

# ZUSCHRIFTEN

## Über den Radikalcharakter von Nitrosoverbindungen

Von Prof. Dr. W. Theilacker, Dipl.-Chem. A. Knop und Dr. H. Uffmann

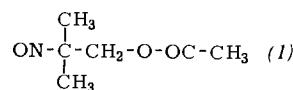
Institut für organische Chemie  
der Technischen Hochschule Hannover

Herrn Prof. Dr. F. Micheel zum 65. Geburtstag gewidmet

Der im festen Zustand farblose, in Lösung tiefblaue Essigsäure(2-methyl-2-nitrosopropyl)ester, der bei einer Umsetzung [1] des Propylens erhalten wurde, zeigt paramagnetische Resonanzabsorption und hat Radikalcharakter [\*].

Wir haben diese Erscheinung näher untersucht und an 0,1 M Benzol- und Toluollösungen bei Raumtemperatur festgestellt, daß N-Nitrosoverbindungen kein ESR-Signal liefern, ebenso wenig Nitrobenzol, Azobenzol, Azoxybenzol und 9,10-Diazaphenanthren-9,10-dioxyd. Auch C-Nitrosoverbindungen, die nur als Monomere vorliegen, wie p-Nitrosodimethylanilin, 2-Chlor-2-nitrosopropan und 1-Chlor-1-nitrosocyclohexan, ergaben ein negatives Resultat.

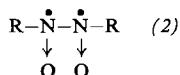
Das ESR-Spektrum von (1) zeigt Hyperfeinstruktur und drei scharfe Banden (Breite 1 Gauss) gleicher Intensität mit einer Aufspaltungskonstante von 14,5 Gauss. Bei aromatischen Nitrosoverbindungen wie Nitrosobenzol, p-Nitrosotoluol und p-Nitroso-chlorbenzol ist das ESR-Spektrum infolge



einer durch Wechselwirkung mit dem aromatischen Kern bedingten Protonen-Hyperfeinstrukturaufspaltung komplizierter, doch ist auch hier die Aufspaltung in drei Bandengruppen (Aufspaltungskonstante bei Nitrosobenzol  $\approx 11$  Gauss) deutlich. Daraus folgt vor allem für (1), daß Stickstoffradikale mit hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit der ungepaarten Elektronen am Stickstoff vorliegen.

Ristau, Rein und Jung [2] finden bei einer alkoholischen Lösung von Nitrosobenzol eine breite Bande, die sie einem Triplettzustand zuordnen. Wir beobachten bei (1) in Toluol keine derartige breite, auf einen Triplettzustand hinweisende, sondern nur drei scharfe Banden mit einem g-Wert  $\approx 2$  und keine weitere Resonanzabsorption im Bereich von 2500 Gauss beiderseits dieser Banden, so daß es sich sicher um keinen Triplettzustand handelt.

Wir nehmen an, daß ein Biradikal (2)



vorliegt, bei dem keine Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons an einem N-Atom mit dem Kernmoment des anderen N-Atoms eintritt, weil das Feld des ungepaarten Elektrons am anderen N-Atom abschirmend wirkt. Unter dieser Voraussetzung enthalten 0,1 M Toluollösungen von (1) und Nitrosobenzol bei Raumtemperatur 6 bzw. 0,04 % dieses Biradikals (2). Der Radikalgehalt steigt nach dem Lösen der festen (dimeren) Nitrosoverbindungen gegenüber der festen Substanz stark an. Das Radikal ist jedoch keine Zwischenstufe der Dissoziation des Dimeren in das Monomere, da die Radikalbildung wesentlich langsamer verläuft und das Gleichgewicht Dimeres  $\rightleftharpoons$  2 Monomere sich schon eingestellt hat, bis eine Probe zur ESR-Messung kommt [\*\*].

Daß die nachgewiesenen Radikale sich von den Dimeren ableiten, scheint uns deshalb sehr wahrscheinlich, weil Nitrosoverbindungen, die nur als Monomere vorliegen, kein ESR-

Spektrum zeigen, und andererseits das ESR-Spektrum des 9-Nitrosotriptycens außer der Kopplung mit dem  $^{14}\text{N}$ -Kern noch eine weitere mit einem Proton (HFS-Aufspaltung: 3 Gauss) anzeigt. Dies kann nur auf eine räumliche Wechselwirkung mit einem bestimmten Proton in einem der aromatischen Ringe zurückzuführen sein. Eine Modellbetrachtung zeigt, daß nur beim Dimeren die Nachbarstellung des Sauerstoffatoms der Nitrosogruppe zu einem Proton sterisch festgelegt ist.

Die ESR-Spektren von (1) und Nitrosobenzol im festen (dimeren) Zustand sind komplizierter. Wir beobachten bei (1) zwar wieder drei scharfe Banden (Aufspaltungskonstante 14,5 Gauss), doch ist dies eine breite flache Bande, die sich über 50 Gauss erstreckt, überlagert. Nitrosobenzol zeigt nur noch eine breite unaufgelöste Doppelbande, die sich über etwa 130 Gauss erstreckt.

Fingegangen am 14. Mai 1965 [Z 4]

[\*] NO kann für das beobachtete ESR-Spektrum nicht verantwortlich sein, denn es zeigt neun Linien mit einer Triplettaufspaltung von 100 Gauss und einer Hyperfeinstrukturkonstante für  $^{14}\text{N}$  von 27 Gauss. Eine Zersetzung zu NO kommt schon deshalb nicht in Frage, weil die Intensität des ESR-Signals über einen Monat konstant ist.

[1] Eine andere Synthese stammt von J. R. Schwartz, J. Amer. chem. Soc. 79, 4353 (1957).

[2] O. Ristau, H. Rein u. F. Jung, Naturwissenschaften 51, 262 (1964).

[\*\*] Aus der Geschwindigkeit der Dissoziation des (diamagnetischen) Dimeren in das Monomere ergibt sich für (1) in Toluol aus der Abnahme des Dimeren (UV-spektroskopisch gemessen) oder der Zunahme des Monomeren (spektroskopisch im Sichtbaren gemessen) eine Aktivierungsenergie der Dissoziation von 22,5 kcal/Mol. Schwartz [1] findet (in Benzol) 23,5 kcal/Mol. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der Radikalbildung bei (1) ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 1 bis 2 kcal/Mol, die aus apparativen Gründen noch sehr unsicher ist.

## Eine neue Umlagerung von ar-Tetralolen mit Perchlorsäure [1]

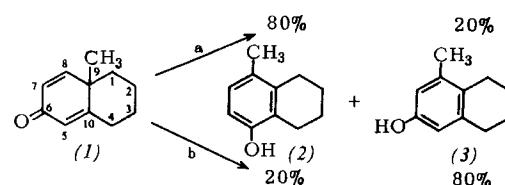
Von Dr. med. W. H. Hopff und Prof. Dr. A. S. Dreiding

Organisch-Chemisches Institut  
der Universität Zürich (Schweiz)

Herrn Prof. Dr. Eugen Müller zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Dienon-Phenol-Umlagerung von 1,2,3,4,6,9-Hexahydro-6-oxo-9-methylnaphthalin (1) mit wenig konz. Schwefelsäure in Essigsäureanhydrid (Bedingung a) fand man ausschließlich 8-Methyltetral-5-ol (2) [2]; mit 30–50-proz. wässrigen Mineralsäuren (Bedingung b) bildete sich vorwiegend 5-Methyltetral-7-ol (3) [3].

Eine gaschromatographische Analyse ergab nun die im Schema 1 aufgeführten quantitativen Resultate [4]. Die Kohlenstoffgerüste der Phenole (2) und (3) bleiben sowohl unter



Schema 1

den Reaktionsbedingungen a als auch b unverändert, woraus wir schließen, daß beide Reaktionen kinetisch kontrolliert sind [5].