.5 g (1.02 mol) Paraformaldehyd und 8.5 g Kaliumcarbonat in 450 ml Dimethylsulfoxid gegeben und 48 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Danach wurde die Mischung in 350 ml Wasser aufgenommen und die wässrige Phase mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Um Reste von DMSO aus der organischen Phase zu entfernen, wurde diese mehrmals mit Wasser gewaschen. Anschließend

wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Trocknungsmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Erhalten wurde eine farblose viskose Flüssigkeit, bei der es sich um Dimethyl(dimethoxymethyl)-hydroxymethylmalonat (**43**) handelte. Die Auswaage betrug 165.2 g (0.70 mol, 97 %, Lit.: 70 % (Feststoff)^[98]).



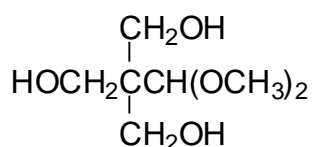
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.9 - 3.0$ s (OH), 3.45 s (6 H, $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$), 3.61 s (6 H, 2 x CO_2CH_3), 4.01 d (2 H, CH_2), 4.85 s (1 H, $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 52.49$ (C1 und C3), 58.78 (C6 und C7), 61.58 (C5), 63.50 (C8), 107.69 (C9), 167.66 (C2 und C4)

14.2.11 2,2-Bis(hydroxymethyl)-3-hydroxypropanaldimethylacetal (**44**)^[98]

Eine Lösung aus 9.83 g (40,0 mmol) Dimethyl(dimethoxymethyl)hydroxymethylmalonat (**43**) und 100 ml Diethylether wurde tropfenweise zu 5.00 g (0.13 mol) LiAlH_4 in 1 l trockenen Diethylether gegeben. Die Zutropfzeit betrug eine Stunde. Anschließend wurde 16 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nachdem die Mischung abgekühlt war, erfolgte eine vorsichtige Zugabe von 500 ml 0.70 molarer KOH-Lösung, um überschüssiges LiAlH_4 zu zerstören. Im Anschluß daran erfolgte eine Zugabe von 14.5 g (80.0 mmol) Dikaliumhydrogenphosphat und 11.1 g (80.0 mmol) Kaliumdihydrogenphosphat in 50 ml Wasser. Die resultierende Mischung wurde dann zwei Stunden bei 50 bis 55 °C gerührt, wobei gleichzeitig der größte Teil des Ethers abdestilliert wurde. Dann wurde der Rückstand mit Essigsäure neutralisiert, filtriert und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde 12 Stunden in einer

Soxhlet-Apparatur mit Aceton kontinuierlich extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde 2,2-Bis(hydroxymethyl)-3-hydroxypropanaldimethylacetal (**23**) in Form einer zähflüssigen Masse erhalten. Die Auswaage betrug 2.54 g (14.1 mmol, 35 %, Lit.: 62 % (Feststoff)^[98]).



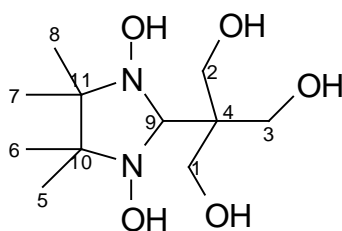
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.1 – 3.3 s (OH), 3.52 s (6 H, 2 x CH₃), 3.68 s (6 H, 3 x CH₂), 4.40 s (1 H, CH)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 49.00 (quart. C), 58.76 (OCH₃), 62.61 (CH₂), 109.50 (CH)

14.2.12 Darstellungsversuche von 2-[2-Hydroxymethyl-1,3-propandiol]-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin-1,3-diol (**109**)

0.59 g (4.0 mmol) 2,3-Bis-(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan (**24**) wurden mit 0.70 g (4.0 mmol) 2,2-Bis(hydroxymethyl)-3-hydroxypropanaldimethylacetal (**44**) in ca. 40 ml Wasser gegeben. Die Lösung wurde mit Essigsäure auf pH = 4 - 5 angesäuert. Dann wurde über einen Zeitraum von 14 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt.

Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit NaHCO₃ neutralisiert. Da kein Feststoff ausfiel, wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand spektroskopisch untersucht. Reinigungsmaßnahmen durch Säulenchromatographie führten nicht zum erwarteten Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 0.93 + 0.97$ s (4 x CH_3); 1.59 s (Verunreinigung); 3.39 s (br)(3 x OH); 3.57 s (3 x CH_2); 3.74 s (CH, Ring); 8.04 s (2 x NOH); 8.31 + 8.52 (Verunreinigungen)

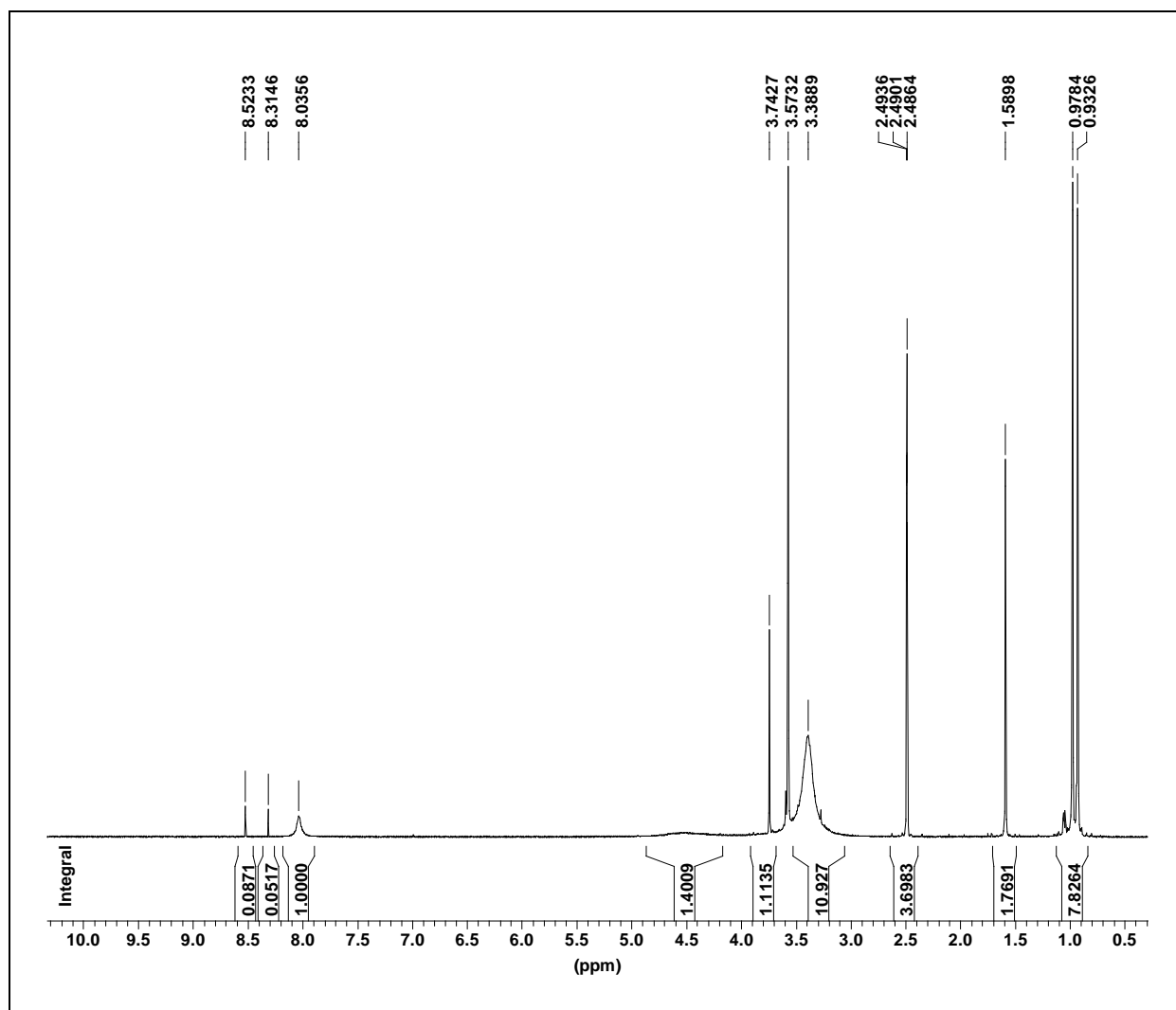


Abb. 64 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **109** in d_6 -DMSO. Die Signale bei 1.59 ppm und 8.31 + 8.52 ppm sind Verunreinigungen zuzuordnen.

^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 17.54 + 24.54$ (C5 + C6 und C7 + C8); 25.80 (Verunreinigung); 46.34 (C4); 61.78 (C1 + C2 + C3); 66.47 (C10 + C11); 89.87 (C9); 173.92 (Verunreinigung)

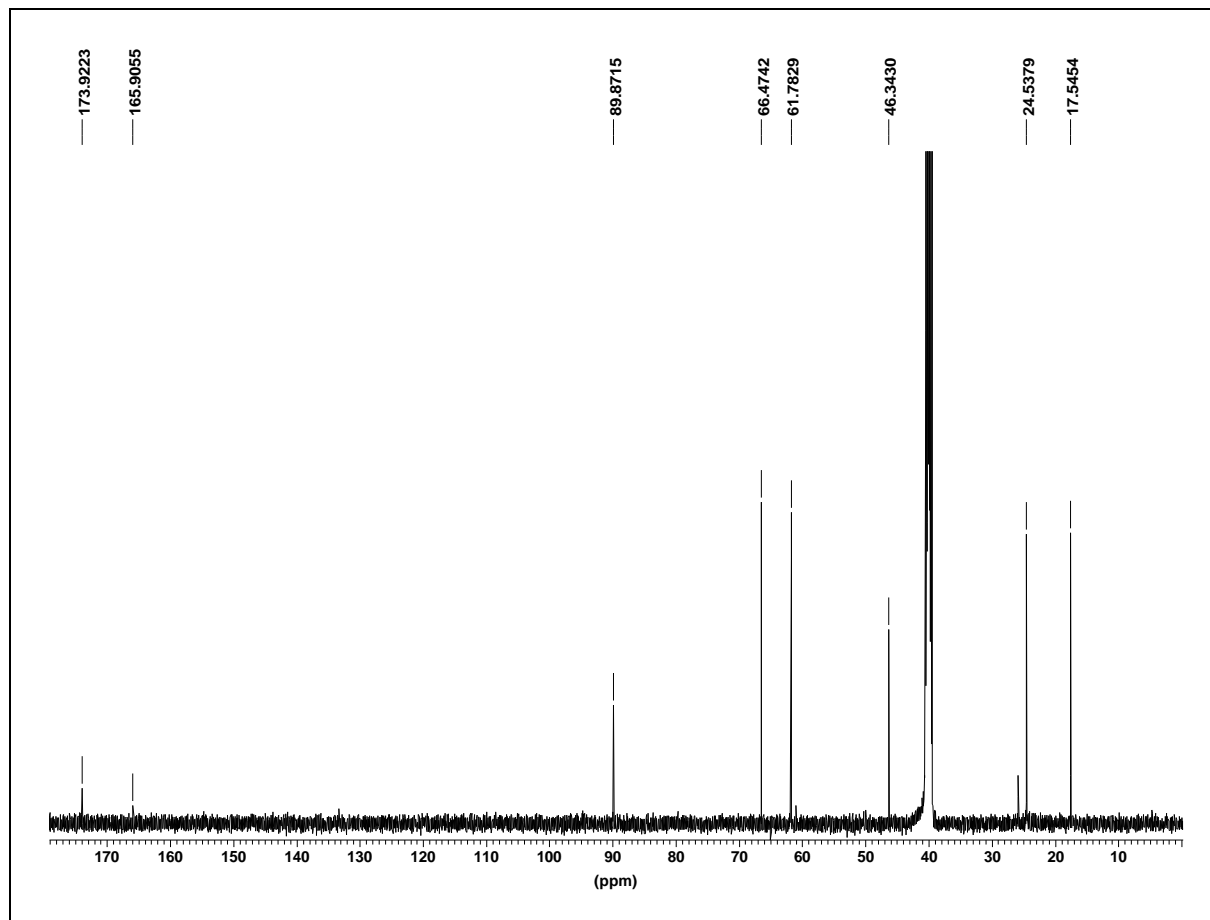


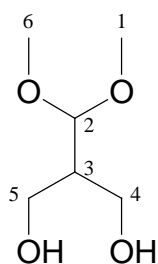
Abb. 65 ^{13}C -NMR-Spektrum von **109** in d_6 -DMSO. Verunreinigungen sind den Signalen bei 25.8 ppm, 165.9 ppm und 173.9 ppm zuzuordnen. Durch Säulenchromatographie konnte die Reinheit nicht erhöht werden.

MS (70 eV): m/z (%) = 265 (1) [$\text{M}^+ + 1$]; 233 (2) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}$]; 203 (2); 191 (10); 101 (75); 75 (100)

14.2.13 3-Hydroxy-2-hydroxymethylpropanaldimethylacetal (**40**)^[98]

Zu einer Aufschlammung aus 46.5 g (1.22 mol) LiAlH_4 in 1000 ml trockenen Diethylether wurde vorsichtig 84.3 g (0.41 mol) Dimethyl(dimethoxymethyl)malonat (**39**)

in dem Maße zugetropft, dass die unter Schutzgasatmosphäre stehende Etherlösung lediglich gelinde siedete. Nachdem die teils heftig verlaufenden Reaktionen größtenteils abgeklungen waren, wurde das Reaktionsgemisch über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Anderntags wurden langsam und vorsichtig 250 ml Wasser zu der Mischung gegeben, um überschüssiges LiAlH_4 zu zerstören. Durch zweistündiges Einleiten von CO_2 in die Reaktionslösung sollten die Aluminiumsalze hydrolysiert werden. Nach der Einleitung des Gases verblieb ein voluminöser nahezu trockener farbloser Niederschlag im Kolben. Dieser wurde mit Diethylether aus dem Kolben gewaschen und filtriert. Mehrmaliges waschen des Filterkuchens mit Ethanol und Diethylether führte zu einem leicht gelblich gefärbten Filtrat, welches am Rotationsverdampfer eingeeengt wurde. Während des Einengens fiel ein farbloser Niederschlag (Aluminiumsalze) aus, welcher kontinuierlich durch Filtration entfernt wurde. Der Rückstand war eine gelbliche viskose Flüssigkeit, welche durch Kugelrohrdestillation gereinigt werden konnte ($p = 1 \text{ mbar}$, $T = 110 - 115 \text{ }^\circ\text{C}$). Insgesamt wurden 21.3 g (0.14 mol, 35 %, Lit.: 86 %^[98]) farblose, viskose Flüssigkeit (**40**) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 1.72 - 1.76 \text{ m}$ (1 H, C3-H); 3.25 s (6 H, 2 x CH_3); $3.39 - 3.52 \text{ m}$ (4 H, 2 x CH_2); 4.26 t (2 H, 2 x OH); 4.31 d (1 H, C2-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 46.41$ (C3); 54.05 (C1 und C6); 57.98 (C4 und C5); 103.89 (C2)

Elementaranalyse von **40**

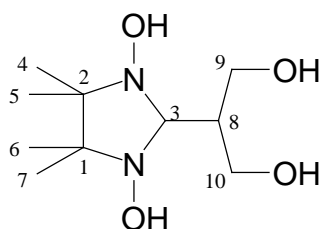
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$ (150.2)

ber.: C 47.99 H 9.40

gef.: C 47.80 H 9.59

14.2.14 1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethyl-2-(1',3'-propandiol)imidazolidin (41)

4.0 g (26.6 mmol) 3-Hydroxy-2-hydroxymethylpropanaldimethylacetal (**40**) und 4.4 g (30.0 mmol) 2,3-Bis-(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan (**24**) wurden in eine Mischung aus 150 ml VE-Wasser und 4.0 g konzentrierte H₂SO₄ gegeben. Danach wurde 4 Stunden bei einer Temperatur von 50 – 60 °C gerührt. Nach der Abkühlung auf Zimmertemperatur erfolgte eine Neutralisation mit NaHCO₃-Pulver. Der dabei entstandene farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit VE-Wasser gewaschen und getrocknet. Erhalten wurden 2.15 g (9.2 mmol, 34 %) der Verbindung **41**.



Schmelzpunkt: 142 – 143 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): $\delta = 0.94$ s und 0.95 s (12 H, 4 x CH_3), 1.83 – 1.89 m (1 H, C8-H), 3.57 – 3.64 m (4 H, 2 x CH_2), 3.68 d (1 H, C3-H, $J = 3.35$ Hz), 4.36 s (2 H, C9-OH und C10-OH), 7.82 s (2 H, 2 x N-OH)

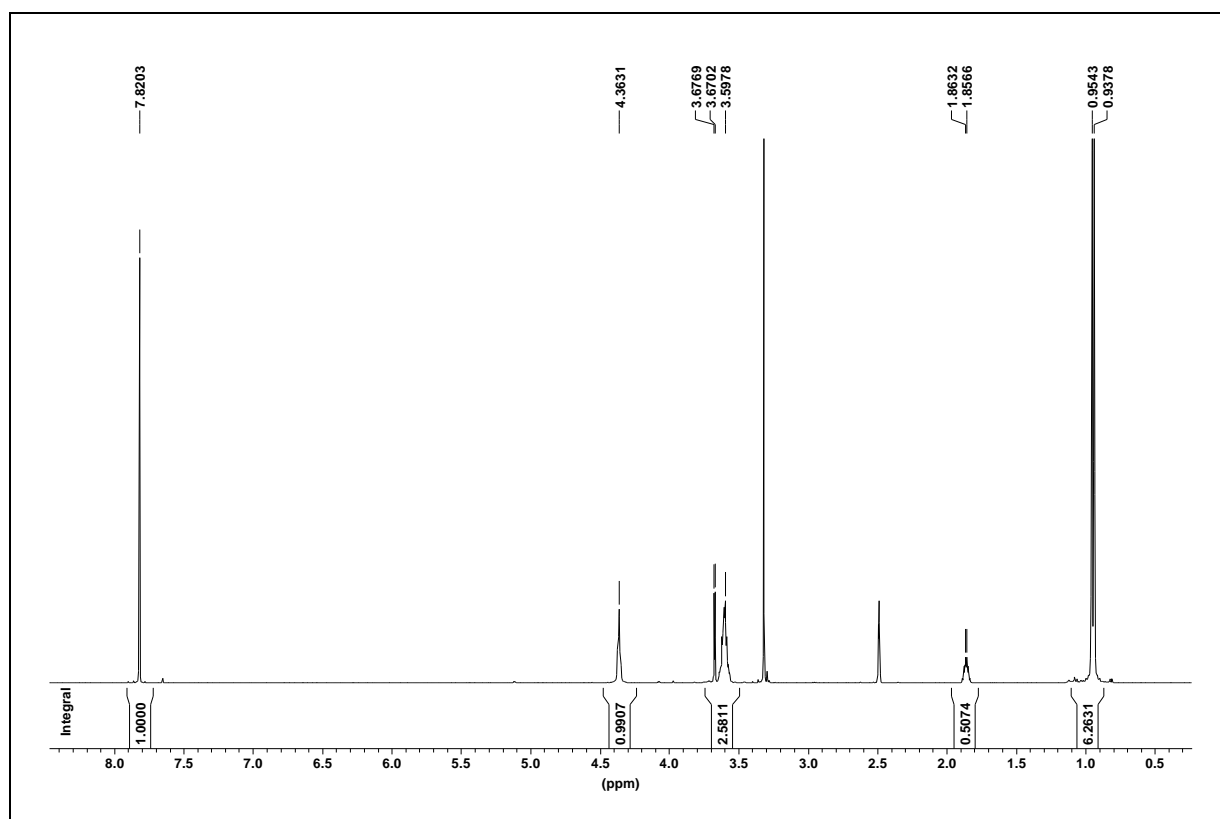


Abb. 66 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **41** in $\text{d}_6\text{-DMSO}$.

^{13}C -NMR (125 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 16.92$ und 24.29 (C4, C5, C6, C7), 44.34 (C8), 60.11 (C9, C10), 65.60 (C1, C2), 88.09 (C3)

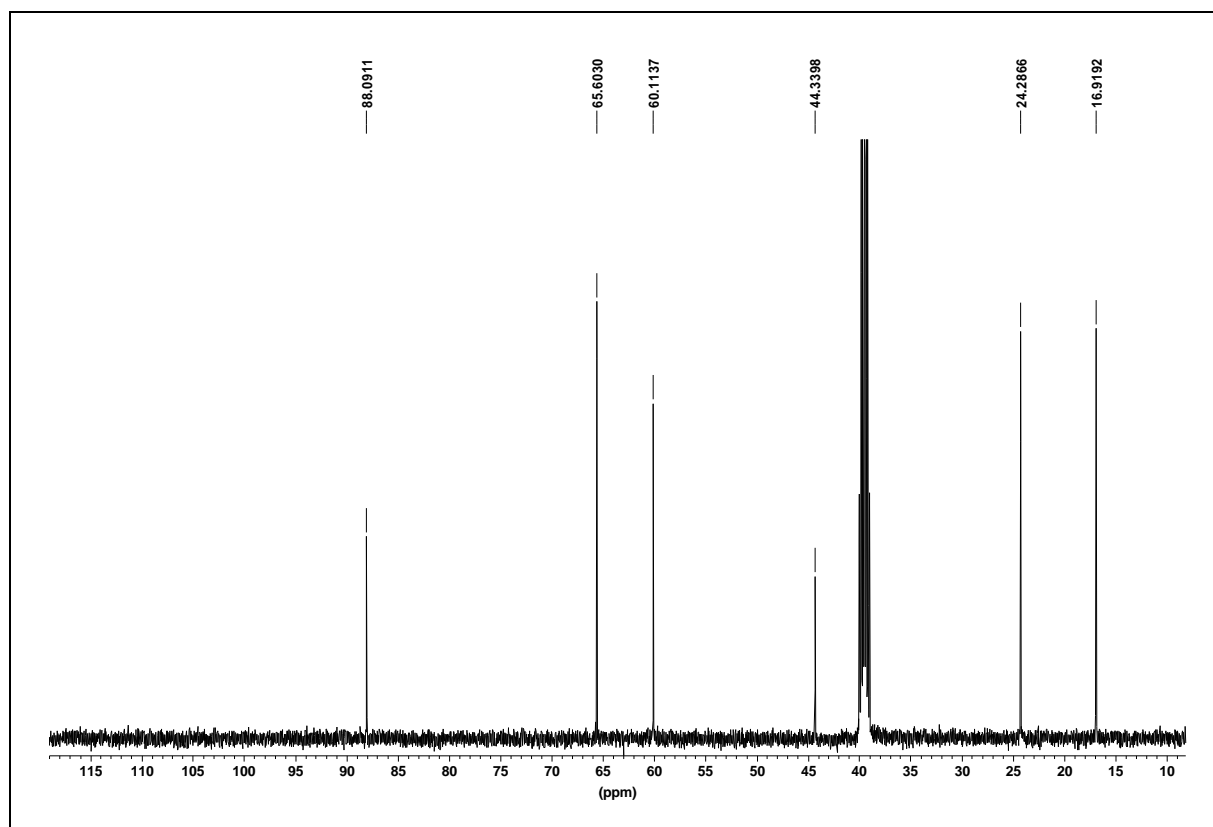


Abb. 67 ^{13}C -NMR-Spektrum von **41** in d_6 -DMSO.

Elementaranalyse von **41**

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ (234.3)

ber.: C 51.26 H 9.46 N 11.96

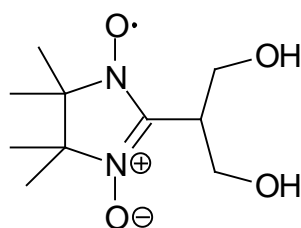
gef.: C 49.04 H 9.42 N 11.45

MS (70 eV): m/z (%) = 235 (62, $\text{M}^+ + 1$), 217 (45, $\text{M}^+ + 1 - \text{H}_2\text{O}$), 159 (16), 144 (100), 84 (35)

14.2.15 2-(1,3-Propandiol)-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (**36**)

4.29 g (18.3 mmol) 1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethyl-2-(1',3'-propandiol)imidazolidin (**41**) wurden in 500 ml VE-Wasser gelöst. Zu der Lösung wurden 17.5 g (73.0 mmol)

Blei(IV)oxid hinzugegeben. Wenige Augenblicke nach Zugabe des Blei(IV)oxids konnte eine Farbänderung nach rotviolett beobachtet werden. Die Oxidationszeit betrug 15 Minuten. Die Bleireste wurden von der übrigen Lösung durch Filtration abgetrennt und die wässrige Phase in mehreren Portionen mit insgesamt 400 ml Chloroform ausgeschüttelt. Anschließend wurde die organische Phase mit MgSO_4 getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Erhalten wurden 1.81 g (7.8 mmol, 43 %) eines roten Feststoffes (**36**).



Schmelzpunkt: 97 – 104 °C

MS (70 eV): m/z (%) = 232 (13, $M^+ + 1$), 84 (100)

Elementaranalyse von **36**:

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_4$ (231.3)

ber.: C 51.93 H 8.28 N 12.11

gef.: C 51.77 H 8.27 N 11.85

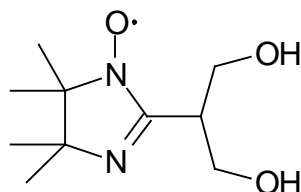
ESR (CHCl_3): Dublett vom Quintett (1:0.5:2:1:3:1.5:2:1:1:0.5), $a_{\text{N}1}=7.75$ G, $a_{\text{N}2}=1.7$ G

Einkristalle wurden aus einer Ethylacetat/Diethylether-Lösung (1:10) durch langsames Verdunsten an der Luft gezüchtet.

14.2.16 2-(1,3-Propandiol)-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxid (**104**)

Es wurden 480 mg (2.08 mmol) 2-(1,3-Propandiol)-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (**36**) in einem Gemisch aus 30 ml VE-Wasser und 200 ml DMF gelöst. Zu diesem Gemisch wurden 1.07 g (15.5 mmol) NaNO_2 sowie 45 Tropfen Eisessig hinzugefügt. Im Anschluss daran wurde der Reaktionsansatz auf

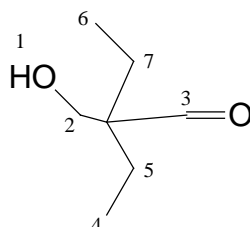
Temperaturen von 40 bis 50 °C gebracht und 5 Stunden gerührt. Am Rotationsverdampfer wurde das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand bestand aus einer orange gefärbten Flüssigkeit (0.25 g, 1.15 mmol, 56 %). Von dieser Flüssigkeit wurde nur ein ESR-Spektrum angefertigt.



ESR (CHCl₃): Dublett vom Septett, $g_{\text{iso}} = 2.0065$

14.2.17 2-Hydroxymethyl-2-ethyl-butanal (**32**)^[95]

213 g (2.13 mol) 2-Ethylbutanal (**31**) wurden zusammen mit 189 g (2.33 mol) 37 proz. Formalin-Lösung in 200 ml Methanol homogenisiert. Bei einer Temperatur um 0 °C wurden unter Rühren im Laufe von 15 Minuten 150 ml 1 N NaOH zugetropft. Anschließend wurde 20 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Danach wurde die Hauptmenge an Methanol abdestilliert und die sich ausbildenden zwei Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde ausgeethert und die organischen Phasen vereinigt. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel durch Destillation entfernt wurde, erfolgte eine fraktionierte Destillation. Erhalten wurde eine viskose farblose Flüssigkeit ($p = 1 \text{ mbar}$, $T_{\text{Kopf}} = 76 \text{ °C}$). Die Auswaage an Verbindung **32** betrug 72.6 g (0.56 mol, 26 %, Lit.^[95]: 45 %).



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.75 - 0.78$ t (6 H, 2 x CH_3), 1.48 – 1.53 q (4 H, 2 x CH_2 : C-5 und C-7), 3.59 s (2 H, CH_2 : C-2), 9.45 s (1 H, CHO)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.50$ (C4, C6), 21.77 (C5, C7), 54.19 (C, quart.), 62.50 (C2), 207.76 (C3)

Elementaranalyse von **32**:

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ (130.2)

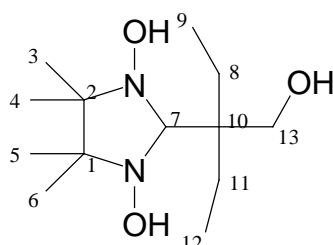
ber.: C 64.58 H 10.84

gef.: C 61.84 H 10.82

MS (70 eV): m/z (%) = 131 (61, $\text{M}^+ + 1$), 113 (66, $\text{M}^+ + 1 - \text{H}_2\text{O}$), 101 (20, $\text{M}^+ - \text{CHO}$), 84 (100)

14.2.18 2-[1-Ethyl-1-(hydroxymethyl)propyl]-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin-1,3-diol (**33**)

25.3 g (104 mmol) 2,3-Bis-(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan-monosulfat (**101**) wurden in eine schwefelsaure wässrige Lösung (pH = 2) gegeben und aufgelöst. Dann erfolgte die Zugabe von 13.1 g (101 mmol) 2-Hydroxymethyl-2-ethyl-butanal (**32**). Es wurde 4 Stunden bei 58 °C und anschließend über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Im Anschluss daran erfolgte eine Neutralisation mit NaHCO_3 -Pulver woraufhin die gewünschte Verbindung (**33**) ausfiel (9.7 g, 37 mmol, 36 %).



Schmelzpunkt: 199 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): $\delta = 0.76 - 0.79$ t (6 H, 2 x CH_3 , $J = 7.4$ Hz), 0.94 und 0.99 s (12 H, 4 x CH_3), 1.41 – 1.47 q (4 H, 2 x CH_2 , $J = 7.4$ Hz), 3.35 s (2 H, CH_2), 4.66 s (1 H, OH), 7.81 s (2 H, 2 x N-OH)

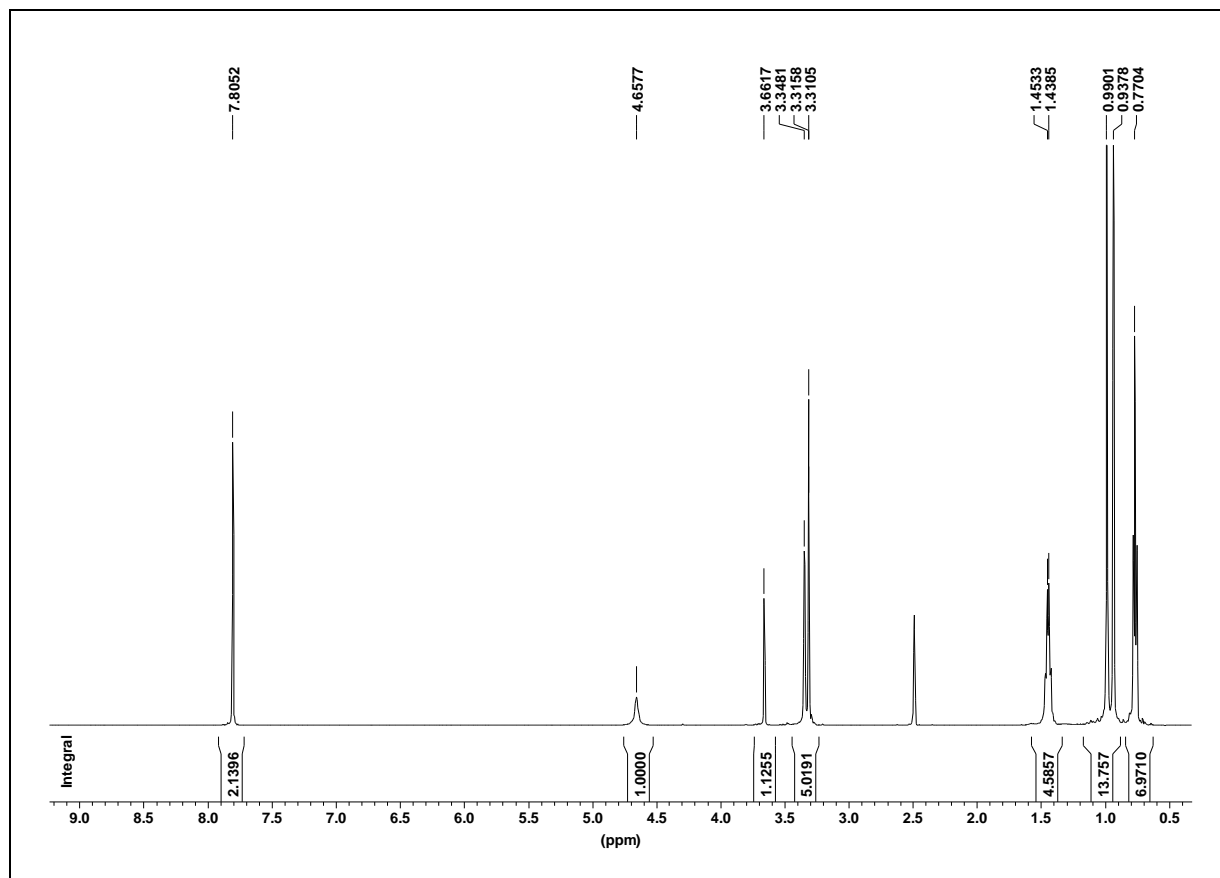


Abb. 68 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **33** in $\text{d}_6\text{-DMSO}$.

^{13}C -NMR (125 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 7.27$ (C9, C12), 17.26 (C3, C4), 22.22 (C8, C11), 24.09 (C5, C6), 41.63 (C, quart.), 64.76 (C13), 66.08 (C, quart.), 91.34 (C7)

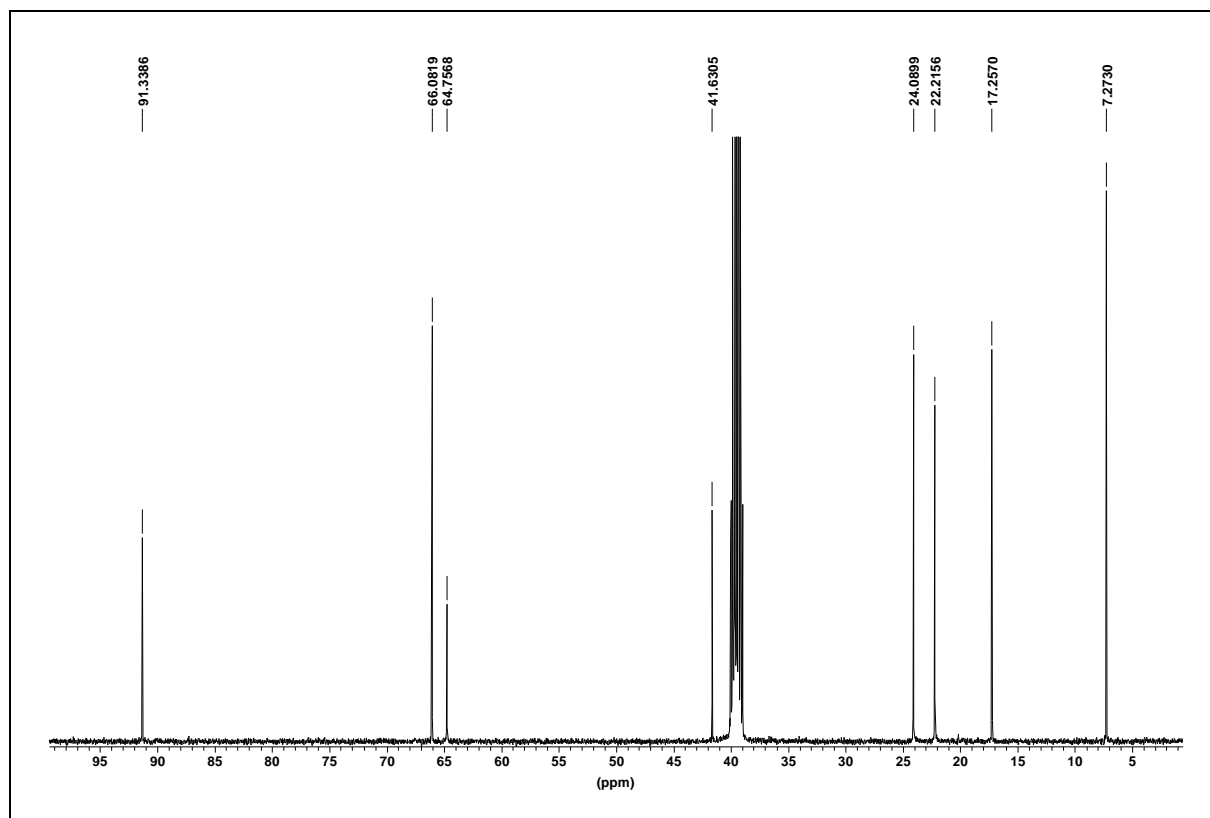


Abb. 69 ^{13}C -NMR-Spektrum von **33** in d_6 -DMSO.

Elementaranalyse von **33**:

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3$ (260.4)

ber.: C 59.97 H 10.84 N 10.76

gef.: C 59.73 H 10.71 N 10.75

MS (70 eV): m/z (%) = 260 (3, M^+), 243 (1, $\text{M}^+ + 1 - \text{H}_2\text{O}$), 159 (100, unsubstituierter Fünfring)

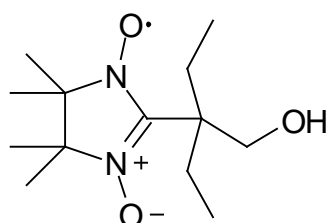
MS-Molmassenfeinbestimmung: ber.: 260.3758 amu

gef.: 260.2100 amu

Abweichung: -28.5 ppm

14.2.19 2-[1-Ethyl-1-(hydroxymethyl)propyl]-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (30)

Es wurden 1.44 g (5.53 mmol) der Verbindung **33** in 100 ml VE-Wasser und 100 ml Chloroform suspendiert. Dazu wurden 0.59 g (2.77 mmol) NaIO_4 gegeben und 35 Minuten gerührt. Die rotgefärbte organische Phase wurde abgetrennt und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Silicagel, Säulendurchmesser 3 cm, Säulenhöhe 21 cm, Laufmittel CH_2Cl_2 : Ethylacetat 4 : 1). Die Auswaage an **30** betrug 0.63 g (2.5 mmol, 44 %).



Elementaranalyse von **30**:

$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_3$ (257.4)

ber.: C 60.67 H 9.79 N 10.89

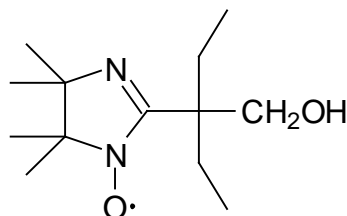
gef.: C 60.54 H 9.90 N 10.96

ESR (CHCl_3): Quintett (1:2:3:2:1), $a_{\text{N}}=7.69$ G, $g = 2.0067$

14.2.20 2-[1-Ethyl-1-(hydroxymethyl)propyl]-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxid (35)

0.23 g (0.88 mmol) **33** wurden in 70 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Dann erfolgte die Zugabe von 0.34 g (4.86 mmol) NaNO_2 in 15 ml VE-Wasser. Das Reaktionsgemisch wurde mit 16 Tropfen Eisessig versetzt. Zu beobachten war daraufhin eine Farbänderung von farblos nach blass rosaviolett. Bei weiterer Zugabe von Eisessig ging die Farbe nach orange über. Nachdem keine weitere Intensivierung der Farbe zu erkennen war, wurde die organische Phase abgetrennt, mit H_2O gewaschen und

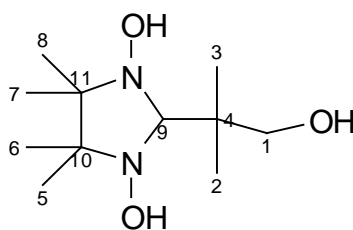
mit MgSO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Erhalten wurde eine orange Flüssigkeit. Die Auswaage betrug 100 mg (0.41 mmol, 47 %).



ESR (CHCl_3): Septett (1:1:1.6:1:1.6:1:1), $a_{\text{N1}}=4.1$ G, $a_{\text{N2}}=9.3$ G, $g = 2.00657$

14.2.21 2-(2-Hydroxy-1,1-dimethylethyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin-1,3-diol (105)

Die Edukte BHA (**24**) (1.70 g, 11.4 mmol) und 2-(2-Hydroxy-1,1-dimethylethyl)-1,3-dioxolan (**74**) (1.68 g, 11.5 mmol) wurden in 30 ml Wasser gelöst. Es erfolgte die Ansäuerung dieser Lösung mit Phosphorsäure bis zu einem pH-Wert von 1-2. Anschließend wurde insgesamt 22 Stunden bei einer Temperatur von 65 °C gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch mit NaOH neutralisiert wurde, fiel 1.35 g (5.8 mmol, 51 %) farbloser Feststoff aus.



Schmelzpunkt: 157 – 159 °C

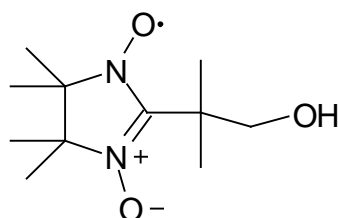
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.02$ s (12 H, 4 x CH_3); 1.10 s (6 H, 2 x CH_3 , H-2, H-3); 3.49 s (2 H, CH_2); 3.72 s (1 H, CH); 5.73 s (br) (1H, OH)

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.17$ (C2, C3); 23.16 + 24.05 (C5, C6 und C7, C8); 37.24 (C4); 66.94 (C10, C11); 69.88 (C1); 95.04 (C9)

ESI-TOF: 233.1 ($\text{M}^+ + 1$)

14.2.22 2-(2-Hydroxy-1,1-dimethylethyl)-4,4,5,5-tetramethyl-3oxyl-imidazolin-1-oxid (29)

Die Verbindung **105** (0.98 g, 4.20 mmol) wurde zusammen mit 0.57 g (2.70 mmol) NaIO_4 in einem Gemisch aus Dichlormethan und Wasser (200 ml, 1 : 1) gelöst. Die tiefrote organische Phase wurde nach zweistündiger Rührzeit bei Zimmertemperatur abgetrennt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation wurden 0.98 g (4.20 mmol, $\geq 99\%$) der Verbindung **29** erhalten.



Schmelzpunkt: 102 – 104 °C

Elementaranalyse von **29**:

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3$ (229.3)

ber.: C 57.62 H 9.23 N 12.22

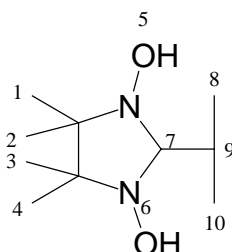
gef.: C 58.00 H 9.51 N 12.15

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse (s. Kap. 8) wurden aus Ethylacetat durch langsames Verdunsten an der Luft gezüchtet.

14.2.23 2-Isopropyl-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin-1,3-diol (27)

Es wurden 4.01 g (27.1 mmol) der Verbindung 2,3-Bis(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan (**24**) in 100 ml Wasser gelöst und 2.00 g (27.7 mmol) Isobutyraldehyd

hinzugefügt. Anschließend wurde 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene farblose Niederschlag wurde abfiltriert. Die Auswaage betrug 3.41 g (16.9 mmol, 62 %).



Schmelzpunkt: 100 - 102 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.98 + 0.99$ s (12 H, 4 x CH_3 , H-1, H-2, H-3, H-4), 1.10 s (6 H, 2 x CH_3 , H-8, H-10), 1.85 – 1.93 m (1 H, CH, H-9), 3.68 – 3.69 d (1 H, CH, H-7, $J = 4.5$ Hz), 4.67 s (br) (2 H, N-OH, H-5, H-6)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.19 + 18.50$ (C1, C2, C3, C4), 24.10 (C8, C10), 30.49 (C9), 66.68 (C, quart.), 92.83 (C7)

MS (FAB): 202 (M^+)

Elementaranalyse von **27**:

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (202.3)

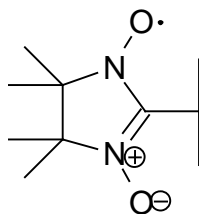
ber.: C 59.37 H 10.96 N 13.85

gef.: C 59.45 H 11.04 N 13.89

14.2.24 2-Isopropyl-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (17)

0.97 g (4.80 mmol) der Verbindung **27** und 0.52 g (2.40 mmol) NaIO_4 wurden in 150 ml eines 1:1 Gemisches aus CHCl_3 und H_2O gegeben und 2.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Aus der organischen Phase wurden, nach Entfernung des

Lösungsmittels am Rotationsverdampfer im Vakuum, 0.82 g (4.10 mmol, 86 %) tieferer Feststoff erhalten.



Schmelzpunkt: 97 - 98 °C

MS (FAB): 201 ($M^+ + 2$)

Elementaranalyse von **17**:

$C_{10}H_{19}N_2O_2$ (199.3)

ber.: C 60.27 H 9.61 N 14.06

gef.: C 60.58 H 9.76 N 14.20

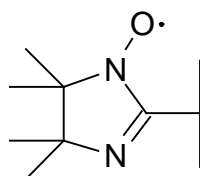
ESR ($CHCl_3$): Quintett (1:2:3:2:1), $a_N=7.70$ G, $g = 2.0067$

Aus dem Lösungsmittelgemisch Ethylacetat/Cyclohexan (1:1) wurden durch langsames Verdunsten an der Luft Einkristalle der Verbindung **17** gewonnen.

14.2.25 2-Isopropyl-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxid (**18**)

Es wurden 1.04 g (5.20 mmol) des Radikals **17** in 50 ml Methanol gelöst und zu dieser Lösung ca. 2 ml Eisessig gegeben. Die Mischung wurde nun mit 1.07 g (15.5 mmol) $NaNO_2$ und einer wässrigen Lösung von $NaIO_4$ versetzt (nicht-stöchiometrische Mengen). Nach 5 bis 7 Minuten erfolgte ein Farbwechsel der Reaktionslösung von rotviolett nach orangebraun. Dann erfolgte die Zugabe von Dichlormethan und das Waschen der Lösung mit Wasser. Nachdem das Lösungsmittel durch Destillation entfernt war, konnten 0.49 g (2.70 mmol, 51 %) der Verbindung **18** isoliert werden. Es erfolgte anschließend eine Aufreinigung mittels Säulen-

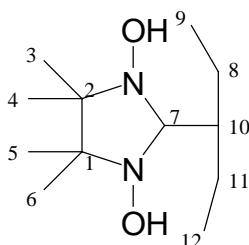
chromatographie (Silicagel, Säulenhöhe 12 cm, \varnothing 1 cm, Laufmittel CH_2Cl_2 /Ethylacetat 4 : 1).



ESI-TOF: 185.18 ($\text{M}^+ + 2$)

14.2.26 2-[1-Ethyl(propyl)]-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin-1,3-diol (**28**)

2.77 g (27.7 mmol) 2-Ethylbutyraldehyd und 4.05 g (27.4 mmol) 2,3-Bis-(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan (**24**) wurden in 120 ml Wasser gelöst. Die Lösung wurde mehrere Tage bei Zimmertemperatur gerührt. Verbindung **28** fiel als farbloser Niederschlag an (4.35 g, 18.9 mmol, 69 %).



Schmelzpunkt: 91 - 93 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.93 - 0.96 t (6 H, 2 x CH_3 , J = 7.35 Hz), 1.00 und 1.10 s (12 H, 4 x CH_3), 1.35 - 1.42 und 1.52 - 1.60 m (4 H, 2 x CH_2), 1.45 - 1.49 m (1 H, CH), 3.91 d (1 H, CH, J = 4.05 Hz), 4.80 s (2 H, N-OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 11.85 (C9, C12), 17.19 und 24.15 (C3, C4 und C5, C6), 22.01 (C8, C11), 43.45 (C10), 66.57 (C, quart.), 89.57 (C7)

Elementaranalyse von **28**:

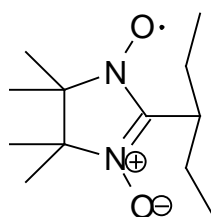
$C_{12}H_{26}N_2O_2$ (230.4)

ber.: C 62.57 H 11.38 N 12.16

gef.: C 62.59 H 11.38 N 12.02

14.2.27 2-[1-Ethyl(propyl)]-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (**19**)

2.20 g (9.60 mmol) **28** wurden in wässriger Lösung mit 1.02 g (4.80 mmol) $NaIO_4$ versetzt. Die Lösung verfärbte sich augenblicklich rotviolett. Das Radikal wurde mit Chloroform aus der wässrigen Phase extrahiert. Nach Abtrennung des Lösungsmittels wurden 0.78 g (3.40 mmol, 36 %) der Verbindung **19** erhalten.



Schmelzpunkt: 148 – 155 °C

MS (70 eV): m/z (%) = 227 (95, M^+), 84 (100)

Elementaranalyse von **19**:

$C_{12}H_{23}N_2O_2$ (227.3)

ber.: C 63.40 H 10.20 N 12.32

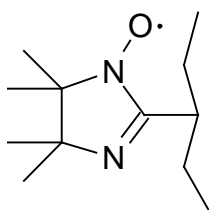
gef.: C 63.55 H 10.48 N 12.30

ESR ($CHCl_3$): Quintett (1:2:3:2:1), $a_N=7.60$ G, $g = 2.0067$

Aus dem Lösungsmittelgemisch Ethylacetat/Cyclohexan (1:1) wurden durch langsames Verdunsten an der Luft Einkristalle der Verbindung **19** gewonnen.

14.2.28 2-[1-Ethyl(propyl)]-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxid (20)

1.00 g (4.34 mmol) 2-[1-Ethyl(propyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin-1,3-diol (**28**) wurden in 200 ml CH₂Cl₂ und 150 ml Wasser gegeben. Dann wurde ca. 1 ml Essigsäure und 1.70 g (24.6 mmol) NaNO₂ hinzugefügt. Die Reaktionslösung färbte sich nach einigen Minuten orange. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet. Nach Abtrennung des Lösungsmittels wurden 0.63 g (2.98 mmol; 69 %) **20** erhalten. Verbindung **20** wurde als orange gefärbte Flüssigkeit erhalten.

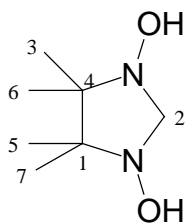


ESR (CHCl₃): Septett, $a_{N1}=4.20$ G, $a_{N2}=8.37$ G, $g_{iso} = 2.00652$

Aus Ethanol wurden durch langsames Verdunsten Einkristalle der Verbindung **20** gezüchtet, welche für die Röntgenstrukturanalyse (s. Kap. 8) verwendet wurden.

14.2.29 1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin (83)

7.10 g (47.9 mmol) 2,3-Bis-(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan (**24**) wurden in 200 ml Ethanol gegeben. Danach erfolgte die Zugabe von 3.92 g (48.4 mmol) 37 proz. wässrige Formaldehyd-Lösung. Die Suspension wurde bis auf 65 °C erhitzt. Aus der Suspension wurde eine klare Lösung. Die Reaktionslösung wurde langsam bis auf Raumtemperatur abgekühlt und insgesamt zwei Tage gerührt. Aus dem Reaktionsgemisch fiel ein farbloser Niederschlag aus. Nach Vakuumtrocknung wurden 5.31 g (33.1 mmol) 1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin (**83**) erhalten (69 %, Lit. 91 %^[141]).



Schmelzpunkt: 167 °C (Lit.: 174 – 175 °C)^[141]

¹H-NMR (500 MHz, d₆-DMSO): δ = 0.99 s (12 H, 4 x CH₃), 3.89 s (2 H, CH₂), 7.65 s (2 H, 2 x OH)

¹³C-NMR (125 MHz, d₆-DMSO): δ = 19.78 (C3, C6, C5, C7), 66.68 (C1, C4), 79.32 (C2)

Elementaranalyse von **83**:

C₇H₁₆N₂O₂ (160.2)

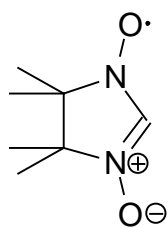
ber.: C 52.48 H 10.07 N 17.49

gef.: C 52.31 H 10.03 N 17.09

MS (70 eV): m/z (%) = 161 (40, M⁺ + H), 116 (35)

14.2.30 4,4,5,5-Tetramethylimidazolin-1,3-dioxid (**80**)^[54]

2.46 g (15.4 mmol) 1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin (**83**) wurden in 375 ml Wasser suspendiert. Es wurden 15.2 g (63.3 mmol) Blei(IV)oxid zu der Suspension gegeben und 90 Minuten gerührt. Die tiefrot gefärbte Lösung wurde filtriert und mehrmals mit Chloroform im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Nachdem das Lösungsmittel abdestilliert wurde, konnte ein roter Feststoff isoliert werden. Es wurden 1.92 g (12.2 mmol, 80 %) 4,4,5,5-Tetramethylimidazolin-1,3-dioxid (**80**) erhalten.



Schmelzpunkt: 114 °C

ESR (CHCl₃): Dublett vom Quintett (1:1:2:2:3:3:2:2:1:1), $a_N=7.30$ G, $a_H=3.45$ G

IR (KBr-Vermengung): $\bar{\nu} = 3074$ (C_{sp2}-H), 2993 (C_{sp3}-H), 1454, 1372 (N-O), 1197, 1138, 840

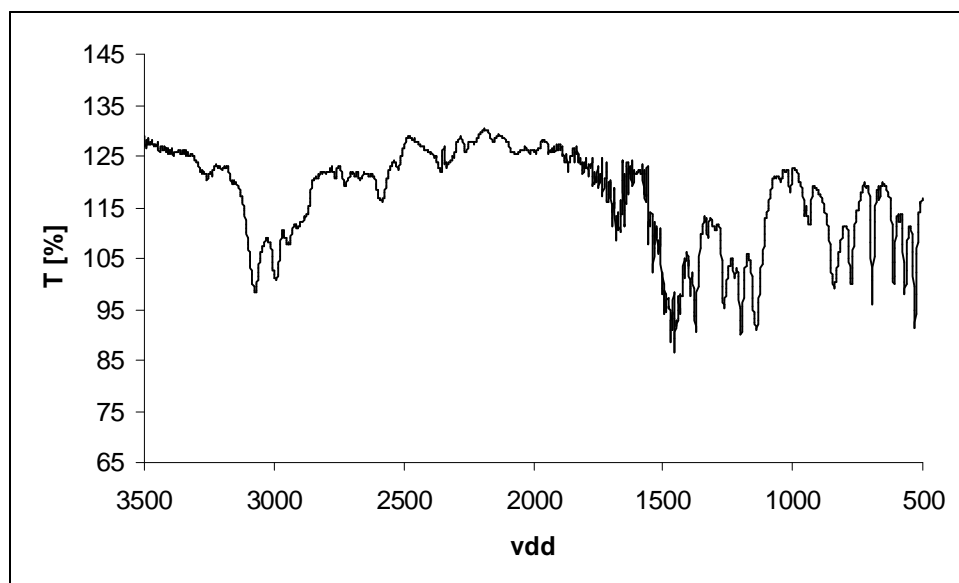
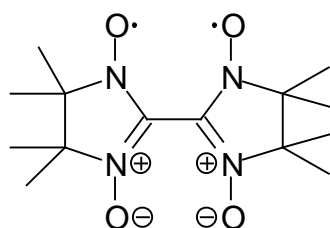


Abb. 70 IR-Spektrum von **80** als KBr-Vermengung. Gemessen in diffuser Reflexion.

14.2.31 Bis[2,2'-(1-oxyl-3-oxido-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl)] (79)

0.76 g (4.83 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-1-imidazolin-1,3-dioxid (**80**) wurden unter Schutzgasatmosphäre in 10 ml absolutem DMSO gelöst. Dann wurden 0.77 g (6.86 mmol) Kalium-*tert*-butylat, gelöst in 11 ml wasserfreiem DMSO, hinzugefügt. Ein Farbwechsel nach dunkelviolet war zu beobachten. Insgesamt wurde 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 1.50 g (4.56 mmol) K₃Fe(CN)₆, gelöst in

11 ml DMSO, hinzugegeben. Ein Farbwechsel nach braunrot war zu beobachten. Insgesamt wurde ca. 4 Minuten gerührt. Nun wurde die DMSO-Phase in 150 ml Wasser aufgenommen. Anschließend wurde mehrmals mit Chloroform extrahiert und die Chloroform-Phase mehrmals mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde danach mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der rotviolette Feststoff, welcher nach Filtration und Einengung gewonnen wurde, musste anschließend durch Säulenchromatographie gereinigt werden. (Silicagel, Laufmittel Dichlormethan/Ethylacetat 4:1)



Schmelzpunkt: 218 – 219 °C

Elementaranalyse von **79**:

$C_{14}H_{24}N_4O_4$ (312.4)

ber.: C 53.83 H 7.74 N 17.94

gef.: C 54.27 H 7.64 N 17.62

MS (70 eV): m/z (%) = 312 (70, M^+), 250 (100)

IR (KBr-Vermengung): $\bar{\nu}$ = 2995 (C_{sp^3} -H), 1454, 1434, 1372 (N-O), 1173, 1138, 854

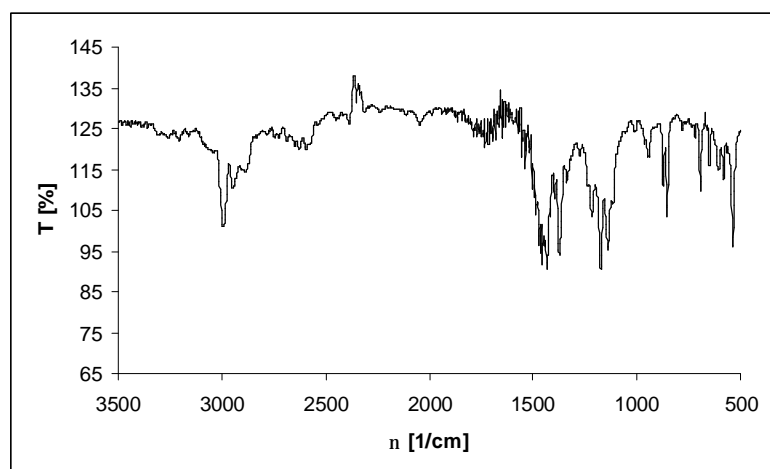
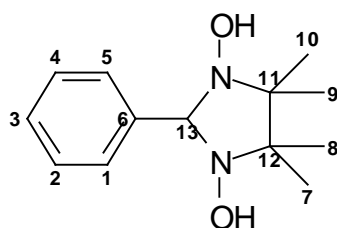


Abb. 71 IR-Spektrum von **79** als KBr-Vermengung, gemessen in diffuser Reflexion.

14.2.32 2-Phenyl-1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin (**84**)^[141]

4.06 g (27.4 mmol) 2,3-Bis-(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan (**24**) wurden in 100 ml Ethanol gelöst. Dann wurden 2.96 g (27.9 mmol) Benzaldehyd als ethanolische Lösung (50 ml) hinzugegeben. Über Nacht wurde bei Zimmertemperatur gerührt. Der entstandene farblose Niederschlag wurde abfiltriert. Auf diese Weise konnten 3.19 g (13.5 mmol, 49 %, Lit.: 86 %^[141]) **84** erhalten werden.



Schmelzpunkt: 170 – 171 °C (Lit.: 173 - 175 °C)^[141]

¹H-NMR (500 MHz, d₆-DMSO): δ = 1.04 s + 1.07 s (12 H, 4 x CH₃), 4.49 s (1 H, CH, 5-Ring), 7.23 – 7.26 tt (1 H), 7.29 – 7.32 tt (2 H), 7.45 – 7.47 tt (2 H)

¹³C-NMR (125 MHz, d₆-DMSO): δ = 17.15, 24.39 (C7, C8, C9, C10), 66.07 (C11, C12), 90.34 (C13), 127.18 + 127.51 + 128.45 (C1 bis C6)

Elementaranalyse von **68**:

C₁₅H₃₂N₄O₄ (236.3)

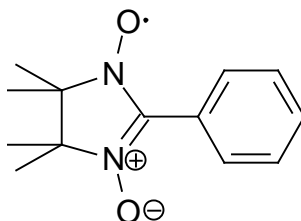
ber.: C 66.08 H 8.53 N 11.86

gef.: C 66.01 H 8.61 N 11.91

14.2.33 2-Phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1,3-dioxid (**16**)^[141]

71.6 mg (0.30 mmol) 2-Phenyl-1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin (**84**) wurden in wenigen ml Wasser gelöst und mit 189 mg (0.88 mmol) NaIO₄ versetzt. Es setzte eine sofortige blauviolett-Verfärbung der Lösung ein. Insgesamt betrug die Oxidationszeit 1 Minute. Im Anschluss daran wurde das Radikal mit Chloroform aus

der wässrigen Phase extrahiert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer konnten 70.7 mg (0.30 mmol, $\geq 99\%$) 2-Phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1,3-dioxid (**16**) erhalten werden.



Schmelzpunkt: 74 – 77 °C

Elementaranalyse von **16**:

$C_{13}H_{17}N_2O_2$ (233.3)

ber.: C 66.93 H 7.34 N 12.01

gef.: C 66.83 H 7.41 N 11.64

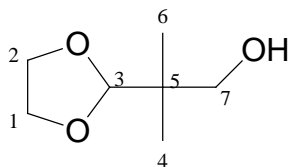
ESR ($CHCl_3$): Quintett (1:2:3:2:1), $a_N=7.69$ G, $g_{iso} = 2.007$

14.2.34 2-(2-Hydroxy-1,1-dimethylethyl)-1,3-dioxolan (**74**)^[95,102,143]

Isobutyraldehyd (56.8 g, 0.80 mol) und Formalin (37 proz., 87.3 g) wurden mit wenigen ml Methanol homogenisiert. Unter Eiskühlung wurden ca. 40 g K_2CO_3 , gelöst in Wasser, hinzugefügt. Es setzte eine zeitverzögerte exotherme Reaktion ein, infolgedessen die Reaktionstemperatur bis auf 70 °C stieg. Die Reaktionslösung wurde noch einige Stunden gerührt, bis die Temperatur bis auf Zimmertemperatur gefallen war. Dann wurde Magnesiumsulfat hinzugefügt und die Suspension 50 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt.

Der Aldehyd wurde nicht isoliert, sondern sofort mit Ethandiol umgesetzt. Zunächst wurde das Trocknungsmittel abfiltriert und die klare Lösung in 250 ml Benzol gegeben. Zu dieser Lösung wurden 90.0 g (1.45 mol) Ethandiol und 1.67 g *p*-Toluolsulfonsäure gegeben. In einer Wasserabscheide-Apparatur wurde durch 19-stündiges Erhitzen unter Rückfluss die Aldehydfunktion als Acetal geschützt und das

restliche Wasser entzogen. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurden 69.5 g (0.48 mol, 60 %, Lit.: 58 %^[143]) der Verbindung **74** als farblose Flüssigkeit erhalten.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 s (6 H, 2 x CH₃), 2.67 s (br) (1 H, OH), 3.40 – 3.41 d (2 H, “CH₂”OH, J = 4.2 Hz), 3.79 – 3.93 m (4 H, O-CH₂CH₂-O), 4.57 s (1 H, CH)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 19.36 (C4, C6), 38.37 (C5), 64.96 (C1,C2), 68.93 (C7), 109.54 (C3)

Elementaranalyse von **74**:

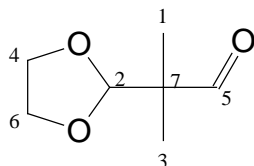
C₇H₁₄O₃ (146.2)

ber.: C 57.51 H 9.65

gef.: C 55.71 H 9.49

14.2.35 2-Methyl-2-(1,3-dioxolan-2-yl)propanal (**75**)

20.0 g (0.14 mol) 2-(2-Hydroxy-1,1-dimethylethyl)-1,3-dioxolan (**74**) wurden in 250 ml Dichlormethan suspendiert. Dazu wurden 2.26 g (27.6 mmol) Natriumacetat gegeben sowie portionsweise 100 g (0.46 mol) Pyridiniumchlorochromat. Anschließend wurde 3 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Die schwarze Aufschlämmung wurde mit ca. 180 ml Diethylether versetzt und mithilfe von Florisil filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrmals mit Diethylether nachgewaschen. Das leicht orange gefärbte Filtrat wurde eingeeengt und fraktioniert destilliert (p = 1 mbar, T_{Kopt} = 54 – 56 °C). Erhalten wurden 12.8 g (89.1 mmol, 65 %) der Verbindung **75**.



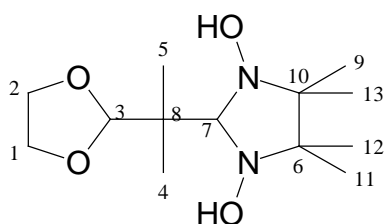
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.09$ s (6 H, 2 x CH_3), 3.86 – 3.94 m (4 H, $\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$), 4.81 s (1 H, CH), 9.63 (1 H, CHO)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.26$ (C1, C3), 49.63 (C7), 65.35 (C4, C6), 107.04 (C2), 204.35 (C5)

MS (FAB): 143 ($\text{M}^+ - 1$), 115 ($\text{M}^+ - \text{CHO}$)

14.2.36 2-[1-(1,3-Dioxolan-2-yl)-1-methylethyl]-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin-1,3-diol (**61**)

Es wurden 0.61 g (4.23 mmol) des Aldehyds **75** in 75 ml Wasser gegeben. Dann erfolgte die Zugabe von 0.65 g (4.39 mmol) des Bishydroxylamins **24** (als Feststoff). Nach einigen Tagen Rührzeit wurde der entstandene farblose Niederschlag abgetrennt. Erhalten wurden 0.46 g (1.68 mmol, 40 %) der Verbindung **61**.



Schmelzpunkt: 94 – 95 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.00$ s (12 H, 4 x CH_3), 1.12 s (6 H, 2 x CH_3), 1.86 – 1.87, 3.79 s (1 H, CH des Imidazolidin-Ring), 3.85 – 3.95 m (4 H, $\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$), 4.80 s (1 H, CH des Acetal-Ring), 5.30 s (br) (2 H, 2 x NOH)

^{13}C -NMR (125 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 17.23 + 18.35$ (C9, C11, C12, C13), 24.28 (C5, C4), 41.47 (C8), 65.02 (C6, C10), 66.78 (C1, C2), 94.08 (C7), 108.40 (C3)

Elementaranalyse von **61**:

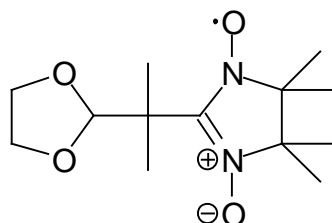
$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ (274.4)

ber.: C 56.91 H 9.55 N 10.21

gef.: C 56.83 H 9.54 N 10.06

14.2.37 2-[1-(1,3-Dioxolan-2-yl)-1-methylethyl]-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxyl-imidazolin-1-oxid (**59**)

301 mg (1.10 mmol) des Acetals (**61**) wurden zusammen mit 117 mg (0.55 mmol) NaIO_4 in eine Lösung bestehend aus 100 ml $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) gegeben und 20 Min. gerührt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und das Produkt vom Lösungsmittel befreit. Der rotviolette Feststoff wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (Silicagel, Laufmittel $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ethylacetat}$ 4:1). Erhalten wurden 167 mg (0.62 mmol, 56 %) des Produktes **59**.



Schmelzpunkt: 79 – 82 °C

Elementaranalyse von **59**:

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_4$ (271.3)

ber.: C 57.55 H 8.54 N 10.32

gef.: C 57.27 H 8.36 N 10.32

MS (70 eV): m/z (%) = 271 (12, M^+), 199 (24), 73 (100)

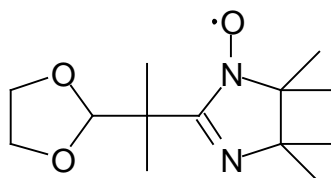
MS-Molmassenfeinbestimmung: ber.: 271.165782 amu
gef.: 271.165659 amu
Abweichung: -0.5 ppm

ESR (CHCl₃): Quintett (1:2:3:2:1), a_N=7.45 G, g = 2.00672

Aus Ethylacetat wurden, durch mehrtägiges Stehenlassen der Lösung im Kühlschrank, Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse (s. Kap. 8) gezüchtet.

14.2.38 2-[1-(1,3-Dioxolan-2-yl)-1-methylethyl]-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxid (60)

0.49 g (1.79 mmol) der Verbindung **61** und 0.19 g (0.89 mmol) NaIO₄ wurden in 120 ml 50 proz. wässriges Chloroform gegeben und 10 bis 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und bis zur Trockne einrotiert. Anschließend wurde der Rückstand mittels Säulenchromatographie gereinigt (Silicagel, h : 19 cm, Laufmittel: CH₂Cl₂/Ethylacetat 4:1). Erhalten wurden 0.17 g (0.67 mmol, 37 %) des orange gefärbten Feststoffs **60**.

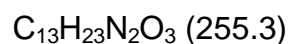


Schmelzpunkt: 75 – 76 °C

MS (70 eV): m/z (%) = 255 (3, M⁺), 183 (14, M⁺ - cyclisches Acetal), 110 (22), 84 (53), 28 (57), 18 (100)

ESR (CHCl₃): Septett (1:1:2:1:2:1:1), a_{N1}= 4.06 G, a_{N2} = 8.22 G, g = 2.00652

Elementaranalyse von **60**:



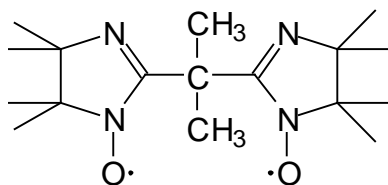
ber.: C 61.15 H 9.08 N 10.97

gef.: C 61.46 H 9.17 N 10.80

Aus Ethylacetat wurden, durch mehrtägiges Stehenlassen der Lösung im Kühlschrank, Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse (s. Kap. 8) gezüchtet.

14.2.39 Synthese von 2-Bis-(4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxid-2-yl)propan (78)

Es wurden 1.54 g (5.62 mmol) der Verbindung **61** und 3.00 g (20.3 mmol) BHA (**24**) in einer Mischung aus 40 ml Wasser und 40 ml Methanol gegeben. Zu dieser Lösung erfolgte die Zugabe einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure und von einigen ml Salzsäure. Nachdem die Lösung einen pH-Wert von 1 bis 2 aufwies, wurde drei Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach Neutralisation des Reaktionsgemisches mit NaOH wurde das Lösungsmittel durch Destillation im Vakuum entfernt. Erhalten wurde ein farbloser Feststoff, welcher in Methanol aufgenommen wurde und mit solchen Mengen an wässriger NaO₄-Lösung versetzt wurde, bis eine orangebraune Färbung eintrat. Die Reaktionslösung wurde dann am Rotationsverdampfer eingeeengt und säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Laufmittel: Petrolether/Ethylacetat 1 : 4). Als Endprodukt konnten nur wenige mg (22 mg, < 1 %) orangebrauner Feststoff erhalten werden.



ESI-TOF: 324.2508 ($M^+ + 2$); 345.2251 ($M^+ + Na$)

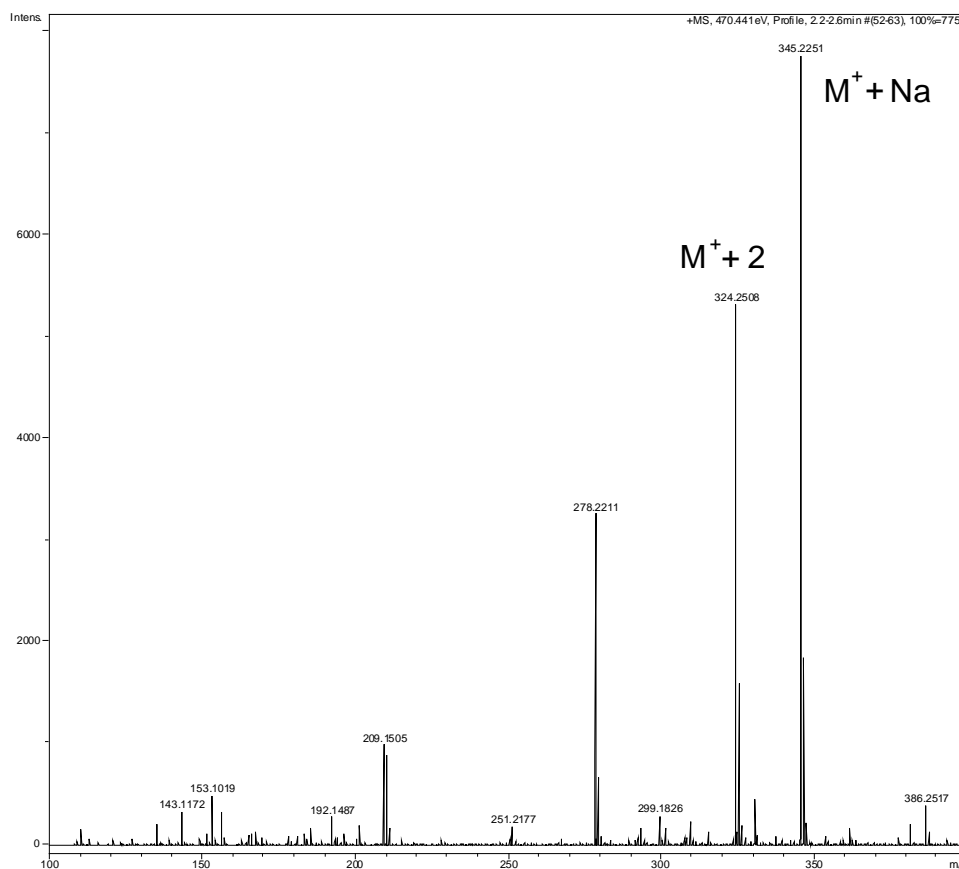


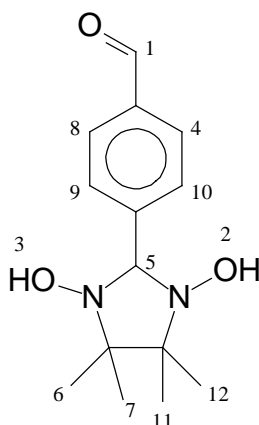
Abb. 72 ESI-MS-Spektrum der Verbindung **78**.

ESR (77K, Methyl-THF), $\omega = 853$ G; $D = 0.0398 (\pm 0.0024) \text{ cm}^{-1}$; $E = 0.0043 (\pm 0.0003) \text{ cm}^{-1}$; $r = 353 (\pm 7) \text{ pm}$, $g_x=2.0080$, $g_y=2.0050$, $g_z=2.0050$.

14.2.40 *p*-(1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-2-yl)benzaldehyd (**106**)^[76]

3.23 g (24.1 mmol) Terephthaldialdehyd wurden in 230 ml 30 proz. wässrigem Methanol suspendiert und auf 70 °C erhitzt. Sobald die Lösung klar wurde, wurden 3.64 g (24.6 mmol) 2,3-Bis-(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan (**24**) in 50 ml Wasser innerhalb von 50 Minuten zugetropft. Danach wurde das Reaktionsgemisch weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde

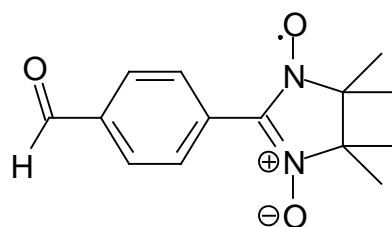
abgetrennt. Erhalten wurden 4.55 g (17.2 mmol, 72 %, Lit.: 46%^[76]) der Verbindung **106**.



¹H-NMR (200 MHz, DMSO): δ = 1.07 s + 1.11 s (12 H, 4 x CH₃, 6, 7, 11, 12), 4.62 s (1 H, CH, 5), 7.71 + 7.75 d (2 H, J = 8.2 Hz, 9, 10), 7.88 + 7.93 d (2 H, J = 8.2 Hz, 4, 8), 7.89 s (2 H, NOH, 2, 3), 10.03 s (1 H, CHO, 1)

14.2.41 *p*-(4,4,5,5-Tetramethyl-1-oxid-3-oxylimidazolin-2-yl)benzaldehyd (**51**)^[76]

2.34 g (8.85 mmol) des Aldehyds **106** wurden in 155 ml Chloroform und 20 ml Methanol gelöst. Die Lösung wurde auf T < 5 °C gekühlt und mit 1.78 g (8.32 mmol) NaIO₄ in 40 ml Wasser versetzt. Die Mischung wurde ca. 7 Minuten im Scheidetrichter kräftig geschüttelt. Dann wurde die organische Phase abgetrennt und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillation des Lösungsmittels wurde der Rückstand durch Säulenchromatographie gereinigt (Silicagel, h: 23 cm, Laufmittel: Diethylether). Erhalten wurden 1.50 g (5.74 mmol, 65 %, Lit.: 82 %^[76]) des grünen Feststoffs **51**.



Schmelzpunkt: 139 – 143 °C (Lit.: 146 °C)^[76]

Elementaranalyse von **51**:

$C_{14}H_{17}N_2O_3$ (261.3)

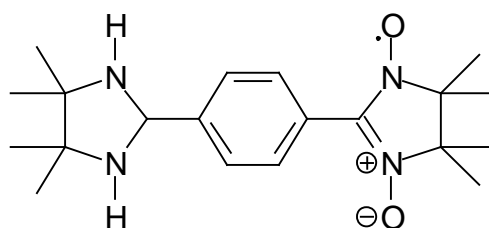
ber.: C 64.35 H 6.56 N 10.72

gef.: C 64.64 H 6.64 N 10.76

Aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Diethylether/Cyclohexan (3:1) wurden, durch langsames Verdunsten an der Luft, Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse (s. Kap. 8) gezüchtet.

14.2.42 1-(4',4',5',5'-Tetramethyl-1'-oxid-3'-oxylimidazolin-2'-yl)-4-(4'',4'',5'',5''-tetramethylimidazolidin-2''-yl)benzol (**50**)

0.30 g (1.15 mmol) der Verbindung **51** wurden zusammen mit 0.22 g (1.89 mmol) 2,3-Diamino-2,3-dimethylbutan (**52**) in 15 ml THF unter Schutzgasatmosphäre in einen Kolben gegeben und 24 Stunden gerührt. Anschließend wurde die tiefblau gefärbte Lösung bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand durch Säulenchromatographie gereinigt (Silicagel, h: 24 cm, Laufmittel: Ethylacetat/Methanol 1:1). Erhalten wurden 0.18 g (0.50 mmol, 44 %) der Verbindung **50** als tiefblau gefärbter Feststoff.



Schmelzpunkt: 127 – 130 °C

Elementaranalyse von **50**:

$C_{20}H_{31}N_4O_2$ (359.5)

ber.: C 66.82 H 8.69 N 15.59

gef.: C 66.98 H 8.93 N 15.02

MS (70 eV): m/z (%) = 358 (2, $M^+ - 1$), 342 (17, $M^+ - OH$), 326 (18), 285 (66), 269 (84), 170 (100)

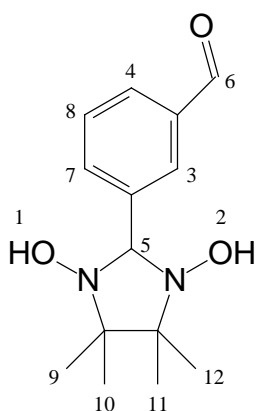
MS (ESI, Hochauflösung): ber.: 360.2520 amu
 gef.: 360.2523 amu
 Abweichung: 0.8 ppm

ESR ($CHCl_3$): Quintett (1:2:3:2:1), $a_N=7.65$ G, $g = 2.00674$

Von der Verbindung **50** wurden aus Diethylether, durch langsames Verdunsten an der Luft, Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse (s. Kap. 8) gezüchtet.

14.2.43 *m*-(1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-2-yl)benzaldehyd (**55**)

3.59 g (26.8 mmol) Isophthaldialdehyd (**54**) wurden in 50 ml Methanol gelöst. Innerhalb von 30 Minuten wurde eine Lösung aus 3.99 g (26.9 mmol) 2,3-Bis-(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan (**24**) in 75 ml Wasser zugetropft. Anschließend wurde über ein Zeitraum von 93 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Der angefallene Niederschlag wurde filtriert und getrocknet. Erhalten wurden 5.95 g (22.5 mmol, 84 %) der Verbindung **55**.



Schmelzpunkt: 158 – 159 °C

Elementaranalyse von **55**:

$C_{14}H_{20}N_2O_3$ (264.3)

ber.: C 63.62 H 7.63 N 10.60

gef.: C 63.23 H 7.45 N 10.47

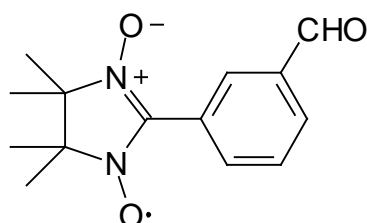
1H -NMR (500 MHz, d_6 -DMSO): δ = 1.05 + 1.08 s (12 H, 4 x CH_3), 4.59 s (1 H, CH, 5 Ring), 7.54 m (1 H, CH Benzol), 7.79 m (2 H, 2 x CH Benzol), 7.81 s (2 H, N-OH), 8.02 m (1 H, CH Benzol)

^{13}C -NMR (125 MHz, d_6 -DMSO): δ = 17.19 + 24.33 (C_9 , C_{10} , C_{11} , C_{12}), 66.24 (C_{quart} 5 Ring), 89.66 (C_5), 128 - 143 (C, Benzol), 193.22 C_6

ESI-TOF: 287.2 ($M^+ + Na$), 263.2 ($M^+ - H$), 247.2 ($M^+ - OH$)

14.2.44 *m*-(4,4,5,5-Tetramethyl-1-oxid-3-oxylimidazolin-2-yl)benzaldehyd (**56**)

1.50 g (5.68 mmol) der Verbindung **55** wurden in 75 ml Methanol und 150 ml Chloroform gelöst. Unter Eiskühlung wurde die Lösung mit einer wässrigen Lösung aus 1.19 g (5.56 mmol) $NaIO_4$ versetzt. Die Reaktionsmischung verfärbte sich sofort blau. Nachdem mehrere Minuten gerührt wurde, wurde mit Chloroform ausgeschüttelt. Es wurde mit $MgSO_4$ getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt. Eine Aufreinigung des blauen Feststoffes erfolgte mittels Säulenchromatographie (Laufmittel Diethylether/Cyclohexan 2:1, Silicagel). Erhalten wurden 0.67 g (2.56 mmol, 45 %) der Verbindung **56**.



Schmelzpunkt: 109 – 110 °C (Lit.: 111 °C)

Elementaranalyse von **56**:

$C_{14}H_{17}N_2O_3$ (261.3)

ber.: C 64.35 H 6.56 N 10.72

gef.: C 64.38 H 6.62 N 10.36

ESR ($CHCl_3$): Quintett (1:2:3:2:1), $a_N=7.55$ G, $g_{iso} = 2.0074$

IR (KBr-Vermengung): $\nu = 2990$ (c_{sp^3-H}), 1691 (C-O), 1454, 1359 (N-O), 1210, 1168, 1126, 906, 808

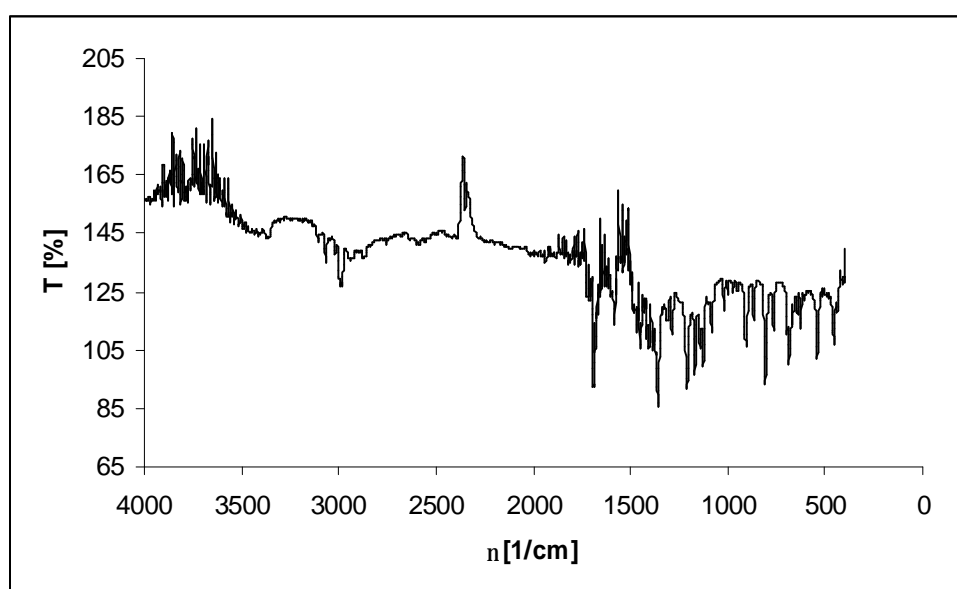
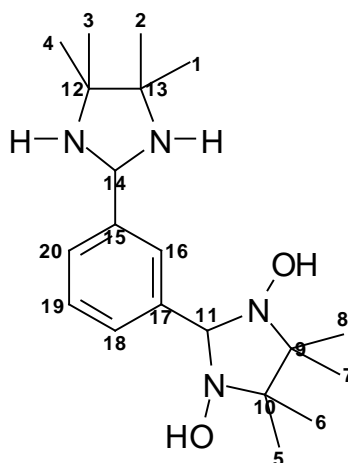


Abb. 73 IR-Spektrum von **56** als KBr-Vermengung gemessen in diffuser Reflexion.

14.2.45 1-(1',3'-Dihydroxy-4',4',5',5'-tetramethylimidazolidin-2'-yl)-3-(4'',4'',5'',5''-tetramethylimidazolidin-2''-yl)benzol (**58**)

1.91 g (7.23 mmol) der Verbindung **55** und 0.86 g (7.40 mmol) der Verbindung 2,3-Diamino-2,3-dimethylbutan (**52**) wurden in 110 ml THF gelöst. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 19 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt. Der Rückstand bestand aus einer klebrigen gelben Masse, welche in Wasser aufgenommen wurde. Die Suspension wurde filtriert und der farblose Feststoff mit Wasser gewaschen. Nach Vakuumtrocknung konnten 1.48 g (4.08 mmol, 57 %) der Verbindung **58** erhalten werden.



Schmelzpunkt: 154 – 158 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 0.98 + 1.03 + 1.06$ s (24 H, 8 x CH_3), 2.50 s (2 H, N-H), 4.48 + 4.96 s (2 H, CH 5-Ring), 7.19 – 7.37 m (3 H, 3 x CH Benzol), 7.58 s (1 H, 1 x CH Benzol), 7.70 s (2 H, 2 x N-OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 17.15 + 23.34 + 24.44 + 25.31$ (C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8), 62.24 (C12, C13), 66.06 (C9, C10), 72.80 (C14), 90.57 (C11), 125.48 + 126.83 + 126.99 (C16, C18, C19, C20), 141.52 + 144.59 (C15, C17)

ESI-TOF: 363.3 (M^+), 385.3 ($\text{M}^+ + \text{Na}$)

14.2.46 1-(4',4',5',5'-Tetramethyl-1'-oxid-3'-oxyimidazolin-2'-yl)-3-(4'',4'',5'',5''-tetramethylimidazolidin-2''-yl)benzol (**53**)

*Methode 1 (aus **58**)*

Versuch mit PbO_2 :

Es wurden 0.82 g (2.26 mmol) der Verbindung **58** in 115 ml Dichlormethan gelöst und mit 2.19 g (9.15 mmol) PbO_2 versetzt. Da die Reaktionslösung auch nach 90

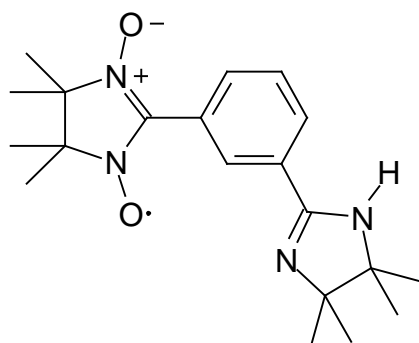
Minuten Rührzeit keinerlei Farbänderung aufwies, und demnach kein Radikal entstanden war, wurde die Reaktion abgebrochen.

Versuch mit NaIO_4 :

Es wurden 0.82 g (2.26 mmol) der Verbindung **58** in 115 ml Dichlormethan gelöst und mit 0.24 g (1.13 mmol) NaIO_4 versetzt. Da sich auch unter diesen Bedingungen keine Blauverfärbung (= Entstehung von Radikalen) der Reaktionslösung abzeichnete, wurde solange weitere wässrige NaIO_4 -Lösung hinzugefügt, bis sich eine Farbänderung nach blau zeigte. Es wurde danach noch einige Minuten gerührt. Im Anschluss daran wurde die tiefblaue wässrige Phase mit Chloroform ausgeschüttelt und die resultierende organische Phase am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand bestand aus einer blauen Flüssigkeit, welche gesäult wurde. Nach der Säulenchromatographie (Silicagel) wurde ein ESI-MS vom weiterhin flüssigen Produkt angefertigt. Eine Auswertung der Analyse lies auf ein komplexes Produktgemisch schliessen.

Methode 2 (aus 56)

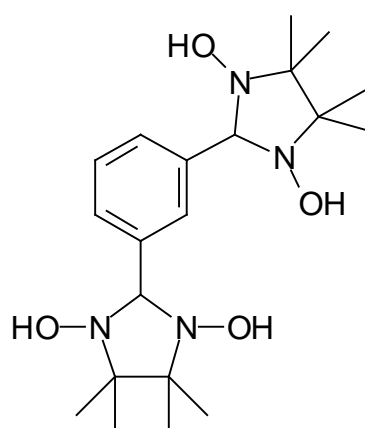
Es wurden 380 mg (1.45 mmol) *m*-(4,4,5,5-Tetramethyl-1-oxid-3-oxylimidazolin-2-yl)-benzaldehyd (**56**) zusammen mit 250 mg (2.16 mmol) 2,3-Diamino-2,3-dimethylbutan (**52**) in 13 ml THF gelöst. Nach 20 Stunden Rührzeit bei Raumtemperatur wurde die Lösung vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Silicagel, Laufmittel EtAc, MeOH (1 : 1)). Auch nach dieser Reinigungsmethode war das Produkt eine blaugefärbte Flüssigkeit. Erhalten wurden 630 mg (1.75 mmol). Die Analysen ließen auf die entstandene Verbindung **57** schließen.



ESI-MS: 358.2 ($\text{M}^+ + 1$)

14.2.47 1,3-Bis(1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-2-yl)benzol
(107)^[54,101,127]

Es wurden 1.00 g (7.45 mmol) Isophthaldialdehyd in 20 ml Methanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 2.53 g (17.1 mmol) 2,3-Bis-(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan (**24**) gegeben. Nach einigen Minuten wurde die Mischung klar. Anschließend wurde 24 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und der angefallene farblose Niederschlag abgenutscht. Der Feststoff wurde dann mehrmals mit Methanol gewaschen. Erhalten wurden 1.71 g (4.37 mmol, 59 %) der Verbindung **107**.



Schmelzpunkt: 190 – 191 °C

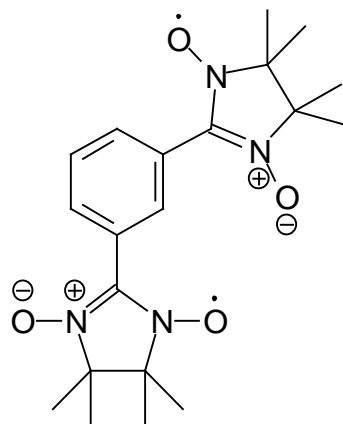
¹H-NMR (500 MHz, DMSO): $\delta = 1.04 \text{ s} + 1.07 \text{ (24 H, 8 x CH}_3\text{)}$, 4.49 s (2 H, CH 5-Ring), 7.22 – 7.64 m (2 H, Phenyl-), 7.83 s (4 H, 4 x OH)

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO): $\delta = 17.11, 24.39, 66.07, 90.66, 126.69, 127.38, 129.12, 141.17$

14.2.48 1,3-Bis(1-oxyl-3-oxo-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-2-yl)benzol
(108)^[54,101,127]

Es wurden 0.87 g (2.22 mmol) der Verbindung **107** in 80 ml Dichlormethan suspendiert. Dazu wurden 1.02 g (4.77 mmol) NaIO₄, gelöst in 70 ml Wasser, gegeben. Ein Farbumschlag der Lösung nach blau war zu erkennen. Insgesamt

wurde 1 Stunde bei Zimmertemperatur gerührt. Die Lösung wurde eingeeengt und durch Säulenchromatographie gereinigt (Silicagel, Laufmittel Ethylacetat, Dichlormethan 15 : 85).



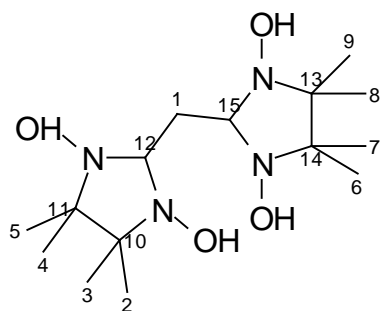
Schmelzpunkt: 195 °C (Lit.: 214 - 215 °C)^[101,127]

ESR (Aceton): Nonett, $a_N=3.75$ G, $g = 2.00778$

MS (70 eV): m/z (%) = 388 (7, M^+), 372 (2, $M^+ - O$), 84 (100)

14.2.49 *a,a*-Bis-(1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin-2-yl)methan (72)^[76]

6.03 g (0.38 mol) 1,1,3,3-Tetramethoxypropan (**66**) wurden in 1.2 g H_3PO_4 (8 proz.) über einen Zeitraum von 113 Stunden gerührt. Danach erfolgte die Zugabe von 5.39 g (0.36 mol) 2,3-Bis-(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan (**24**) in 50 ml Wasser. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt. Nun erfolgte die Zugabe einer Lösung aus 6 ml $HCl_{(conz.)}$, 30 ml Wasser und 5.39 g (0.36 mol) der Verbindung **24**. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei 60 °C gerührt. Nachdem die Lösung abgekühlt war, wurde sie mit $NaHCO_3$ -Pulver neutralisiert. Verbindung **72** fiel als beige gefärbter Feststoff aus und wurde nach der Filtration mit Wasser gewaschen. Erhalten wurden 2.67 g (8.0 mmol, 21 %) der Verbindung **72**.



Schmelzpunkt: 147 – 148 °C (Lit.: 147 °C, Zersetzung)^[76]

¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ = 0.95 s + 0.98 s (24 H, 8 x CH₃), 1.92 t (2 H, CH₂), 3.99 t (2 H, 2 x CH), 7.49 s (4 H, 4 x OH)

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO): δ = 18.13, 23.46 (C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9), 65.76 (C10, C11, C13, C14), 84.70 (C12, C15)

Elementaranalyse von **72**:

C₁₅H₃₂N₄O₄ (332.4)

ber.: C 54.19 H 9.70 N 16.85

gef.: C 53.77 H 9.67 N 16.90

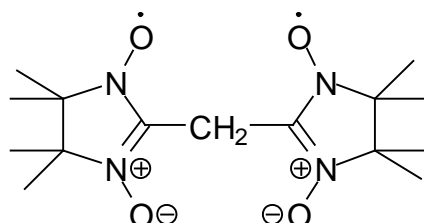
MS (70 eV): m/z (%) = 332 (2, M⁺), 296 (10), 249 (10), 159 (20), 84 (55), 58 (100)

14.2.50 α,α -Bis-(4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1 oxid-2-yl)methan (**71**)

250 mg (0.75 mmol) α,α -Bis-(1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin-2-yl)methan (**72**) wurden in 140 ml Wasser und 70 ml Methanol gelöst. Zu dieser Lösung wurde solange eine gesättigte wässrige NaIO₄-Lösung gegeben, bis ein Farbumschlag nach rotviolett zu erkennen war. Es wurde dann solange gerührt, bis keine weitere Farbvertiefung der Reaktionslösung stattfand. Von dieser Lösung wurde ein ESI-MS angefertigt. Dieses weist auf die Verbindung **71** hin.

Die wässrige Phase wurde mit Diethylether gewaschen und mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Von dieser Phase wurde ebenfalls ein ESI-MS angefertigt. Das Biradikal **71** ist weiterhin als Hauptprodukt zu erkennen.

Ein Versuch **71** als Feststoff zu isolieren, indem die organische Phase einrotiert wurde, schlug fehl. Das entsprechende ESI-MS des einrotierten Rückstandes weist auf ein komplexes Produktgemisch hin.

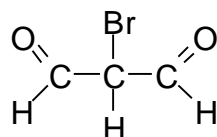


ESI-MS (Hochauflösung) : ber.: 349.1852 amu (M^+ + Natrium)
 gef.: 349.1818 amu
 Abweichung: -9.7 ppm

ESR (77K, Methanol), $D = 0.0197 (\pm 0.0002) \text{ cm}^{-1}$; $E = 0.0007 (\pm 0.0011) \text{ cm}^{-1}$; $r = 444 (\pm 3) \text{ pm}$, $g_x=2.0075$, $g_y=2.0040$, $g_z=2.0050$

14.2.51 Brommalonaldehyd (**46**)^[100]

322.6 g (1.96 mol) 1,1,3,3-Tetramethoxypropan wurden in 250 ml VE-Wasser und 14 ml HCl_{conz} gerührt, bis eine homogene Lösung entstand. Dann wurden 100.8 ml Brom zugetropft, wobei die Temperatur kleiner als $35 \text{ }^\circ\text{C}$ betragen sollte. Die Lösung wurde eingeeengt, bis eine dicke Aufschlämmung zurückblieb. Dann wurde mit kaltem 50 proz. wässrigen Ethanol gewaschen und der zurückgebliebene Feststoff getrocknet. Die Auswaage betrug 132.2 g (0.88 mol, 45 %).



Schmelzpunkt: $139\text{-}140 \text{ }^\circ\text{C}$ (Lit: 148°C)^[100]

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 8.71 \text{ s}$ (2 H, CHO); $9.5 - 12.0$ (1 H, br, OH)

^{13}C -NMR (125 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 104.48$ (C-Br), 176.66 (CHO)

Elementaranalyse von **46**:

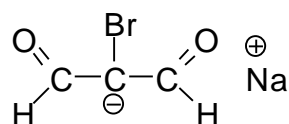
$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{Br}$ (151.0)

ber.: C 23.85 H 1.99 Br 52.95

gef.: C 23.75 H 1.93 Br 50.95

14.2.52 Brommalonaldehyd - Natriumsalz (**47**)^[100]

Zu 67.1 g (0.44 mol) der Verbindung **46** wurde eine äquivalente Menge an wässriger NaOH-Lsg hinzugefügt (17.8 g NaOH und 50 ml Wasser). Es entstand eine braunefärbte Lösung, die am Rotationsverdampfer eingeeengt wurde. Anschliessend wurde mit Aceton verdünnt. Dabei wurden glänzende Kristalle erhalten. Der Feststoff wurde bei 60 bis 80 °C im Vakuum getrocknet (65.4 g, 0.38 mol, 85 %).



Schmelzpunkt: > 150 °C (Verdunklung)

^1H -NMR (500 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 8.64$ s (2 H, CHO)

^{13}C -NMR (125 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 100.13$ (C-Br), 178.97 (CHO)

Elementaranalyse von **47**:

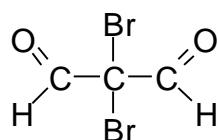
$\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2\text{BrNa}$ (172.9)

ber.: C 20.84 H 1.17 Na 13.29 Br 46.20

gef.: C 21.16 H 1.20 Na 13.05 Br 45.38

14.2.53 Dibrommalonaldehyd (69)^[100]

Das Natriumsalz **47** muss für die weitere Verarbeitung wasserfrei sein. Aus diesem Grund wurde der Feststoff bei ca. 60 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Danach wurden 64.4 g (0.38 mol) der Verbindung **47** in 400 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und eisgekühlt. Es wurde so lange Brom zugetropft (25 ml), bis die rote Farbe bestehen blieb. Die Suspension wurde noch einige Minuten bei Zimmertemperatur gerührt, danach filtriert und der Filterkuchen mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Die organischen Phase wurden zusammengefügt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde die Verbindung **69** als farblose Flüssigkeit erhalten (65.7 g, 0.29 mol, 76 %). Zur Reinigung wurde fraktioniert destilliert ($p = 1 \text{ mbar}$, $T_{\text{Kopf}} = 36 \text{ °C}$).



Brechungsindex: 1.5340 (Lit.: 1.5492)^[100]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.24 \text{ s}$ (2 H, CHO)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 64.34 \text{ (C, quart.)}$, 182.43 (CHO)

MS (70 eV): m/z (%) = 229, 231, 233, 200, 202, 204

Elementaranalyse von **69**:

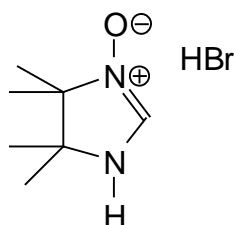
C₃H₂Br₂O₂ (229.9)

ber.: C 15.68 H 0.88 Br 69.53

gef.: C 15.17 H 0.79 Br 68.89

14.2.54 Herstellungsversuche von 2-[Dibromo(1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tetramethyl-imidazolidin-2-yl)-4,4,5,5-tetramethylimidazolidin-1,3-diol (63)

1.72 g (7.45 mmol) der Verbindung **69** wurden zusammen mit 2.02 g (13.5 mmol) 2,3-Bis-(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan (**24**) in der Wärme in 70 ml Chloroform gelöst. Die warme Lösung wurde unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Nach 20 bis 30 Minuten Rührzeit war eine leichte rosa-Färbung der Lösung zu beobachten. Die Färbung intensivierte sich mit der Zeit weiter. Insgesamt wurde 2 Stunden bei 60 °C gerührt. Die Lösung wurde eingeeengt und mit Diethylether versetzt. Ein farbloser Feststoff fiel aus. Es wurde die Verbindung 4,4,5,5-Tetra-methyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3 oxid-hydrobromid (**70**) erhalten (0.73 g, 3.27 mmol, 44 %). Einkristalle wurden durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung aus Ethylacetat/Chloroform (5 : 1) erhalten. Dieses geschah in einer Kristallisationsapparatur mit Pilzaufsatz.



Schmelzpunkt: 170 – 172 °C (Verdunklung)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.37 s + 1.44 s (12 H, CH₃), 8.44 s (1 H, 5-Ring), 9.8 – 10.1 s (2 H, br, 2 x OH)

Elementaranalyse von **70**:

C₇H₁₅BrN₂O (223.1)

ber.:	C 37.68	H 6.78	N 12.56	Br 35.81
gef.:	C 38.15	H 6.90	N 12.71	Br 35.91

15 Verwendete Literatur

- [1] J.S. Miller, A. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 399 – 432.
- [2] B. Pilawa, *Ann. Phys.* **1999**, *8*, 191 – 254.
- [3] W. Plass, *Chem. unserer Zeit* **1998**, *6*, 323 – 333.
- [4] O. Kahn, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 647 – 657.
- [5] S. Mengel, *VDI Technologieanalyse*, VDI-Technologiezentrum, Düsseldorf **1999**.
- [6] M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 401 – 404.
- [7] a) M. Minguet, D.B. Amabilino, I. Mata, E. Molins, J. Veciana, *Synth. Met.* **1999**, *103*, 2253 – 2256. b) D.B. Amabilino, J. Cirujeda, J. Veciana, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* **1999**, 2873 – 2891.
- [8] V.I. Ovcharenko, R.Z. Sagdeev, *Russ. Chem. Rev.* **1999**, *68*, 345 – 363.
- [9] M. Deumal, J.J. Novoa, *J. Mol. Struct.* **2000**, *506*, 287 – 296.
- [10] J. A. Crayston, J.N. Devine, J.C. Walton, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 7829 – 7857.
- [11] A. Lang, Y. Pei, L. Ouahab, O. Kahn, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 60 – 62.
- [12] O. Félix, M. W. Hosseini, A. D. Ciam, J. Fischer, L. Catala, P. Turek, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2943 – 2946.
- [13] F. M. Romero, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1895 – 1898.
- [14] A. F. C. Alcântara, H. F. Dos Santos, W. B. De Almeida, M. G. F. Vaz, L. M. M. Pinheiro, H. O. Stumpf, *Struct. Chem.* **1999**, *10*, 367 – 374.
- [15] E. Coronado, F. Palacio, J. Veciana, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2674 – 2676.
- [16] M. Deumal, J. Cirujeda, J. Veciana, J. J. Novoa, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1631 – 1642.
- [17] International conferences on molecular magnetic materials: **(a)** Proceedings of the Symposium on Ferromagnetic and High Spin Molecular Based Materials, 197th National Meeting of the American Chemical Society, Dallas, TX, **1989**; American Chemical Society: Washington, DC, **1989**. **(b)** J. S. Miller, D. A. Dougherty, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *176*, 1 – 562. **(c)** H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Kahn, *Science* **1993**, *261*, 447 – 449. **(d)** D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio, Eds. *Magnetic Molecular Materials*; Kluwer: Dordrecht **1991**.
- [18] A. Rajca, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 871 – 893.

-
- [19] E. Jäger, R. Perthel, *Magnetische Eigenschaften von Festkörpern*; 2. überarbeitete Auflage; Akademie Verlag, Jena, **1995**.
- [20] H. Lueken, *Magnetochemie*; Teubner Verlag, Aachen, **1999**.
- [21] J. Crangle, *Solid State Magnetism*; Edward Arnold Verlag, London, **1991**.
- [22] P. Curie, *Ann. Chim. Phys.* **1895**, 289 – 405.
- [23] I. Morgenstern-Badarau, D. Cocco, A. Desideri, G. Rotilio, J. Jordanov, N. Dupré, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 300 – 302.
- [24] L. Néel, *Ann. Phys. (Paris)* **1948**, 137 – 198.
- [25] V. Gadet, T. Mallah, L. Castro, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9213 – 9214.
- [26] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1910.
- [27] A. Izuoka, S. Murata, T. Sugawara, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2631 – 2639.
- [28] A. Izuoka, S. Murata, T. Sugawara, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1786 – 1787.
- [29] M. Deumal, J. J. Novoa, M. J. Berapark, P. Celani, M. Olivucci, M. A. Robb, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 8404 – 8412.
- [30] J. A. Crayston, J. N. Devine, J. C. Walton, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 7829 – 7857.
- [31] a) H. M. McConnell, *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.* **1967**, *11*, 144. b) R. W. Mulliken, *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.* **1967**, *11*, 109. c) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 399 – 432.
- [32] L. Dulong, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, *38*, 445 – 451.
- [33] J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. R. Chittipeddi, J. H. Zhang, W. M. Reiff, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 769 – 781.
- [34] J. B. Torrance, S. Oostra, A. Nazal, *Synth. Met.* **1987**, *19*, 709.
- [35] R. Breslow, B. Jaun, R. Q. Klutzz, C. Z. Xia, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 863.
- [36] E. Dormann, M. J. Nowak, K. A. Williams, R. O. Angus jr., F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2594 – 2599.
- [37] L. R. Mahoney, G. D. Mendenhall, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8610 – 8614.
- [38] M. Deumal, J. Cirujeda, J. Veciana, J. J. Novoa, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1461 – 1466.

-
- [39] A. R. Forrester, J. M. Hay, R. H. Thomson, *Organic Chemistry of Stable Free Radicals*, Academic Press, London **1968**, Chapt. 5, 180 – 246.
- [40] E. G. Rozantsev, *Free Nitroxyl Radicals*, Plenum Press, New-York – London **1970**.
- [41] E. G. Rozantsev, V. D. Sholle, *Synthesis* **1971**, 190, 401.
- [42] H. G. Aurich, W. Weiss, *Top. Curr. Chem.* **1975**, 59, 65.
- [43] A. Rockenbauer, L. Sümegi, G. Moger, P. Simon, M. Azori, M. Györ, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 5057.
- [44] E. G. Janzen, R. V. Shetty, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3229.
- [45] E. G. Janzen, R. L. Dudley, R. V. Shetty, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 243 – 245.
- [46] J. A. Howard, J. C. Tait, *Can. J. Chem.* **1978**, 56, 176.
- [47] R. Chiarelli, M. A. Novak, A. Rassat, J. L. Tholence, *Nature* **1993**, 363, 147 – 149.
- [48] T. Nogami, K. Tomioka, T. Ishida, H. Yoshikawa, M. Yasui, F. Iwasaki, H. Iwamura, N. Takeda, M. Ishikawa, *Chem. Lett.* **1994**, 29.
- [49] A. Zakrassov, V. Shteiman, Y. Sheynin, M. Botoshansky, M. Kapon, M. Kaftory, R. E. Del Sesto, J. S. Miller, *Helv. Chim. Acta* **2003**, 86, 1234 – 1246.
- [50] M. Mito, T. Kawae, A. Ikegami, M. Hitaka, K. Takeda, S. Nakatsuji, H. Morimoto, H. Anzai, *Physica B* **2000**, 284 – 288, 1493.
- [51] F. Iwasaki, J. H. Yoshikawa, H. Yamamoto, E. Kan-Nari, K. Takada, M. Yasui, T. Ishida, T. Nogami, *Acta Cryst.* **1999**, B55, 231 – 245.
- [52] D. G. B. Boocock, R. Darcy, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5945 – 5946.
- [53] R. W. Kreilick, J. Becher, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 5121 – 5124.
- [54] E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darcy, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7049 – 7059.
- [55] E. F. Ullman, L. Call, J. H. Osiecki, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 3623 – 3631.
- [56] P. W. Kopf, R. Kreilick, D. G. B. Boocock, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4531 – 4535.
- [57] E. F. Ullman, D. G. B. Boocock, *Chem. Commun.* **1969**, 20, 1161 – 1162.
- [58] J. H. Osiecki, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1078 – 1079.

-
- [59] D. G. B. Boocock, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6873 – 6874.
- [60] R. Darcy, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1024 – 1025.
- [61] E. F. Ullman, L. Call, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7210 – 7212.
- [62] H. B. Hass, E. F. Riley, *Chem. Rev.* **1943**, *32*, 699.
- [63] M. Deumal, J. J. Novoa, *J. Mol. Struct.* **2000**, *506*, 287 – 296.
- [64] N. Tamaoki, A. Parfenov, A. Masaki, H. Matsuda, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 1102.
- [65] C. T. Imrie, G. R. Luckhurst in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol 2B (Eds: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), WILEY-VCH, Weinheim **1998**.
- [66] M. Mito, T. Tamimoto, t. Kawase, M. Hitaka, K. Takeda, S. Nakatsuji, H. Morimoto, H. Anzai, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1505.
- [67] A. Caneschi, F. Ferraro, D. Gatteschi, A. le Lirzin, M. A. Novak, E. Rentschler, R. Sessoli, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 476.
- [68] C. Rancarel, N. Daro, O. B. Borobia, E. Herdtweck, J.-P. Sutter, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 167 – 171.
- [69] R. Endtner, E. Rentschler, D. Bläser, R. Boese, R. Sustmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3347 – 3352.
- [70] K. Matsuda, M. Irie, *Chem. Lett.* **2000**, 16 – 17.
- [71] K. Matsuda, M. Irie, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2577 – 2580.
- [72] K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7195 – 7201.
- [73] K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8309 – 8310.
- [74] K. Matsuda, M. Irie, *Chem. Lett.* **2001**, 436.
- [75] T. Akita, Y. Mazaki, K. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1861 -1862.
- [76] Dissertation Endtner, Universität Essen **2000**.
- [77] A. Izuoka, M. Fukada, R. Kumai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2609 – 2610.
- [78] M. Felderhoff, I. Steller, A. Reyes-Arellano, R. Boese, R. Sustmann, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 402 – 405.
- [79] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering* (Material Science Monographs), Vol. 54, Elsevier, New York, **1989**.
- [80] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541 – 2558.
- [81] M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 283.
- [82] A. I. Kitaigorodskii, *Molecular Crystals and Molecules*, Akademic Press, New York, **1973**.

-
- [83] S. Laschat, *Chem. unserer Zeit* **1997**, 31, 87 – 92.
- [84] S. Laschat, *Chem. unserer Zeit* **1997**, 31, 140 - 145.
- [85] C. M. Hurd, *Contemporary Physics* **1982**, 23, 469 – 493.
- [86] C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Rev.* **1993**, 397.
- [87] D. B. Amabilino, J. Cirujeda, J. Veciana, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **1999**, 2873 – 2891.
- [88] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2311 – 2327.
- [89] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 441 – 449.
- [90] T. Steiner, *Chem. Commun.* **1997**, 727 – 734.
- [91] T. Steiner, *Chem. Commun.* **1999**, 313 – 314.
- [92] R. Sayre, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6685 – 6690.
- [93] M. Lamchen, T. W. Mittag, *J. Chem. Soc.* **1966**, 2300 – 2303.
- [94] C. Hirel, K. E. Vostrikova, J. Pécaut, V. I. Ovcharenko, P. Rey, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2007 – 2014.
- [95] F. Nerdel, D. Frank, H.-J. Lengert, P. Weyerstahl, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 1850 – 1862.
- [96] E. T. Stiller, S. A. Harris, J. Finkelstein, J. C. Keresztesy, K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1785 – 1790.
- [97] C. Loick, R. Endtner, E. Rentschler, R. Boese, R. Sustmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3127 – 3131.
- [98] a) J. E. Vik, *Acta Chem. Scand.* **1977**, 239 – 250. b) C. Loick, Diplomarbeit Universität Essen: *Darstellung und Eigenschaften neuer Nitronyl-Nitroxid Radikale* **2001**.
- [99] W. Sicking, unveröffentlichte Ergebnisse **2000**.
- [100] S. Trofimenko, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 3243 – 3245.
- [101] D. Shiomi, M. Tamura, H. Sawa, R. Kato, M. Kinoshita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1993**, 62, 289.
- [102] F. Matsuda et. al., *Tetrahedron* **1990**, 46, 3469 – 3488.
- [103] F. Alies, D. Luneau, J. Laugier, P. Rey, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 2922 – 2925.
- [104] O. Castell, R. Caballol, R. Subra, A. Grand, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 154 – 157.
- [105] M. C. Rezende, E. L. Dall'Oglio, C. Zucco, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 30, 5265 – 5268.

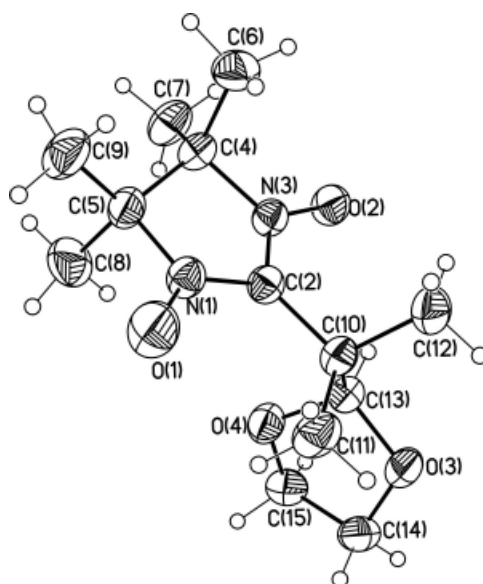
-
- [106] M. C. Rezende, C. A. Marques, E. L. Dall'Oglio, C. Zucco, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 925 – 929.
- [107] E. Breuer, H.G. Aurich, A. Nielsen, *Nitrones, Nitronates and Nitroxides*; John Wiley & Sons Ltd. **1989**.
- [108] H. Naumer, W. Heller, *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, 3. erweiterte und neubearbeitete Aufl., Thieme-Verlag **1996**.
- [109] J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance*, McGraw-Hill Inc. **1972**.
- [110] J. Nakazaki, I. Chung, M. M. Matsushita, T. Sugawara, R. Watanabe, A. Izuoka, Y. Kawada, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1011 – 1022.
- [111] K. Scheffler, H. B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz*, Springer-Verlag, Berlin **1970**.
- [112] F. Gerson, W. Huber, *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*, Wiley-VCH, Weinheim **2003**.
- [113] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864 – 871.
- [114] *Monatsh. Chem.* **2003**, 134, 235 – 253.
- [115] Y. Pontillon, A. Caneschi, D. Gatteschi, E. Ressouche, J. Schweizer, R. Sessoli, *Physica B* **1999**, 267 – 268, 51 – 55.
- [116] A. Zheludev, V. Barone, M. Bonnet, B. Delley, A. Grand, E. Ressouche, P. Rey, R. Subra, J. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2019 – 2027.
- [117] C. Moller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.
- [118] Shavitt, Methods of Configurational Interaction, in: H. F. Shaefer (ed) *Modern Theoretical Chemistry*, Plenum Press, New York **1977**, 189.
- [119] Gaussian 98, M. J. Frisch et. al., Gaussian Inc, Pittsburgh, PA, **1998**.
- [120] H. Hideo, A. Yasuo, T. Setsuo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, 59, 721 – 724.
- [121] W.-D. Fessner, C. Walter, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 643 – 645.
- [122] J. R. Snyder, A. S. Serianni, *Carbohydr. Res.* **1987**, 166, 85 – 100.
- [123] J. Castells, F. Lopez-Calahorra, F. Geijo, R. Perez-Dolz, M. Bassedas, *J. Heterocycl. Chem.* **1986**, 23, 715 – 720.
- [124] A. Caneschi, D. Gatteschi, E. Rentschler, R. Sessoli, *Gaz. Chim. Ital.* **1995**, 125, 283 – 286.
- [125] G. Zinner, W. Kilwing, *Arch. Pharmaz.* **1973**, 306, 161 – 164.
- [126] P. Turek, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, No. 11, 2466.
- [127] A. Izuoka, M. Fukada, T. Sugawara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 232, 103.

-
- [128] S. Trofimenko, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3243 – 3245.
- [129] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York **1985**.
- [130] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York **1994**.
- [131] G. R. Desiraju, *The Crystal as a Supramolecular Entity*, John Wiley & Sons, Baffins Lane (Chichester) **1995**.
- [132] W. Kohn, L. J. Shan, *Phys. Rev. A*, **1965**, *140*, 1133.
- [133] C. K. Johnson, "ORTEP", ONRL reports 3.794, Oak Ridge, Tenn., **1965**.
- [134] R. Kirmse, J. Stach, *ESR-Spektroskopie*, Akademie-Verlag, Berlin, **1985**.
- [135] U. Schatzschneider, Dissertation, Mülheim a.d. Ruhr, **2001**.
- [136] U. Schatzschneider, T. Weyhermüller, E. Rentschler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2569-2586.
- [137] Y. Liao, C. Xie, P. M. Lahti, R. T. Weber, J. Jiang, D. P. Barr, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5176-5182.
- [138] R. Ziessel, G. Ulrich, R. C. Lawson, L. Echegoyen, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1435-1448.
- [139] (a) D. Herebian, K. E. Wieghardt, F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10997-11005. (b) D. Herebian, K. E. Wieghardt, F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9116-9128.
- [140] V. Bachler, G. Olbrich, F. Neese, K. E. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4179.
- [141] G. Zinner, W. Kilwing, *Arch. Pharmaz.* **1973**, *306*, 161 – 164.
- [143] D. Appelhans, C. Reichardt, *Liebigs Ann. / Recueil* **1997**, 2385 – 2392.
- [144] Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions, Supplement 1956 - 1959 (Ed: L. E. Sutton), published by The Chemical Society, London **1965**.
- [145] D. Zhang, W. Zhou, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1409 – 1413.
- [146] C. A. Hutchison, jr., B. W. Mangum, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 908.
- [147] C. Wentrup, *Reaktive Zwischenstufen I*, Thieme-Verlag, Stuttgart **1979**.
- [148] E. Wasserman, L. C. Snyder, W. A. Yager, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1763.
- [149] H. Sakurai, A. Izuoka, T. Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9723 – 9734.
- [150] H. G. Aurich, H. Czepluch, K. Hahn, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4373.
- [151] J. Schweizer, *Physica B* **1997**, *234 – 236*, 772.

-
- [152] W. Opechowski, R. Guccione, *Magnetic symmetry*, in *Magnetism* (Hrsg.: G. T. Rado, H. Suhl), Vol. IIa, Academic Press, New York, **1965**, S. 105.
- [153] W. E. Estes, D. P. Gavel, W. E. Hatfield, D. Hodgson, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1415 – 1421.

Anhang

1 Daten der Röntgenstrukturanalyse von 2-[1-(1,3-Dioxolan-2-yl)-1-methylethyl]-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxyl-imidazolin-1-oxid (59)



Summenformel:	C ₁₃ H ₂₃ N ₂ O ₄
Molekulargewicht:	271.33 g/mol
Messtemperatur:	203 (2) K
Röntgendiffraktometer:	Siemens SMART CCD area detector system
Diffraktometer-Software:	Bruker AXS SMART V. 5.054 1997/98
Diffraktometer-Mess- Methode:	Datenansammlung Omega bei 0.3° Scan-Breite; 2 Durchläufe mit 720 frames, phi = 0°, 270° und 2 Durchläufe mit 436 frames, phi = 88°, 180°
Datenreduktion:	Bruker AXS SAINT program V. 6.02A
Absorptionskorrektur:	Bruker AXS SADABS program multiscan V. 2.03
Strukturauflösung:	Bruker AXS SHELXTL V. 6.12 DOS/WIN95/NT/2000/ME
Strukturverfeinerung:	Bruker AXS SHELXTL V. 6.12 DOS/WIN95/NT/2000/ME
Strahlung:	Mo K _α (Graphitmonochromator), λ = 0.71073 Å

Messbedingungen:

Kristallgröße [mm]:	0.67 x 0.57 x 0.31
Reflexe (Gesamt, unabhängig):	8882, 3540 [$R_{(int)}=0.0214$]

Zellkonstanten:

Kristallsystem:	triklin
Raumgruppe:	$P\bar{1}$
$a = 7.4318 (8) \text{ \AA}$	$\alpha = 97.897 (2)^\circ$
$b = 9.4878 (10) \text{ \AA}$	$\beta = 106.565 (2)^\circ$
$c = 12.0035 (12) \text{ \AA}$	$\gamma = 122.655 (2)^\circ$
Volumen:	$718.83 (13) \text{ \AA}^3; Z = 2$

Tabelle 1 Atom-Koordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Fehlordnungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
N(1)	4122(2)	6956(1)	8547(1)	35(1)
O(1)	5761(2)	7199(1)	9417(1)	61(1)
O(2)	1042(1)	7764(1)	6250(1)	42(1)
C(2)	3880(2)	7897(1)	7835(1)	32(1)
N(3)	1855(2)	7214(1)	7068(1)	33(1)
O(3)	7231(2)	10575(1)	6478(1)	46(1)
O(4)	5875(2)	7894(1)	6211(1)	40(1)
C(4)	512(2)	5799(1)	7375(1)	34(1)
C(5)	2211(2)	5378(2)	8109(1)	38(1)
C(6)	-534(2)	6406(2)	8120(1)	49(1)
C(7)	-1147(2)	4514(2)	6235(1)	48(1)
C(8)	2703(3)	4266(2)	7332(2)	59(1)
C(9)	1848(3)	4794(2)	9179(2)	57(1)
C(10)	5523(2)	9453(1)	7831(1)	35(1)
C(11)	7712(2)	9916(2)	8750(1)	47(1)
C(12)	4870(3)	10777(2)	8098(2)	49(1)
C(13)	5550(2)	9235(1)	6539(1)	36(1)
C(14)	8367(2)	9984(2)	5921(1)	44(1)
C(15)	6890(2)	8235(2)	5365(1)	42(1)

Tabelle 2 Bindungslängen [\AA]

N(1)-O(1)	1.2724(14)	O(4)-C(15)	1.4305(16)
N(1)-C(2)	1.3441(15)	C(4)-C(7)	1.5175(18)
N(1)-C(5)	1.5017(16)	C(4)-C(6)	1.5267(18)
O(2)-N(3)	1.2829(13)	C(4)-C(5)	1.5434(18)
C(2)-N(3)	1.3515(15)	C(5)-C(9)	1.5194(19)
C(2)-C(10)	1.5126(16)	C(5)-C(8)	1.529(2)
N(3)-C(4)	1.4997(15)	C(10)-C(11)	1.5326(18)
O(3)-C(13)	1.4276(14)	C(10)-C(12)	1.5378(18)

O(3)-C(14)	1.4335(17)	C(10)-C(13)	1.5422(18)
O(4)-C(13)	1.4086(15)	C(14)-C(15)	1.510(2)

Tabelle 3 Bindungswinkel [°]

O(1)-N(1)-C(2)	128.26(11)	N(1)-C(5)-C(9)	110.02(11)
O(1)-N(1)-C(5)	120.13(10)	N(1)-C(5)-C(8)	104.99(11)
C(2)-N(1)-C(5)	111.25(10)	C(9)-C(5)-C(8)	111.07(13)
N(1)-C(2)-N(3)	108.44(10)	N(1)-C(5)-C(4)	101.19(9)
N(1)-C(2)-C(10)	128.19(11)	C(9)-C(5)-C(4)	114.76(12)
N(3)-C(2)-C(10)	123.37(10)	C(8)-C(5)-C(4)	113.83(12)
O(2)-N(3)-C(2)	126.26(10)	C(2)-C(10)-C(11)	112.64(10)
O(2)-N(3)-C(4)	121.10(10)	C(2)-C(10)-C(12)	109.31(10)
C(2)-N(3)-C(4)	112.16(9)	C(11)-C(10)-C(12)	109.71(11)
C(13)-O(3)-C(14)	107.50(10)	C(2)-C(10)-C(13)	106.58(9)
C(13)-O(4)-C(15)	104.53(9)	C(11)-C(10)-C(13)	109.91(11)
N(3)-C(4)-C(7)	110.72(10)	C(12)-C(10)-C(13)	108.58(11)
N(3)-C(4)-C(6)	105.86(10)	O(4)-C(13)-O(3)	107.07(10)
C(7)-C(4)-C(6)	109.95(12)	O(4)-C(13)-C(10)	109.77(10)
N(3)-C(4)-C(5)	99.96(9)	O(3)-C(13)-C(10)	110.96(10)
C(7)-C(4)-C(5)	115.16(11)	O(3)-C(14)-C(15)	103.37(10)
C(6)-C(4)-C(5)	114.35(11)	O(4)-C(15)-C(14)	101.84(11)

Tabelle 4 Anisotrope Fehlordnungparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. Der anisotrope Fehlordnungsfaktorexponent besitzt die Form:

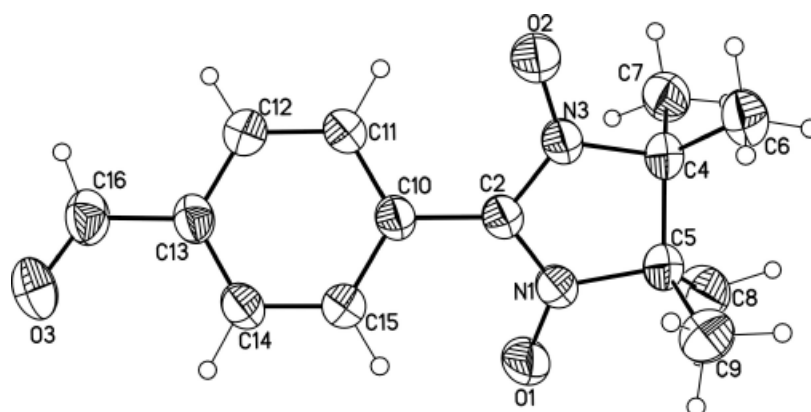
$$-2p^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	34(1)	34(1)	34(1)	11(1)	10(1)	13(1)
O(1)	49(1)	62(1)	58(1)	26(1)	3(1)	20(1)
O(2)	38(1)	46(1)	44(1)	22(1)	12(1)	19(1)
C(2)	33(1)	30(1)	31(1)	7(1)	12(1)	13(1)
N(3)	33(1)	32(1)	32(1)	11(1)	12(1)	13(1)
O(3)	46(1)	34(1)	63(1)	19(1)	30(1)	15(1)
O(4)	45(1)	32(1)	43(1)	11(1)	20(1)	15(1)
C(4)	33(1)	33(1)	34(1)	12(1)	14(1)	11(1)
C(5)	37(1)	32(1)	43(1)	13(1)	14(1)	13(1)
C(6)	49(1)	57(1)	53(1)	21(1)	29(1)	27(1)
C(7)	43(1)	40(1)	41(1)	10(1)	8(1)	4(1)
C(8)	56(1)	39(1)	79(1)	5(1)	22(1)	24(1)
C(9)	50(1)	62(1)	61(1)	40(1)	20(1)	19(1)
C(10)	34(1)	28(1)	39(1)	8(1)	13(1)	10(1)
C(11)	36(1)	41(1)	45(1)	7(1)	5(1)	6(1)
C(12)	55(1)	32(1)	62(1)	9(1)	27(1)	19(1)
C(13)	33(1)	32(1)	42(1)	14(1)	15(1)	13(1)
C(14)	34(1)	48(1)	53(1)	19(1)	19(1)	17(1)
C(15)	38(1)	47(1)	41(1)	12(1)	17(1)	19(1)

Tabelle 5 Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Fehlordnungparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(6A)	538	7229	8899	73
H(6B)	-1410	6847	7611	73
H(6C)	-1468	5530	8321	73
H(7A)	5876	8066	4577	71
H(7B)	-577	4251	5654	71
H(7C)	-1915	3608	6445	71
H(8A)	1552	3190	7065	89
H(8B)	2958	4660	6645	89
H(8C)	4008	4232	7868	89
H(9A)	1821	5640	9786	86
H(9B)	502	3865	8864	86
H(9C)	2920	4514	9555	86
H(11A)	8169	9108	8607	71
H(11B)	7709	10058	9577	71
H(11C)	8693	10903	8710	71
H(12A)	4841	10941	8899	59
H(12B)	5841	11747	8020	59
H(12C)	3504	10552	7571	59
H(13)	4235	9107	5945	43
H(14A)	8707	10577	5347	53
H(14B)	9674	10166	6563	53
H(15A)	7586	7547	5313	50
H(15B)	-2159	4883	5816	50

2 Daten der Röntgenstrukturanalyse von *p*-(4,4,5,5-Tetramethyl-1-oxid-3-oxylimidazolin-2-yl)benzaldehyd (51)



Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3$
Molekulargewicht: 261.30 g/mol
Messtemperatur: 203 (2) K

Röntgendiffraktometer:	Siemens SMART CCD area detector system
Diffraktometer-Software:	Bruker AXS SMART V. 5.054 1997/98
Diffraktometer-Mess- Methode:	Datenansammlung Omega bei 0.3° Scan-Breite; 2 Durchläufe mit 720 frames, phi = 0°, 270° und 2 Durchläufe mit 436 frames, phi = 88°, 180°
Datenreduktion:	Bruker AXS SAINT program V. 6.02A
Absorptionskorrektur:	Bruker AXS SADABS program multiscan V. 2.03
Strukturauflösung:	Bruker AXS SHELXTL V. 6.12 DOS/WIN95/NT/2000/ME
Strukturverfeinerung:	Bruker AXS SHELXTL V. 6.12 DOS/WIN95/NT/2000/ME
Strahlung:	Mo K α (Graphitmonochromator), $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

Messbedingungen:

Kristallgröße [mm]:	0.47 x 0.32 x 0.14
Reflexe (Gesamt, unabhängig):	4731, 3200 [$R_{(int)}=0.0250$]

Zellkonstanten:

Kristallsystem:	triklin
Raumgruppe:	$P\bar{1}$
$a = 7.366 (3) \text{ \AA}$	$\alpha = 93.454 (14)^\circ$
$b = 7.829 (3) \text{ \AA}$	$\beta = 103.626 (8)^\circ$
$c = 12.622 (5) \text{ \AA}$	$\gamma = 106.035 (14)^\circ$
Volumen:	$673.8 (4) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$

Tabelle 1 Atom-Koordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Fehlordnungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
O(1)	4152(2)	513(2)	3203(1)	63(1)
O(2)	1687(2)	5331(2)	2888(1)	62(1)
O(3)	1423(3)	1091(2)	8082(1)	72(1)
N(1)	3665(2)	1853(2)	2845(1)	42(1)
C(2)	2834(3)	2889(2)	3336(1)	39(1)
N(3)	2439(2)	4107(2)	2678(1)	42(1)
C(4)	2771(3)	3753(2)	1570(1)	41(1)
C(5)	4105(3)	2509(2)	1813(1)	41(1)
C(6)	3664(3)	5516(3)	1193(2)	56(1)
C(7)	742(3)	2809(3)	802(2)	56(1)
C(8)	3616(4)	912(3)	946(2)	62(1)
C(9)	6295(3)	3493(3)	2128(2)	62(1)

C(10)	2319(3)	2640(2)	4379(1)	39(1)
C(11)	621(3)	2969(2)	4520(2)	44(1)
C(12)	37(3)	2602(2)	5467(2)	45(1)
C(13)	1166(3)	1958(2)	6291(1)	41(1)
C(14)	2890(3)	1669(3)	6165(2)	46(1)
C(15)	3463(3)	2000(2)	5213(2)	45(1)
C(16)	518(3)	1607(2)	7304(2)	51(1)

Tabelle 2 Bindungslängen [\AA]

O(1)-N(1)	1.2738(19)	C(4)-C(5)	1.560(2)
O(2)-N(3)	1.2753(19)	C(5)-C(8)	1.513(3)
O(3)-C(16)	1.207(2)	C(5)-C(9)	1.525(3)
N(1)-C(2)	1.345(2)	C(10)-C(11)	1.393(2)
N(1)-C(5)	1.500(2)	C(10)-C(15)	1.396(2)
C(2)-N(3)	1.349(2)	C(11)-C(12)	1.383(2)
C(2)-C(10)	1.463(2)	C(12)-C(13)	1.383(3)
N(3)-C(4)	1.498(2)	C(13)-C(14)	1.392(3)
C(4)-C(6)	1.513(3)	C(13)-C(16)	1.483(2)
C(4)-C(7)	1.530(3)	C(14)-C(15)	1.381(2)

Tabelle 3 Bindungswinkel [$^\circ$]

O(1)-N(1)-C(2)	126.45(15)	N(1)-C(5)-C(9)	105.62(15)
O(1)-N(1)-C(5)	121.11(14)	C(8)-C(5)-C(9)	110.68(17)
C(2)-N(1)-C(5)	112.34(14)	N(1)-C(5)-C(4)	100.83(13)
N(1)-C(2)-N(3)	109.00(15)	C(8)-C(5)-C(4)	115.31(16)
N(1)-C(2)-C(10)	125.10(15)	C(9)-C(5)-C(4)	114.38(16)
N(3)-C(2)-C(10)	125.77(15)	C(11)-C(10)-C(15)	119.77(16)
O(2)-N(3)-C(2)	126.37(15)	C(11)-C(10)-C(2)	119.53(15)
O(2)-N(3)-C(4)	121.27(14)	C(15)-C(10)-C(2)	120.64(16)
C(2)-N(3)-C(4)	112.01(14)	C(12)-C(11)-C(10)	120.00(16)
N(3)-C(4)-C(6)	109.40(15)	C(11)-C(12)-C(13)	120.15(17)
N(3)-C(4)-C(7)	105.60(14)	C(12)-C(13)-C(14)	120.04(16)
C(6)-C(4)-C(7)	110.11(16)	C(12)-C(13)-C(16)	118.86(17)
N(3)-C(4)-C(5)	101.16(13)	C(14)-C(13)-C(16)	121.09(17)
C(6)-C(4)-C(5)	115.94(15)	C(15)-C(14)-C(13)	120.13(17)
C(7)-C(4)-C(5)	113.68(16)	C(14)-C(15)-C(10)	119.86(17)
N(1)-C(5)-C(8)	108.98(15)	O(3)-C(16)-C(13)	124.0(2)

Tabelle 4 Anisotrope Fehlordnungparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. Der anisotrope Fehlordnungsfaktorexponent besitzt die Form:

$$-2p^2 [h^2 a^* U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$$

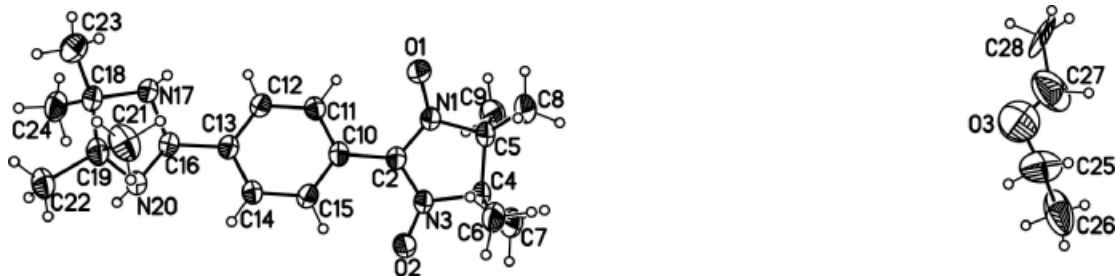
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	91(1)	70(1)	57(1)	27(1)	32(1)	54(1)
O(2)	95(1)	64(1)	58(1)	25(1)	39(1)	52(1)
O(3)	91(1)	92(1)	48(1)	34(1)	31(1)	37(1)
N(1)	51(1)	47(1)	36(1)	11(1)	14(1)	23(1)
C(2)	44(1)	43(1)	33(1)	9(1)	11(1)	17(1)
N(3)	54(1)	47(1)	35(1)	12(1)	17(1)	24(1)
C(4)	45(1)	49(1)	33(1)	11(1)	16(1)	17(1)
C(5)	45(1)	49(1)	34(1)	8(1)	14(1)	16(1)
C(6)	67(1)	58(1)	54(1)	23(1)	28(1)	23(1)

C(7)	48(1)	76(1)	43(1)	13(1)	8(1)	21(1)
C(8)	85(2)	65(1)	44(1)	0(1)	17(1)	37(1)
C(9)	46(1)	76(2)	67(1)	19(1)	19(1)	19(1)
C(10)	47(1)	41(1)	31(1)	8(1)	12(1)	18(1)
C(11)	51(1)	53(1)	36(1)	13(1)	12(1)	24(1)
C(12)	47(1)	52(1)	43(1)	10(1)	17(1)	19(1)
C(13)	52(1)	38(1)	35(1)	8(1)	15(1)	13(1)
C(14)	58(1)	52(1)	35(1)	12(1)	12(1)	26(1)
C(15)	48(1)	55(1)	39(1)	12(1)	15(1)	25(1)
C(16)	66(1)	47(1)	46(1)	14(1)	26(1)	16(1)

Tabelle 5 Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Fehlordnungparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(6A)	2818	6249	1165	85
H(6B)	4917	6167	1686	85
H(6C)	3869	5266	483	85
H(7A)	-39	3621	810	83
H(7B)	69	1640	1106	83
H(7C)	846	2545	44	83
H(8A)	4481	186	1164	93
H(8B)	3756	1425	230	93
H(8C)	2248	155	896	93
H(9A)	7029	2610	2343	92
H(9B)	6790	3946	1508	92
H(9C)	6619	4519	2771	92
H(11)	-175	3474	3944	53
H(12)	-1120	2797	5588	54
H(14)	3710	1194	6737	55
H(15)	4622	1785	5105	53
H(16)	-811	1775	7283	61

3 Daten der Röntgenstrukturanalyse von 1-(4',4',5',5'-Tetramethyl-1'-oxid-3'-oxylimidazolin-2'-yl)-4-(4'',4'',5'',5''-tetramethylimidazolidin-2''-yl)benzol (50)



Summenformel:	$C_{20}H_{31}N_4O_2 \times 0.25(C_4H_{10}O)$
Molekulargewicht:	378.02 g/mol
Messtemperatur:	183 (2) K
Röntgendiffraktometer:	Siemens SMART CCD area detector system
Diffraktometer-Software:	Bruker AXS SMART V. 5.054 1997/98
Diffraktometer-Mess-	
Methode:	Datenansammlung Omega bei 0.3° Scan-Breite; 2 Durchläufe mit 720 frames, $\phi = 0^\circ$, 270° und 2 Durchläufe mit 436 frames, $\phi = 88^\circ$, 180°
Datenreduktion:	Bruker AXS SAINT program V. 6.02A
Absorptionskorrektur:	Bruker AXS SADABS program multiscan V. 2.03
Strukturauflösung:	Bruker AXS SHELXTL V. 6.12 DOS/WIN95/NT/2000/ME
Strukturverfeinerung:	Bruker AXS SHELXTL V. 6.12 DOS/WIN95/NT/2000/ME
Strahlung:	Mo K_α (Graphitmonochromator), $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

Messbedingungen:

Kristallgröße [mm]:	0.76 x 0.43 x 0.22
Reflexe (Gesamt, unabhängig):	16020, 5131 [$R_{(int)}=0.0413$]

Zellkonstanten:

Kristallsystem:	tetragonal
Raumgruppe:	$P4_2/n$

$$a = 18.787 (5) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$$

$$b = 18.787 (5) \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ$$

$$c = 12.099 (5) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$$

Volumen: 4270 (2) \AA^3 ; Z = 8

Fehlordnung: Das Lösungsmittelmolekül ist rundum seine 4-fach-Achse fehlgeordnet

Tabelle 1 Atom-Koordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Fehlordnungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
O(1)	7077(1)	9390(1)	1038(1)	44(1)
O(2)	6012(1)	10491(1)	4036(1)	50(1)
N(1)	6648(1)	9535(1)	1827(1)	33(1)
C(2)	6685(1)	10097(1)	2521(1)	31(1)
N(3)	6161(1)	10042(1)	3275(1)	36(1)
C(4)	5790(1)	9331(1)	3204(2)	41(1)

C(5)	5976(1)	9114(1)	1997(2)	38(1)
C(6)	6147(1)	8859(1)	4066(2)	57(1)
C(7)	5000(1)	9417(1)	3441(2)	64(1)
C(8)	6126(1)	8328(1)	1826(2)	56(1)
C(9)	5449(1)	9385(1)	1138(2)	55(1)
C(10)	7206(1)	10675(1)	2455(1)	31(1)
C(11)	7437(1)	10921(1)	1427(1)	32(1)
C(12)	7911(1)	11487(1)	1374(1)	34(1)
C(13)	8170(1)	11807(1)	2336(1)	31(1)
C(14)	7947(1)	11548(1)	3352(1)	34(1)
C(15)	7465(1)	10988(1)	3419(1)	34(1)
C(16)	8651(1)	12454(1)	2257(1)	32(1)
N(17)	9160(1)	12379(1)	1338(1)	39(1)
C(18)	9818(1)	12732(1)	1728(2)	42(1)
C(19)	9820(1)	12563(1)	2987(2)	39(1)
N(20)	9057(1)	12609(1)	3275(1)	37(1)
C(21)	10070(1)	11804(1)	3229(2)	61(1)
C(22)	10248(1)	13082(1)	3687(2)	50(1)
C(23)	10448(1)	12456(2)	1073(2)	72(1)
C(24)	9729(1)	13534(1)	1513(2)	55(1)
O(3)	2771(9)	2729(9)	2690(30)	106(5)
C(25)	2815(15)	2482(11)	3780(17)	93(6)
C(26)	2213(14)	2483(8)	4500(30)	78(5)
C(27)	2560(30)	2391(16)	1970(30)	145(12)
C(28)	2464(17)	2391(12)	820(30)	78(5)

Tabelle 2 Bindungslängen [\AA]

O(1)-N(1)	1.2797(18)	O(3)-C(25)#3	1.76(4)
O(2)-N(3)	1.2799(18)	O(3)-C(25)#1	1.85(4)
N(1)-C(2)	1.351(2)	O(3)-C(28)#1	1.89(6)
N(1)-C(5)	1.503(2)	C(25)-C(28)#1	0.62(3)
C(2)-N(3)	1.346(2)	C(25)-C(26)#3	0.87(4)
C(2)-C(10)	1.464(2)	C(25)-C(28)#2	0.94(2)
N(3)-C(4)	1.509(2)	C(25)-C(27)#1	1.00(4)
C(4)-C(7)	1.520(3)	C(25)-C(25)#3	1.19(6)
C(4)-C(6)	1.524(3)	C(25)-C(27)#2	1.21(4)
C(4)-C(5)	1.556(3)	C(25)-C(26)	1.42(2)
C(5)-C(8)	1.517(3)	C(25)-O(3)#3	1.76(4)
C(5)-C(9)	1.524(3)	C(25)-O(3)#2	1.85(4)
C(10)-C(15)	1.394(2)	C(26)-C(28)#2	0.52(3)
C(10)-C(11)	1.396(2)	C(26)-C(28)#1	0.84(3)
C(11)-C(12)	1.388(2)	C(26)-C(25)#3	0.87(4)
C(12)-C(13)	1.397(2)	C(26)-C(26)#3	1.08(5)
C(13)-C(14)	1.386(2)	C(26)-C(27)#2	1.80(5)
C(13)-C(16)	1.517(2)	C(26)-C(27)#1	1.93(4)
C(14)-C(15)	1.390(2)	C(27)-C(27)#3	0.47(3)
C(16)-N(17)	1.473(2)	C(27)-O(3)#2	0.60(4)
C(16)-N(20)	1.478(2)	C(27)-O(3)#1	0.99(4)
N(17)-C(18)	1.480(2)	C(27)-C(25)#2	1.00(4)
C(18)-C(23)	1.516(3)	C(27)-O(3)#3	1.10(4)
C(18)-C(24)	1.537(3)	C(27)-C(25)#1	1.21(4)
C(18)-C(19)	1.557(3)	C(27)-C(27)#1	1.33(6)
C(19)-N(20)	1.478(2)	C(27)-C(27)#2	1.33(6)
C(19)-C(22)	1.521(2)	C(27)-C(28)	1.40(5)
C(19)-C(21)	1.529(3)	C(27)-C(28)#3	1.45(4)
O(3)-C(27)#1	0.60(4)	C(27)-C(26)#1	1.80(5)
O(3)-C(27)#2	0.99(4)	C(28)-C(28)#3	0.43(4)

O(3)-O(3)#2	1.05(4)	C(28)-C(26)#1	0.52(3)
O(3)-O(3)#1	1.05(4)	C(28)-C(25)#2	0.62(3)
O(3)-C(27)#3	1.10(4)	C(28)-C(26)#2	0.84(3)
O(3)-C(27)	1.15(4)	C(28)-C(25)#1	0.94(2)
O(3)-O(3)#3	1.33(3)	C(28)-C(27)#3	1.45(4)
O(3)-C(25)	1.40(4)	C(28)-O(3)#2	1.89(6)

Tabelle 3 Bindungswinkel [°]

O(1)-N(1)-C(2)	126.65(13)	C(28)#1-C(25)-O(3)#3	100(5)
O(1)-N(1)-C(5)	121.29(13)	C(26)#3-C(25)-O(3)#3	136(4)
C(2)-N(1)-C(5)	111.75(13)	C(28)#2-C(25)-O(3)#3	83(4)
N(3)-C(2)-N(1)	108.85(13)	C(27)#1-C(25)-O(3)#3	27(2)
N(3)-C(2)-C(10)	125.63(14)	C(25)#3-C(25)-O(3)#3	52.3(15)
N(1)-C(2)-C(10)	125.52(15)	C(27)#2-C(25)-O(3)#3	9(3)
O(2)-N(3)-C(2)	126.72(13)	O(3)-C(25)-O(3)#3	48.2(15)
O(2)-N(3)-C(4)	121.51(13)	C(26)-C(25)-O(3)#3	87.6(18)
C(2)-N(3)-C(4)	111.52(13)	C(28)#1-C(25)-O(3)#2	133(5)
N(3)-C(4)-C(7)	110.28(16)	C(26)#3-C(25)-O(3)#2	167(4)
N(3)-C(4)-C(6)	105.81(14)	C(28)#2-C(25)-O(3)#2	117(4)
C(7)-C(4)-C(6)	111.25(17)	C(27)#1-C(25)-O(3)#2	30(4)
N(3)-C(4)-C(5)	100.50(13)	C(25)#3-C(25)-O(3)#2	85.8(13)
C(7)-C(4)-C(5)	115.07(16)	C(27)#2-C(25)-O(3)#2	37(2)
C(6)-C(4)-C(5)	112.98(16)	O(3)-C(25)-O(3)#2	34.3(9)
N(1)-C(5)-C(8)	109.76(15)	C(26)-C(25)-O(3)#2	121.0(18)
N(1)-C(5)-C(9)	106.04(14)	O(3)#3-C(25)-O(3)#2	33.7(10)
C(8)-C(5)-C(9)	110.63(16)	C(28)#2-C(26)-C(28)#1	25(3)
N(1)-C(5)-C(4)	100.27(12)	C(28)#2-C(26)-C(25)#3	45(6)
C(8)-C(5)-C(4)	115.18(15)	C(28)#1-C(26)-C(25)#3	67(3)
C(9)-C(5)-C(4)	114.01(16)	C(28)#2-C(26)-C(26)#3	49(8)
C(15)-C(10)-C(11)	119.84(15)	C(28)#1-C(26)-C(26)#3	28(4)
C(15)-C(10)-C(2)	120.02(15)	C(25)#3-C(26)-C(26)#3	93(3)
C(11)-C(10)-C(2)	120.13(15)	C(28)#2-C(26)-C(25)	16(4)
C(12)-C(11)-C(10)	119.55(15)	C(28)#1-C(26)-C(25)	11(4)
C(11)-C(12)-C(13)	121.00(15)	C(25)#3-C(26)-C(25)	56(3)
C(14)-C(13)-C(12)	118.82(15)	C(26)#3-C(26)-C(25)	37.6(15)
C(14)-C(13)-C(16)	121.10(15)	C(28)#2-C(26)-C(27)#2	34(8)
C(12)-C(13)-C(16)	119.98(14)	C(28)#1-C(26)-C(27)#2	52(4)
C(13)-C(14)-C(15)	120.95(15)	C(25)#3-C(26)-C(27)#2	16(3)
C(14)-C(15)-C(10)	119.81(15)	C(26)#3-C(26)-C(27)#2	79.5(12)
N(17)-C(16)-N(20)	108.20(13)	C(25)-C(26)-C(27)#2	41.9(14)
N(17)-C(16)-C(13)	110.97(13)	C(28)#2-C(26)-C(27)#1	20(7)
N(20)-C(16)-C(13)	114.39(13)	C(28)#1-C(26)-C(27)#1	41(4)
C(16)-N(17)-C(18)	105.02(13)	C(25)#3-C(26)-C(27)#1	26(2)
N(17)-C(18)-C(23)	109.36(16)	C(26)#3-C(26)-C(27)#1	67.0(14)
N(17)-C(18)-C(24)	107.14(16)	C(25)-C(26)-C(27)#1	30.1(15)
C(23)-C(18)-C(24)	109.38(17)	C(27)#2-C(26)-C(27)#1	14.1(10)
N(17)-C(18)-C(19)	102.84(13)	C(27)#3-C(27)-O(3)#2	134(7)
C(23)-C(18)-C(19)	116.07(18)	C(27)#3-C(27)-O(3)#1	26(4)
C(24)-C(18)-C(19)	111.52(15)	O(3)#2-C(27)-O(3)#1	112(8)
N(20)-C(19)-C(22)	110.10(15)	C(27)#3-C(27)-C(25)#2	105(6)
N(20)-C(19)-C(21)	107.84(15)	O(3)#2-C(27)-C(25)#2	120(5)
C(22)-C(19)-C(21)	109.25(16)	O(3)#1-C(27)-C(25)#2	125(4)
N(20)-C(19)-C(18)	102.50(13)	C(27)#3-C(27)-O(3)#3	84(10)
C(22)-C(19)-C(18)	114.52(15)	O(3)#2-C(27)-O(3)#3	69(5)
C(21)-C(19)-C(18)	112.28(16)	O(3)#1-C(27)-O(3)#3	60(3)
C(16)-N(20)-C(19)	107.01(13)	C(25)#2-C(27)-O(3)#3	124(7)
C(27)#1-O(3)-C(27)#2	20(2)	C(27)#3-C(27)-O(3)	72(9)

Anhang – Daten der Röntgenstrukturanalysen

C(27)#1-O(3)-O(3)#2	79(5)	O(3)#2-C(27)-O(3)	65(4)
C(27)#2-O(3)-O(3)#2	69(3)	O(3)#1-C(27)-O(3)	58(3)
C(27)#1-O(3)-O(3)#1	84(4)	C(25)#2-C(27)-O(3)	164(6)
C(27)#2-O(3)-O(3)#1	65(2)	O(3)#3-C(27)-O(3)	73(2)
O(3)#2-O(3)-O(3)#1	79(3)	C(27)#3-C(27)-C(25)#1	53(5)
C(27)#1-O(3)-C(27)#3	99(6)	O(3)#2-C(27)-C(25)#1	152(10)
C(27)#2-O(3)-C(27)#3	79(4)	O(3)#1-C(27)-C(25)#1	78(3)
O(3)#2-O(3)-C(27)#3	55(3)	C(25)#2-C(27)-C(25)#1	64(3)
O(3)#1-O(3)-C(27)#3	32(3)	O(3)#3-C(27)-C(25)#1	134(4)
C(27)#1-O(3)-C(27)	94(7)	O(3)-C(27)-C(25)#1	103(3)
C(27)#2-O(3)-C(27)	77(4)	C(27)#3-C(27)-C(27)#1	79.8(6)
O(3)#2-O(3)-C(27)	31(2)	O(3)#2-C(27)-C(27)#1	55(6)
O(3)#1-O(3)-C(27)	53(4)	O(3)#1-C(27)-C(27)#1	57(4)
C(27)#3-O(3)-C(27)	24.1(18)	C(25)#2-C(27)-C(27)#1	170(4)
C(27)#1-O(3)-O(3)#3	44(5)	O(3)#3-C(27)-C(27)#1	46.8(15)
C(27)#2-O(3)-O(3)#3	25(3)	O(3)-C(27)-C(27)#1	26.7(12)
O(3)#2-O(3)-O(3)#3	50.6(14)	C(25)#1-C(27)-C(27)#1	124.7(16)
O(3)#1-O(3)-O(3)#3	50.6(14)	C(27)#3-C(27)-C(27)#2	79.8(6)
C(27)#3-O(3)-O(3)#3	55(3)	O(3)#2-C(27)-C(27)#2	60(7)
C(27)-O(3)-O(3)#3	52(3)	O(3)#1-C(27)-C(27)#2	54(3)
C(27)#1-O(3)-C(25)	38(5)	C(25)#2-C(27)-C(27)#2	150(7)
C(27)#2-O(3)-C(25)	58(4)	O(3)#3-C(27)-C(27)#2	26.4(11)
O(3)#2-O(3)-C(25)	97(4)	O(3)-C(27)-C(27)#2	46.3(19)
O(3)#1-O(3)-C(25)	120(4)	C(25)#1-C(27)-C(27)#2	132(3)
C(27)#3-O(3)-C(25)	136(3)	C(27)#1-C(27)-C(27)#2	20.4(12)
C(27)-O(3)-C(25)	124(2)	C(27)#3-C(27)-C(28)	86(2)
O(3)#3-O(3)-C(25)	80.3(14)	O(3)#2-C(27)-C(28)	139(6)
C(27)#1-O(3)-C(25)#3	19(7)	O(3)#1-C(27)-C(28)	110(3)
C(27)#2-O(3)-C(25)#3	28(3)	C(25)#2-C(27)-C(28)	23(16)
O(3)#2-O(3)-C(25)#3	95(2)	O(3)#3-C(27)-C(28)	136(6)
O(3)#1-O(3)-C(25)#3	78(3)	O(3)-C(27)-C(28)	143(4)
C(27)#3-O(3)-C(25)#3	101(3)	C(25)#1-C(27)-C(28)	41.3(16)
C(27)-O(3)-C(25)#3	104(3)	C(27)#1-C(27)-C(28)	165(2)
O(3)#3-O(3)-C(25)#3	51.5(13)	C(27)#2-C(27)-C(28)	158(3)
C(25)-O(3)-C(25)#3	42(2)	C(27)#3-C(27)-C(28)#3	75(2)
C(27)#1-O(3)-C(25)#1	125(5)	O(3)#2-C(27)-C(28)#3	145(8)
C(27)#2-O(3)-C(25)#1	105(3)	O(3)#1-C(27)-C(28)#3	100(3)
O(3)#2-O(3)-C(25)#1	69(3)	C(25)#2-C(27)-C(28)#3	40(2)
O(3)#1-O(3)-C(25)#1	49(3)	O(3)#3-C(27)-C(28)#3	143(5)
C(27)#3-O(3)-C(25)#1	27(3)	O(3)-C(27)-C(28)#3	126(4)
C(27)-O(3)-C(25)#1	39.5(16)	C(25)#1-C(27)-C(28)#3	25.1(14)
O(3)#3-O(3)-C(25)#1	82.0(8)	C(27)#1-C(27)-C(28)#3	149.6(15)
C(25)-O(3)-C(25)#1	161.9(19)	C(27)#2-C(27)-C(28)#3	154(2)
C(25)#3-O(3)-C(25)#1	125.4(15)	C(28)-C(27)-C(28)#3	17.2(16)
C(27)#1-O(3)-C(28)#1	29(5)	C(27)#3-C(27)-C(26)#1	98(3)
C(27)#2-O(3)-C(28)#1	49(3)	O(3)#2-C(27)-C(26)#1	127(5)
O(3)#2-O(3)-C(28)#1	100(3)	O(3)#1-C(27)-C(26)#1	121(3)
O(3)#1-O(3)-C(28)#1	107(3)	C(25)#2-C(27)-C(26)#1	14(2)
C(27)#3-O(3)-C(28)#1	128(3)	O(3)#3-C(27)-C(26)#1	136(5)
C(27)-O(3)-C(28)#1	122(3)	O(3)-C(27)-C(26)#1	150(4)
O(3)#3-O(3)-C(28)#1	73.0(10)	C(25)#1-C(27)-C(26)#1	52(14)
C(25)-O(3)-C(28)#1	13.3(12)	C(27)#1-C(27)-C(26)#1	177(2)
C(25)#3-O(3)-C(28)#1	29.5(11)	C(27)#2-C(27)-C(26)#1	162(5)
C(25)#1-O(3)-C(28)#1	153.8(13)	C(28)-C(27)-C(26)#1	11.8(18)
C(28)#1-C(25)-C(26)#3	36(3)	C(28)#3-C(27)-C(26)#1	27.1(10)
C(28)#1-C(25)-C(28)#2	22(2)	C(28)#3-C(28)-C(26)#1	124(6)
C(26)#3-C(25)-C(28)#2	54.9(15)	C(28)#3-C(28)-C(25)#2	125(6)
C(28)#1-C(25)-C(27)#1	118(6)	C(26)#1-C(28)-C(25)#2	99(7)
C(26)#3-C(25)-C(27)#1	150(5)	C(28)#3-C(28)-C(26)#2	31(4)
C(28)#2-C(25)-C(27)#1	97(5)	C(26)#1-C(28)-C(26)#2	104(10)
C(28)#1-C(25)-C(25)#3	52(4)	C(25)#2-C(28)-C(26)#2	155(8)

C(26)#3-C(25)-C(25)#3	86(3)	C(28)#3-C(28)-C(25)#1	33(4)
C(28)#2-C(25)-C(25)#3	31(3)	C(26)#1-C(28)-C(25)#1	156(6)
C(27)#1-C(25)-C(25)#3	67(2)	C(25)#2-C(28)-C(25)#1	97(7)
C(28)#1-C(25)-C(27)#2	100(5)	C(26)#2-C(28)-C(25)#1	58(2)
C(26)#3-C(25)-C(27)#2	135(4)	C(28)#3-C(28)-C(27)	88(2)
C(28)#2-C(25)-C(27)#2	81(4)	C(26)#1-C(28)-C(27)	135(9)
C(27)#1-C(25)-C(27)#2	22(2)	C(25)#2-C(28)-C(27)	39(4)
C(25)#3-C(25)-C(27)#2	49.1(19)	C(26)#2-C(28)-C(27)	116(5)
C(28)#1-C(25)-O(3)	136(5)	C(25)#1-C(28)-C(27)	58(3)
C(26)#3-C(25)-O(3)	155(3)	C(28)#3-C(28)-C(27)#3	75(2)
C(28)#2-C(25)-O(3)	114(4)	C(26)#1-C(28)-C(27)#3	153(9)
C(27)#1-C(25)-O(3)	21.7(10)	C(25)#2-C(28)-C(27)#3	55(5)
C(25)#3-C(25)-O(3)	85.5(12)	C(26)#2-C(28)-C(27)#3	101(4)
C(27)#2-C(25)-O(3)	43.9(15)	C(25)#1-C(28)-C(27)#3	43(3)
C(28)#1-C(25)-C(26)	14(4)	C(27)-C(28)-C(27)#3	19(14)
C(26)#3-C(25)-C(26)	49(4)	C(28)#3-C(28)-O(3)#2	94(3)
C(28)#2-C(25)-C(26)	9(2)	C(26)#1-C(28)-O(3)#2	123(9)
C(27)#1-C(25)-C(26)	104(2)	C(25)#2-C(28)-O(3)#2	31(4)
C(25)#3-C(25)-C(26)	37.5(15)	C(26)#2-C(28)-O(3)#2	124(5)
C(27)#2-C(25)-C(26)	86(2)	C(25)#1-C(28)-O(3)#2	67(3)
O(3)-C(25)-C(26)	121.6(17)	C(27)-C(28)-O(3)#2	12.1(13)
C(27)#3-C(28)-O(3)#2	30.9(12)		

Tabelle 4 Anisotrope Fehlordnungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. Der anisotrope Fehlordnungsfaktorexponent besitzt die Form:

$$-2p^2 [h^2 a^* U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	43(1)	41(1)	48(1)	-8(1)	13(1)	-6(1)
O(2)	45(1)	49(1)	56(1)	-19(1)	17(1)	-13(1)
N(1)	32(1)	31(1)	36(1)	0(1)	2(1)	-5(1)
C(2)	29(1)	28(1)	35(1)	0(1)	0(1)	-3(1)
N(3)	33(1)	35(1)	41(1)	-5(1)	6(1)	-10(1)
C(4)	37(1)	40(1)	47(1)	-5(1)	6(1)	-18(1)
C(5)	35(1)	36(1)	45(1)	-4(1)	2(1)	-12(1)
C(6)	72(1)	50(1)	48(1)	7(1)	0(1)	-26(1)
C(7)	40(1)	75(2)	77(2)	-23(1)	17(1)	-27(1)
C(8)	67(1)	36(1)	64(1)	-9(1)	13(1)	-17(1)
C(9)	45(1)	67(1)	54(1)	-5(1)	-11(1)	-14(1)
C(10)	27(1)	26(1)	41(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
C(11)	31(1)	31(1)	36(1)	-2(1)	-1(1)	-2(1)
C(12)	33(1)	33(1)	35(1)	3(1)	2(1)	-4(1)
C(13)	27(1)	29(1)	38(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
C(14)	33(1)	34(1)	35(1)	-2(1)	-1(1)	-8(1)
C(15)	32(1)	34(1)	36(1)	5(1)	1(1)	-5(1)
C(16)	29(1)	31(1)	37(1)	3(1)	1(1)	-4(1)
N(17)	36(1)	44(1)	37(1)	-2(1)	4(1)	-13(1)
C(18)	33(1)	47(1)	45(1)	-6(1)	6(1)	-14(1)
C(19)	32(1)	36(1)	48(1)	-4(1)	-3(1)	-4(1)
N(20)	35(1)	36(1)	39(1)	-5(1)	3(1)	-9(1)
C(21)	63(1)	43(1)	77(2)	-4(1)	-18(1)	9(1)
C(22)	44(1)	53(1)	54(1)	-6(1)	-8(1)	-15(1)
C(23)	42(1)	93(2)	80(2)	-28(1)	23(1)	-20(1)
C(24)	61(1)	51(1)	54(1)	9(1)	3(1)	-25(1)
O(3)	92(12)	91(12)	134(15)	1(11)	31(11)	31(7)

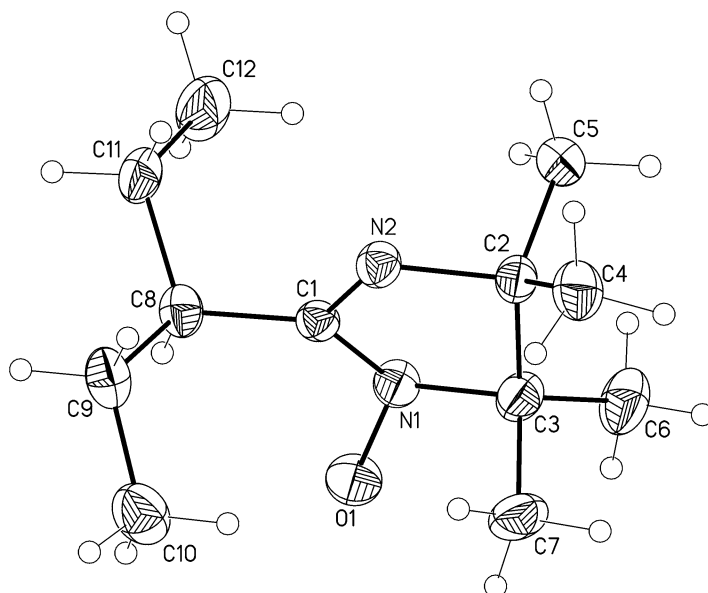
Anhang – Daten der Röntgenstrukturanalysen

C(25)	91(14)	93(11)	94(14)	13(11)	25(12)	45(10)
C(26)	51(6)	54(7)	130(17)	2(7)	32(7)	-16(4)
C(27)	270(40)	80(30)	84(17)	3(12)	-10(20)	130(20)
C(28)	51(6)	54(7)	130(17)	2(7)	32(7)	-16(4)

Tabelle 5 Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Fehlordnungparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(6A)	6060	9059	4781	85
H(6B)	6706	8820	3899	85
H(6C)	5941	8388	4032	85
H(7A)	4779	8999	3204	96
H(7B)	4922	9513	4259	96
H(7C)	4801	9772	2921	96
H(8A)	6223	8252	1049	83
H(8B)	5709	8058	2035	83
H(8C)	6518	8165	2316	83
H(9A)	5636	9318	411	83
H(9B)	5352	9931	1277	83
H(9C)	5010	9128	1155	83
H(11)	7254	10708	753	39
H(12)	8026	11631	653	40
H(14)	8122	11741	4015	41
H(15)	7310	10835	4128	41
H(16)	8346	12867	2099	39
H(25)	9277	11909	1255	47
H(20)	8958	13063	3485	44
H(21A)	10021	11701	4037	91
H(22B)	9789	11470	2746	91
H(22C)	10598	11762	3074	91
H(22A)	10242	12949	4446	76
H(22B)	10033	13583	3694	76
H(22C)	10744	13092	3458	76
H(23A)	10405	12584	276	108
H(23B)	10494	11939	1118	108
H(23C)	10871	12672	1350	108
H(24A)	9636	13611	772	83
H(24B)	9340	13720	2024	83
H(24C)	10154	13783	1674	83
H(25A)	3170	2801	4218	112
H(25B)	2954	2023	3962	112
H(26A)	2307	2461	5264	118
H(26B)	2058	3078	4482	118
H(26C)	1840	2290	4224	118
H(27A)	2196	1910	2066	174
H(27B)	1878	2645	1825	174
H(28A)	2131	2087	241	118
H(28B)	2609	2768	330	118
H(28C)	2934	2017	577	118

4 Daten der Röntgenstrukturanalyse von 2-[1-Ethyl(propyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxid (20)



Summenformel:	$C_{12}H_{23}N_2O \times C_2H_6O$
Molekulargewicht:	257.39 g/mol
Messtemperatur:	203 (2) K
Röntgendiffraktometer:	Siemens SMART CCD area detector system
Diffraktometer-Software:	Bruker AXS SMART V. 5.054 1997/98
Diffraktometer-Mess-	
Methode:	Datenansammlung Omega bei 0.3° Scan-Breite; 2 Durchläufe mit 720 frames, $\phi = 0^\circ$, 270° und 2 Durchläufe mit 436 frames, $\phi = 88^\circ$, 180°
Datenreduktion:	Bruker AXS SAINT program V. 6.02A
Absorptionskorrektur:	Bruker AXS SADABS program multiscan V. 2.03
Strukturauflösung:	Bruker AXS SHELXTL V. 6.12 DOS/WIN95/NT/2000/ME
Strukturverfeinerung:	Bruker AXS SHELXTL V. 6.12 DOS/WIN95/NT/2000/ME
Strahlung:	Mo K_α (Graphitmonochromator), $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

Messbedingungen:

Kristallgröße [mm]:	0.27 x 0.21 x 0.07
Reflexe (Gesamt, unabhängig):	12209, 2256 [$R_{(int)}=0.0371$]

Zellkonstanten:

Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	$Pna2_1$

$$a = 19.144 (17) \overset{\circ}{\text{Å}} \quad \alpha = 90^\circ$$

$$b = 8.487 (8) \overset{\circ}{\text{Å}} \quad \beta = 90^\circ$$

$$c = 9.567 (9) \overset{\circ}{\text{Å}} \quad \gamma = 90^\circ$$

$$\text{Volumen:} \quad 1554 (2) \overset{\circ}{\text{Å}}^3; Z = 4$$

Tabelle 1 Atom-Koordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Fehlordnungparameter ($\overset{\circ}{\text{Å}}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
O(1)	9644(1)	5095(3)	14013(3)	58(1)
O(2)	9151(2)	-2261(3)	13427(4)	70(1)
N(1)	9088(1)	4023(3)	13984(3)	44(1)
N(2)	8672(1)	1662(3)	13617(3)	43(1)
C(1)	9119(2)	2735(4)	13173(4)	37(1)
C(2)	8230(2)	2309(4)	14782(4)	43(1)
C(3)	8706(2)	3663(5)	15313(4)	51(1)
C(4)	8077(2)	1006(5)	15824(5)	61(1)
C(5)	7551(2)	2865(5)	14110(5)	58(1)
C(6)	8329(3)	5091(5)	15866(5)	70(1)
C(7)	9244(3)	3081(6)	16403(4)	66(1)
C(8)	9571(2)	2579(4)	11903(4)	47(1)
C(9)	10143(2)	1308(5)	12142(4)	59(1)
C(10)	10610(2)	1655(6)	13386(6)	75(1)
C(11)	9133(2)	2227(6)	10593(4)	61(1)
C(12)	8598(3)	3487(8)	10265(5)	90(2)
C(13)	8279(2)	-1077(4)	12328(4)	51(1)
C(14)	8616(2)	-2142(5)	12654(5)	55(1)

Tabelle 2 Bindungslängen [$\overset{\circ}{\text{Å}}$]

O(1)-N(1)	1.400(4)	C(2)-C(3)	1.553(6)
O(2)-C(14)	1.268(6)	C(3)-C(6)	1.507(6)
N(1)-C(1)	1.341(5)	C(3)-C(7)	1.546(6)
N(1)-C(3)	1.499(5)	C(8)-C(11)	1.537(6)
N(2)-C(1)	1.320(4)	C(8)-C(9)	1.555(5)
N(2)-C(2)	1.503(5)	C(9)-C(10)	1.517(7)
C(1)-C(8)	1.497(5)	C(11)-C(12)	1.514(7)
C(2)-C(4)	1.517(6)	C(13)-C(14)	1.154(6)
C(2)-C(5)	1.525(6)		

Tabelle 3 Bindungswinkel [°]

C(1)-N(1)-O(1)	120.5(3)	N(1)-C(3)-C(6)	111.6(3)
C(1)-N(1)-C(3)	110.2(3)	N(1)-C(3)-C(7)	108.2(3)
O(1)-N(1)-C(3)	119.1(3)	C(6)-C(3)-C(7)	109.8(4)
C(1)-N(2)-C(2)	110.6(3)	N(1)-C(3)-C(2)	99.2(3)
N(2)-C(1)-N(1)	110.3(3)	C(6)-C(3)-C(2)	115.4(4)

N(2)-C(1)-C(8)	125.1(3)	C(7)-C(3)-C(2)	112.1(3)
N(1)-C(1)-C(8)	124.5(3)	C(1)-C(8)-C(11)	111.4(3)
N(2)-C(2)-C(4)	109.2(3)	C(1)-C(8)-C(9)	110.4(3)
N(2)-C(2)-C(5)	106.3(3)	C(11)-C(8)-C(9)	111.7(3)
C(4)-C(2)-C(5)	109.8(3)	C(10)-C(9)-C(8)	113.3(4)
N(2)-C(2)-C(3)	100.5(3)	C(12)-C(11)-C(8)	113.6(4)
C(4)-C(2)-C(3)	115.9(3)	C(13)-C(14)-O(2)	132.2(4)
C(5)-C(2)-C(3)	114.2(3)		

Tabelle 4 Anisotrope Fehlordnungparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. Der anisotrope Fehlordnungsfaktorexponent besitzt die Form:

$$-2p^2 [h^2 a^* U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$$

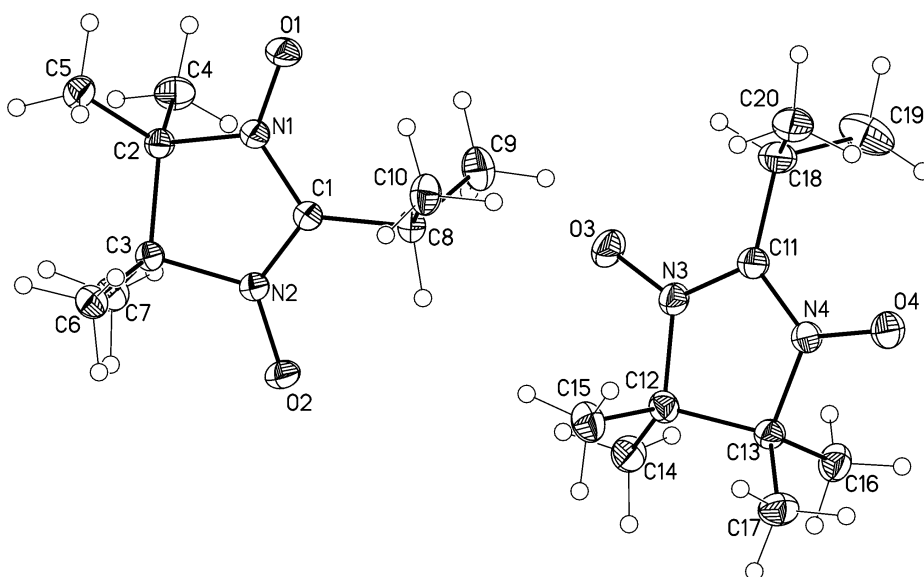
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	58(2)	49(1)	66(2)	-3(1)	1(2)	-16(1)
O(2)	76(2)	49(2)	84(2)	4(1)	-16(2)	-4(1)
N(1)	47(2)	40(2)	47(2)	0(1)	4(1)	-8(1)
N(2)	46(2)	40(1)	43(2)	-4(1)	2(1)	-2(1)
C(1)	36(2)	38(2)	38(2)	1(1)	-3(1)	3(1)
C(2)	44(2)	45(2)	40(2)	-5(2)	6(2)	-1(2)
C(3)	58(2)	55(2)	40(2)	-4(2)	3(2)	-8(2)
C(4)	63(2)	63(2)	58(2)	7(2)	13(2)	-5(2)
C(5)	44(2)	77(3)	53(2)	-5(2)	-1(2)	4(2)
C(6)	92(3)	56(2)	63(3)	-17(2)	21(2)	-8(2)
C(7)	69(3)	89(3)	40(2)	6(2)	-12(2)	-16(2)
C(8)	48(2)	45(2)	49(2)	1(2)	11(2)	-2(2)
C(9)	53(2)	62(2)	61(3)	7(2)	15(2)	13(2)
C(10)	58(2)	94(3)	74(3)	18(3)	2(2)	12(2)
C(11)	62(3)	85(3)	36(2)	-1(2)	9(2)	6(2)
C(12)	86(4)	137(5)	46(2)	6(3)	-2(2)	34(4)
C(13)	59(2)	31(2)	64(3)	-13(2)	-34(2)	2(2)
C(14)	69(3)	43(2)	54(2)	-14(2)	-13(2)	-17(2)

Tabelle 5 Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Fehlordnungparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(2)	9242	-3208	13550	105
H(4A)	8511	490	16080	92
H(4B)	7863	1456	16651	92
H(4C)	7762	242	15411	92
H(5A)	7326	1984	13647	87
H(5B)	7243	3279	14827	87
H(5C)	7650	3683	13431	87
H(6A)	7973	5395	15197	105
H(6B)	8110	4834	16752	105

H(6C)	8653	5957	15998	105
H(7A)	9615	3852	16497	99
H(7B)	9013	2943	17297	99
H(7C)	9440	2084	16101	99
H(8A)	9805	3565	11756	57
H(9A)	9915	319	12311	71
H(9B)	10425	1193	11318	71
H(10A)	10341	1667	14245	112
H(10B)	10974	864	13453	112
H(10C)	10820	2682	13239	112
H(11A)	9437	2090	9804	73
H(11B)	8887	1256	10736	73
H(12A)	8836	4466	10052	134
H(12B)	8321	3165	9465	134
H(12C)	8295	3639	11066	134
H(13A)	7910	-1409	11716	77
H(13B)	8082	-601	13149	77
H(13C)	8569	-324	11855	77
H(14A)	8284	-2868	13043	66
H(14B)	8759	-2598	11781	66

5 Daten der Röntgenstrukturanalyse von 2-Isopropyl-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1 oxid (17)



Summenformel:	$C_{10}H_{19}N_2O_2$
Molekulargewicht:	199.27 g/mol
Messtemperatur:	203 (2) K
Röntgendiffraktometer:	Siemens SMART CCD area detector system
Diffraktometer-Software:	Bruker AXS SMART V. 5.054 1997/98
Diffraktometer-Mess-	

Anhang – Daten der Röntgenstrukturanalysen

Methode:	Datenansammlung Omega bei 0.3° Scan-Breite; 2 Durchläufe mit 720 frames, phi = 0°, 270° und 2 Durchläufe mit 436 frames, phi = 88°, 180°
Datenreduktion:	Bruker AXS SAINT program V. 6.02A
Absorptionskorrektur:	Bruker AXS SADABS program multiscan V. 2.03
Strukturauflösung:	Bruker AXS SHELXTL V. 6.12 DOS/WIN95/NT/2000/ME
Strukturverfeinerung:	Bruker AXS SHELXTL V. 6.12 DOS/WIN95/NT/2000/ME
Strahlung:	Mo K α (Graphitmonochromator), $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

Messbedingungen:

Kristallgröße [mm]:	0.47 x 0.13 x 0.11
Reflexe (Gesamt, unabhängig):	14006, 5475 [$R_{(int)}=0.0287$]

Zellkonstanten:

Kristallsystem:	triklin
Raumgruppe:	$P1$
$a = 6.141 (2) \text{ \AA}$	$\alpha = 75.547^\circ$
$b = 13.788 (5) \text{ \AA}$	$\beta = 83.808^\circ$
$c = 13.984 (5) \text{ \AA}$	$\gamma = 83.309^\circ$
Volumen:	$1134.9 (7) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$

Tabelle 1 Atom-Koordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Fehlordnungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
N(1)	-82(2)	6790(1)	8830(1)	31(1)
N(2)	1527(2)	8179(1)	8241(1)	29(1)
N(3)	5051(2)	7358(1)	4180(1)	34(1)
N(4)	3383(2)	7795(1)	2810(1)	35(1)
O(1)	-1173(2)	6037(1)	8879(1)	45(1)
O(2)	2214(2)	8971(1)	7637(1)	38(1)
O(3)	5840(2)	6817(1)	4976(1)	46(1)
O(4)	2289(2)	7753(1)	2088(1)	48(1)
C(1)	321(2)	7525(1)	8017(1)	29(1)
C(2)	1180(2)	6851(1)	9674(1)	30(1)
C(3)	1773(2)	7960(1)	9337(1)	29(1)
C(4)	3170(2)	6068(1)	9688(1)	42(1)
C(5)	-251(2)	6595(1)	10646(1)	38(1)
C(6)	118(2)	8711(1)	9741(1)	37(1)
C(7)	4093(2)	8117(1)	9519(1)	39(1)
C(8)	-386(2)	7590(1)	7011(1)	34(1)
C(9)	896(3)	6755(1)	6576(1)	51(1)
C(10)	-2877(2)	7550(1)	7033(1)	43(1)

C(11)	3868(2)	7031(1)	3584(1)	35(1)
C(12)	5174(2)	8474(1)	3872(1)	33(1)
C(13)	4559(2)	8701(1)	2781(1)	32(1)
C(14)	7467(2)	8725(1)	3994(1)	42(1)
C(15)	3471(2)	8934(1)	4557(1)	45(1)
C(16)	6554(2)	8672(1)	2030(1)	43(1)
C(17)	3064(2)	9654(1)	2441(1)	45(1)
C(18)	3286(3)	5976(1)	3757(1)	47(1)
C(19)	4576(4)	5469(2)	2981(2)	74(1)
C(20)	815(3)	5919(1)	3772(1)	54(1)

Tabelle 2 Anisotrope Fehlordnungparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. Der anisotrope Fehlordnungsfaktorexponent besitzt die Form:

$$-2p^2 [h^2 a^* U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
N(1)	36(1)	29(1)	30(1)	-6(1)	-5(1)	-8(1)
N(2)	32(1)	27(1)	28(1)	-5(1)	-3(1)	-5(1)
N(3)	37(1)	37(1)	29(1)	-6(1)	-7(1)	-7(1)
N(4)	39(1)	34(1)	32(1)	-6(1)	-10(1)	-8(1)
O(1)	57(1)	36(1)	44(1)	-4(1)	-11(1)	-22(1)
O(2)	46(1)	32(1)	35(1)	0(1)	-2(1)	-13(1)
O(3)	55(1)	50(1)	33(1)	0(1)	-17(1)	-6(1)
O(4)	60(1)	50(1)	39(1)	-5(1)	-23(1)	-16(1)
C(1)	32(1)	28(1)	28(1)	-7(1)	-4(1)	-3(1)
C(2)	31(1)	29(1)	30(1)	-5(1)	-6(1)	-4(1)
C(3)	31(1)	29(1)	28(1)	-7(1)	-5(1)	-5(1)
C(4)	38(1)	33(1)	52(1)	-5(1)	-6(1)	3(1)
C(5)	44(1)	41(1)	30(1)	-5(1)	-1(1)	-11(1)
C(6)	43(1)	34(1)	37(1)	-12(1)	-3(1)	-1(1)
C(7)	36(1)	44(1)	39(1)	-8(1)	-8(1)	-12(1)
C(8)	41(1)	36(1)	26(1)	-9(1)	-3(1)	-7(1)
C(9)	57(1)	59(1)	43(1)	-25(1)	2(1)	-1(1)
C(10)	42(1)	57(1)	35(1)	-14(1)	-10(1)	-5(1)
C(11)	40(1)	33(1)	33(1)	-6(1)	-9(1)	-6(1)
C(12)	33(1)	36(1)	32(1)	-10(1)	-3(1)	-7(1)
C(13)	34(1)	31(1)	31(1)	-5(1)	-5(1)	-7(1)
C(14)	38(1)	49(1)	41(1)	-9(1)	-8(1)	-13(1)
C(15)	44(1)	53(1)	44(1)	-22(1)	1(1)	-6(1)
C(16)	43(1)	52(1)	33(1)	-10(1)	2(1)	-10(1)
C(17)	45(1)	35(1)	51(1)	-2(1)	-10(1)	-3(1)
C(18)	60(1)	33(1)	48(1)	-4(1)	-17(1)	-10(1)
C(19)	70(1)	46(1)	113(2)	-35(1)	-4(1)	1(1)
C(20)	63(1)	48(1)	54(1)	-8(1)	-3(1)	-25(1)

Tabelle 3 Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Fehlordnungparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(4A)	2669	5403	9813	63

H(4B)	4074	6092	10208	63
H(4C)	4027	6215	9054	63
H(5A)	-1660	6993	10577	58
H(5B)	475	6742	11169	58
H(5C)	-479	5886	10810	58
H(6A)	430	9392	9406	56
H(6B)	236	8607	10446	56
H(6C)	-1360	8608	9628	56
H(7A)	5153	7709	9184	58
H(7B)	4263	7922	10225	58
H(7C)	4339	8821	9265	58
H(8)	66	8268	6630	41
H(9A)	2461	6811	6554	77
H(9B)	486	6820	5911	77
H(9C)	552	6105	6989	77
H(10A)	-3291	6924	7472	65
H(10B)	-3271	7590	6370	65
H(10C)	-3643	8112	7271	65
H(14A)	7718	8547	4692	63
H(14B)	7580	9439	3729	63
H(14C)	8559	8348	3641	63
H(15A)	2022	8758	4488	68
H(15B)	3481	9660	4380	68
H(15C)	3832	8673	5238	68
H(16A)	7504	8060	2247	64
H(16B)	7361	9250	1976	64
H(16C)	6062	8690	1389	64
H(17A)	2648	9690	1782	67
H(17B)	3836	10233	2426	67
H(17C)	1754	9649	2896	67
H(18)	3874	5607	4433	56
H(19A)	4185	5831	2325	111
H(19B)	4221	4779	3108	111
H(19C)	6141	5477	3021	111
H(20A)	39	6290	4231	81
H(20B)	494	5221	3982	81
H(20C)	341	6209	3113	81

Tabelle 4 Bindungswinkel [°]

O(1)-N(1)-C(1)-N(2)	-179.45(11)	O(3)-N(3)-C(11)-C(18)	-0.1(2)
C(2)-N(1)-C(1)-N(2)	-7.96(14)	C(12)-N(3)-C(11)-C(18)	-174.18(12)
O(1)-N(1)-C(1)-C(8)	-1.4(2)	O(3)-N(3)-C(12)-C(14)	44.77(15)
C(2)-N(1)-C(1)-C(8)	170.07(11)	C(11)-N(3)-C(12)-C(14)	-140.88(11)
O(2)-N(2)-C(1)-N(1)	179.77(11)	O(3)-N(3)-C(12)-C(15)	-74.32(14)
C(3)-N(2)-C(1)-N(1)	-7.54(14)	C(11)-N(3)-C(12)-C(15)	100.03(13)
O(2)-N(2)-C(1)-C(8)	1.72(19)	O(3)-N(3)-C(12)-C(13)	166.56(11)
C(3)-N(2)-C(1)-C(8)	174.41(11)	C(11)-N(3)-C(12)-C(13)	-19.08(13)
O(1)-N(1)-C(2)-C(5)	-47.08(15)	O(4)-N(4)-C(13)-C(17)	46.17(16)
C(1)-N(1)-C(2)-C(5)	141.01(11)	C(11)-N(4)-C(13)-C(17)	-142.09(12)
O(1)-N(1)-C(2)-C(4)	71.71(14)	O(4)-N(4)-C(13)-C(16)	-72.48(15)
C(1)-N(1)-C(2)-C(4)	-100.20(12)	C(11)-N(4)-C(13)-C(16)	99.26(13)
O(1)-N(1)-C(2)-C(3)	-169.23(11)	O(4)-N(4)-C(13)-C(12)	168.97(11)
C(1)-N(1)-C(2)-C(3)	18.86(12)	C(11)-N(4)-C(13)-C(12)	-19.28(13)
O(2)-N(2)-C(3)-C(7)	-46.39(14)	N(3)-C(12)-C(13)-N(4)	21.13(11)
C(1)-N(2)-C(3)-C(7)	140.57(11)	C(14)-C(12)-C(13)-N(4)	139.37(11)
O(2)-N(2)-C(3)-C(6)	72.21(13)	C(15)-C(12)-C(13)-N(4)	-92.58(12)

C(1)-N(2)-C(3)-C(6)	-100.83(12)	N(3)-C(12)-C(13)-C(17)	139.81(11)
O(2)-N(2)-C(3)-C(2)	-168.38(10)	C(14)-C(12)-C(13)-C(17)	-101.94(14)
C(1)-N(2)-C(3)-C(2)	18.59(12)	C(15)-C(12)-C(13)-C(17)	26.10(15)
N(1)-C(2)-C(3)-N(2)	-20.63(10)	N(3)-C(12)-C(13)-C(16)	-91.92(12)
C(5)-C(2)-C(3)-N(2)	-138.90(10)	C(14)-C(12)-C(13)-C(16)	26.33(15)
C(4)-C(2)-C(3)-N(2)	92.49(11)	C(15)-C(12)-C(13)-C(16)	154.37(12)
N(1)-C(2)-C(3)-C(7)	-139.27(10)	N(4)-C(11)-C(18)-C(20)	-56.91(19)
C(5)-C(2)-C(3)-C(7)	102.46(13)	N(3)-C(11)-C(18)-C(20)	125.44(15)
C(4)-C(2)-C(3)-C(7)	-26.15(15)	N(4)-C(11)-C(18)-C(19)	67.9(2)
N(1)-C(2)-C(3)-C(6)	92.93(11)	N(3)-C(11)-C(18)-C(19)	-109.77(17)
C(5)-C(2)-C(3)-C(6)	-25.35(14)		
C(4)-C(2)-C(3)-C(6)	-153.95(11)		
N(1)-C(1)-C(8)-C(9)	-68.95(16)		
N(2)-C(1)-C(8)-C(9)	108.78(14)		
N(1)-C(1)-C(8)-C(10)	55.23(17)		
N(2)-C(1)-C(8)-C(10)	-127.04(13)		
O(4)-N(4)-C(11)-N(3)	179.38(12)		
C(13)-N(4)-C(11)-N(3)	8.10(15)		
O(4)-N(4)-C(11)-C(18)	1.4(2)		
C(13)-N(4)-C(11)-C(18)	-169.86(13)		
O(3)-N(3)-C(11)-N(4)	-178.08(12)		
C(12)-N(3)-C(11)-N(4)	7.82(15)		

Tabelle 5 Bindungslängen [\AA]

N(1)-C(2)	1.5048(15)	O(4)-N(4)-C(11)	125.96(11)
N(2)-O(2)	1.2859(13)	O(4)-N(4)-C(13)	121.39(10)
N(2)-C(1)	1.3452(15)	C(11)-N(4)-C(13)	112.06(10)
N(2)-C(3)	1.5066(15)	N(1)-C(1)-N(2)	109.26(10)
N(3)-O(3)	1.2835(14)	N(1)-C(1)-C(8)	125.62(10)
N(3)-C(11)	1.3498(16)	N(2)-C(1)-C(8)	125.09(11)
N(3)-C(12)	1.4991(17)	N(1)-C(2)-C(5)	109.88(10)
N(4)-O(4)	1.2868(14)	N(1)-C(2)-C(4)	106.00(10)
N(4)-C(11)	1.3402(17)	C(5)-C(2)-C(4)	109.98(11)
N(4)-C(13)	1.5048(15)	N(1)-C(2)-C(3)	100.86(9)
C(1)-C(8)	1.4948(16)	C(5)-C(2)-C(3)	115.30(10)
C(2)-C(5)	1.5226(17)	C(4)-C(2)-C(3)	113.99(10)
C(2)-C(4)	1.5310(18)	N(2)-C(3)-C(7)	110.30(9)
C(2)-C(3)	1.5579(17)	N(2)-C(3)-C(6)	106.29(10)
C(3)-C(7)	1.5228(17)	C(7)-C(3)-C(6)	109.49(10)
C(3)-C(6)	1.5315(17)	N(2)-C(3)-C(2)	100.88(8)
C(8)-C(9)	1.5331(19)	C(7)-C(3)-C(2)	114.98(10)
C(8)-C(10)	1.5335(19)	C(6)-C(3)-C(2)	114.20(10)
C(11)-C(18)	1.4939(19)	C(1)-C(8)-C(9)	109.80(11)
C(12)-C(14)	1.5248(17)	C(1)-C(8)-C(10)	111.86(10)
C(12)-C(15)	1.5313(18)	C(9)-C(8)-C(10)	111.38(11)
C(12)-C(13)	1.5575(17)	N(4)-C(11)-N(3)	108.89(11)
C(13)-C(17)	1.5155(19)	N(4)-C(11)-C(18)	126.48(11)
C(13)-C(16)	1.5288(18)	N(3)-C(11)-C(18)	124.60(12)
C(18)-C(20)	1.526(2)	N(3)-C(12)-C(14)	110.08(11)
C(18)-C(19)	1.535(3)	N(3)-C(12)-C(15)	106.64(10)
		C(14)-C(12)-C(15)	109.82(11)
O(1)-N(1)-C(1)	125.86(10)	N(3)-C(12)-C(13)	100.64(9)
O(1)-N(1)-C(2)	121.45(10)	C(14)-C(12)-C(13)	115.02(10)

C(1)-N(1)-C(2)	112.14(9)	C(15)-C(12)-C(13)	113.91(11)
O(2)-N(2)-C(1)	125.88(10)	N(4)-C(13)-C(17)	109.98(10)
O(2)-N(2)-C(3)	121.75(9)	N(4)-C(13)-C(16)	106.08(10)
C(1)-N(2)-C(3)	111.96(9)	C(17)-C(13)-C(16)	109.78(11)
O(3)-N(3)-C(11)	125.52(11)	N(4)-C(13)-C(12)	100.96(9)
		C(17)-C(13)-C(12)	115.78(11)
		C(16)-C(13)-C(12)	113.46(10)
		C(11)-C(18)-C(20)	112.43(13)
		C(11)-C(18)-C(19)	109.88(14)
		C(20)-C(18)-C(19)	111.49(14)

6 Daten der Röntgenstruktur von 4,4,5,5-Tetra-methyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-3 oxid-hydrobromid (70)

Summenformel:	C ₇ H ₁₃ BrN ₂ O
Molekulargewicht:	221.10 g/mol
Messtemperatur:	203 (2) K
Röntgendiffraktometer:	Siemens SMART CCD area detector system
Diffraktometer-Software:	Bruker AXS SMART V. 5.054 1997/98
Diffraktometer-Mess-	
Methode:	Datenansammlung Omega bei 0.3° Scan-Breite; 2 Durchläufe mit 720 frames, phi = 0°, 270° und 2 Durchläufe mit 436 frames, phi = 88°, 180°
Datenreduktion:	Bruker AXS SAINT program V. 6.02A
Absorptionskorrektur:	Bruker AXS SADABS program multiscan V. 2.03
Strukturauflösung:	Bruker AXS SHELXTL V. 6.12 DOS/WIN95/NT/2000/ME
Strukturverfeinerung:	Bruker AXS SHELXTL V. 6.12 DOS/WIN95/NT/2000/ME
Strahlung:	Mo K _α (Graphitmonochromator), λ = 0.71073 Å

Messbedingungen:

Kristallgröße [mm]:	0.43 x 0.12 x 0.08
Reflexe (Gesamt, unabhängig):	9848, 2463 [R _(int) =0.0337]

Zellkonstanten:

Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	P2 ₁ /c
a = 6.253 (2) Å	α = 90 °
b = 15.691 (5) Å	β = 105.829 °

$$c = 10.609(5) \text{ \AA}$$

$$\gamma = 90^\circ$$

$$\text{Volumen: } 1001.4(6) \text{ \AA}^3; Z = 4$$

Tabelle 1 Atom-Koordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Fehlordnungparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	5360(1)	3683(1)	3492(1)	39(1)
N(1)	8761(3)	5072(1)	2258(2)	31(1)
C(1)	10711(3)	5056(1)	3113(2)	35(1)
O(1)	7865(3)	4372(1)	1521(1)	43(1)
C(2)	8043(3)	5958(1)	1843(2)	28(1)
N(2)	11345(2)	5826(1)	3559(2)	35(1)
C(3)	9453(3)	6435(1)	3094(2)	29(1)
C(5)	10325(4)	7308(1)	2848(3)	47(1)
C(6)	8240(4)	6493(1)	4159(2)	43(1)
C(7)	8768(4)	6146(2)	610(2)	45(1)
C(8)	5541(3)	6052(1)	1589(2)	42(1)

Tabelle 2 Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$].

N(1)-C(1)	1.306(2)	N(1)-C(2)-C(8)	110.79(14)
N(1)-O(1)	1.3768(19)	N(1)-C(2)-C(7)	107.28(15)
N(1)-C(2)	1.490(2)	C(8)-C(2)-C(7)	111.22(17)
C(1)-N(2)	1.319(2)	N(1)-C(2)-C(3)	98.05(13)
C(2)-C(8)	1.520(3)	C(8)-C(2)-C(3)	114.69(15)
C(2)-C(7)	1.525(3)	C(7)-C(2)-C(3)	113.82(15)
C(2)-C(3)	1.569(2)	C(1)-N(2)-C(3)	109.46(14)
N(2)-C(3)	1.495(2)	N(2)-C(3)-C(5)	110.06(15)
C(3)-C(5)	1.523(3)	N(2)-C(3)-C(6)	107.62(15)
C(3)-C(6)	1.526(3)	C(5)-C(3)-C(6)	110.28(17)
C(1)-N(1)-O(1)	122.49(15)	N(2)-C(3)-C(2)	100.75(13)
C(1)-N(1)-C(2)	111.84(14)	C(5)-C(3)-C(2)	115.35(16)
O(1)-N(1)-C(2)	122.29(14)	C(6)-C(3)-C(2)	112.15(15)
N(1)-C(1)-N(2)	111.36(16)		

Tabelle 3 Anisotrope Fehlordnungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. Der anisotrope Fehlordnungsfaktorexponent besitzt die Form:

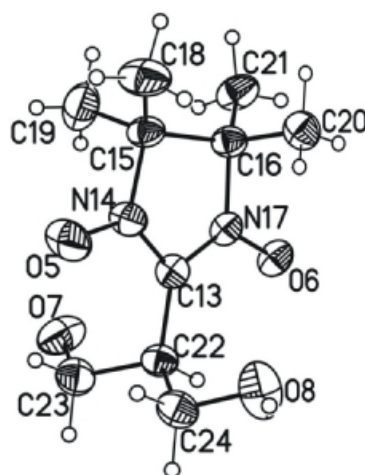
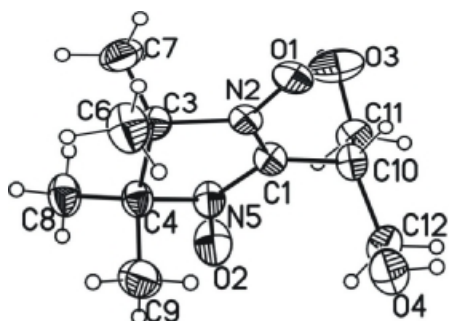
$$-2p^2 [h^2 a^* U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Br(1)	33(1)	44(1)	40(1)	-2(1)	9(1)	-1(1)
N(1)	37(1)	25(1)	31(1)	1(1)	9(1)	1(1)
C(1)	37(1)	36(1)	32(1)	7(1)	11(1)	8(1)
O(1)	60(1)	31(1)	37(1)	-9(1)	15(1)	-3(1)
C(2)	30(1)	26(1)	28(1)	4(1)	8(1)	2(1)
N(2)	30(1)	39(1)	33(1)	3(1)	3(1)	4(1)
C(3)	28(1)	30(1)	29(1)	1(1)	6(1)	-1(1)
C(5)	46(1)	34(1)	58(2)	6(1)	9(1)	-7(1)
C(6)	47(1)	48(1)	37(1)	-12(1)	17(1)	-1(1)
C(7)	56(1)	53(1)	29(1)	9(1)	15(1)	2(1)
C(8)	28(1)	44(1)	50(1)	-5(1)	4(1)	3(1)

Tabelle 4 Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Fehlordnungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(1)	11578	4550	3379	41
H(5A)	11275	7531	3661	71
H(5B)	9083	7692	2516	71
H(5C)	11170	7257	2209	71
H(6A)	7585	5945	4253	64
H(6B)	7078	6920	3918	64
H(6C)	9285	6651	4983	64
H(7A)	10359	6059	791	68
H(7B)	8408	6730	339	68
H(7C)	7999	5763	-84	68
H(8A)	4798	5739	803	63
H(8B)	5134	6649	1474	63
H(8C)	5095	5825	2329	63

7 Daten der Röntgenstrukturanalyse von 2-(1,3-Propandiol)-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (36)



Summenformel:	C ₁₀ H ₁₉ N ₂ O ₄
Molekulargewicht:	231.27 g/mol
Messtemperatur:	223 (2) K
Röntgendiffraktometer:	Siemens SMART CCD area detector system
Diffraktometer-Software:	Bruker AXS SMART V. 5.054 1997/98
Diffraktometer-Mess- Methode:	Datenansammlung Omega bei 0.3° Scan-Breite; 2 Durchläufe mit 720 frames, phi = 0°, 270° und 2 Durchläufe mit 436 frames, phi = 88°, 180°
Datenreduktion:	Bruker AXS SAINT program V. 6.02A
Absorptionskorrektur:	Bruker AXS SADABS program multiscan V. 2.03
Strukturauflösung:	Bruker AXS SHELXTL V. 6.12 DOS/WIN95/NT/2000/ME
Strukturverfeinerung:	Bruker AXS SHELXTL V. 6.12 DOS/WIN95/NT/2000/ME
Strahlung:	Mo K _α (Graphitmonochromator), λ = 0.71073 Å
Messbedingungen:	
Kristallgröße [mm]:	0.33 x 0.15 x 0.07

Reflexe (Gesamt, unabhängig): 14432, 5881 [$R_{(int)}=0.0563$]

Zellkonstanten:

Kristallsystem: monoklin

Raumgruppe: $P2_1$

$$a = 6.367 (2) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$$

$$b = 13.644 (4) \text{ \AA} \quad \beta = 98.056(5)^\circ$$

$$c = 14.091 (4) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$$

Volumen: 1211.9 (6) \AA^3 ; $Z = 4$

Tabelle 1 Atom-Koordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Fehlordnungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
O(1)	7058(2)	8539(1)	2556(1)	37(1)
O(2)	11345(3)	5901(1)	3538(1)	52(1)
O(3)	12776(3)	8142(1)	1987(2)	61(1)
O(4)	6653(2)	6069(1)	1406(1)	48(1)
O(5)	2219(3)	2557(1)	2962(1)	54(1)
O(6)	5469(2)	1459(1)	427(1)	34(1)
O(7)	6029(3)	445(1)	3066(1)	57(1)
O(8)	-215(2)	1026(2)	778(1)	58(1)
C(1)	9340(3)	7204(2)	2815(1)	29(1)
N(2)	8061(2)	7876(1)	3105(1)	29(1)
C(3)	8075(3)	7861(2)	4174(1)	33(1)
C(4)	8928(3)	6805(2)	4409(1)	32(1)
N(5)	10070(3)	6624(1)	3565(1)	33(1)
C(6)	5867(4)	8053(2)	4422(2)	53(1)
C(7)	9608(4)	8665(2)	4581(2)	51(1)
C(8)	10475(4)	6699(2)	5332(2)	42(1)
C(9)	7183(4)	6031(2)	4354(2)	50(1)
C(10)	9803(3)	7074(2)	1819(1)	32(1)
C(11)	12173(3)	7161(2)	1757(2)	37(1)
C(12)	8883(3)	6101(2)	1419(2)	40(1)
C(13)	3655(3)	1760(2)	1731(1)	29(1)
N(14)	3321(3)	2553(1)	2267(1)	35(1)
C(15)	4619(3)	3418(2)	2051(2)	33(1)
C(16)	5155(3)	3129(2)	1040(2)	32(1)
N(17)	4819(2)	2037(1)	1064(1)	29(1)
C(18)	3333(4)	4342(2)	2088(2)	53(1)
C(19)	6560(4)	3433(2)	2821(2)	57(1)
C(20)	3584(4)	3521(2)	208(2)	50(1)

C(21)	7419(4)	3361(2)	881(2)	47(1)
C(22)	2907(3)	748(2)	1884(2)	32(1)
C(23)	3783(4)	393(2)	2888(2)	43(1)
C(24)	483(3)	678(2)	1710(2)	39(1)

Tabelle 2 Bindungslängen [$\overset{\circ}{\text{Å}}$] und Bindungswinkel [$^{\circ}$].

O(1)-N(2)	1.298(2)	C(9)-C(4)-C(3)	113.52(17)
O(2)-N(5)	1.281(2)	O(2)-N(5)-C(1)	125.30(16)
O(3)-C(11)	1.417(3)	O(2)-N(5)-C(4)	122.05(16)
O(4)-C(12)	1.418(3)	C(1)-N(5)-C(4)	111.87(15)
O(5)-N(14)	1.281(2)	C(1)-C(10)-C(12)	109.59(18)
O(6)-N(17)	1.305(2)	C(1)-C(10)-C(11)	111.90(17)
O(7)-C(23)	1.418(3)	C(12)-C(10)-C(11)	112.15(17)
O(8)-C(24)	1.409(3)	O(3)-C(11)-C(10)	107.36(18)
C(1)-N(2)	1.329(2)	O(4)-C(12)-C(10)	111.30(19)
C(1)-N(5)	1.349(3)	N(17)-C(13)-N(14)	108.31(18)
C(1)-C(10)	1.486(3)	N(17)-C(13)-C(22)	126.02(18)
N(2)-C(3)	1.504(3)	N(14)-C(13)-C(22)	125.64(17)
C(3)-C(6)	1.518(3)	O(5)-N(14)-C(13)	125.11(18)
C(3)-C(7)	1.526(3)	O(5)-N(14)-C(15)	122.00(17)
C(3)-C(4)	1.558(3)	C(13)-N(14)-C(15)	112.44(15)
C(4)-N(5)	1.499(3)	N(14)-C(15)-C(18)	109.50(16)
C(4)-C(8)	1.524(3)	N(14)-C(15)-C(19)	106.29(19)
C(4)-C(9)	1.527(3)	C(18)-C(15)-C(19)	110.7(2)
C(10)-C(12)	1.527(3)	N(14)-C(15)-C(16)	100.63(16)
C(10)-C(11)	1.528(3)	C(18)-C(15)-C(16)	115.63(19)
C(13)-N(17)	1.331(2)	C(19)-C(15)-C(16)	113.15(17)
C(13)-N(14)	1.354(3)	N(17)-C(16)-C(21)	110.46(17)
C(13)-C(22)	1.486(3)	N(17)-C(16)-C(20)	106.50(17)
N(14)-C(15)	1.497(3)	C(21)-C(16)-C(20)	110.25(19)
C(15)-C(18)	1.508(3)	N(17)-C(16)-C(15)	100.35(16)
C(15)-C(19)	1.526(3)	C(21)-C(16)-C(15)	114.45(17)
C(15)-C(16)	1.561(3)	C(20)-C(16)-C(15)	114.09(18)
C(16)-N(17)	1.506(3)	O(6)-N(17)-C(13)	125.16(17)
C(16)-C(21)	1.522(3)	O(6)-N(17)-C(16)	121.52(16)
C(16)-C(20)	1.527(3)	C(13)-N(17)-C(16)	113.05(15)
C(22)-C(23)	1.525(3)	C(13)-C(22)-C(23)	110.30(18)
C(22)-C(24)	1.531(3)	C(13)-C(22)-C(24)	111.78(17)
N(2)-C(1)-N(5)	108.84(16)	C(23)-C(22)-C(24)	111.01(17)
N(2)-C(1)-C(10)	125.72(18)	O(7)-C(23)-C(22)	112.17(19)
N(5)-C(1)-C(10)	125.36(17)	O(8)-C(24)-C(22)	107.92(17)
O(1)-N(2)-C(1)	124.68(16)	N(2)-C(3)-C(4)	100.34(15)
O(1)-N(2)-C(3)	122.70(15)	C(6)-C(3)-C(4)	114.67(19)
C(1)-N(2)-C(3)	112.31(16)	C(7)-C(3)-C(4)	113.49(17)
N(2)-C(3)-C(6)	110.60(16)	N(5)-C(4)-C(8)	109.50(16)
N(2)-C(3)-C(7)	106.29(18)	N(5)-C(4)-C(9)	106.00(18)
C(6)-C(3)-C(7)	110.7(2)	C(8)-C(4)-C(9)	110.84(19)
		N(5)-C(4)-C(3)	100.18(15)
		C(8)-C(4)-C(3)	115.75(19)

Tabelle 3 Anisotrope Fehlordnungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. Der anisotrope Fehlordnungsfaktorexponent besitzt die Form:

$$-2p^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O(1)	33(1)	32(1)	45(1)	7(1)	4(1)	11(1)
O(2)	65(1)	48(1)	45(1)	3(1)	11(1)	36(1)
O(3)	34(1)	47(1)	101(2)	-11(1)	2(1)	-5(1)
O(4)	33(1)	67(1)	44(1)	9(1)	3(1)	-9(1)
O(5)	73(1)	41(1)	57(1)	-4(1)	45(1)	0(1)
O(6)	29(1)	39(1)	37(1)	-11(1)	10(1)	2(1)
O(7)	53(1)	37(1)	73(1)	-3(1)	-18(1)	5(1)
O(8)	31(1)	93(2)	49(1)	11(1)	8(1)	12(1)
C(1)	25(1)	30(1)	32(1)	1(1)	5(1)	4(1)
N(2)	26(1)	29(1)	31(1)	2(1)	5(1)	4(1)
C(3)	32(1)	37(1)	32(1)	-3(1)	6(1)	6(1)
C(4)	33(1)	36(1)	29(1)	1(1)	7(1)	5(1)
N(5)	36(1)	34(1)	30(1)	0(1)	5(1)	13(1)
C(6)	45(1)	68(2)	47(1)	4(1)	19(1)	25(1)
C(7)	63(2)	35(1)	53(2)	-9(1)	-5(1)	4(1)
C(8)	47(1)	49(1)	31(1)	4(1)	3(1)	13(1)
C(9)	53(1)	44(2)	52(1)	5(1)	7(1)	-6(1)
C(10)	28(1)	38(1)	29(1)	2(1)	5(1)	5(1)
C(11)	30(1)	41(1)	40(1)	-3(1)	10(1)	-1(1)
C(12)	33(1)	50(1)	37(1)	-8(1)	6(1)	-4(1)
C(13)	26(1)	29(1)	33(1)	-1(1)	6(1)	5(1)
N(14)	40(1)	28(1)	40(1)	-2(1)	19(1)	3(1)
C(15)	34(1)	27(1)	41(1)	-6(1)	13(1)	-2(1)
C(16)	29(1)	31(1)	37(1)	-2(1)	8(1)	-3(1)
N(17)	23(1)	32(1)	31(1)	-6(1)	6(1)	1(1)
C(18)	59(2)	31(1)	75(2)	-6(1)	33(1)	3(1)
C(19)	56(1)	73(2)	40(1)	-11(1)	4(1)	-9(1)
C(20)	58(1)	39(1)	49(1)	6(1)	-2(1)	0(1)
C(21)	40(1)	50(2)	54(1)	-16(1)	23(1)	-17(1)
C(22)	32(1)	26(1)	39(1)	-1(1)	9(1)	2(1)
C(23)	51(1)	32(1)	45(1)	4(1)	5(1)	7(1)
C(24)	34(1)	40(1)	46(1)	4(1)	13(1)	-1(1)

Tabelle 4 Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Fehlordnungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(3)	14081	8170	2143	92
H(4)	6055	6187	856	72
H(7)	6539	-92	2940	86
H(8)	-1506	1144	721	86
H(6A)	5523	8629	4285	79
H(6B)	4860	7611	4061	79
H(6C)	5863	7950	5102	79

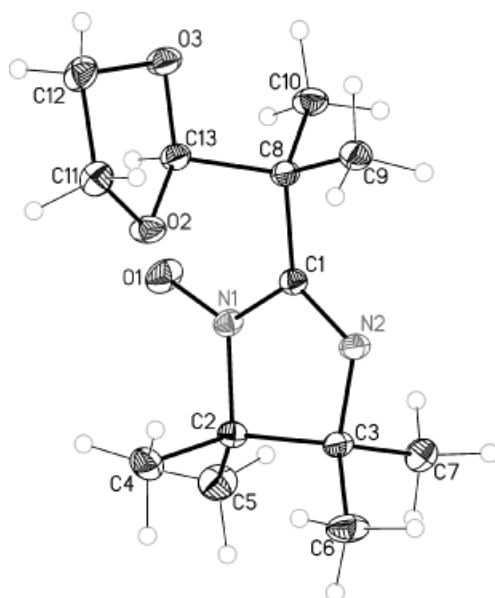
H(7B)	9206	9200	4340	77
H(7C)	9677	8685	5274	77
H(7D)	11012	8532	4417	77
H(8B)	10893	6122	5389	64
H(8C)	11684	7126	5308	64
H(8D)	9770	6878	5874	64
H(9A)	7726	5477	4386	74
H(9B)	6351	6130	4873	74
H(9C)	6268	6085	3745	74
H(10)	9070	7606	1424	38
H(11A)	12454	6999	1109	44
H(11B)	12979	6708	2210	44
H(12A)	9541	5562	1813	48
H(12B)	9215	6012	766	48
H(18A)	3053	4423	2640	79
H(18B)	4136	4897	1903	79
H(18C)	2017	4286	1652	79
H(19A)	6176	3521	3353	85
H(19B)	7289	2807	2827	85
H(19C)	7513	3952	2683	85
H(20A)	3846	3276	-302	74
H(20B)	2153	3337	298	74
H(20C)	3689	4230	184	74
H(21A)	7595	3192	332	70
H(21B)	7670	4060	957	70
H(21C)	8405	3008	1347	70
H(22)	3470	313	1417	38
H(23A)	3337	-286	2964	51
H(23B)	3188	794	3362	51
H(24A)	-129	1075	2182	47
H(24B)	35	-4	1771	47

Tabelle 5 Torsionswinkel [°]

N(5)-C(1)-N(2)-O(1)	-178.61(17)	C(12)-C(10)-C(11)-O(3)	170.04(18)
C(10)-C(1)-N(2)-O(1)	-1.6(3)	C(1)-C(10)-C(12)-O(4)	60.1(2)
N(5)-C(1)-N(2)-C(3)	7.6(2)	C(11)-C(10)-C(12)-O(4)	-174.98(18)
C(10)-C(1)-N(2)-C(3)	-175.38(19)	N(17)-C(13)-N(14)-O(5)	178.34(19)
O(1)-N(2)-C(3)-C(6)	43.9(3)	C(22)-C(13)-N(14)-O(5)	-3.5(3)
C(1)-N(2)-C(3)-C(6)	-142.2(2)	N(17)-C(13)-N(14)-C(15)	-9.2(2)
O(1)-N(2)-C(3)-C(7)	-76.2(2)	C(22)-C(13)-N(14)-C(15)	168.95(18)
C(1)-N(2)-C(3)-C(7)	97.7(2)	O(5)-N(14)-C(15)-C(18)	-45.0(3)
O(1)-N(2)-C(3)-C(4)	165.39(16)	C(13)-N(14)-C(15)-C(18)	142.2(2)
C(1)-N(2)-C(3)-C(4)	-20.7(2)	O(5)-N(14)-C(15)-C(19)	74.6(2)
N(2)-C(3)-C(4)-N(5)	23.52(17)	C(13)-N(14)-C(15)-C(19)	-98.1(2)
C(6)-C(3)-C(4)-N(5)	142.03(18)	O(5)-N(14)-C(15)-C(16)	-167.26(19)
C(7)-C(3)-C(4)-N(5)	-89.5(2)	C(13)-N(14)-C(15)-C(16)	20.0(2)
N(2)-C(3)-C(4)-C(8)	141.11(17)	N(14)-C(15)-C(16)-N(17)	-21.11(18)
C(6)-C(3)-C(4)-C(8)	-100.4(2)	C(18)-C(15)-C(16)-N(17)	-138.94(18)
C(7)-C(3)-C(4)-C(8)	28.1(3)	C(19)-C(15)-C(16)-N(17)	91.9(2)
N(2)-C(3)-C(4)-C(9)	-89.0(2)	N(14)-C(15)-C(16)-C(21)	-139.37(19)
C(6)-C(3)-C(4)-C(9)	29.5(3)	C(18)-C(15)-C(16)-C(21)	102.8(2)
C(7)-C(3)-C(4)-C(9)	158.0(2)	C(19)-C(15)-C(16)-C(21)	-26.4(3)
N(2)-C(1)-N(5)-O(2)	-179.79(19)	N(14)-C(15)-C(16)-C(20)	92.3(2)
C(10)-C(1)-N(5)-O(2)	3.2(3)	C(18)-C(15)-C(16)-C(20)	-25.5(3)
N(2)-C(1)-N(5)-C(4)	10.2(2)	C(19)-C(15)-C(16)-C(20)	-154.7(2)

C(10)-C(1)-N(5)-C(4)	-166.82(18)	N(14)-C(13)-N(17)-O(6)	179.04(16)
C(8)-C(4)-N(5)-O(2)	45.3(3)	C(22)-C(13)-N(17)-O(6)	0.9(3)
C(9)-C(4)-N(5)-O(2)	-74.3(2)	N(14)-C(13)-N(17)-C(16)	-6.9(2)
C(3)-C(4)-N(5)-O(2)	167.45(18)	C(22)-C(13)-N(17)-C(16)	174.96(18)
C(8)-C(4)-N(5)-C(1)	-144.29(19)	C(21)-C(16)-N(17)-O(6)	-45.9(2)
C(9)-C(4)-N(5)-C(1)	96.1(2)	C(20)-C(16)-N(17)-O(6)	73.8(2)
C(3)-C(4)-N(5)-C(1)	-22.2(2)	C(15)-C(16)-N(17)-O(6)	-167.05(15)
N(2)-C(1)-C(10)-C(12)	-113.0(2)	C(21)-C(16)-N(17)-C(13)	139.79(18)
N(5)-C(1)-C(10)-C(12)	63.5(2)	C(20)-C(16)-N(17)-C(13)	-100.5(2)
N(2)-C(1)-C(10)-C(11)	122.0(2)	C(15)-C(16)-N(17)-C(13)	18.6(2)
N(5)-C(1)-C(10)-C(11)	-61.5(3)	N(17)-C(13)-C(22)-C(23)	119.5(2)
C(1)-C(10)-C(11)-O(3)	-66.3(2)	N(14)-C(13)-C(22)-C(23)	-58.3(3)
		N(17)-C(13)-C(22)-C(24)	-116.5(2)
		N(14)-C(13)-C(22)-C(24)	65.7(3)
		C(13)-C(22)-C(23)-O(7)	-55.9(2)
		C(24)-C(22)-C(23)-O(7)	179.65(19)
		C(13)-C(22)-C(24)-O(8)	55.8(2)
		C(23)-C(22)-C(24)-O(8)	179.4(2)

8 Daten der Röntgenstruktur von 2-[1-(1,3-dioxolan-2-yl)-1-methylethyl]-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxid (60)



Summenformel:	C ₁₃ H ₂₃ N ₂ O ₃
Molekulargewicht:	255.33 g/mol
Messtemperatur:	203 (2) K
Röntgendiffraktometer:	Siemens SMART CCD area detector system
Diffraktometer-Software:	Bruker AXS SMART V. 5.054 1997/98

Diffraktometer-Mess-

Methode:	Datenansammlung Omega bei 0.3° Scan-Breite; 2 Durchläufe mit 720 frames, phi = 0°, 270° und 2 Durchläufe mit 436 frames, phi = 88°, 180°
Datenreduktion:	Bruker AXS SAINT program V. 6.02A
Absorptionskorrektur:	Bruker AXS SADABS program multiscan V. 2.03
Strukturauflösung:	Bruker AXS SHELXTL V. 6.12 DOS/WIN95/NT/2000/ME
Strukturverfeinerung:	Bruker AXS SHELXTL V. 6.12 DOS/WIN95/NT/2000/ME
Strahlung:	Mo K _α (Graphitmonochromator), λ = 0.71073 Å

Messbedingungen:

Kristallgröße [mm]:	0.47 x 0.26 x 0.18
Reflexe (Gesamt, unabhängig):	14639, 3409 [R _(int) =0.0382]

Zellkonstanten:

Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	P2 ₁ /n
a = 9.456 (12) Å	α = 90 °
b = 11.434 (14) Å	β = 101.762(2) °
c = 13.048 (16) Å	γ = 90 °
Volumen:	1381.2 (3) Å ³ ; Z = 4

Tabelle 1 Atom-Koordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Fehlordnungparameter (Å² x 10³)

	x	y	z	U(eq)
N(1)	6250(1)	8258(1)	8774(1)	24(1)
N(2)	6852(1)	7163(1)	10217(1)	26(1)
O(1)	5473(1)	8889(1)	8077(1)	38(1)
O(2)	4070(1)	6038(1)	8339(1)	33(1)
O(3)	1974(1)	6830(1)	8612(1)	34(1)
C(1)	5797(1)	7650(1)	9590(1)	22(1)
C(2)	7741(1)	7875(1)	8731(1)	25(1)
C(3)	8226(1)	7454(1)	9884(1)	25(1)
C(4)	7559(2)	6885(1)	7927(1)	39(1)
C(5)	8594(2)	8874(1)	8386(1)	40(1)
C(6)	9190(1)	6380(1)	10022(1)	41(1)
C(7)	8954(1)	8426(1)	10612(1)	38(1)
C(8)	4221(1)	7561(1)	9648(1)	24(1)

C(9)	4059(1)	6711(1)	10524(1)	32(1)
C(10)	3607(1)	8766(1)	9845(1)	33(1)
C(11)	2947(1)	5214(1)	7971(1)	33(1)
C(12)	1584(1)	5938(1)	7840(1)	35(1)
C(13)	3420(1)	7091(1)	8582(1)	26(1)

Tabelle 2 Bindungslängen [$\overset{\circ}{\text{Å}}$] und Bindungswinkel [$^{\circ}$].

N(1)-O(1)	1.2713(12)	C(1)-N(2)-C(3)	109.20(9)
N(1)-C(1)	1.4093(13)	C(13)-O(2)-C(11)	108.04(8)
N(1)-C(2)	1.4883(13)	C(13)-O(3)-C(12)	104.16(8)
N(2)-C(1)	1.2814(14)	N(2)-C(1)-N(1)	112.28(9)
N(2)-C(3)	1.4888(14)	N(2)-C(1)-C(8)	125.90(9)
O(2)-C(13)	1.4170(13)	N(1)-C(1)-C(8)	121.75(9)
O(2)-C(11)	1.4277(14)	N(1)-C(2)-C(5)	110.77(9)
O(3)-C(13)	1.4080(13)	N(1)-C(2)-C(4)	105.56(9)
O(3)-C(12)	1.4283(14)	C(5)-C(2)-C(4)	110.19(10)
C(1)-C(8)	1.5106(14)	N(1)-C(2)-C(3)	98.55(8)
C(2)-C(5)	1.5184(16)	C(5)-C(2)-C(3)	116.74(9)
C(2)-C(4)	1.5296(16)	C(4)-C(2)-C(3)	113.86(10)
C(2)-C(3)	1.5569(14)	N(2)-C(3)-C(6)	108.86(9)
C(3)-C(6)	1.5186(15)	N(2)-C(3)-C(7)	106.89(9)
C(3)-C(7)	1.5308(16)	C(6)-C(3)-C(7)	109.29(10)
C(8)-C(9)	1.5320(15)	N(2)-C(3)-C(2)	104.40(8)
C(8)-C(10)	1.5368(15)	C(6)-C(3)-C(2)	114.56(10)
C(8)-C(13)	1.5385(14)	C(7)-C(3)-C(2)	112.41(9)
C(11)-C(12)	1.5124(17)	C(1)-C(8)-C(9)	109.28(8)
O(1)-N(1)-C(1)	126.85(9)	C(1)-C(8)-C(10)	111.00(9)
O(1)-N(1)-C(2)	123.65(9)	C(9)-C(8)-C(10)	110.18(9)
C(1)-N(1)-C(2)	108.67(8)	C(1)-C(8)-C(13)	106.70(8)
		C(9)-C(8)-C(13)	110.32(9)
		C(10)-C(8)-C(13)	109.30(9)
		O(2)-C(11)-C(12)	103.58(9)
		O(3)-C(12)-C(11)	102.67(9)
		O(3)-C(13)-O(2)	107.08(9)
		O(3)-C(13)-C(8)	110.56(9)
		O(2)-C(13)-C(8)	110.03(8)

Tabelle 3 Anisotrope Fehlordnungsparameter [$\overset{\circ}{\text{Å}}^2 \times 10^3$]. Der anisotrope Fehlordnungsfaktorexponent besitzt die Form:

$$-2p^2 [h^2 a^* U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
N(1)	22(1)	23(1)	26(1)	4(1)	4(1)	2(1)
N(2)	21(1)	31(1)	29(1)	6(1)	6(1)	3(1)
O(1)	33(1)	39(1)	40(1)	19(1)	3(1)	7(1)
O(2)	24(1)	30(1)	45(1)	-13(1)	6(1)	1(1)
O(3)	19(1)	39(1)	44(1)	-12(1)	4(1)	-1(1)
C(1)	22(1)	21(1)	24(1)	-1(1)	5(1)	0(1)
C(2)	22(1)	26(1)	27(1)	1(1)	7(1)	0(1)
C(3)	20(1)	27(1)	28(1)	3(1)	5(1)	2(1)

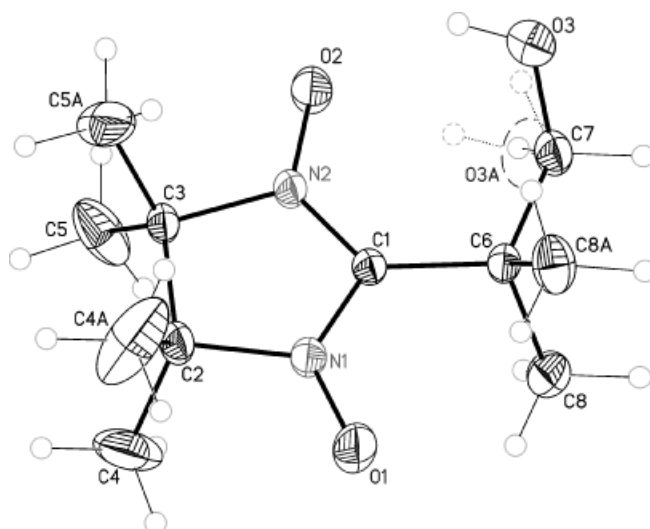
Anhang – Daten der Röntgenstrukturanalysen

C(4)	36(1)	45(1)	37(1)	-14(1)	11(1)	0(1)
C(5)	35(1)	41(1)	45(1)	10(1)	12(1)	-9(1)
C(6)	30(1)	40(1)	54(1)	15(1)	13(1)	15(1)
C(7)	28(1)	50(1)	35(1)	-9(1)	2(1)	-6(1)
C(8)	20(1)	25(1)	27(1)	-2(1)	4(1)	1(1)
C(9)	26(1)	40(1)	32(1)	5(1)	9(1)	-2(1)
C(10)	25(1)	30(1)	43(1)	-9(1)	7(1)	4(1)
C(11)	34(1)	26(1)	36(1)	-2(1)	3(1)	-4(1)
C(12)	28(1)	35(1)	39(1)	-6(1)	-1(1)	-5(1)
C(13)	21(1)	26(1)	30(1)	-3(1)	4(1)	1(1)

Tabelle 4 Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Fehlordnungparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(4A)	6972	6270	8139	59
H(4B)	8498	6572	7883	59
H(4C)	7087	7184	7247	59
H(5A)	8168	9082	7669	59
H(5B)	9588	8633	8429	59
H(5C)	8568	9545	8836	59
H(6A)	9416	6160	10756	61
H(6B)	10076	6553	9787	61
H(6C)	8692	5740	9612	61
H(7A)	8329	9106	10540	58
H(7B)	9863	8634	10424	58
H(7C)	9133	8153	11330	58
H(9A)	4369	5937	10361	48
H(9B)	3054	6683	10587	48
H(9C)	4649	6976	11180	48
H(10A)	4088	9051	10527	49
H(10B)	2579	8698	9823	49
H(10C)	3767	9309	9309	49
H(11A)	2947	4600	8473	39
H(11B)	3054	4875	7318	39
H(12A)	1332	6264	7149	42
H(12B)	790	5480	7973	42
H(13)	3414	7649	8054	31

9 Daten der Röntgenstruktur von 2-[1-Methyl-1-(hydroxymethyl)ethyl]-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (29)



Summenformel:	C ₁₁ H ₂₁ N ₂ O ₃
Molekulargewicht:	229.30 g/mol
Messtemperatur:	203 (2) K
Röntgendiffraktometer:	Siemens SMART CCD area detector system
Diffraktometer-Software:	Bruker AXS SMART V. 5.054 1997/98
Diffraktometer-Mess-	
Methode:	Datenansammlung Omega bei 0.3° Scan-Breite; 2 Durchläufe mit 720 frames, phi = 0°, 270° und 2 Durchläufe mit 436 frames, phi = 88°, 180°
Datenreduktion:	Bruker AXS SAINT program V. 6.02A
Absorptionskorrektur:	Bruker AXS SADABS program multiscan V. 2.03
Strukturauflösung:	Bruker AXS SHELXTL V. 6.12 DOS/WIN95/NT/2000/ME
Strukturverfeinerung:	Bruker AXS SHELXTL V. 6.12 DOS/WIN95/NT/2000/ME
Strahlung:	Mo K _α (Graphitmonochromator), λ = 0.71073 Å

Messbedingungen:

Kristallgröße [mm]:	0.38 x 0.32 x 0.26
Reflexe (Gesamt, unabhängig):	16105, 1690 [R _(int) =0.0177]

Zellkonstanten:

Kristallsystem:	orthorhombisch
-----------------	----------------

Raumgruppe:	<i>Pnma</i>
$a = 11.289(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 10.089(2) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
$c = 11.267(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen:	$1283.1(5) \text{ \AA}^3; Z = 4$

Tabelle 1 Atom-Koordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Fehlordnungparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1128(2)	2500	-222(2)	29(1)
N(1)	2305(1)	2500	-469(1)	38(1)
O(1)	2760(2)	2500	-1503(1)	71(1)
O(2)	25(1)	2500	1547(1)	57(1)
N(2)	1001(1)	2500	955(1)	34(1)
C(2)	3072(2)	2500	602(2)	44(1)
C(3)	2154(2)	2500	1619(2)	33(1)
O(3)	-1362(3)	1296(4)	-107(3)	74(1)
C(4)	3831(3)	1271(4)	542(2)	129(2)
C(5)	2169(2)	1280(3)	2398(2)	77(1)
C(6)	189(2)	2500	-1179(2)	31(1)
C(7)	-1076(2)	2500	-692(2)	46(1)
C(8)	348(2)	1260(2)	-1950(2)	53(1)

Tabelle 2 Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$].

C(1)-N(2)	1.333(2)	C(1)-N(2)-C(3)	113.73(14)
C(1)-N(1)	1.357(2)	N(1)-C(2)-C(4)#1	107.14(17)
C(1)-C(6)	1.513(2)	N(1)-C(2)-C(4)	107.14(17)
N(1)-O(1)	1.273(2)	C(4)#1-C(2)-C(4)	110.5(4)
N(1)-C(2)	1.485(2)	N(1)-C(2)-C(3)	102.18(14)
O(2)-N(2)	1.288(2)	C(4)#1-C(2)-C(3)	114.50(15)
N(2)-C(3)	1.501(2)	C(4)-C(2)-C(3)	114.50(15)
C(2)-C(4)#1	1.508(3)	N(2)-C(3)-C(5)#1	107.41(12)
C(2)-C(4)	1.508(3)	N(2)-C(3)-C(5)	107.41(12)
C(2)-C(3)	1.544(3)	C(5)#1-C(3)-C(5)	109.0(3)
C(3)-C(5)#1	1.512(2)	N(2)-C(3)-C(2)	102.25(13)
C(3)-C(5)	1.512(2)	C(5)#1-C(3)-C(2)	115.03(12)
O(3)-C(7)	1.419(3)	C(5)-C(3)-C(2)	115.03(12)

C(6)-C(7)	1.530(3)	C(1)-C(6)-C(7)	113.48(15)
C(6)-C(8)#1	1.5335(19)	C(1)-C(6)-C(8)#1	108.80(10)
C(6)-C(8)	1.5335(19)	C(7)-C(6)-C(8)#1	108.19(11)
C(7)-O(3)#1	1.419(3)	C(1)-C(6)-C(8)	108.80(10)
O(2)-N(2)-C(3)	118.91(15)	C(7)-C(6)-C(8)	108.19(11)
N(2)-C(1)-N(1)	108.00(15)	C(8)#1-C(6)-C(8)	109.32(19)
N(2)-C(1)-C(6)	129.34(16)	O(3)#1-C(7)-O(3)	117.7(3)
N(1)-C(1)-C(6)	122.66(16)	O(3)#1-C(7)-C(6)	112.24(17)
O(1)-N(1)-C(1)	125.65(17)	O(3)-C(7)-C(6)	112.24(17)
O(1)-N(1)-C(2)	120.51(16)		
C(1)-N(1)-C(2)	113.84(15)		
O(2)-N(2)-C(1)	127.36(15)		

Tabelle 3 Anisotrope Fehlordnungparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. Der anisotrope Fehlordnungsfaktorexponent besitzt die Form:

$$-2p^2 [h^2 a^* U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$$

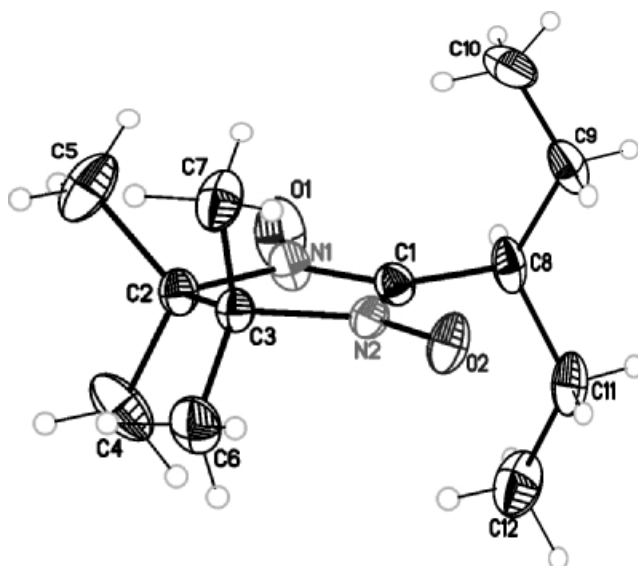
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	26(1)	35(1)	28(1)	0	-1(1)	0
N(1)	27(1)	61(1)	28(1)	0	1(1)	0
O(1)	37(1)	145(2)	30(1)	0	8(1)	0
O(2)	29(1)	111(2)	32(1)	0	6(1)	0
N(2)	24(1)	51(1)	27(1)	0	-1(1)	0
C(2)	25(1)	75(2)	32(1)	0	-2(1)	0
C(3)	26(1)	44(1)	29(1)	0	-5(1)	0
O(3)	60(2)	105(2)	56(2)	16(2)	-5(1)	-37(2)
C(4)	123(2)	206(4)	58(1)	23(2)	23(1)	125(3)
C(5)	44(1)	97(2)	90(2)	57(1)	3(1)	11(1)
C(6)	30(1)	37(1)	27(1)	0	-4(1)	0
C(7)	29(1)	71(1)	38(1)	0	-4(1)	0
C(8)	53(1)	54(1)	52(1)	-19(1)	-13(1)	7(1)

Tabelle 4 Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Fehlordnungparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(3)	-1027	1300	569	111
H(4A)	3318	503	607	193
H(4B)	4398	1268	1189	193
H(4C)	4251	1242	-209	193
H(5A)	1536	1347	2977	116
H(5B)	2924	1226	2806	116
H(5C)	2055	491	1920	116
H(7A)	-1170	3237	-161	55
H(7B)	-1623	2500	-1336	55
H(8A)	1156	1218	-2239	80

H(8B)	-193	1302	-2618	80
H(8C)	178	476	-1481	80

10 Daten der Röntgenstruktur von 2-(1-Ethylpropyl)-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxylimidazolin-1-oxid (19)



Summenformel:	$C_{12}H_{23}N_2O_2$
Molekulargewicht:	227.32 g/mol
Messtemperatur:	203 (2) K
Röntgendiffraktometer:	Siemens SMART CCD area detector system
Diffraktometer-Software:	Bruker AXS SMART V. 5.054 1997/98
Diffraktometer-Mess- Methode:	Datenansammlung Omega bei 0.3° Scan-Breite; 4 Durchläufe mit 600 frames, $\phi = 0^\circ, 90^\circ, 170^\circ, 270^\circ$
Datenreduktion:	Bruker AXS SAINT program V. 6.02A
Absorptionskorrektur:	Bruker AXS SADABS program multiscan V. 2.03
Strukturauflösung:	Bruker AXS SHELXTL V. 6.12 DOS/WIN95/NT/2000/ME
Strukturverfeinerung:	Bruker AXS SHELXTL V. 6.12 DOS/WIN95/NT/2000/ME
Strahlung:	Mo K_α (Graphitmonochromator), $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

Messbedingungen:

Kristallgröße [mm]: 0.38 x 0.26 x 0.11
 Reflexe (Gesamt, unabhängig): 36434, 3411 [$R_{(int)}$]=0.0242]

Zellkonstanten:

Kristallsystem: tetragonal
 Raumgruppe: $P4_32_12$
 $a = 11.8125(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
 $b = 11.8125(8) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$
 $c = 19.546(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
 Volumen: 2727.3(4) \AA^3 ; $Z = 8$

Tabelle 1 Atom-Koordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Fehlordnungparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
N(1)	7234(1)	2996(1)	-711(1)	41(1)
N(2)	6468(1)	2042(1)	126(1)	33(1)
O(1)	7898(1)	3652(1)	-1042(1)	70(1)
O(2)	6284(1)	1648(1)	728(1)	49(1)
C(1)	7281(1)	2782(1)	-38(1)	34(1)
C(2)	6339(1)	2321(1)	-1071(1)	37(1)
C(3)	5688(1)	1781(1)	-462(1)	34(1)
C(4)	6968(2)	1474(2)	-1518(1)	74(1)
C(5)	5647(2)	3101(2)	-1529(1)	76(1)
C(6)	5495(2)	516(2)	-510(1)	62(1)
C(7)	4565(1)	2357(2)	-298(1)	58(1)
C(8)	8096(1)	3335(1)	437(1)	46(1)
C(9)	7485(2)	4035(2)	984(1)	63(1)
C(10)	6609(3)	4832(2)	711(1)	95(1)
C(11)	8939(2)	2499(2)	745(1)	54(1)
C(12)	9616(2)	1833(3)	232(1)	75(1)

Tabelle 2 Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$].

N(1)-O(1)	1.2778(16)	N(2)-C(1)-C(8)	127.00(12)
N(1)-C(1)	1.3413(17)	N(1)-C(1)-C(8)	123.84(12)
N(1)-C(2)	1.4990(17)	N(1)-C(2)-C(4)	105.98(14)
N(2)-O(2)	1.2848(14)	N(1)-C(2)-C(5)	109.46(14)
N(2)-C(1)	1.3372(17)	C(4)-C(2)-C(5)	108.84(17)

N(2)-C(3)	1.5046(16)	N(1)-C(2)-C(3)	101.98(10)
C(1)-C(8)	1.4880(19)	C(4)-C(2)-C(3)	114.26(14)
C(2)-C(4)	1.522(2)	C(5)-C(2)-C(3)	115.61(13)
C(2)-C(5)	1.523(2)	N(2)-C(3)-C(6)	110.05(12)
C(2)-C(3)	1.5557(18)	N(2)-C(3)-C(7)	106.35(11)
C(3)-C(6)	1.514(2)	C(6)-C(3)-C(7)	108.85(15)
C(3)-C(7)	1.524(2)	N(2)-C(3)-C(2)	101.34(10)
C(8)-C(11)	1.526(3)	C(6)-C(3)-C(2)	115.54(13)
C(8)-C(9)	1.532(2)	C(7)-C(3)-C(2)	114.07(13)
C(9)-C(10)	1.497(4)	C(1)-C(8)-C(11)	112.62(13)
C(11)-C(12)	1.505(3)	C(1)-C(8)-C(9)	111.56(14)
N(2)-C(1)-N(1)	109.13(11)	C(11)-C(8)-C(9)	112.42(14)
O(1)-N(1)-C(1)	125.79(12)	C(10)-C(9)-C(8)	114.56(17)
O(1)-N(1)-C(2)	121.17(11)	C(12)-C(11)-C(8)	114.96(15)
C(1)-N(1)-C(2)	112.95(11)		
O(2)-N(2)-C(1)	125.31(11)		
O(2)-N(2)-C(3)	121.36(11)		
C(1)-N(2)-C(3)	113.08(10)		

Tabelle 3 Anisotrope Fehlordnungparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. Der anisotrope Fehlordnungsfaktorexponent besitzt die Form:

$$-2p^2 [h^2 a^* U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
N(1)	52(1)	37(1)	32(1)	3(1)	1(1)	-14(1)
N(2)	33(1)	36(1)	30(1)	4(1)	0(1)	-1(1)
O(1)	94(1)	72(1)	44(1)	16(1)	0(1)	-49(1)
O(2)	46(1)	69(1)	32(1)	18(1)	-2(1)	-13(1)
C(1)	41(1)	31(1)	31(1)	-1(1)	1(1)	-5(1)
C(2)	39(1)	41(1)	29(1)	1(1)	1(1)	-5(1)
C(3)	34(1)	37(1)	29(1)	1(1)	-1(1)	-4(1)
C(4)	71(1)	79(1)	71(1)	-36(1)	33(1)	-23(1)
C(5)	67(1)	95(2)	67(1)	43(1)	-12(1)	-8(1)
C(6)	88(1)	41(1)	59(1)	4(1)	-10(1)	-21(1)
C(7)	35(1)	96(2)	42(1)	0(1)	2(1)	11(1)
C(8)	56(1)	48(1)	36(1)	-3(1)	-2(1)	-20(1)
C(9)	83(1)	56(1)	51(1)	-19(1)	-1(1)	-13(1)
C(10)	147(3)	57(1)	80(2)	-24(1)	-3(2)	26(2)
C(11)	47(1)	73(1)	42(1)	5(1)	-7(1)	-19(1)
C(12)	51(1)	107(2)	67(1)	8(1)	4(1)	9(1)

Tabelle 4 Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Fehlordnungparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(4A)	7490	1877	-1813	111
H(4B)	6424	1064	-1795	111
H(4C)	7385	944	-1234	111
H(5A)	5360	3733	-1264	114
H(5B)	5017	2684	-1725	114
H(5C)	6128	3382	-1893	114
H(6A)	6216	125	-536	94
H(6B)	5055	354	-917	94
H(6C)	5084	261	-109	94
H(7A)	4291	2096	142	87
H(7B)	4017	2169	-650	87
H(7C)	4673	3170	-284	87
H(8)	8531	3859	170	56
H(9A)	8035	4464	1236	76
H(9B)	7128	3522	1299	76
H(10A)	6973	5413	438	142
H(10B)	6210	5182	1089	142
H(10C)	6077	4416	429	142
H(11A)	8527	1979	1030	65
H(11B)	9455	2907	1034	65
H(12A)	9104	1457	-82	112
H(12B)	10071	1271	468	112
H(12C)	10108	2341	-21	112

Lebenslauf

Christoph Loick

Savignystr. 20

45147 Essen

geboren am: 16. Mai 1973 in Dorsten

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig

Schulbildung:	08/1979-07/1983	Urbanus-Grundschule in Dorsten-Rhade
	08/1983-06/1989:	Gerhart-Hauptmann-Realschule in Dorsten Neigungsschwerpunkt:naturwissenschaftlich
	08/1993-07/1995	Hans-Böckler-Kollegschule in Marl, Fach- richtung Chemie Abschluß: Fachhochschulreife
Ausbildung und Berufstätigkeit:	09/1989-01/1993	Ausbildung zum Chemielaboranten bei der Hüls AG in Marl
	01/1993-07/1994	Chemielaborant im Geschäftsführungs- bereich Ethylbenzol/Styrol bei der Hüls AG in Marl
	03/2001-06/2004	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Duisburg-Essen
Zivildienst:	07/1994-09/1995	Altenheim St. Hedwig in Recklinghausen

Hochschul- studium:	10/1995	Chemiestudium im integrierten Studiengang Chemie DII an der Universität Duisburg- Essen
	09/1997	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
	06/2000	mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
	07/2000-02/2001	Anfertigung der Diplomarbeit „Darstellung und Eigenschaften neuer Nitronylnitroxide“ am Institut für Organische Chemie der Universität Duisburg-Essen unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. R. Sustmann
	03/2001-06/2004	Promotion am Institut für Organische Chemie der Universität Duisburg-Essen unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. R. Sustmann
	01/2002-06/2004	gefördert von der Deutschen Forschungsge- meinschaft (Sonderforschungsbereich SFB 452) und der WASAG-Stiftung (Stipendium)

Essen, Juli 2004