

Hans Günter Aurich*) und Friedrich Baer

Nitroxide, V¹⁾

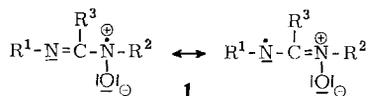
Beziehungen zwischen den ESR-Kopplungskonstanten und der Konformation bei Azomethin-nitroxiden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 16. November 1967)

Die ESR-Spektren der Azomethin-nitroxide **2**–**6** kann man durch Substitution der Phenylkerne mit tert.-Butylgruppen und gegebenenfalls mit Deuterium entscheidend vereinfachen, so daß eine vollständige Analyse möglich wird. Dabei ergibt sich für die Nitroxide **2** und **3** eine relativ große Spindichte an der Nitroxidgruppe und im benachbarten Phenylkern Ar² und eine sehr geringe Spindichte am Azomethin-Stickstoff. Demgegenüber ist in den Nitroxiden **4**–**6** das ungepaarte Elektron in viel stärkerem Maße über das gesamte Molekül delokalisiert. Die Nitroxide **4**–**6** sollten daher nahezu eben gebaut sein, während in den Nitroxiden **2** und **3** die Molekülteile gegeneinander verdreht sein müssen, was auf sterische Ursachen zurückgeführt wird.

Wir haben in der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ die Darstellung von Nitroxiden beschrieben, bei denen eine Azomethin-Gruppe sich in Konjugation mit der Nitroxid-Gruppe befindet. In diesen Azomethin-nitroxiden **1** hat das ungepaarte Elektron die Möglichkeit zur Delokalisierung in die zur Nitroxid-Gruppe benachbarte Azomethin-Gruppe, wie das durch die beiden folgenden Grenzformeln zum Ausdruck gebracht werden kann.



Die Analyse der ESR-Spektren sollte nun Aussagen über das tatsächliche Ausmaß dieser Delokalisierung möglich machen. Während die McConnell-Beziehung²⁾

$$a_{\text{H}} = Q_{\text{CH}}^{\text{H}} \cdot \rho_{\text{C}}^{\pi}$$

*) Teil der Habilitationsschrift H. G. Aurich, Univ. Marburg (Lahn) 1966. Auszugsweise vorgetragen: Euchem-Konferenz über Organische Radikale in Elmau, Oktober 1966 sowie GDCh-Ortsverband Marburg (Lahn) am 28. 4. 1967; vgl. Angew. Chem. **79**, 825 (1967).

¹⁾ IV. Mitteil.: H. G. Aurich, Chem. Ber. **101**, 1761 (1968), vorstehend.

²⁾ H. M. McConnell, J. chem. Physics **24**, 632 und 764 (1956).

den einfachen Zusammenhang zwischen den Kopplungskonstanten a_H von Phenylprotonen und den Spindichten ρ_C an den entsprechenden Positionen des Phenylkerns wiedergibt, wird die Größe der Kopplungskonstanten eines Stickstoffatoms a_N dagegen auch mit von den Spindichten an den Nachbaratomen bestimmt³⁾. Nach den Angaben mehrerer Autoren soll aber bei Nitroxiden die Kopplungskonstante des Stickstoffatoms nur sehr geringfügig oder überhaupt nicht von den Spindichten an den Nachbaratomen, auch von der am Sauerstoffatom, beeinflusst werden^{3b,4)}. Man kann somit die Kopplungskonstante a_N in erster Näherung als Maß für die Spindichte am Nitroxidstickstoff benutzen, entsprechend der vereinfachten Beziehung

$$a_N \approx Q_N^N \cdot \rho_N^\pi$$

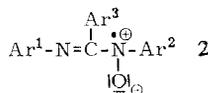
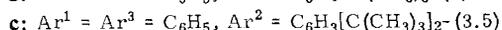
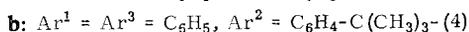
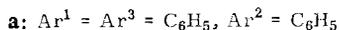
Die gleiche Annahme erscheint auch in Bezug auf den Azomethinstickstoff gerechtfertigt⁵⁾. Wegen der prinzipiellen Schwierigkeiten, die die Festlegung der $\sigma - \pi$ -Parameter Q_N^N bereitet, werden im folgenden nur die Kopplungskonstanten der einzelnen Radikaltypen miteinander verglichen und daraus halbquantitative Aussagen über die Spindichteverteilung abgeleitet.

I. Die Analyse der ESR-Spektren

Wir haben die Kopplungskonstanten der Stickstoffatome und Protonen der Azomethin-nitroxide **1** ermittelt, indem wir die Grundtypen dieser Radikale durch Substitution mit tert.-Butylgruppen bzw. Deuterium so veränderten, daß die ESR-Spektren eindeutig interpretiert werden konnten.

A. [α -Arylimino-benzyl]-aryl-nitroxide und [α -Phenylimino-neopentyl]-aryl-nitroxide

Das ESR-Spektrum des unsubstituierten [α -Phenylimino-benzyl]-phenyl-nitroxids (**2a**) besteht aus drei Liniengruppen zu je 14 Linien, die sich an den Rändern geringfügig überlappen (Abbild. 1).



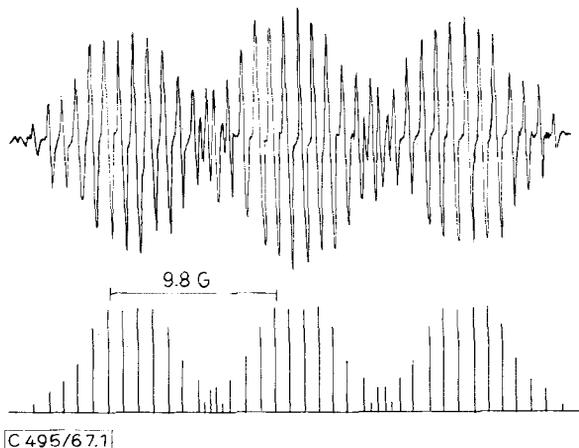
Substitutionen in den Phenylkernen Ar^1 und Ar^3 verändern dieses Spektrum praktisch nicht⁶⁾. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß die Hyperfeinstruktur

3) 3a) B. L. Barton und G. K. Fraenkel, J. chem. Physics **41**, 1455 (1964); 3b) H. Lemaire und A. Rassat, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **61**, 1580 (1964); 3c) P. Smejtek, J. Honzl und V. Metalova, Collect. czechoslov. chem. Commun. **30**, 3875 (1965); 3d) P. Smejtek, Collect. czechoslov. chem. Commun. **31**, 2601 (1966).

4) 4a) F. A. Neugebauer und P. H. H. Fischer, Z. Naturforsch. **21b**, 1036 (1966); 4b) P. B. Ayscough und F. P. Sargent, J. chem. Soc. [London] **B 1966**, 907. Daß für die Anionradikale von Pyridin-N-oxiden andere Schlußfolgerungen gezogen werden, ist verständlich (C. L. Talcott und R. J. Myers, Molecular Physics **12**, 549 (1967)).

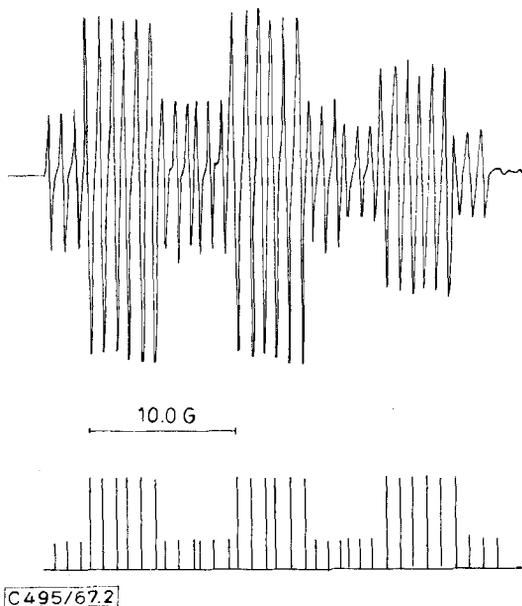
5) A. Carrington und A. D. McLachlan, Introduction to Magnetic Resonance, S. 94, Harper & Row, New York, Evanstone and London and John Weatherhill Inc., Tokyo 1967.

6) H. G. Aurich und F. Baer, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 2517.



Abbild. 1. ESR-Spektrum des [α -Phenylimino-benzyl]-phenyl-nitroxids (**2a**)

nur durch Kopplung mit den beiden Stickstoffatomen und den Phenylprotonen von Ar² hervorgerufen wird. Substitution der beiden *m*-Protonen im Phenylkern Ar² durch tert.-Butylgruppen (**2c**) führt dann zu einem vereinfachten Spektrum (Abbild. 2)⁷⁾.

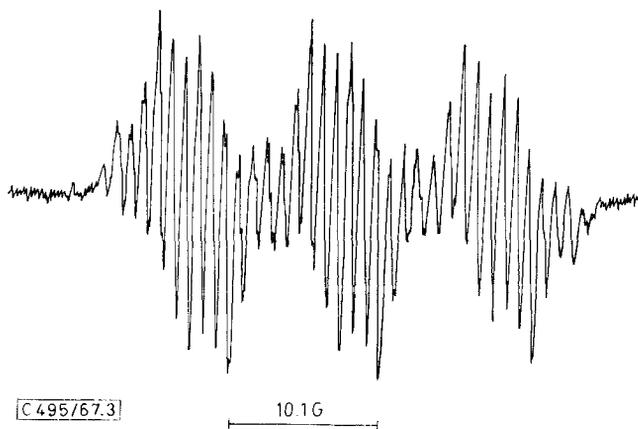
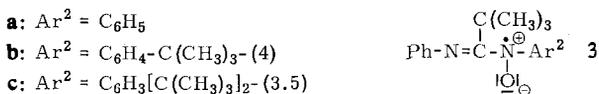


Abbild. 2. ESR-Spektrum des [α -Phenylimino-benzyl]-[3,5-di-tert.-butyl-phenyl]-nitroxids (**2c**)

⁷⁾ Die bei Nitroxiden häufig beobachtete Intensitätsverminderung der äußeren Liniengruppe nach zunehmender Feldstärke ist auf eine Linienverbreiterung infolge von Anisotropieeffekten zurückzuführen, siehe z.B. *K. Umemoto, Y. Deguchi* und *H. Takaki*, *Bull. chem. Soc. Japan* **36**, 560 (1963), und *Y. Deguchi*, ebenda **35**, 260 (1962).

Die Aufspaltung in die drei Liniengruppen wird durch die Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem Stickstoffatom der Nitroxidgruppe verursacht. Die drei gleichwertigen *o*- und *p*-Protonen des Phenylkerns Ar^2 bewirken die Quadruplett-Aufspaltung dieser Liniengruppen im Verhältnis 1:3:3:1, und jede dieser Linien wird durch die Kopplung mit dem Azomethinstickstoff nochmals dreifach im Verhältnis 1:1:1 aufgespalten. Besonders wichtig ist, daß man auf Grund der Intensitätsverhältnisse eindeutig zwischen der Kopplung mit dem Azomethinstickstoff und mit den Phenylprotonen unterscheiden kann. Weiterhin erscheint es bemerkenswert, daß die Protonenkopplungskonstante ungefähr dreimal so groß ist wie die Kopplungskonstante des Azomethinstickstoffs $a_{\text{N(A)}}$ (siehe auch Tab. 1; (A) = Azomethin, (N) = Nitroxid). Mit fast den gleichen Kopplungskonstanten und einer zusätzlichen Aufspaltung durch die *m*-Protonen, die ebenso groß ist wie $a_{\text{N(A)}}$, lassen sich nun auch die Spektren von **2a** und **2b** interpretieren.

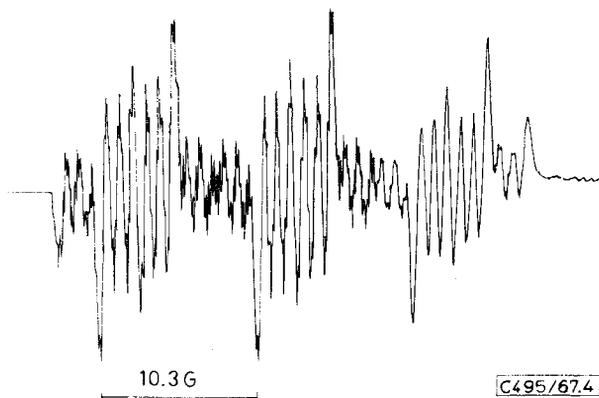
Der Ersatz des mittleren Phenylrestes Ar^3 durch eine tert.-Butylgruppe führt zu den Nitroxiden **3**, deren Spektren ebenso wie die der Nitroxide **2** aus drei Liniengruppen im Abstand von ungefähr 10 Gauß bestehen (Abbild. 3 und 4).



Abbild. 3. ESR-Spektrum des [α -Phenylimino-neopentyl]-phenyl-nitroxids (**3a**)

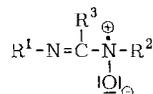
Auch hier erlaubt wieder das Spektrum von **3c** (Abbild. 4) eine eindeutige Zuordnung der Kopplungskonstanten. Die im Vergleich zu **2c** zusätzliche Aufspaltung der Linien mit einer sehr kleinen Kopplungskonstanten ist wahrscheinlich auf die tert.-Butylgruppe am mittleren Kohlenstoffatom zurückzuführen, denn sie ist auch im Spektrum von **3a** (Abbild. 3) angedeutet⁸⁾. Tab. 1 gibt eine Übersicht über die Kopplungskonstanten der Nitroxide **2** und **3**.

⁸⁾ Die bereits erwähnte Linienverbreiterung nach zunehmender Feldstärke⁷⁾ bewirkt hier, daß diese Aufspaltung in der rechten Liniengruppe nicht mehr zu erkennen ist.



Abbild. 4. ESR-Spektrum des [α -Phenylimino-neopentyl]-[3,5-di-tert.-butyl-phenyl]-nitroxids (**3c**)

Tab. I. Kopplungskonstanten der Radikale **2** und **3**

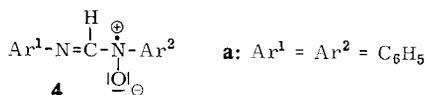


	R ¹	R ²	R ³	a _{N(N)}	a _{N(A)}	a _{H-op(R²)}	a _{H-m(R²)}	a _{H(R³)}
2a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	9.8	0.87	2.6	0.87	-
2b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃ -(4)	C ₆ H ₅	10.1	0.87	2.6	0.87	-
2c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₃ [C(CH ₃) ₃] ₂ -(3,5)	C ₆ H ₅	10.0	0.87	2.52	0.87	-
3a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	10.1	0.88	2.6	0.88	0.19
3b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃ -(4)	C(CH ₃) ₃	10.3	0.88	2.60	0.88	*)
3c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₃ [C(CH ₃) ₃] ₂ -(3,5)	C(CH ₃) ₃	10.3	0.86	2.60	0.86	0.19

*) Nicht aufgelöst.

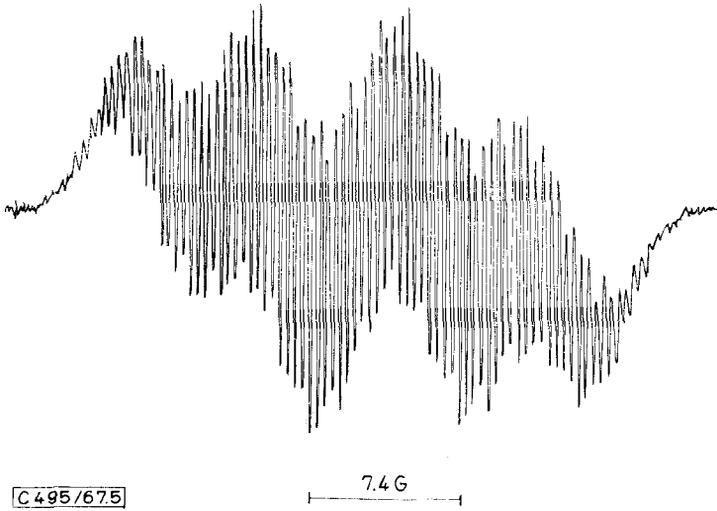
B. Aryliminomethyl-aryl-nitroxide

Grundlegend wird aber das Aussehen der ESR-Spektren verändert, wenn an Stelle des Phenylkerns oder der tert.-Butylgruppe am zentralen Kohlenstoffatom ein Wasserstoffatom tritt (**4**).



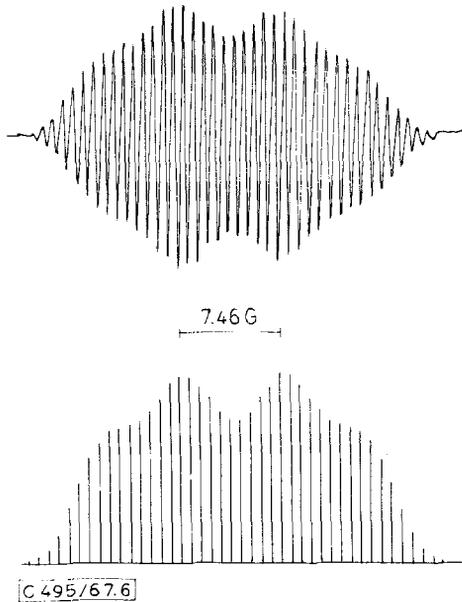
So sind im ESR-Spektrum der unsubstituierten Verbindung **4a** keine drei Liniengruppen erkennbar (Abbild. 5). Es besteht aus über 80 annähernd äquidistanten Linien, deren Abstand nur etwa 0.35 G beträgt.

Der Ersatz der beiden Protonen mit der kleinsten Kopplungskonstanten, nämlich der *m*-Protonen des Phenylkerns Ar¹, durch tert.-Butylgruppen (**4c**) ergibt eine entscheidende Vereinfachung des Spektrums, das nur noch aus 42 äquidistanten



Abbild. 5. ESR-Spektrum des Phenyliminomethyl-phenyl-nitroxids (**4a**)

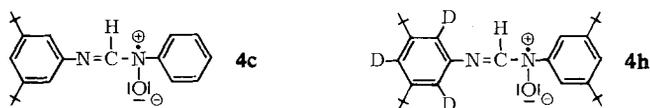
Linien besteht (Abbild. 6). Der Linienabstand beträgt hier 0.75 G. Die beiden äußeren Linien sind wegen ihrer verhältnismäßig geringen Intensität praktisch nicht zu erkennen, werden aber bei größerer Verstärkung deutlich sichtbar.



Abbild. 6. ESR-Spektrum des [3.5-Di-tert.-butyl-phenyliminomethyl]-phenyl-nitroxids (**4c**)

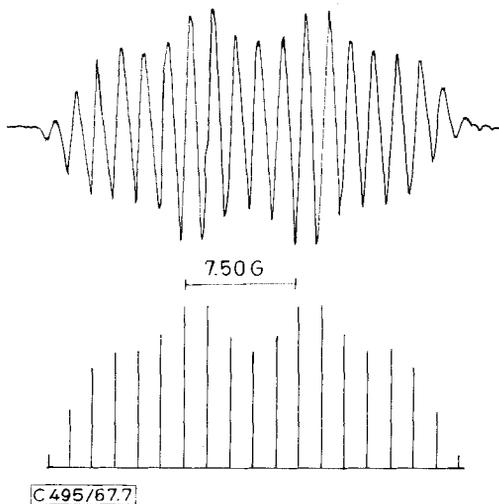
Man kann dieses Spektrum interpretieren, wenn man $a_{N(N)} = 2.5 a_{N(A)} = 5 a_H$ ($4H$) = $10 a_H$ ($5H$) setzt und Werte von ungefähr 7.5, 3.0, 1.5 und 0.75 G zugrundelegt. Mit diesen Daten läßt sich ein theoretisches Spektrum rekonstruieren, das mit dem experimentellen Spektrum sehr gut übereinstimmt.

Die Zuordnung der Protonenkopplungskonstanten erfolgt durch verschiedenartige Substitutionen von Protonen in **4c** durch tert.-Butylgruppen oder Deuterium (siehe Tab. 2: **4d**, **4e**, **4g**, **4h**).



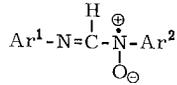
Dabei ergeben sich $a_H \sim 1.5$ G für die *o*- und *p*-Protonen des Phenylkerns Ar² und das Proton am zentralen Kohlenstoffatom und $a_H \sim 0.75$ G für die *m*-Protonen von Ar² und die *o*- und *p*-Protonen von Ar¹. Den eindeutigen Beweis für die Richtigkeit dieser Interpretation liefert das ESR-Spektrum von **4h** (Abbild. 7). Hier tragen nur noch vier gleichwertige Protonen mit $a_H \sim 1.5$ G zur Aufspaltung bei. Das Spektrum besteht daher nur noch aus 19 Linien, deren Intensitäten sehr gut mit der theoretischen Rekonstruktion übereinstimmen.

Erfolglos blieb dagegen der Versuch, durch völlige Deuterierung des Phenylkerns Ar² (**4f**) ein leicht interpretierbares Spektrum zu erhalten. Die wegen der größeren Spindichte in Ar² verglichen mit Ar¹ größere Kopplung mit den Deuteriumkernen führt zu einer so großen Linienzahl, daß die Hyperfeinstruktur nicht mehr aufgelöst werden kann und nur noch die Kopplungskonstante $a_{N(N)}$ erhalten wird.



Abbild. 7. ESR-Spektrum des [3.5-Di-tert.-butyl-2.4.6-trideutero-phenyliminomethyl]-[3.5-di-tert.-butyl-phenyl]-nitroxids (**4h**)

Tab. 2. Kopplungskonstanten der Nitroxide 4



Ar ¹	Ar ²	Ar ²		Ar ¹		CH		
		<i>a</i> N(N)	<i>a</i> N(A)	<i>a</i> H- <i>op</i>	<i>a</i> H- <i>m</i>			
a C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	7.35	2.95	1.47	0.74	0.74	0.37	1.47
b C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃ -(4)	7.38	2.98	1.50	0.75	0.75	0.37	1.50
c C ₆ H ₃ [C(CH ₃) ₃] ₂ -(3.5)	C ₆ H ₅	7.46	2.95	1.47	0.73	0.73	—	1.47
d C ₆ H ₃ [C(CH ₃) ₃] ₂ -(3.5)	C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃ -(4)	7.42	2.98	1.49	0.72	0.72	—	1.49
e C ₆ H ₃ [C(CH ₃) ₃] ₂ -(3.5)	C ₆ H ₃ [C(CH ₃) ₃] ₂ -(3.5)	7.45	3.05	1.47	0.77	0.77	—	1.47
f C ₆ H ₃ [C(CH ₃) ₃] ₂ -(3.5)	C ₆ D ₅	7.4	*)	—	—	*)	—	*)
g C ₆ D ₃ [C(CH ₃) ₃] ₂ -(3.5)	C ₆ H ₅	7.40	2.96	1.46	0.73	—	—	1.46
h C ₆ D ₃ [C(CH ₃) ₃] ₂ -(3.5)	C ₆ H ₃ [C(CH ₃) ₃] ₂ -(3.5)	7.50	3.04	1.48	—	—	—	1.48
i C ₆ H ₃ [C(CH ₃) ₃] ₂ -(2.5)	C ₆ H ₅	7.35	2.98	1.43	0.70	0.70	0.31	1.43
k C ₆ H ₃ [C(CH ₃) ₃] ₂ -(2.5)	C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃ -(4)	7.38	2.97	1.50	0.68	0.68	*)	1.50
l C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃ -(4)	C ₆ H ₅	7.40						
m C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃ -(4)	C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃ -(4)	7.40						
n C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃ -(4)	C ₆ H ₃ [C(CH ₃) ₃] ₂ -(3.5)	7.50						

*) Nicht aufgelöst.

Mit ungefähr den gleichen Kopplungskonstanten wie in **4c** bzw. **4d** und einer zusätzlichen Aufspaltung von etwa 0.35 G durch die *m*-Protonen des Phenylkerns Ar¹ können nun auch die Spektren von **4a** und **4b** interpretiert werden. In Übereinstimmung damit stehen auch die ESR-Spektren der Nitroxide **4i** und **4k**, bei denen im Phenylkern Ar¹ eine *o*- und eine *m*-Position mit tert.-Butylgruppen besetzt sind. Allerdings ist hier die kleinste Aufspaltung durch das eine *m*-Proton von Ar¹ nicht gut aufgelöst.

Noch komplizierter sind die ESR-Spektren von **4l**, **4m** und **4n**, deren Phenylkern Ar¹ in der *p*-Stellung eine tert.-Butylgruppe trägt. Hier treten nämlich offensichtlich noch Unterschiede in den Kopplungskonstanten von Protonen auf, die in den anderen Radikalen äquivalent sind. Aus diesem Grunde konnten wir die Spektren dieser Radikale bisher nicht vollständig analysieren.

C. tert.-Butyliminomethyl-aryl-nitroxide und Aryliminomethyl-tert.-butyl-nitroxide

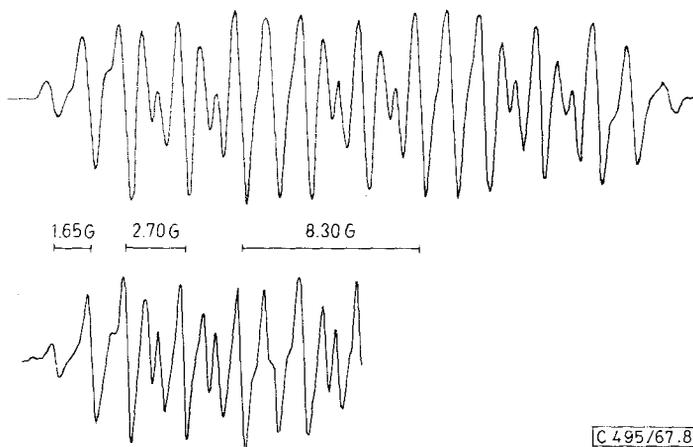
Unser besonderes Interesse galt noch der Frage, welchen Einfluß der Ersatz eines der beiden Phenylreste von **4** durch eine tert.-Butylgruppe auf das ESR-Spektrum hat. Die naturgemäß einfacheren ESR-Spektren der Azomethin-nitroxide **5** und **6** haben wir wieder durch verschiedenartige Substitution mit tert.-Butylgruppen analysiert.

Tab. 3. Kopplungskonstanten der Nitroxide 5 und 6



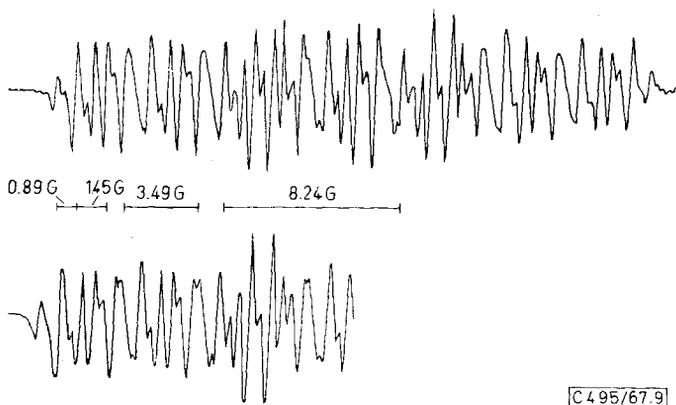
	Ar	<i>a</i> N(N)	<i>a</i> N(A)	<i>a</i> H- <i>op</i>	<i>a</i> H- <i>m</i>	<i>a</i> H(CH)
5a	C ₆ H ₅	8.27	2.65	1.69	0.80	1.69
5b	C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃ -(4)	8.35	2.60	1.69	0.85	1.69
5c	C ₆ H ₃ [C(CH ₃) ₃] ₂ -(3.5)	8.30	2.70	1.65	—	1.65
6a	C ₆ H ₅	8.25	3.44	0.92	0.45	1.38
6b	C ₆ H ₃ [C(CH ₃) ₃] ₂ -(3.5)	8.24	3.49	0.89	—	1.45

Während die ESR-Spektren von **5a** und **5b** noch aus 37 bzw. 35 äquidistanten Linien bestehen, sind im Spektrum von Nitroxid **5c** (Abbild. 8), in dem die beiden *m*-Protonen durch tert.-Butylgruppen ersetzt sind, die Linien nicht mehr äquidistant.



Abbild. 8. ESR-Spektrum des tert.-Butyliminomethyl-[3,5-di-tert.-butyl-phenyl]-nitroxids (**5c**)

Dadurch werden die Aufspaltungen durch die beiden Stickstoffatome und die vier gleichwertigen Protonen direkt sichtbar. Die unter dem experimentellen Spektrum abgebildete Rekonstruktion wurde mit den Kopplungskonstanten der Tab. 3 mit Hilfe eines Computerprogramms⁹⁾ erhalten. Die Spektren von **5a** und **5b** zeigen eine zusätzliche Aufspaltung von etwa 0.8 G durch die beiden *m*-Protonen.



Abbild. 9. ESR-Spektrum des [3,5-Di-tert.-butyl-phenyliminomethyl]-tert.-butyl-nitroxids (**6b**)

Auch im Spektrum des Nitroxids **6b** (Abbild. 9), das wieder zwei tert.-Butylgruppen in den *m*-Positionen enthält, kann man die Quadruplettaufspaltung durch die drei aromatischen Protonen, die Dublettaufspaltung durch das zentrale Proton und die

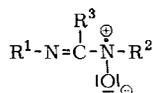
⁹⁾ E. W. Stone und A. H. Maki, J. chem. Physics **38**, 1999 (1963): SERS.

Aufspaltung durch den Azomethin- und den Nitroxidstickstoff direkt erkennen. Mit ungefähr den gleichen Kopplungskonstanten und einer zusätzlichen Aufspaltung von 0.45 G durch die *m*-Protonen kann auch das Spektrum von **6a** gedeutet werden.

II. Spindichteverteilung und Struktur der Nitroxide

Vergleicht man die Kopplungskonstanten der Nitroxide **2** bis **6**, so bemerkt man sehr große Unterschiede besonders in den Kopplungskonstanten des Azomethinstickstoffs der Radikale **2** und **3** einerseits und **4** bis **6** andererseits (Tab. 4).

Tab. 4. Vergleich der Kopplungskonstanten der Nitroxide **2**–**6** (in Gauß)



	R ¹	R ²	R ³	<i>a</i> _{N(N)}	<i>a</i> _{N(A)}	<i>a</i> _{H-op(R¹)}	<i>a</i> _{H-op(R²)}
2	Ar	Ar	Ar	9.8 – 10.1	0.87	*)	2.52 – 2.6
3	Ar	Ar	C(CH ₃) ₃	10.1 – 10.3	0.86 – 0.88	*)	2.6
4	Ar	Ar	H	7.35 – 7.50	2.95 – 3.05	0.68 – 0.77	1.43 – 1.50
5	C(CH ₃) ₃	Ar	H	8.27 – 8.35	2.60 – 2.70	---	1.65 – 1.69
6	Ar	C(CH ₃) ₃	H	8.24 – 8.25	3.44 – 3.49	0.89 – 0.92	–

*) Geringer als die mittlere Linienbreite.

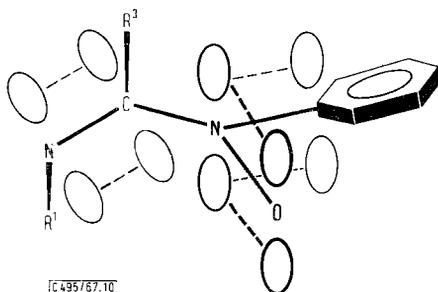
Die relativ kleinen Kopplungskonstanten für den Azomethinstickstoff in **2** und **3** zeigen eine überraschend geringe Spindichte am Azomethinstickstoff an. Im benachbarten Phenylkern Ar¹ ist die Spindichte dann so minimal, daß die Kopplungskonstanten der Phenylprotonen kleiner sind als die mittlere Linienbreite und dadurch keine weitere Aufspaltung der Linien hervorrufen. (Überraschend ist dagegen die angedeutete Aufspaltung durch die tert.-Butylgruppe in **3**.)

Das ungepaarte Elektron sollte in den Radikalen **2** und **3** also im wesentlichen an der Nitroxidgruppe und im dazu benachbarten Phenylkern lokalisiert sein. Die Ähnlichkeit der ermittelten Kopplungskonstanten mit denen des Phenyl-nitroxids^{3b)} (*a*_N = 9.7, *a*_{H-op} = 3.0 und *a*_{H-m} = 1.0 G) bestätigt diese Aussage.

Für diese einseitige Spindichteverteilung in **2** und **3** sind offenbar sterische Faktoren verantwortlich. Wie man an Kalottenmodellen erkennen kann, ist nämlich eine ebene Anordnung des gesamten Moleküls nicht möglich. Die Größe der Kopplungskonstanten und die daraus abgeleitete Spindichteverteilung lassen daher den Schluß zu, daß die Nitroxidgruppe und der benachbarte Phenylkern zumindest nahezu in einer Ebene liegen, während die Azomethingruppe mit den beiden Resten R¹ = Aryl und R³ = Aryl oder tert.-Butyl gegen diese Ebene beträchtlich verdrillt ist.

Hieraus resultiert eine starke Überlappung des 2p_z-Orbitals des Nitroxidstickstoffs, in dem das ungepaarte Elektron seine größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit hat, mit dem 2p_z-Orbital des benachbarten Arylkohlenstoffatoms (Ar²), während die Überlappung mit dem 2p_z-Orbital des Azomethinkohlenstoffatoms nur gering ist,

wie Abbild. 10 schematisch zeigt. Wir nehmen weiter an, daß die Substituenten R^1 und R^3 aus sterischen Gründen in *anti*-Stellung an der Azomethingruppe angeordnet sind. (Ob das π -Elektronensystem des Phenylkerns Ar^1 seinerseits in einer Ebene mit den $2p_z$ -Orbitalen der Azomethingruppe liegt oder gegen diese Ebene verdrillt ist, wie das für einfache Azomethine festgestellt worden ist¹⁰⁾, läßt sich nicht entscheiden.)



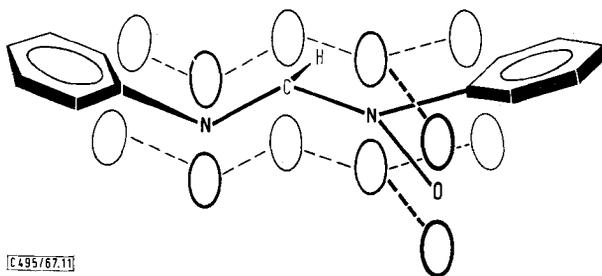
Abbild. 10. Schematische Darstellung der Überlappung der $2p_z$ -Orbitale in den Nitroxiden 2 und 3

Wie man aus den praktisch gleichen Kopplungskonstanten für die Radikaltypen 2 ($R^3 = \text{Aryl}$) und 3 ($R^3 = \text{tert.-Butyl}$) schließen kann, bestimmt der Substituent R^3 tatsächlich primär durch seine Raumbeanspruchung und nicht durch elektronische Einflüsse die Geometrie des Radikals. Erhärtet wird diese Auffassung durch die völlig andere Spindichteverteilung in den Nitroxiden 4 bis 6 ($R^3 = \text{H}$). Hier wird die größte Delokalisierung des ungepaarten Elektrons nach beiden Richtungen des Moleküls in 4 durch die relativ kleinste Kopplungskonstante für den Nitroxidstickstoff angezeigt. Ersatz des Phenylkerns Ar^1 durch eine tert.-Butylgruppe (5) führt zu einer Verringerung der Spindichte in der Azomethingruppe zugunsten einer Erhöhung der Spindichte an der Nitroxidgruppe und in dem benachbarten Phenylkern. Wird dagegen der Phenylkern Ar^2 durch eine tert.-Butylgruppe (6) ersetzt, so hat das ein Anwachsen der Spindichte an der Nitroxidgruppe, aber auch in der Azomethingruppe und dem Phenylkern Ar^1 zur Folge.

Die viel größere Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in 4 bis 6 setzt hier eine wesentlich bessere, wenn nicht maximale Überlappung der $2p_z$ -Orbitale des Azomethinkohlenstoffatoms und des Nitroxidstickstoffatoms voraus. Diese Überlappung ist offenbar möglich, ohne daß der Phenylkern Ar^2 in 4 und 5 wesentlich verdrillt wird. Darauf deutet jedenfalls das gegenüber 2 und 3 nicht drastisch verringerte Verhältnis der Kopplungskonstanten $a_{N(N)} : a_{H-op(Ar^2)}$. Die Größe der Kopplungskonstanten der *o*- und *p*-Protonen des Phenylkerns Ar^1 in 4 und 6 weist auch auf eine erhebliche Überlappung der $2p_z$ -Orbitale des Azomethinstickstoffs und des benachbarten Arylkohlenstoffatoms (Ar^1) hin. (Dieses Ergebnis ist besonders

¹⁰⁾ H. Saito und K. Nukada, *Tetrahedron* [London] **22**, 3313 (1966); V. I. Minkin, Yu. A. Zhdanov, E. A. Medyantzeva und Yu. A. Ostroumov, ebenda **23**, 3651 (1967). Dort finden sich auch Hinweise auf frühere Arbeiten anderer Autoren, die sich mit diesem Problem befassen. *Ann. b. d. Korr.* (22.3.68); Siehe auch: E. Haselbach und E. Heilbronner, *Helv. chim. Acta* **51**, 16 (1968).

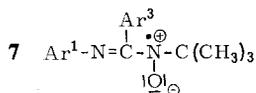
überraschend im Hinblick auf die Geometrie einfacher Azomethine, für welche eine Verdrillung des Phenylkerns am Stickstoffatom gegen die π -Elektronen der Azomethin-Gruppe um 90° bzw. $40-60^\circ$ abgeleitet worden ist¹⁰⁾.) Wir nehmen daher an, daß in den Nitroxiden **4** bis **6** das gesamte π -Elektronensystem angenähert¹¹⁾ in einer Ebene liegt, wie das in Abbild. 11 für das Nitroxid **4** schematisch dargestellt ist. Eine vertauschte Anordnung von Sauerstoffatom und Phenylrest am Nitroxidstickstoff ist aber ebenso gut möglich. Über den Energieunterschied zwischen diesen beiden Konformeren und die Energieschwelle, die beide voneinander trennt, können wir auf Grund unserer bisherigen Befunde jedenfalls keine Aussagen machen.



Abbild. 11. Schemat. Darstellung der Überlappung von $2p_z$ -Orbitalen in den Nitroxiden **4**

Die Forderung nach angenäherter Planarität des gesamten Moleküls setzt allerdings voraus, daß der Substituent R^1 (Aryl oder tert.-Butyl) in *syn*-Stellung zum Wasserstoffatom an der Azomethin-Gruppe angeordnet ist. Damit wird der Unterschied der Nitroxide **4** bis **6** zu den Nitroxiden **2** und **3** verständlich. Während das Wasserstoffatom eine solche *syn*-Anordnung ermöglicht, erzwingt die räumlich sehr anspruchsvolle Arylgruppe in **2** bzw. tert.-Butylgruppe in **3** am zentralen Kohlenstoffatom eine Anordnung der Arylgruppe Ar^1 in *anti*-Stellung. Dadurch wird eine auch nur angenäherte Planarität aller Molekülteile unmöglich. Als bester Kompromiß wird daher eine Molekülgeometrie verwirklicht, bei der sich das ungepaarte Elektron ungehindert über die Nitroxidgruppe und den benachbarten Phenylkern verteilen kann, während eine Ausbreitung in die Azomethin-Gruppe und den Phenylkern Ar^1 behindert ist¹²⁾.

Das Wechselspiel zwischen sterischen und elektronischen Effekten zeigt die Spindichteverteilung in den Nitroxiden **7**, die sich von **2** durch Ersatz des Phenylkerns Ar^2 durch eine tert.-Butylgruppe ableiten.



¹¹⁾ Es handelt sich hierbei natürlich nur um ein sehr grobes Bild. Wir können auf Grund unserer Befunde Verdrillungen einzelner Molekülteile gegeneinander in gewissen Grenzen nicht ausschließen. Versuche zu einer genaueren Analyse der Spindichteverteilung mit Hilfe von Rechenverfahren sind geplant.

¹²⁾ Mit dieser Anschauung steht auch die unterschiedliche Lichtabsorption der verschiedenen Radikaltypen im sichtbaren Bereich im Einklang i. c. ¹⁾.

Der Verlust der Konjugationsmöglichkeit mit dem zur Nitroxidgruppe benachbarten Phenylkern führt hier zu einer stärkeren Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Azomethingruppe, was in einer beträchtlichen Erhöhung der Kopplungskonstanten des Azomethinstickstoffs ($a_{N(A)} \sim 3.6$ G) und einer Erniedrigung der Kopplungskonstanten der Nitroxidgruppe ($a_{N(N)} \sim 8.8$ G) im Vergleich zu **2** zum Ausdruck kommt. Hier wird ganz offensichtlich der sterische Effekt durch den elektronischen Effekt so modifiziert, daß daraus eine entscheidende Änderung der Geometrie des Radikales resultiert. Über die noch nicht abgeschlossenen Arbeiten, die sich mit Nitroxiden des Typs **7** beschäftigen, werden wir später ausführlich berichten.

Mit der Darstellung von Nitroxiden mit Substituenten R³, die in ihrer Raumbeanspruchung zwischen den beiden Extremen tert.-Butyl bzw. Aryl und Wasserstoff liegen, wie z.B. Isopropyl, Äthyl und Methyl, und der Analyse ihrer ESR-Spektren sind wir zur Zeit beschäftigt, um die Abstufung des sterischen Effekts zu studieren.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

[495/67]