

Beweis des monovalenten Charakters von Oxidationsreaktionen mit Kalium-nitrosodisulfonat durch ESR-Messungen, insbesondere an diffundierenden Lösungen¹⁾

Hans-J. Teuber* und Hans-Joachim Gross

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.,
D-6000 Frankfurt/M. 50, Niederurseler Hang, Chemie-Gebäude

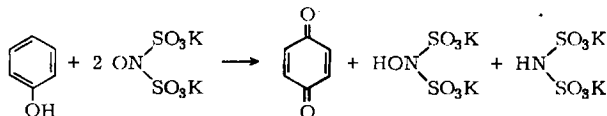
Eingegangen am 17. Dezember 1974

Durch den ESR-spektroskopischen Nachweis von Phenoxyl-Radikalen bei der Oxidation von Phenolen mit Kalium-nitrosodisulfonat wird bewiesen, daß die Oxidation monovalent verläuft. In homogenen Mischungen der Reaktanten in Dioxan/Wasser werden nur bei solchen 2,6-Di-*tert*-butylphenolen Radikale nachgewiesen, die in 4-Stellung eine Methoxy-, Äthoxy- oder *tert*-Butoxy-Gruppe (**1a–c**), nicht hingegen einen Alkylrest oder eine Carbonyl-Funktion tragen. Der Radikal-Nachweis gelingt in diesen Fällen (**2–6**) nur dann, wenn man die reagierenden Lösungen während der Messung ineinander diffundieren läßt.

Proof of the Monovalent Character of Oxidation Reactions with Potassium-nitrosodisulfonate by E.S.R. Measurements Especially of Diffusing Solutions

By means of e. s. r. measurements the formation of phenoxyl radicals in the oxidation of phenols with potassium-nitrosodisulfonate can be proven (monovalent character of the oxidation). In homogeneous mixtures of the reactants in dioxane/water radicals to be present can be shown by e. s. r. only with such 2,6-di-*tert*-butylphenols which are substituted in position 4 by an ether group (methoxy, ethoxy, and *tert*-butoxy; **1a–c**), not, however, with an alkyl group or carbonyl function. In this case the phenoxyl concentration at the spot of measurement can be risen by allowing the reacting solutions to diffuse in each other.

Kalium-nitrosodisulfonat, $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, oxidiert Phenole zu Chinonen unter gleichzeitiger Bildung der anorganischen Reaktionsprodukte Hydroxylamin- und Imidodisulfonat²⁾:



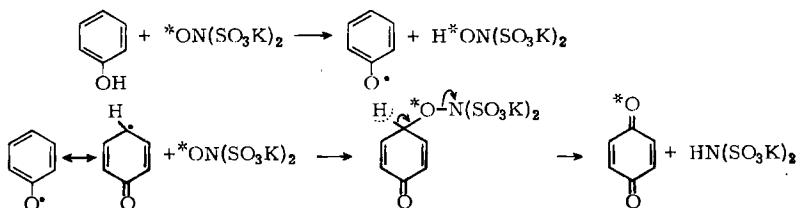
Zum Verständnis des Reaktionsverlaufs waren zwei Fragen zu klären:

- Woher stammt das neue Sauerstoffatom im Chinon?
- Handelt es sich um eine Reaktion mit Ein- oder Zweielektronenschritten?

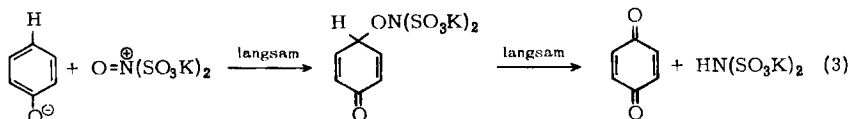
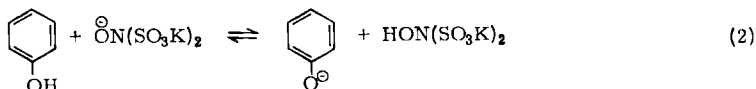
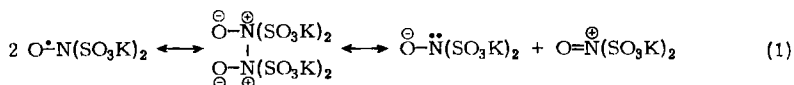
¹⁾ Aus der Dissertation von H.-J. Gross, Univ. Frankfurt/M. 1970.

²⁾ H.-J. Teuber und W. Rau, Chem. Ber. **86**, 1036 (1953).

Die Frage nach der Herkunft des zweiten Sauerstoffatoms im Chinon — ob unmittelbar aus dem Fremyschen Radikal oder aus dem Lösungsmittel — konnte durch den Nachweis eines chinitrolartigen Substitutionsprodukts als Zwischenstufe, das sich in Einzelfällen als solches fassen läßt³⁾, sowie durch Versuche mit ¹⁸O-markiertem Nitrosodisulfonat geklärt werden⁴⁾: Der Sauerstoff stammt unmittelbar aus dem Oxidationsmittel. Als Arbeitshypothese wurde darüber hinaus der folgende radikalische Reaktionsverlauf postuliert^{2, 5-7)} (*O = ¹⁸O):



Die Frage, ob die Reaktion bis zur Bildung der chinitrolartigen Zwischenstufe mono- oder divalent abläuft, war aber noch nicht beantwortet. Entgegen der obigen Annahme schlug *Ingold*⁸⁾ einen Verlauf mit Zweielektronen-Schritten vor:



Bei den Schritten (1) und (2) sollte es sich um vorgelagerte, sich schnell einstellende Gleichgewichte handeln.

Schließt man sich jedoch der Annahme des monovalenten Charakters der vorliegenden Reaktion an, so kommt es darauf an, über den bekannten Radikal-Charakter des Reagens hinaus auch organische Radikale als Zwischenstufen nachzuweisen. Es handelt sich also darum, die Bildung der auch sonst bei der Oxidation von Phenolen mit monovalenten Oxidationsmitteln postulierten Aroxyl-Radikale zu beweisen.

³⁾ H.-J. Teuber und N. Götz, Chem. Ber. **89**, 2654 (1956); H.-J. Teuber und G. Thaler, ebenda **92**, 667 (1959).

⁴⁾ H.-J. Teuber und K. H. Dietz, Angew. Chem. **77**, 913 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 871 (1965).

⁵⁾ W. A. Waters, Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds, S. 148, Methuen & Co., London, John Wiley & Sons, New York 1964.

⁶⁾ A. R. Forrester, J. M. Hay und R. H. Thomson, Organic Chemistry of Stable Free Radicals, S. 228, Academic Press, New York 1968.

⁷⁾ E. G. Rozantsev, Russian Chem. Rev. **35**, 658, 660 (1966).

⁸⁾ Privatmitteil. an H.-J. T., Mai 1968.

Der Nachweis sollte mit Hilfe der ESR-Spektroskopie geführt werden, wobei allerdings als Schwierigkeit die große Ähnlichkeit der g -Faktoren in der Hyperfeinaufspaltung von Fremyschem Salz ($g = 2.0054$) und von Phenoxylen, also die Möglichkeit der Überlagerung der Signale in Betracht zu ziehen war.

Wir haben zunächst Messungen bei kontinuierlicher Mischung der Komponenten im Resonator (Durchfluß-Verfahren) versucht, und zwar an im ersten Schritt (Dehydrierung) schnell reagierenden symmetrischen Phenolen (symmetrisch, zur besseren Erkennung und Interpretation der erwarteten Phenoxy-Spektren), nämlich am 2,6- und 3,5-Dimethylphenol sowie am α -Naphthol. Wir erhielten in diesen Fällen jedoch keine zusätzlichen Signale. Um die Lebensdauer der Radikale zu erhöhen und die dielektrischen Verluste

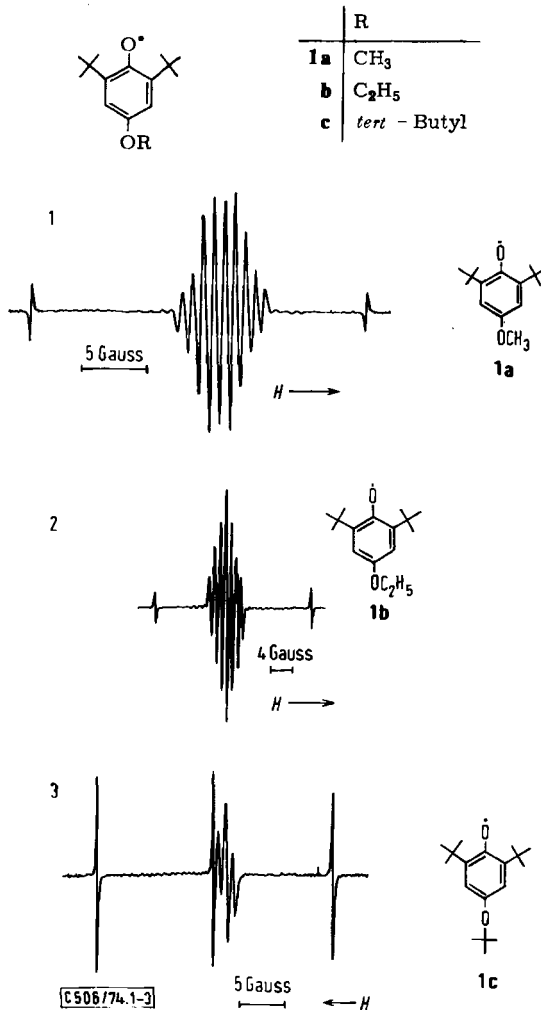


Abb. 1 – 3. ESR-Spektren der Radikale **1 a – c** in Dioxan/Wasser

zu verringern — diese sind in Eis kleiner als in Wasser — haben wir das Reaktionsgemisch nach verschiedenen Zeitintervallen unter Sauerstoffausschluß eingefroren und bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs vermessen⁹⁾. Im Falle des langsam reagierenden 8-Hydroxychinolins veränderte sich das breite, zunächst nur vom Oxidationsmittel herrührende ESR-Signal mit fortschreitender Reaktion deutlich. Diese Beobachtung konnte qualitativ als Aroxyl-Nachweis gewertet werden. Wegen der starken Anisotropie-Verbreiterung der Signale war jedoch keine Aussage über die Struktur des Radikals möglich.

Zum Phenoxy-Nachweis konnte daher auf die charakteristische Hyperfeinaufspaltung des Spektrums, die nur an Lösungen beobachtet wird, nicht verzichtet werden. Wir haben daher, um zu längerlebigen Radikalen zu gelangen, *tert*-butyl-substituierte Phenole umgesetzt. Sie enthielten außer zwei *o*-ständigen *tert*-Butyl-Gruppen noch einen dritten Substituenten zur Blockierung der *p*-Stellung. Dieser wurde erheblich variiert. Jedoch weder bei Anwesenheit einer *p*-ständigen Methyl-, Äthyl-, *tert*-Butyl- oder Cyclohexyl-, noch einer Aldehyd-, Carbonsäureester-, Carbonamid-, Nitril- oder Nitro-Gruppe sowie eines Brom-Atoms konnte ein Signal erhalten werden. Das gleiche gilt auch für die Anwesenheit eines *p*-ständigen Triphenylmethyl-, eines Dimethylaminomethylen- oder

Tab. ESR-Daten *p*-substituierter 2,6-Di-*tert*-butylphenoxyle

	Linienbreite ΔH (Gauß)	Aufspaltungskonstante (Gauß)	<i>g</i> -Faktor ^{*)}
1a	0.31	$a_{H(\text{Ring})}$ 0.82 ± 0.01	2.00484 ¹⁰⁾
		a_{OCH_3} 1.63 ± 0.02	
1b	0.41	$a_{H(\text{Ring})}$ 0.85 ± 0.01	2.00485
		$a_{OCH_2CH_3}$ 1.88 ± 0.02	
1c	0.42	$a_{H(\text{Ring})}$ 0.79 ± 0.01	2.00482
2	0.35	$a_{H(\text{Ring})}$ 1.61 ± 0.02	2.00445
		a_{CH_3} 10.98 ± 0.05	
3a	0.41	$a_{H(\text{Ring})}$ 1.66 ± 0.02	2.00449
		a_{CH_2} 9.14 ± 0.04	
3b	0.41	$a_{H(\text{Ring})}$ 1.69 ± 0.02	2.00451
		a_{CH} 7.76 ± 0.03	
4a	0.38	$a_{H(\text{Ring})}$ 1.69 ± 0.02	2.00447
		a_{CH} 8.17 ± 0.04	
4b	0.45	$a_{H(\text{Ring})}$ 1.75 ± 0.02	2.00448
5	0.44	$a_{H(\text{Ring})}$ 1.01 ± 0.04	2.00482
6	0.37	$a_{H(\text{Ring})}$ 1.73 ± 0.02	2.00458
		a_{CH_2} 11.83 ± 0.06	

^{*)} Fehlergrenze bei $\Delta H \pm 0.01$, beim *g*-Faktor ± 0.00002 (1a – b, 3b), ± 0.00003 (1c, 3a, 4a – b, 6), ± 0.00004 (2), ± 0.00006 (5).

⁹⁾ Vgl. etwa J. E. Bennett und A. Thomas, Proc. Royal Soc., Ser. A **280**, 123 (1964).

¹⁰⁾ Vgl. auch K. Scheffler, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **65**, 439, 445 (1961).

Benzyloxymethylen-Restes. Erst bei Anwesenheit einer Äther-Gruppierung, nämlich beim 4-Methoxy-, 4-Äthoxy- und 4-*tert*-Butoxy-2,6-di-*tert*-butylphenol gelang der Phenoxy-Nachweis. Es wurden die Spektren der Radikale **1a**–**c** erhalten (vgl. Abb. 1–3).

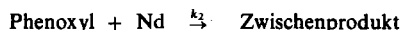
Die Spektren lassen deutlich das für **1c** zu erwartende Triplett (neben dem Triplett des anorganischen Radikals; Kopplung nur mit den *m*-ständigen Wasserstoff-Atomen) bzw. bei **1b** und **1a** in Folge Kopplung auch mit der Äther-Gruppe weitere Linien erkennen. Aus den Spektren lassen sich die S. 2100 tabellierten Größen entnehmen.

Damit ist am Beispiel der **1a**–**c** entsprechenden drei Phenole der monovalente Charakter der Oxidation von Phenolen mit Kalium-nitrosodisulfonat bewiesen. Es ist wahrscheinlich, daß aromatische Amine sowie Verbindungen mit aktiven Methylene-Funktionen (Oxidation an aliphatischen Kohlenstoff-Atomen)¹¹⁾ analog reagieren.

Offen bleibt jedoch die Frage, weshalb der Phenoxy-Nachweis an anderen, insbesondere an in 4-Stellung alkylsubstituierten 2,6-Di-*tert*-butylphenolen bei der gegebenen Spektrometer-Empfindlichkeit ($1 \cdot 10^{11}$ Spins bei 1 Gauß Linienbreite und fast ungedämpftem Resonator) nicht zu erreichen war. In diesem Zusammenhang wurde daran gedacht, die geringe Lebensdauer und damit die Konzentration der Radikale durch einen experimentellen Kunstgriff zu erhöhen.

ESR-spektroskopischer Nachweis der Aroxy-Radikale in diffundierenden Lösungen

Legt man den eingangs formulierten Reaktionsverlauf zugrunde, so sind folgende Einzelschritte und dazugehörige Konzentrationsänderungen für die beteiligten Komponenten zu postulieren (Nd = Nitrosodisulfonat-Radikal):



Dabei sei der „Eigenzerfall“ des Phenoxy-Radikals als Reaktion I. Ordnung angenommen.

Berücksichtigt man, daß der Eigenzerfall nur schwer zu beeinflussen ist, so sollte nach dem Vorstehenden eine hohe Phenoxy-Konzentration insbesondere dann zu erreichen sein, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit des zweiten Reaktionsschrittes möglichst klein gehalten werden kann. Dies gelingt im vorliegenden Fall, wenn man die Diffusion mit ins Spiel bringt.

Nach dem angenommenen Mechanismus laufen zwei um eine gemeinsame Komponente konkurrierende Reaktionen II. Ordnung nacheinander ab. Das im ersten Reaktionsschritt gebildete Phenoxy-Radikal konkurriert mit dem Ausgangsphenol um das Oxidationsmittel. Dabei liegen die Geschwindigkeitskonstanten der Teilschritte fest, nur die Reaktionsgeschwindigkeit selbst kann variiert werden. Will man daher die Aroxy-Konzentration erhöhen, so sollte der zweite Reaktionsschritt möglichst verlangsamt werden, dadurch etwa, daß man die Nitrosodisulfonat-Konzentration niedrig hält. Der erste Reaktionsschritt hingegen sollte begünstigt

¹¹⁾ H.-J. Teuber und J. Hohn, Angew. Chem. **81**, 190 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 218 (1969).

werden, was wiederum durch eine möglichst hohe Nitrosodisulfonat-Konzentration zu erreichen wäre. Diese gegensätzlichen Bedingungen sind mehr oder weniger erfüllt, wenn man eine Nitrosodisulfonat-Lösung in eine Phenol-Lösung diffundieren läßt.

Es gilt folgendes System von Differentialgleichungen, das den Zusammenhang zwischen den Konzentrationsänderungen von Phenoxyl bzw. Oxidationsmittel und den zugehörigen Diffusionskonstanten (D) wiedergibt¹²⁾:

$$\frac{d(\text{Phenoxyl})}{dt} = k_1(\text{Phenol})(\text{KND}) + D_{\text{Phenoxyl}} \nabla^2(\text{Phenoxyl}) - k_2(\text{Phenoxyl})(\text{KND}) - k_3(\text{Phenoxyl})$$

$$\frac{d(\text{KND})}{dt} = D_{\text{KND}} \nabla^2(\text{KND}) - k_1(\text{Phenol})(\text{KND}) - k_2(\text{Phenoxyl})(\text{KND})$$

$$\frac{d(\text{Phenol})}{dt} = -k_1(\text{Phenol})(\text{KND})$$

Das Phenoxyl bildet sich bei der Diffusion kontinuierlich vor allem an der Phasen-Grenzfläche, wodurch diese an Nitrosodisulfonat verarmt. Ist die Diffusionskonstante des Phenoxyls größer als die des anorganischen Radikals, so diffundiert die Hälfte der Phenoxyl-Menge in den nitrosodisulfonat-freien Raum. Um eine meßbare Phenoxyl-Konzentration zu erhalten, ist dann nur noch erforderlich, daß die vom „Eigenzerfall“ abhängige Lebensdauer des gebildeten Aroxyls mit Bezug auf die vorgegebene Diffusionskonstante und die feststehende Spektrometer-Empfindlichkeit genügend groß ist¹³⁾.

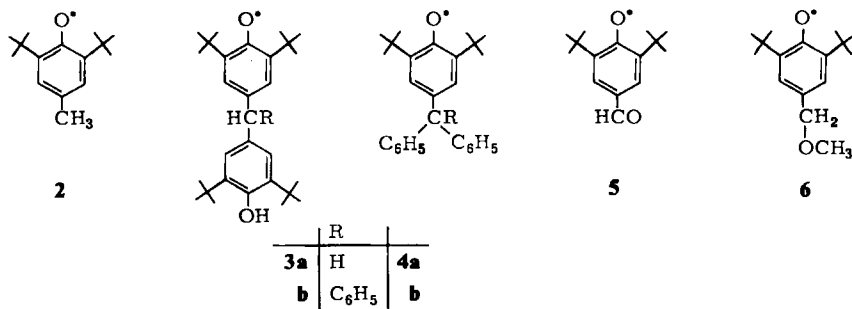
Die Messung wird mit senkrecht zum Magnetfeld in der Weise justiertem Resonator durchgeführt, daß das Probenröhrchen horizontal eingeführt werden kann. Dieses ist weitgehend mit der Dioxan-Lösung des Phenols gefüllt. Nur in einer schmalen Zone, zum offenen Ende des Röhrchens hin, befindet sich eine Mischung der Dioxan-Lösung mit der wäßrigen Lösung des Oxidationsmittels. Von dieser Zone aus diffundiert das gebildete Aroxyl-Radikal schneller in die Dioxan-Lösung hinein als das Fremysche Radikal. Die Messung erfolgt im Bereich des sich einstellenden quasi-stationären Gleichgewichts, einer Zone, die erreicht ist, wenn sich beim Verschieben des Röhrchens im Resonator nach Abstimmen der Mikrowellen-Brücke der Detektorstrom nicht mehr ändert. Einzelheiten sind dem Versuchsteil zu entnehmen¹⁴⁾.

Nach diesem Verfahren haben wir die Reaktion von in 4-Stellung alkylierten 2,6-Di-*tert*-butylphenolen mit Nitrosodisulfonat untersucht, Phenolen, die bei Oxidation in homogener Lösung kein ESR-Signal liefern. Folgende Radikale (2–6) ließen sich durch ihre ESR-Spektren nachweisen:

¹²⁾ Vgl. in diesem Zusammenhang auch die für die Diffusion eines Spin-Labels in Membranen gültigen Beziehungen: Ph. Devaux und H. M. McConnell, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 4475 (1972); H. Träuble und E. Sackmann, ebenda **94**, 4499 (1972).

¹³⁾ Die hier durch Diffusion erzielte Trennung von organischem Radikal und Oxidationsmittel läßt sich bei heterogener Oxidation (z. B. mit Silberoxid, durch das man die Phenol-Lösung hindurchpreßt) auch rein mechanisch erzielen. Vgl. W. G. B. Huysmans und W. A. Waters, *J. Chem. Soc. B* **1966**, 1047; **1967**, 1163.

¹⁴⁾ Die vorliegende Versuchsanordnung hat bei dem hier verwendeten Lösungsmittel Dioxan noch den Vorteil, daß sich hauptsächlich das unpolare Lösungsmittel, nicht aber Wasser im Resonator befindet und damit die Bedämpfung der Mikrowelle klein bleibt. Entsprechend kann das Probenvolumen vergrößert werden, so daß eine geringere Spin-Konzentration bei unveränderter Spektrometer-Empfindlichkeit den Radikal-Nachweis erlaubt.



Der Nachweis des Radikals **2** ist im Hinblick auf das vergleichsweise komplizierte Verhalten des zugehörigen Phenols (keine freie *p*- oder *o*-Stellung zum phenolischen Hydroxyl) bei der präparativen Umsetzung mit Nitrosodisulfonat¹⁵⁾ von besonderem Interesse. Das Radikal ist als instabil bekannt, so daß ein ESR-Spektrum bisher nur schwierig zu erhalten war¹⁶⁻¹⁹⁾. Mit unserer Versuchsanordnung ist dies jedoch leicht möglich (vgl. Abb. 4).

Die Radikale **3a** und **b** mit Di- und Triphenylmethan-Struktur ließen sich ebenfalls gut nachweisen, obwohl **3a** meist schnell zum bekannten Chinonmethid-Radikal von *Coppinger* weiter oxidiert wird (Abb. 5 und 6). Die Daten von **3a** stimmen mit den von *Pannell*²⁰⁾ angegebenen Werten annähernd überein. Beim Radikal **3b** ist die Linienzahl erwartungsgemäß auf die eines Doppeltripletts reduziert. Bei Oxidationsversuchen am gleichen Ausgangsphenol mit Eisen(III)-cyanid ist das Radikal **3b** anscheinend noch nicht beobachtet worden²¹⁾.

Das Radikal **4a** vom Triphenylmethan-Typ liefert ein zu **3b** analoges Spektrum (Doppeltriplett), dessen Daten in der Tabelle angegeben sind. Es ist mit dem von *E. Müller* und Mitarbeitern²¹⁾ sowie von *Scheffler*¹⁰⁾ beobachteten und als kurzlebig (10–100 s) beschriebenen identisch. Das Radikal **4b** liefert ein Spektrum mit der erwarteten Triplettaufspaltung¹⁰⁾, die uns auch bei **5** begegnet, hier jedoch mit geringerer Aufspaltungskonstanten (1.01 statt 1.75 Gauß)¹⁶⁾. Das aus (3,5-di-*tert*-Butyl-4-hydroxybenzyl)methyläther gebildete Radikal **6** führt ebenfalls zu einem Spektrum mit der erwarteten Aufspaltung (Linienzahl 3×3)¹⁶⁾; es gilt als besonders kurzlebig¹⁸⁾.

Auch die Radikale **1a–c** lassen sich so nachweisen, und zwar schon nach Minuten, während bei homogener Mischung der entsprechenden Phenole mit Nitrosodisulfonat in Dioxan/Wasser der ESR-spektroskopische Nachweis erst nach Stunden gelang (gleiche Spektrometer-Empfindlichkeit). Das vom 3-Hydroxy-2,4,6-triphenylpyridin abgeleitete Heteroaroxyl-Radikal²²⁾ ist so ebenfalls leicht nachzuweisen.

¹⁵⁾ *R. Magnusson*, *Acta Chem. Scand.* **18**, 759 (1964); **20**, 2211 (1966).

¹⁶⁾ *J. K. Becconsall, S. Clough und G. Scott*, *Trans. Farad. Soc.* **56**, 459 (1960).

¹⁷⁾ *J. E. Bennet*, *Nature (London)* **186**, 386 (1960).

¹⁸⁾ *E. Müller, R. Mayer, U. Heilmann und K. Scheffler*, *Liebigs Ann. Chem.* **645**, 66 (1961).

¹⁹⁾ *V. D. Pokhodenko, L. N. Gyanyuk und I. Brodskii*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **145**, 815 (1962) [*C. A.* **58**, 430 d (1963)].

²⁰⁾ *J. Pannell*, *Chem. Ind. (London)* **1962**, 1797.

²¹⁾ *E. Müller, K. Ley, K. Scheffler, und R. Mayer*, *Chem. Ber.* **91**, 2682 (1958); *K. Ley, E. Müller und K. Scheffler*, *Angew. Chem.* **70**, 74 (1958).

²²⁾ *H.-J. Teuber, G. Schütz und H.-J. Gross*, *Angew. Chem.* **82**, 522 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 519 (1970).

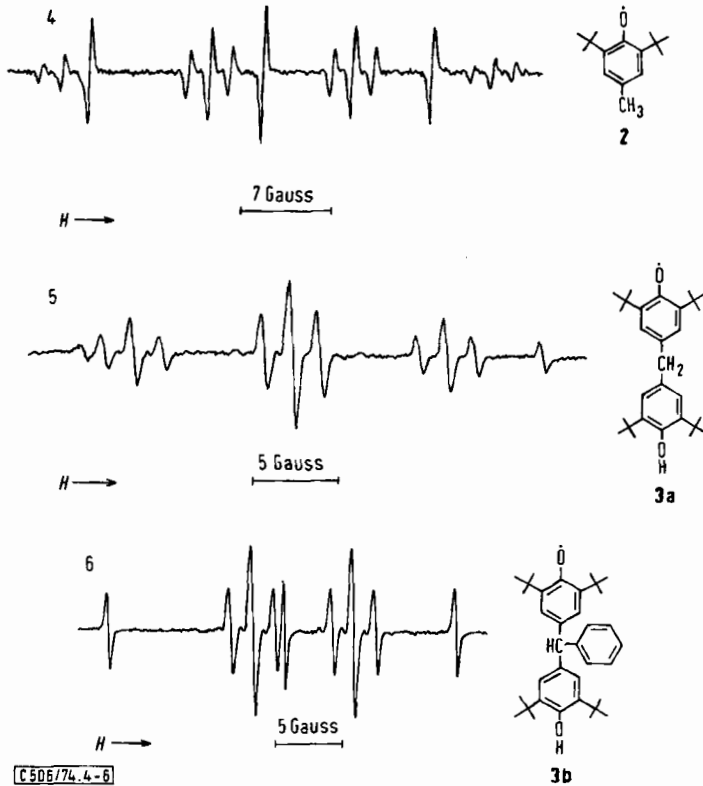


Abb. 4–6. ESR-Spektren der Radikale 2, 3a und 3b in Dioxan/Wasser, erhalten unter Diffusionsbedingungen

Unter Zuhilfenahme der Diffusion in der im experimentellen Teil näher beschriebenen Versuchsanordnung gelingt es somit, die Aroxyl-Konzentration am Ort der Messung zu steigern. Dabei ist, wie wir experimentell nachweisen konnten, die Empfindlichkeitssteigerung, die im vorliegenden Fall zusätzlich durch die Verwendung von Dioxan als Lösungsmittel erreicht wird, von geringerer Bedeutung.

Nur im Fall einer kontinuierlichen Diffusion der Nitrosodisulfonat-Lösung in die Phenol-Lösung hinein kann die zwischenzeitlich aufgebaute Aroxyl-Konzentration erhöht werden. Dies läßt sich auch an Lösungen der reagierenden Komponenten zeigen, die im Probenröhrchen durch eine Fritte getrennt sind. Nur das blinde Ende des Röhrchens, das die Dioxan-Lösung des Phenols enthält, wird in den Resonator eingeführt (Versuch mit 2,6-di-*tert*-Butyl-4-methoxyphenol). Zunächst ist kein Signal zu beobachten. Nach Stunden jedoch wird das stabile Aroxyl angezeigt, während ein Signal des Nitrosodisulfonat-Radikals in diesem Teil des Probenröhrchens fehlt.

Bei homogener Mischung der Reaktanten kann in den oben genannten Fällen (in 4-Stellung alkylierte Di-*tert*-butylphenole, entsprechend 2–6) das Aroxyl-Signal somit nicht von Rausch-Signalen unterschieden werden. Aroxyle lassen sich daher nicht nachweisen. Das Signal-Rauschverhältnis ist bestenfalls gleich eins. Vergleicht man damit

das Signal-Rauschverhältnis der nach dem „Diffusionsverfahren“ gewonnenen Spektren (vgl. Abb. 4–6), so ergibt sich eine Erhöhung der Phenoxyl-Konzentration um mindestens das 10–20fache. Es gelingt auf diese Weise, die Phenoxyl-Konzentration in den Nachweisbereich des verwendeten ESR-Spektrometers anzuheben. Daß das Verfahren auch zum Nachweis anderer Radikale als solcher der Aroxyl-Reihe geeignet ist, dürfte nicht zu bezweifeln sein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie, danken wir für die gewährten Beihilfen. Den Farbwerken Hoechst und den Farbenfabriken Bayer haben wir für die Überlassung von Chemikalien zu danken.

Experimenteller Teil

Die ESR-Spektren wurden mit dem Gerät der AEG, Typ 20 X, bei einer Modulationsfrequenz von 125 kHz erhalten. Das Magnetfeld wurde mit dem Protonenresonanz-Feldmesser der AEG gemessen (Meß-Sonde mit einer 0,2 M Lösung von Kupfersulfat in Glycerin). Mit der Meßsonde war der Kernresonanz-Magnetfeldmesser und dieser mit einem Megahertz-Frequenzzähler (Hewlett-Packard 5646 L, mit Einschub zur Messung von Gigahertz-Frequenzen) verbunden. Zur Messung der Klystron-Frequenz wurde ein Teil der Mikrowellen-Leistung ausgekoppelt und mit dem Gigahertz-Einschub des Frequenzzählers gemessen.

Für die Versuche mit der Durchflußtechnik stand ein ESR-Spektrometer der Firma Varian (V 4 500) zur Verfügung. Die Aufnahme der Spektren über den zu erwartenden Bereich von etwa 100 Gauß um $g = 2$ ergab auch bei Variation der Durchflußgeschwindigkeit und der Spektrometer-Daten sowohl beim 2,6- und 3,5-Dimethylphenol als auch beim α -Naphthol keine zu dem bekannten Signal des Fremyschen Salzes zusätzliche Absorption, auch nicht bei höchster Spektrometer-Empfindlichkeit ($1 \cdot 10^{11}$ Spins bei $H = 1$ Gauß und fast ungedämpftem Resonator). Wurde die Reaktion bei der Durchflußgeschwindigkeit Null über einen längeren Zeitraum unter fortwährender Aufnahme des Spektrums verfolgt, so konnte nur die Abnahme der Nitrosodisulfonat-Konzentration, aber kein zusätzliches Signal beobachtet werden.

ESR-Spektren der Radikale 1 a–c. Proben-Vorbereitung

In zwei Vorratsgefäßen, die je über eine Bürette mit einer Mischkammer verbunden sind, befinden sich eine 10^{-2} oder 10^{-3} M Lösung des Phenols bzw. eine 10^{-2} oder 10^{-3} M wäßrige Lösung von Kalium-nitrosodisulfonat (mit Natriumacetat gepuffert). Durch beide Lösungen wird 1 h Stickstoff geleitet. Dann wird nach Schließen der Hähne zwischen Vorratsgefäßen und Mischkammer auf $2 \cdot 10^{-6}$ Torr evakuiert. Unter Vakuum werden die Lösungen in die Büretten gefüllt und dann im thermostatisierten Mischgefäß (15°C) gemischt. Um die Dämpfung der Mikrowelle klein zu halten, wird ein Mischungsverhältnis von 1 Teil wäßr. Lösung des Oxidationsmittels und 3 Teilen phenolhaltiger Dioxanlösung gewählt. Das Dioxan war zuvor über basisches Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. I) filtriert worden, da das Fremysche Salz andernfalls von dem Lösungsmittel zum Zerfall gebracht wird. Nach sorgfältigem Durchmischen der Lösungen (Magneten, der von außen manuell mit einem Magneten bewegt werden kann) wird ein Teil der Lösung unter Vakuum in ein Quarzröhrchen (Heralux, 2 mm Durchmesser) eingefüllt, das, über einen Schliff abgeschlossen, dann abgenommen wird. Die Proben wurden längere Zeit (bis zu 10 h) unter den verschiedensten Aufnahmebedingungen mit der ESR untersucht. Jedoch konnte regelmäßig nur eine Abnahme der Nitrosodisulfonat-Konzentration mit der Zeit festgestellt werden. Allein bei den 1 a–c entsprechenden Phenolen gelang der Radikal-Nachweis (Abb. 1–3).

ESR-Spektren der Radikale 2–6. Diffusionsverfahren

Die ESR-Messung erfolgt in einem derart justierten Resonator, daß das Probenröhrchen waagrecht eingeführt werden kann. Zur Vorbereitung der Probe wird das Röhrchen (etwa 20 cm lang und 2,5 mm im Durchmesser) am schliffnahen Ende kugelförmig erweitert. Dann wird die sauerstofffreie, das Phenol enthaltende Dioxan-Lösung unter Vakuum bis wenig über den unteren Rand der kugelförmigen Aufweitung des Probenröhrchens eingefüllt. Durch erneutes, vorsichtiges Evakuieren wird die Dioxan-Lösung in ihrem schliffnahen Teil zum Erstarren gebracht. Das Probenröhrchen befindet sich dabei noch an einem senkrecht nach unten weisenden Schliff des für die Probenvorbereitung verwendeten Mischgefäßes (siehe oben). Unter Vakuum wird nun aus diesem wenig Nitrosodisulfonat-Lösung auf die erstarrte Dioxan-Lösung getropft, das Probenröhrchen verschlossen (Vak.-Hahn), vorsichtig von der Vakuum-Apparatur abgenommen und sofort waagrecht gehalten, so daß beim Auftauen der Dioxan-Lösung keine Turbulenzen entstehen. Kurz vor der Messung überschichtet man die phenolhaltige Dioxan-Lösung durch kurzes Aufrichten des Röhrchens vorsichtig mit wenig Nitrosodisulfonat-Lösung. Es soll so erreicht werden, daß eine geringe Menge dieser Lösung sich mit einem sehr kleinen Teil der Dioxan-Lösung innerhalb der Kapillare mischt (vgl. Abb. 7). Von dieser Mischungszone aus soll die Diffusion in den anschließenden Teil der Dioxan-Lösung erfolgen, der noch kein Oxidationsmittel enthält. Das Probenröhrchen wird nun waagrecht in den Resonator so weit eingeführt, bis sich nach Abstimmen der Mikrowellen-Brücke der Detektorstrom nicht mehr ändert, man sich also an der Stelle des quasi-stationären Gleichgewichts befindet. Nach diesem Verfahren ließen sich die Radikale 2–6 einwandfrei nachweisen (vgl. Abb. 4–6 und die Tabelle).

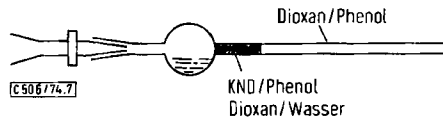


Abb. 7. Probenröhrchen zur ESR-Messung nach dem Diffusionsverfahren

Bedingungen für die Aufnahme der Spektren von Abb. 1–3: Probentemperatur 10°C, 18°C bzw. 10°C; Zeitkonstante 1 s; Feldhub 0,08, 0,10 bzw. 0,063 Gauß; Vorschub 0,5, 2,0 bzw. 0,25 Gauß/min.

Bedingungen für die Aufnahme der Spektren von Abb. 4–6: Probentemperatur 15°C; Zeitkonstante 3 bzw. 3 bzw. 1 s; Feldhub 0,2 Gauß; Vorschub 1,0, 0,5 bzw. 0,5 Gauß/min. $H \rightarrow$ steigendes Feld, in Abb. 5 fallendes Feld.

[506/74]