

## Arylazo(R)methaniminoxyle, Beispiel einer „N·:O-Dreielektronen- $\sigma$ -Bindung“?

Franz Alfred Neugebauer\* und Irmgard Umminger

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abt. Organische Chemie,  
Jahnstr. 29, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 11. März 1982

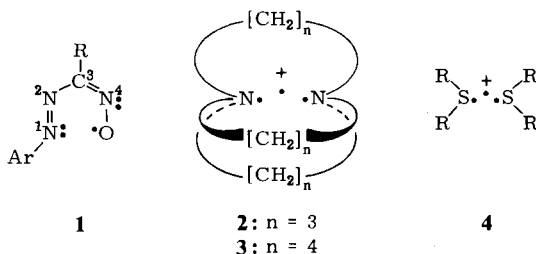
Nach IR- und NMR-Ergebnissen sind eine Reihe zum Teil isotoopenmarkierter Arylazoaldehydoxime (**5a**–**25a**) entweder nur (Grundkörper **5a**, aliphatische Aldehydoxim-Derivate **7a**–**13a**) oder überwiegend (**14a**–**25a**) *E,E*-Verbindungen (**26a**). Ihre Dehydrierung mit Bleitetraacetat oder Bis(4-methylphenyl)aminyl ergab Iminoxyl-Radikale (**5b**–**25b**), die nach ESR-Spektroskopie nur in der *E,Z/s-cis*-Anordnung vorliegen. Die *E,E*  $\rightarrow$  *E,Z/s-cis*-Umwandlung sowie der beträchtliche Spintransfer von N<sup>4</sup> auf N<sup>1</sup> deuten auf eine bindende Wechselwirkung (Dreielektronen- $\sigma$ -Bindung) zwischen dem Iminoxyl-Sauerstoff und N<sup>1</sup> durch den Raum hin.

### Arylazo(R)methaniminoxyls, an Example of a “N·:O 3-Electron $\sigma$ Bond”?

According to the IR and NMR results, a series of partly labelled arylazoaldehyde oximes (**5a**–**25a**) are either only (primary compound **5a**, aliphatic aldehyde oxime derivatives **7a**–**13a**) or predominantly (**14a**–**25a**) *E,E* compounds (**26a**). Their dehydrogenation with lead tetraacetate or bis(4-methylphenyl)aminyl yielded iminoxyl radicals (**5b**–**25b**), which according to ESR spectroscopy exist only in the *E,Z/s-cis* form. The *E,E*  $\rightarrow$  *E,Z/s-cis* conversion as well as the considerable spin transfer from N<sup>4</sup> to N<sup>1</sup> point to a through-space bonding interaction (3-electron  $\sigma$  bond) between the iminoxyl oxygen and N<sup>1</sup>.

Bei Untersuchungen zur Variation des HydrazidinyI-Gerüsts fanden wir 1970, daß Arylazoaldehydoxime leicht zu Radikalen dehydriert werden<sup>1)</sup>. Zur Deutung der ESR-Ergebnisse, insbesondere der großen (N<sup>1</sup>)-Kopplung von ca. 11 G, schlugen wir für diese Radikale eine Iminoxyl-Konstitution mit einer *E,Z/s-cis*-Anordnung (**1**) des Grundgerüsts vor. In der Zwischenzeit hat sich der Kenntnisstand über Iminoxyle beträchtlich erweitert<sup>2,3)</sup>. Ein Vergleich der Eigenschaften zeigt, daß die ESR-Ergebnisse der beobachteten Radikale erheblich von den für Iminoxyle typischen ESR-Daten abweichen. Dies hat Zweifel an der vorgeschlagenen Konstitution geweckt. In letzter Zeit sind jedoch auch eine Reihe von Arbeiten über Radikationen erschienen, bei denen zwischen dem ungepaarten Elektron und einem freien Elektronenpaar bindende Wechselwirkungen durch den Raum, intra- oder intermolekular, auftreten. Markante Beispiele sind die bicyclischen Amin-Radikalkationen **2**, **3**<sup>4)</sup> und die dimeren Thioether-Radikalkationen **4**<sup>5)</sup>. Nach experimentellen Ergebnissen werden **2** und **3** durch die intramolekulare Dreielektronen- $\sigma$ -Bindung um mehr als 11 kcal/mol stabilisiert<sup>6,7)</sup>. Rechnungen der dimeren Thioether-Radikalkationen **4** ergeben S·:S-Bindungsenergien zwischen 10 und 30 kcal/mol<sup>8)</sup>. Möglicherweise lassen sich die auffallenden ESR-Ergebnisse der bei

der Dehydrierung von Arylazoaldehydoximen entstehenden Radikale unter ähnlichen Gesichtspunkten verstehen.



Die aufgeworfenen Fragen haben uns veranlaßt, die Untersuchung der beobachteten Radikale auf weitere Beispiele, insbesondere auf isopenmarkierte Vertreter, auszuweiten, um ein Bild der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit allen in Be-

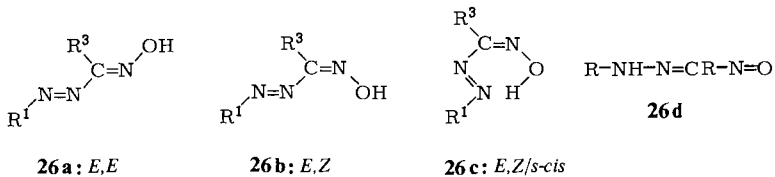
Tab. 1. Dargestellte Arylazoaldehydoxime **5a** – **25a** und entsprechende Radikale **5b** – **25b**

	$R^1$	$R^3$	Isotopen- markierung	
	$R^1-N=N-CR^3=N-OH$			$R^3-C \begin{matrix} \nearrow N^4-O^\bullet \\ \searrow N^2=N^1-R^1 \end{matrix}$
<b>5a</b> <sup>9)</sup>	$C_6H_5$	H		<b>5b</b>
<b>6a</b>	$C_6H_5$	H	$N^4 = {}^{15}N$	<b>6b</b>
<b>7a</b> <sup>10)</sup>	$C_6H_5$	$CH_3$		<b>7b</b>
<b>8a</b>	$C_6H_5$	$CH_3$	$N^4 = {}^{15}N$	<b>8b</b>
<b>9a</b>	$C_6D_5$	$CH_3$		<b>9b</b>
<b>10a</b>	$C_6H_5$	$CD_3$		<b>10b</b>
<b>11a</b>	$C_6H_5$	$CF_3$		<b>11b</b>
<b>12a</b> <sup>11)</sup>	$C_6H_5$	$CH_2C_6H_5$		<b>12b</b>
<b>13a</b>	$C_6D_5$	$CH_2C_6H_5$		<b>13b</b>
<b>14a</b> <sup>12)</sup>	$C_6H_5$	$C_6H_5$		<b>14b</b>
<b>15a</b>	$C_6H_5$	$C_6H_5$	$N^4 = {}^{15}N$	<b>15b</b>
<b>16a</b>	$C_6H_5$	$C_6H_5$	$C^3 = {}^{13}C$	<b>16b</b>
<b>17a</b>	$C_6H_5$	$C_6H_5$	$N^1 = {}^{15}N$	<b>17b</b>
<b>18a</b>	$C_6H_5$	$C_6H_5$	$O = {}^{17}O$	<b>18b</b>
<b>19a</b>	$C_6D_5$	$C_6H_5$		<b>19b</b>
<b>20a</b>	$C_6H_5$	$C_6D_5$		<b>20b</b>
<b>21a</b>	$C_6D_5$	$C_6D_5$	$N^2 = {}^{15}N$	<b>21b</b>
<b>22a</b> <sup>13)</sup>	$C_6H_4NO_2-(4)$	$C_6H_5$		<b>22b</b>
<b>23a</b>	$C_6H_4NO_2-(4)$	$C_6H_5$	$N^4 = {}^{15}N$	<b>23b</b>
<b>24a</b> <sup>12)</sup>	$C_6H_5$	$C_6H_4NO_2-(4)$		<b>24b</b>
<b>25a</b> <sup>12)</sup>	$C_6H_5$	$C_6H_4OCH_3-(4)$		<b>25b</b>

tracht kommenden Atomkernen des Moleküls zu erhalten. Dazu wurden die in Tab. 1 aufgeführten Arylazoaldehydoxime nach oder analog zu Literaturangaben<sup>9-13)</sup> hergestellt. Bei einigen markierten Vertretern, z. B. **8a**, **15a**, **18a** (vgl. exp. Teil), mußten diese Verfahren zum Teil modifiziert werden. Weiterhin war es erforderlich, die vorliegenden Konfigurationen bzw. Konformationen der Ausgangsverbindungen zu ermitteln.

### Konfigurationszuordnung der Arylazoaldehydoxime

Für Aryl(*trans*)azoaldehydoxime sind grundsätzlich zwei Konfigurationsisomere zu erwarten, die *E,E*- (**26a**) und die *E,Z*-Anordnung (**26b**). Eine koplanare Einstellung der konjugierten Azo-oxim-Gruppierungen führt jeweils zu zwei Konformationsisomeren, den *s-trans* (**26b**) und den *s-cis*-Formen (**26c**). Solche Konformationen werden selten in reiner Form beobachtet. Im Fall der *E,Z*-Anordnung der Arylazoaldehydoxime könnte jedoch die *s-cis*-Konformation **26c** durch die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke im besonderen Maß stabilisiert sein. Neben diesen Isomeren besteht auch noch die Möglichkeit, daß Arylazoaldehydoxime tautomer als Nitrosohydrazone (**26d**) auftreten, obwohl Elektronenspektren, z. B. von **5a** und **7a**, bisher keinen Hinweis auf eine Nitrosohydrazon-Konstitution lieferten<sup>14)</sup>. Die scharfen Singulets der austauschbaren Protonen bei 12.30 und 11.16 ppm im Kernresonanzspektrum des <sup>15</sup>N<sup>1</sup>-markierten Oxims **17a** ([D<sub>6</sub>]DMSO, 333 K) schließen eine Anwesenheit eines Nitrosohydrazon-Tautomeren weitgehend aus. Ein auftretendes Nitrosohydrazon sollte selbst bei einer schnell erfolgenden Tautomerisierung eine auffallende <sup>15</sup>N-H-Kopplung ergeben, wie sie z. B. bei den roten Formazanen beobachtet wurde<sup>15)</sup>.



Die IR-Spektren der Arylazoaldehydoxime ( $\approx 1\%$  in Tetrachlormethan) zeigen im Bereich  $3580-3555\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Tab. 2) eine ausgeprägte Bande, deren Lage nach Literaturangaben<sup>16)</sup> (nichtkonjugierte Oxime absorbieren bei  $3610-3580$ , Oxime mit konjugierten Elektronenakzeptor-Substituenten bei  $3590-3510\text{ cm}^{-1}$ ; die Arylazo-gruppe ist ein Elektronenakzeptor-Substituent<sup>17)</sup>) einer freien  $\nu(\text{OH})$ -Absorption entspricht. Daneben findet man auch eine breite  $\nu(\text{OH})$ -Assoziationsbande um  $3250\text{ cm}^{-1}$ , die mit abnehmender Konzentration ( $\ll 1\%$ ) bei gleichzeitigem relativen Intensitätsanstieg der freien  $\nu(\text{OH})$  um  $3570\text{ cm}^{-1}$  in der Nulllinie verschwindet. Wie bei vielen einfachen Oximen<sup>18)</sup> besteht offenbar auch bei den Arylazoaldehydoximen in Lösung ein Gleichgewicht zwischen assoziierten und monomeren Formen, das mit zunehmender Verdünnung unter Öffnung der intermolekularen Wasserstoffbrücken zur Seite des monomeren Oxims verschoben wird. Die IR-Spektren liefern keinen direkten Hinweis auf ein Auftreten einer *E,Z*-Form mit einer intramolekularen Wasserstoffbrücke.

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ - ( $\delta$  ppm;  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 333 K) und IR-Daten ( $\text{cm}^{-1}$ ; Tetrachlormethan) einzelner Oxime (isotopenmarkierte Derivate liefern entsprechende Ergebnisse)

	OH	Aromaten-H	andere	$\nu(\text{OH})_{\text{frei}}$	$\nu(\text{OH})_{\text{assoz.}}$
<b>5a</b>	12.44	7.4–8.0 (5H)	8.64 (CH)	3575	3280
<b>7a</b>	12.47	7.0–8.0 (5H)	2.10 ( $\text{CH}_3$ )	3580	3200 br.
<b>11a</b>	13.48	7.5–8.0 (5H)		3555	3330
<b>12a</b>	12.69	7.0–8.0 (10H)	4.12 ( $\text{CH}_2$ )	3575	3200 br.
<b>14a</b>	12.30; 11.16 ( $\approx 2:1$ )	7.0–8.0 (10H)		3570 br.	3250 br.
<b>22a</b>	13.00; 11.66 ( $\approx 4:1$ )	7.2–8.5 (9H)		3560 br.	3250 br.
<b>24a</b>	12.74; 11.82 ( $\approx 2:1$ )	7.4–8.3 (9H)		3560 br.	a)
<b>25a</b>	12.17; 10.93 ( $\approx 2:1$ )	6.8–8.0 (9H)	3.81; 3.78 ( $\text{OCH}_3$ , $\approx 2:1$ )	3570 br.	3240 br.

a) Wegen unzureichender Löslichkeit nicht eindeutig nachweisbar.

Die Arylazoaldehydoxime **14a**–**25a** sind nach ihren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (vgl. Tab. 2) in verdünnter Lösung eine Mischung von zwei Formen. Dies erklärt auch ihre relativ breite  $\nu(\text{OH})$ -Bande um  $3570\text{ cm}^{-1}$ . Im Fall des Grundkörpers **5a** und der 3-alkylsubstituierten Derivate **7a**–**13a** dagegen findet man NMR-spektroskopisch nur eine Form, ein Ergebnis, das allerdings durch einen schnellen Austauschprozeß vorge-täuscht sein könnte. Die scharfen  $\nu(\text{OH})$ -Absorptionen dieser Verbindungen um  $3575\text{ cm}^{-1}$  weisen jedoch in diesen Fällen ebenfalls auf das Vorliegen von nur einer isomeren Form hin.

Die Zuordnung der Konfiguration sollte beim Grundkörper **5a** sowohl aus der Verschiebungsdifferenz  $\delta_{\text{OH}} - \delta_{\text{CH}}$  im  $\text{R}-\text{CH}=\text{NOH}$ -Fragment ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ; **26a**: ca. 3 ppm; **26b**: ca. 4 ppm)<sup>19)</sup> als auch aus der geminalen  $^{15}\text{N}=\text{CH}$ -Kopplung [**26a**:  $^2J(^{15}\text{N}=\text{CH}) \approx 2-3\text{ Hz}$ ; **26b**:  $^2J(^{15}\text{N}=\text{CH}) \approx 13-16\text{ Hz}$ ]<sup>20)</sup> möglich sein. Die geminale Kopplung  $^2J(^{15}\text{N}=\text{CH}) = 2.9\text{ Hz}$  von **6a** weist zweifellos auf eine *E,E*-Anordnung des Grundkörpers hin. Dagegen spricht scheinbar die Verschiebungsdifferenz  $\delta_{\text{OH}} - \delta_{\text{CH}} = 3.80\text{ ppm}$ , die besser mit einer *E,Z*-Anordnung übereinstimmen würde. Konfigurationszuordnungen mit Hilfe dieser Verschiebungsdifferenz kann man jedoch offenbar nur dann zuverlässig treffen, wenn die NMR-Daten beider Formen vorliegen.

Die 3-alkylsubstituierten Oxime **7a**–**13a**, die ebenfalls nur in einer Form auftreten, sollten wie der Grundkörper eine *E,E*-Anordnung besitzen. Im Fall des Methylvertreter **7a** wurde diese Zuordnung durch die geminale Kopplung  $^2J(^{15}\text{N}=\text{C}-^{13}\text{C}) < 1\text{ Hz}$  des  $^{15}\text{N}^4$ -markierten **8a** experimentell abgesichert [**26a**:  $^2J(^{15}\text{N}=\text{C}-^{13}\text{C}) < 2\text{ Hz}$ ; **26b**:  $^2J(^{15}\text{N}=\text{C}-^{13}\text{C})$  ca.  $7-12\text{ Hz}$ ]<sup>21)</sup>. Die auffallend tiefe Lage (13.48 ppm) des OH-Signals von **11a** ist wahrscheinlich eine Folge der durch den  $\text{CF}_3$ -Substituenten erhöhten Acidität des OH-Protons. Vergleichbare Tieffeldverschiebungen liefern auch Derivate mit 4-Nitrophenylresten (vgl. Tab. 2, **22a** und **24a**).

Bei den 3-arylsubstituierten Arylazoaldehydoximen (**14a**–**25a**) werden NMR-spektroskopisch jeweils zwei Formen beobachtet, von denen diejenige mit dem bei tieferem Feld liegenden OH-Signal in höherer Konzentration auftritt (2 bis 4:1, vgl. Tab. 2). Da die intensitätsstärkeren OH-Signale in den Bereich der OH-Resonanzen des Grundkörpers und der 3-alkylsubstituierten Derivate fallen, ist man geneigt, der zugehörigen Form ebenfalls eine *E,E*-Anordnung (**26a**) zuzuweisen. Die bei relativ

höherem Feld liegenden OH-Signale würden dann *E,Z*-Isomere (**26b**) repräsentieren, eine Zuordnung, die am Beispiel des  $^{15}\text{N}^4$ -markierten **15a** mit Hilfe des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ) weitgehend bestätigt wurde. Die NMR-Daten der in geringerer Konzentration vorliegenden Form:  $\delta = 158.38$  [d;  $\text{C}^3$ ,  $^1J(^{15}\text{N} = ^{13}\text{C}) = 3.4$  Hz], 131.12 ppm [d,  $\text{C}^{1'}$ ,  $^2J(^{15}\text{N} = \text{C} - ^{13}\text{C}^{1'}) = 9.2$  Hz], weisen auf eine *E,Z*-Anordnung hin; die charakteristische geminale Kopplung  $^2J(^{15}\text{N} = \text{C} - ^{13}\text{C})$  liegt im erwarteten Bereich von 7–12 Hz<sup>21</sup>. Das Isomere in höherer Konzentration ergab für  $^{13}\text{C}^3$ ,  $\delta = 166.23$  ppm, eine direkte Kopplung  $^1J(^{15}\text{N} = ^{13}\text{C}) = 6.9$  Hz, die exakt mit der entsprechenden Kopplung von *E,E*-**8a** übereinstimmt. Die aussagekräftigere  $^{13}\text{C}^{1'}$ -Resonanz, für die man  $^2J(^{15}\text{N} = \text{C} - ^{13}\text{C}^{1'}) < 2$  Hz erwartet<sup>21</sup>, ließ sich im Spektrum wegen der fehlenden Aufspaltung leider nicht eindeutig lokalisieren.

IR- und NMR-Ergebnisse zeigen, daß die untersuchten Arylazoaldehydoxime entweder nur (Grundkörper **5a**, 3-alkylsubstituierte Derivate **7a**–**13a**) oder bevorzugt (3-arylsubstituierte Vertreter **14a**–**25a**) in der *E,E*-Konfiguration vorliegen. Die bei den 3-arylsubstituierten Vertretern im untergeordneten Maß auftretende *E,Z*-Form besitzt im monomeren Zustand (in verdünnter Lösung) eine freie OH-Funktion. Es ergab sich kein Hinweis auf eine intramolekulare Wasserstoffbrücke, die eine *E,Z/s-cis*-Konformation anzeigen würde.

### Erzeugung und ESR-Daten der Radikale

Arylazoaldehydoxime liefern sowohl bei der Dehydrierung mit Bis(4-methylphenyl)aminyl als auch bei der Oxidation mit Bleitetraacetat ungeladene Radikale, deren Lebensdauer weitgehend von der Art des Substituenten am Oxim-Kohlenstoff abhängt. Die *C*-arylsubstituierten Vertreter sind beständig. Die ESR-spektroskopische Untersuchung der Radikale des Grundkörpers und der *C*-alkylsubstituierten Derivate dagegen war nur im langsamen Durchfluß möglich. Alle Oxime ergaben jeweils nur eine Radikalspezies, unabhängig davon, ob ein *E,E*-Isomeres (z. B. **5a**, **7a**) oder ein *E,E/E,Z*-Isomerengemisch eingesetzt wurde.

Die ESR-Spektren der erzeugten Radikale sind charakterisiert durch neun Linien oder neun Liniengruppen gleicher Intensität, die eine dominierende Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit zwei unterschiedlichen Stickstoffkernen anzeigen. Die Zuordnung folgt eindeutig aus den  $^{15}\text{N}$ -Markierungen: **15b/14b** und **17b/14b** (gyromagnetisches Verhältnis 1.40). Die größere Kopplung von 19–20 G gehört zum ursprünglichen Oxim-Stickstoff, die kleinere von 11–12 G zum arylsubstituierten Stickstoff  $\text{N}^1$  der Azogruppe. Bei einigen Vertretern tritt eine weitere Aufspaltung der dominierenden Stickstofflinien auf. Die Dubletts im ESR-Spektrum des Grundkörpers **5b**,  $a(\text{H}) = 0.82$  G, werden durch den Wasserstoff am Oxim-Kohlenstoff verursacht. Bei **11b** führt die Trifluormethylgruppe zu einer zusätzlichen Quartett-Aufspaltung (1:3:3:1) mit  $a(\text{F}_{\text{CF}_3}) = 1.05$  G. Die Liniengruppen des methylsubstituierten Vertreters **7b** dagegen zeigen nur eine angedeutete 9-Linien-Hyperfeinstruktur, deren Auflösung durch die Deuterierung des  $\text{N}^1$ -Phenylrestes (**9b**) erheblich verbessert wird (vgl. Abb. 1). Neben den Methylprotonen erscheint zusätzlich eine kleine Kopplung von  $\text{N}^2$  der Phenylazogruppe. Die Simulation ergab  $a(\text{H}_{\text{CH}_3}) = 1.10$  und  $a(\text{N}) = 0.50$  G. Diese kleine Stickstoffkopplung läßt sich auch bei *C*-phenylsubstituierten Derivaten beob-

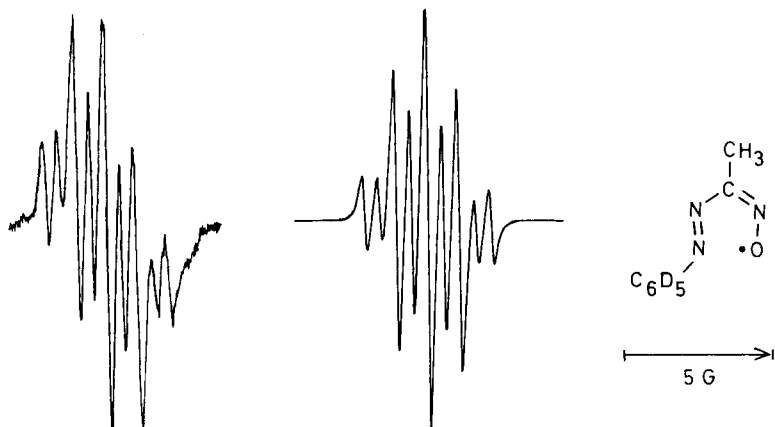


Abb. 1. Tieffeldgruppe des ESR-Spektrums von **9b** in Methylencchlorid;  
Simulation mit  $a(\text{H}_{\text{CH}_3}) = 1.10$  und  $a(\text{N}^2) = 0.50$  G

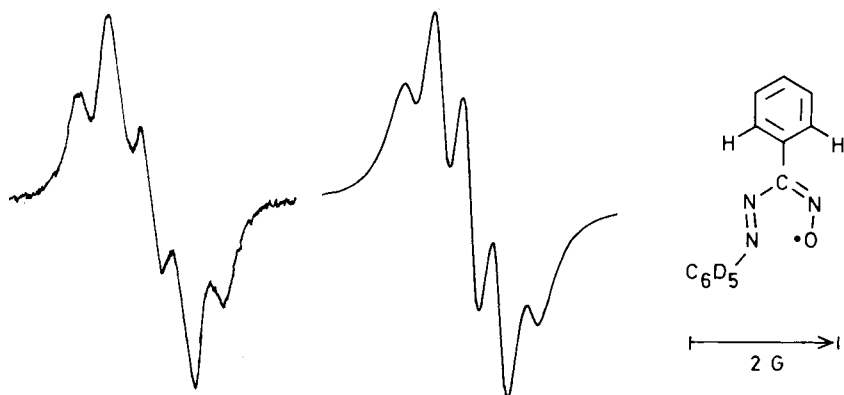
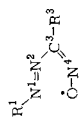


Abb. 2. Tieffeldgruppe des ESR-Spektrums von **19b** in Benzol;  
Simulation mit  $a(\text{H}) = 0.44$  (2H) und  $a(\text{N}^2) = 0.38$  G

achten, wenn der Azophenylrest deuteriert ist (**19b**, vgl. Abb. 2). Die entsprechende  $^{15}\text{N}$ -Markierung in **21b** bestätigt die Zuordnung. Die Hyperfeinstruktur von **19b** zeigt zusätzlich eine kleine Kopplung,  $a(\text{H}) = 0.44$  G, von zwei Protonen, wahrscheinlich von den beiden *ortho*-Protonen der *C*-Phenylgruppe. Weitere wichtige Informationen zur Konstitution der erzeugten Radikale liegen in den „blinden“ Positionen O und C der Oximgruppe. Entsprechende Markierungen von **14b** ergaben  $a(^{17}\text{O}) = 20.5$  G (**18b**) und  $a(^{13}\text{C}) = 3.10$  G (**16b**). Alle erhaltenen ESR-Kopplungskonstanten und die *g*-Faktoren der untersuchten Radikale sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. ESR-Kopplungskonstanten [G] und *g*-Faktoren der Iminoxyle **5b**, **7b** und **9b** – **25b**

Erzeugung	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	Isotopen- markierung	<i>a</i> (N <sup>1</sup> )	<i>a</i> (N <sup>2</sup> )	<i>a</i> (N <sup>4</sup> )	Zusätzliche Kopplungen	<i>g</i>
<b>5b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H		11.30		19.85	<i>a</i> (H <sup>3</sup> ) = 0.82	2.0052
<b>7b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>		11.65	≈ 0.5	19.35	<i>a</i> (H(CH <sub>3</sub> )) ≈ 1.0 (3H)	2.0055
<b>9b</b>	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>		11.65	0.50	19.35	<i>a</i> (H(CH <sub>3</sub> )) = 1.10 (3H)	
<b>10b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CD <sub>3</sub>		11.60		19.40		
<b>11b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub>		11.45		20.50	<i>a</i> (F(CF <sub>3</sub> )) = 1.05 (3F)	2.0050
<b>12b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		11.55		19.60	<i>a</i> (H(CH <sub>2</sub> )) = 0.75 (2H)	2.0055
<b>13b</b>	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		11.55	0.38	19.60	<i>a</i> (H(CH <sub>2</sub> )) = 0.80 (2H)	
<b>14b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		11.70		19.50		2.0057
<b>15b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N <sup>4</sup> = <sup>15</sup> N	11.70		27.40		
<b>16b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sup>3</sup> = <sup>13</sup> C	11.70		19.50	<i>a</i> ( <sup>13</sup> C) = 3.10	
<b>17b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N <sup>1</sup> = <sup>15</sup> N	16.45		19.50		
<b>18b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O = <sup>17</sup> O	11.70		19.50	<i>a</i> ( <sup>17</sup> O) = 20.5	
<b>19b</b>	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		11.75	0.38	19.50	<i>a</i> (H) = 0.44 (2H) +)	
<b>20b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>		11.70		19.50		
<b>21b</b>	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	N <sup>2</sup> = <sup>15</sup> N	11.75	0.53	19.50		2.0056
<b>22b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> (4)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		11.30		20.00		
<b>23b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> (4)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N <sup>4</sup> = <sup>15</sup> N	11.25		28.00		2.0053
<b>24b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> (4)		12.10		19.40		2.0058
<b>25b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> (4)		11.60		19.45		

Erzeugung: a Durchfluß; 0.01 M Oxim in Methylenchlorid; 0.005 M Bleitetraacetat in Methylenchlorid.

b Durchfluß; 0.01 M Oxim in Benzol; 0.005 M Bleitetraacetat in Benzol.

c Tetrakis(4-methylphenyl)hydrazin und Oxim in Benzol.

+ ) Wahrscheinlich die beiden Protonen in *ortho*-Stellung.

## Diskussion

Die ESR-Spektren der durch Dehydrierung der Arylazoaldehydoxime gebildeten Radikale, die entweder Iminoxyl-Radikale sind oder sich von primär gebildeten Iminoxylen ableiten, zeigen drei dominierende Kopplungen:  $a(N^1) \approx 11.5$ ,  $a(N^4) \approx 19.6$  und  $a(^{17}O) \approx 20.5$  G. Die Größe der Sauerstoffkopplung liegt im Bereich bisher bekannter Iminoxyl- $^{17}O$ -Kopplungen, z. B.  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-^{17}\text{O}^{\cdot}$ :  $a(^{17}O) = 22.75^{22}$ ;  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{C}=\text{N}-^{17}\text{O}^{\cdot}$ :  $a(^{17}O) = 22.6$  G<sup>23</sup>); sie stimmt aber auch mit der Größe vieler Nitroxid- $^{17}O$ -Kopplungen überein<sup>24</sup>. Da die Stickstoffkopplungen von nicht planaren Nitroxiden, z. B. von bicyclischen Derivaten<sup>25,26</sup>, Werte bis zu 20 G annehmen können, wären sowohl die gefundene  $^{17}O$ -Kopplung als auch die große  $N^4$ -Kopplung auf den ersten Blick mit einer Nitroxid-Konstitution der erzeugten Radikale vereinbar; auch die  $g$ -Faktoren würden passen. Legt man jedoch eine solche Konstitution zugrunde, so treten erhebliche Schwierigkeiten bei der Interpretation der zweiten, 11.5 G großen Stickstoffkopplung auf. In Nitroxiden mit Stickstoffkopplungen von ca. 20 G ist nahezu die gesamte Spindichte in der  $\text{>N}-\text{O}^{\cdot}$ -Funktion lokalisiert, und wir sehen bislang keine Möglichkeit<sup>27</sup>, wie bei solchen Vertretern die zweite große Stickstoffkopplung zustande kommen könnte. In aminosubstituierten Nitroxiden mit  $a(N_{\text{NO}}) \approx 18$  G zum Beispiel werden die Kopplungen der  $\alpha$ -Stickstoffe  $< 2$  G gefunden<sup>28</sup>.

In Nitroxiden nimmt die Stickstoffkopplung mit steigender Solvenspolarität deutlich zu [Benzol  $\rightarrow$  Wasser,  $\Delta a(N) \approx 10\%$ ], und in vielen Fällen ist eine Korrelation zwischen  $a(N)$  und  $E_T$ -Werten als empirischen Solvensparametern<sup>29</sup> beobachtet worden<sup>30-33</sup>. Gleichartige Untersuchungen bei Iminoxylen ergaben dagegen, daß  $a(N)$  nur sehr wenig, nahezu vernachlässigbar, mit steigender Solvenspolarität größer wird [Benzol  $\rightarrow$  Dimethylformamid,  $\Delta a(N) \approx 1\%$ ]<sup>34,35</sup>. Zum Vergleich haben wir das ESR-Spektrum von **14b** in vier Lösungsmitteln aufgenommen. Die gefundenen Stickstoffkopplungen (vgl. Tab. 4) zeigen nur eine geringfügige Streuung:  $a(N^4) = 19.30 \pm 0.2$ ,  $a(N^1) = 11.85 \pm 0.2$  G. Eine Abhängigkeit von der Solvenspolarität ist nicht erkennbar; die Streuung kann mit den unterschiedlichen Radikalerzeugungs-Verfahren zusammenhängen. Die weitgehende Solvensunabhängigkeit der Stickstoffkopplungen von **14b** ist ein Hinweis auf eine Iminoxyl-Konstitution der untersuchten Radikale.

Tab. 4. ESR-Daten (G) von **14b** in verschiedenen Lösungsmitteln

Solvens	Erzeugung	$a(N^1)$	$a(N^4)$	$E_T^{29}$
Benzol	Tetrakis(4-methylphenyl)hydrazin	11.70	19.50	34.5
Dimethylsulfoxid	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ , Flow	12.05	19.10	45.0
Acetonitril	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ , Flow	11.85	19.35	46.0
Methanol	$\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ , Flow	11.65	19.40	55.5

Durch Addition der beiden Stickstoffkopplungen  $a(N^4)$  und  $a(N^1)$  erhält man mit 31 G einen Wert, der in auffälliger Weise im Bereich der für Iminoxyl-Radikale typischen Stickstoffkopplung  $a(N) = 28 - 34$  G liegt<sup>2</sup>. Die spintragenden Orbitale an den

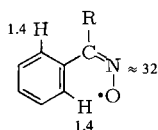
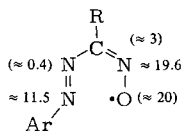


beiden Stickstoffatomen besitzen offenbar beträchtlichen s-Charakter. Da die Spindichte überwiegend am Sauerstoff, an N<sup>1</sup> und N<sup>4</sup> lokalisiert ist – die Kopplungen der anderen Kerne sind von untergeordneter Bedeutung –, liegen die spintragenden Orbitale wie in den Iminoxylen in der Knotenebene des  $\pi$ -Elektronensystems. Wenn diese Vorstellung zutrifft, sollte allerdings N<sup>1</sup> zum Sauerstoff bzw. zu N<sup>4</sup> in enger räumlicher Beziehung stehen. Aus diesen Überlegungen resultiert eine Iminoxyl-Konstitution, in der die Azomethaniminoxyl-Gruppierung *E,Z/s-cis* angeordnet ist (**1**). Bei dieser Anordnung kann das spintragende Sauerstoff-Orbital mit den freien Elektronenpaar-Orbitalen der beiden räumlich angrenzenden Stickstoffatome N<sup>1</sup> und N<sup>4</sup> in eine größenordnungsmäßig vergleichbare Wechselwirkung treten.

Bei einer Reihe von Iminoxylen wurde durch rechnerische Auswertung anisotroper ESR-Spektren die Spindichte  $\rho(\text{N})$  abgeschätzt. Die erhaltenen Werte liegen bei  $0.41 \pm 0.05$ <sup>36,37</sup>. Spindichteverteilungen lassen sich auch aus Dipolmoment-Messungen ableiten. Eine solche Untersuchung war beim Bis(1-adamantyl)methaniminoxyl möglich und ergab  $\rho(\text{O}) \approx 0.75$  und  $\rho(\text{N}) \approx 0.25$ <sup>38</sup>. Angesichts der Unsicherheiten in der Interpretation der jeweiligen Meßdaten ist dies eine akzeptable Übereinstimmung. Vor kurzem wurde auch darauf hingewiesen, daß die simple Beziehung  $a(\text{O}) = Q_{\text{OO}}^0 \rho(\text{O})$  der planaren Nitroxide ( $Q_{\text{OO}}^0 = 35.3$  G) möglicherweise auch auf Iminoxyle anwendbar ist<sup>30</sup>. Wenn man diese Abschätzungen auf die untersuchten Radikale **5b** – **25b** überträgt, sollten  $\rho(\text{O})$  im Bereich 0.58 – 0.75,  $\rho(\text{N}^4)$  im Bereich 0.26 – 0.16 und  $\rho(\text{N}^1)$  im Bereich 0.16 – 0.09 liegen. Dies würde bedeuten, daß mehr als ein Drittel der Spindichte vom Iminoxyl-Stickstoff N<sup>4</sup> (ca. 10% der Gesamtspindichte) auf den arylsubstituierten Azostickstoff N<sup>1</sup> verlagert wird. Die Spindichte am Sauerstoff dagegen wird durch diesen Vorgang offenbar nur wenig beeinflusst, denn die gefundene <sup>17</sup>O-Aufspaltung liegt im Bereich der bisher bekannten Iminoxyl-<sup>17</sup>O-Kopplungen<sup>22,23</sup>. Das auffallend kleine  $a(\text{N}^2) \approx 0.4$  G, wie auch die relativ niedrigen <sup>13</sup>C<sup>3</sup>- (**16b**) und H<sup>3</sup>-Kopplungen (**5b**) deuten darauf hin, daß der Spintransfer auf N<sup>1</sup> in der *E,Z/s-cis*-Anordnung überwiegend direkt durch den Raum erfolgt. Sauerstoff und Stickstoff N<sup>1</sup> sind längs der Kette durch drei Atome voneinander getrennt. Da die spintragenden Orbitale orthogonal zum  $\pi$ -Elektronensystem angeordnet sind, könnte der Abstand ausreichen, die Wechselwirkung durch die Kette weitgehend zu reduzieren. Hier besteht eine gewisse Parallelität zu den bicyclischen Radikalkationen **2**, **3**, in denen ab  $n = 3$  Wechselwirkungen durch die Kette nicht mehr beobachtet werden.

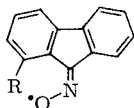
Beim Vergleich der untergeordneten Kopplungen der untersuchten Radikale **5b** – **21b** mit Daten substituierter Iminoxyle, z. B. **27b** und **28b**, fällt auf, daß sowohl bei den Iminoxyl-<sup>13</sup>C-Kopplungen als auch bei den Protonenkopplungen der angeschlossenen Substituenten R erhebliche Unterschiede auftreten. So ist die <sup>13</sup>C-Kopplung von **16b** mit 3.10 G beträchtlich kleiner als entsprechende <sup>13</sup>C-Kopplungen von Iminoxyl-Kohlenstoffen, die von 26.25 G für Fluoren-9-iminoxyl (**29b**)<sup>39</sup> bis zu 13.6 G für Bis(1-adamantyl)methaniminoxyl<sup>38</sup> reichen. Dasselbe gilt für die  $\alpha$ -Protonen von **5b**,  $a(\text{H}) = 0.82$  G, und **27b**,  $a(\text{H}) = 6.5$  G. Wenn man die Protonenkopplungen der C<sup>3</sup>-Substituenten in **5b**, **7b** und **12b** vergleicht, scheint es, als ob sie durch eine Wechselwirkung mit einem spintragenden  $\pi$ -Orbital an C<sup>3</sup> zustande kämen. Gegen diesen einfachen Zusammenhang spricht jedoch schon die relativ zu kleine Fluorkopp-

lung von **11b**. Auch die Protonenkopplung  $a(\text{H}) = 0.44 \text{ G}$  ( $2\text{H}$ ) des  $\text{C}^3$ -Phenylrestes (**19b**) kommt auf einem anderen Weg zustande (vgl. **27b**, **28b**)<sup>40,41</sup>. Die Möglichkeit, daß es einen Spintransfer-Mechanismus gibt, der zum Beispiel durch Polarisation am Sauerstoff einen geringen Spindichteanteil in das  $\pi$ -Elektronensystem überträgt, läßt sich nicht ausschließen, aber schon die breite Spanne der Iminoxyl- $^{13}\text{C}$ -Kopplungen von 26.25 bis 13.6 G weist darauf hin, daß die auffallenden Unterschiede sehr wahrscheinlich durch Änderungen der Molekülgeometrie, speziell der Bindungswinkel, verursacht werden. Es treten deshalb diese auffallenden Unterschiede besonders bei den Kopplungen der Kerne in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung zum Iminoxyl-Stickstoff auf.



	R	
<b>5b</b>	H	$a(\text{H}) = 0.82$
<b>7b</b>	$\text{CH}_3$	$a(\text{H}_{\text{CH}_3}) = 1.10$
<b>12b</b>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$a(\text{H}_{\text{CH}_2}) = 0.75$

	R	
<b>27b</b> <sup>40)</sup>	H	$a(\text{H}) = 6.5$
<b>28b</b> <sup>41)</sup>	$\text{CH}_3$	$a(\text{H}_{\text{CH}_3}) = 1.4$



	R	$a(\text{R})$	$a(\text{N})$	Alle Daten in Gauß.
<b>29b</b> <sup>42)</sup>	H	2.70	30.85	
<b>30b</b> <sup>42)</sup>	F	13.50	31.1	
<b>31b</b> <sup>42)</sup>	Cl	2.7 <sup>+) </sup>	31.5	

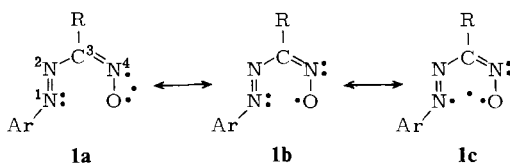
+) Mittelwert für  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$ .

In Iminoxylen werden häufig intramolekulare Kopplungen durch den Raum beobachtet. Charakteristische Beispiele hierfür sind die 1-substituierten Fluoren-9-iminoxyle **29b** – **31b**<sup>42)</sup>. Bei diesen Radikalen führt die Wechselwirkung durch den Raum jedoch zu keiner signifikanten Änderung der Iminoxyl-Stickstoffkopplung. Die andersartigen ESR-Ergebnisse der hier untersuchten Arylazomethaniminoxyle lassen sich deshalb schwer mit der üblichen "Through-Space"-Wechselwirkung erklären. Es muß vielmehr eine beträchtlich stärkere Wechselwirkung zwischen dem spintragenden Sauerstoff-Orbital und dem freien Elektronenpaar-Orbital am  $\text{N}^1$  vorliegen.

Zahlreiche experimentelle Ergebnisse<sup>34,39,43)</sup> weisen darauf hin, daß in den Iminoxylen die  $E \rightleftharpoons Z$ -Isomerisierung schneller erfolgt als in den zugrundeliegenden Oximen. Die relativen Stabilitäten der beiden Iminoxyl-Formen sind in einigen Fällen reaktions- bzw. solvensabhängig. Die Dehydrierung der einzelnen Konfigurationsisomeren des Benzaldehydoxims mit Cer(IV)-sulfat in Wasser/Aceton (3:2) im Flow ergab jeweils eine  $E, Z$ -Iminoxyl-Mischung<sup>40,44)</sup>, in *tert*-Butylbenzol/*Di-tert*-butylperoxid dagegen wurde ausgehend von einer  $E, Z$ -Oxim-Mischung bei der Photolyse nur die Bildung des  $Z$ -Iminoxyls **27b** beobachtet<sup>3)</sup>. Bei den hier untersuchten Arylazomethaniminoxylen fällt auf, daß die Ausgangsoxime entweder nur (**5a** – **13a**) oder überwie-

gend (**14a** – **25a**) in der *E,E*-Anordnung vorliegen, die gebildeten Radikale aber unabhängig von den verschiedenen Erzeugungsverfahren und Lösungsmitteln immer nur in der *E,Z/s-cis*-Form auftreten. Diese Anordnung muß also im Radikal besonders stabilisiert sein. INDO-Rechnungen an den Isomeren des Propen-3-inoxyls deuten darauf hin, daß  $\pi$ -Wechselwirkungen die *E,Z*-Anordnung begünstigen ( $\approx 2$  kcal/mol)<sup>3</sup>. Diese Wechselwirkung erklärt aber nicht die erhebliche Spindichtenverlagerung von N<sup>4</sup> auf N<sup>1</sup>.

Da die Wechselwirkung des spintragenden Sauerstoff-Orbitals mit den beiden freien Elektronenpaar-Orbitalen an N<sup>4</sup> und N<sup>1</sup> größenordnungsmäßig vergleichbar ist, liegt in der *E,Z/s-cis*-Anordnung der Arylazomethaniminoxyle zwischen dem Sauerstoff und N<sup>1</sup> offenbar eine starke bindende Wechselwirkung vor, die man wie im Fall der bicyclischen Diamin-Radikalkationen **2**, **3** oder der dimeren Thioether-Radikalkationen **4** als eine stabilisierende Dreielektronen- $\sigma$ -Bindung bezeichnen kann (**1c**).



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und Herrn *D. Griebel* für die Aufnahme der NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Massenspektren: Du Pont 21-492. – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker Spectrospin WP-80. ESR-Spektren: Varian Gerät V-4500. Die Kopplungskonstanten der Radikale wurden durch Magnetfeldmessung (AEG-Kernresonanz-Magnetfeldmesser) der wichtigsten Linien bestimmt und die *g*-Faktoren über  $g = 714,47 \nu/H$  ( $\nu$  = Klystronfrequenz [GHz],  $H$  = Magnetfeldstärke [G]) ermittelt.

*ESR-Proben*: Viele der untersuchten Iminoxyl-Radikale, z. B. **10b**, **14b** – **25b**, besitzen bei Raumtemperatur eine Halbwertszeit von  $> 10$  min und wurden durch Dehydrierung der Arylazoaldehydoxime mit Bis(4-methylphenyl)aminyl erzeugt: kurzzeitiges Erhitzen ( $\approx 30$  s) einer Lösung von ca. 2 mg Oxim und 2 mg Tetrakis(4-methylphenyl)hydrazin in 0,5 ml Benzol auf ca. 70 °C. Bei den Durchflußversuchen setzten wir 0,01 M Lösungen der Oxime und 0,005 M Lösungen von Bleitetraacetat in Benzol oder Methylenchlorid ein (vgl. Tab. 3). Die Lösungen und die Durchfluß-Apparatur wurden ca. 10 min mit Stickstoff durchspült.

*Arylazoaldehydoxime*: Die markierten Vertreter **6a**, **9a**, **10a**, **13a**, **16a**, **17a**, **19a** – **21a** und **23a** wurden analog Literatur<sup>9–13</sup>) hergestellt. Als Ausgangsverbindungen dienten Natrium-[<sup>15</sup>N]nitrit, [2,2,2-D<sub>3</sub>]Acetaldehyd, [D<sub>6</sub>]Benzaldehyd und [ $\alpha$ -<sup>13</sup>C]Benzaldehyd (Merck, Sharp & Dohme). Die markierten Phenylhydrazine wurden aus den entsprechenden Anilinen erhalten<sup>45</sup>): [2,3,4,5,6-D<sub>5</sub>]Anilin, [<sup>15</sup>N]Anilin (Merck, Sharp & Dohme), [<sup>15</sup>N,2,3,4,5,6-D<sub>5</sub>]Anilin<sup>46</sup>). Die Isotopenmarkierungen der Oxime wurden durch Massenspektroskopie und Kernresonanz kontrolliert.

*1-(Phenylazo)acetaldehyd-<sup>15</sup>N]oxim (8a)*: Zu 270 mg (2,0 mmol) Acetaldehyd-phenylhydrazon in 10 ml Eisessig wurden bei 10 °C 140 mg (2,0 mmol) Natrium-[<sup>15</sup>N]nitrit gegeben. Nach 15 min Rühren trennte man zwischen Wasser und Methylenchlorid auf. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und nach Zusatz von 10 ml Pyridin i. Vak. auf ca. 10 ml eingengt. Nach 1 h

Stehenlassen bei Raumtemp. wurde diese Lösung mit 30 ml 1 N NaOH versetzt und zweimal mit Methylenchlorid extrahiert. Dann säuerte man die wäßrige Phase mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an und extrahierte wiederum mit Methylenchlorid. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand lieferte nach Chromatographie mit Methylenchlorid, gefolgt von Methylenchlorid/Diethylether (9:1) über Kieselgel aus Benzin (Sdp. 40–60 °C) 53 mg (16%) orangegelbe Kristalle vom Schmp. 116–117 °C (Lit.<sup>10</sup>) unmarkiert 118.5–119.5 °C). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 6.89 (s; CH<sub>3</sub>), 122.47 (s; C-2', 6'), 129.41 (s; C-3', 5'), 131.63 (s; C-4'), 151.78 (s; C-1'), 166.92 [d; C-3; <sup>1</sup>J(<sup>15</sup>N=<sup>13</sup>C) = 6.9 Hz].

*α*-(Phenylazo)benzaldehyd-[<sup>15</sup>N]oxim (**15a**): 294 mg (1.5 mmol) Benzaldehyd-phenylhydrazon, 15 ml Eisessig und 105 mg (1.5 mmol) Natrium-[<sup>15</sup>N]nitrit wurden wie bei **8a** umgesetzt. Aus Benzin (Sdp. 60–80 °C) 49 mg (14%) gelbe Kristalle vom Schmp. 133–134 °C (Lit.<sup>12</sup>) unmarkiert 134–135 °C).

*Trifluoracetaldehyd-phenylhydrazon*: 7.55 g (70 mmol) Phenylhydrazin und 10.1 g (70 mmol) 1-Ethoxy-2,2,2-trifluorethanol wurden bei 10 °C unter Rühren zu 250 ml 6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegeben. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. saugte man das ausgefallene Produkt ab. Nach Trocknen wurden aus Benzin (Sdp. 40–60 °C) 3.40 g (26%) farblose Nadeln vom Schmp. 56–57 °C erhalten.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (188.2) Ber. C 51.07 H 3.75 N 14.89 Gef. C 50.75 H 3.59 N 15.00

*2,2,2-Trifluor-1-(phenylazo)acetaldehydoxim* (**11a**): 2.82 g (15 mmol) Trifluoracetaldehyd-phenylhydrazon wurden in 5 ml *n*-Pentylnitrit gelöst. Nach 1 min setzte man 10 ml Pyridin zu und ließ 1 h bei Raumtemp. stehen. Nach Zusatz von 50 ml 0.5 N NaOH wurde zweimal mit Methylenchlorid extrahiert, die Wasserphase mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und wiederum mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Benzin (Sdp. 60–80 °C) 2.10 g (64%) orangefarbene Nadeln vom Schmp. 96–98 °C.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O (217.2) Ber. C 44.25 H 2.79 N 19.35 Gef. C 44.37 H 2.84 N 19.22

*α*-(Phenylazo)benzaldehydoxim mit <sup>17</sup>O-Markierung (**18a**): In einem Glaszylinder wurden nach Spülen mit Stickstoff und Evakuieren 500 ml markierter Sauerstoff (51% <sup>17</sup>O, 31% <sup>18</sup>O; Monsanto Research Corp., Miamisburg, Ohio 45342) mit 2 l Stickstoffoxid gemischt. Das entstandene NO/NO<sub>2</sub>-Gemisch<sup>47</sup> leitete man mit Hilfe von Stickstoff langsam innerhalb von 2 h bei –30 °C in die gerührte Lösung von 9.8 g (50 mmol) Benzaldehyd-phenylhydrazon in 100 ml Pyridin. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde die rubinrote Lösung zwischen 300 ml Diethylether und 1 Liter 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgetrennt und die organische Phase mit 100 ml 1 N NaOH extrahiert. Das beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausfallende Produkt wurde mit Methylenchlorid aufgenommen, die organische Phase mit Wasser gewaschen und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte nach Chromatographie über Kieselgel mit Methylenchlorid eine orangefarbene Fraktion, deren Abdampfrückstand aus Ethanol 2.4 g (20%) dunkelbraune Kristalle von *α*-Nitrobenzaldehyd-phenylhydrazon vom Schmp. 101–102 °C ergab. Bei der anschließenden Elution mit Methylenchlorid/Diethylether (9:1) erhielt man eine gelbe Fraktion, deren Abdampfrückstand aus Benzin (Sdp. 60–90 °C) 4.2 g (37%) orangegelbe Nadeln von **18a** vom Schmp. 132–134 °C (Lit.<sup>12</sup>) unmarkiert 134–135 °C) lieferte; <sup>17</sup>O-Markierungsgrad nach ESR ca. 5%.

<sup>1</sup>) F. A. Neugebauer, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2345.

<sup>2</sup>) F. A. Neugebauer, *Iminoxyl Radicals*, in *Landolt-Börnstein*, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Gruppe II, Bd. 9c1, S. 115, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1979.

<sup>3</sup>) A. Alberti, G. Barbaro, A. Battaglia, M. Guerra, F. Bernardi, A. Dondoni und G. F. Pedulli, *J. Org. Chem.* **46**, 742 (1981).

- 4) R. W. Alder, R. B. Sessions, J. M. Mellor und M. F. Rawlins, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 747; R. W. Alder und R. B. Sessions, J. Am. Chem. Soc. **101**, 3651 (1979); R. W. Alder, R. B. Sessions, A. J. Bennet und R. E. Moss, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1982**, 603.
- 5) K.-D. Asmus, Acc. Chem. Res. **12**, 436 (1979), und dort angegebene Literatur.
- 6) R. W. Alder, R. J. Arrowsmith, A. Casson, R. B. Sessions, E. Heilbronner, B. Kovač, H. Huber und M. Taagepera, J. Am. Chem. Soc. **103**, 6137 (1981).
- 7) S. F. Nelsen, R. W. Alder, R. B. Sessions, K.-D. Asmus, K.-O. Hiller und M. J. Göbl, J. Am. Chem. Soc. **102**, 1429 (1980).
- 8) T. R. Clark, unveröffentlicht; vgl. Lit.<sup>5)</sup>
- 9) M. Busch und E. Meussdörffer, J. Prakt. Chem. **75**, 121 (1907).
- 10) E. Bamberger und W. Pemsel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 85 (1903).
- 11) T. K. Walker, J. Chem. Soc. (Transactions) **127**, 1860 (1925).
- 12) E. Bamberger und W. Pemsel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 53 (1903).
- 13) M. Busch und H. Kunder, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 317 (1916); E. Bamberger und W. Pemsel, ebenda **36**, 347 (1903).
- 14) K. C. Kalia und A. Chakravorty, J. Org. Chem. **35**, 2231 (1970).
- 15) P. B. Fischer, B. L. Kaul und H. Zollinger, Helv. Chim. Acta **51**, 1449 (1968).
- 16) D. S. Jackson, J. Chem. Soc. B **1969**, 785.
- 17) H. H. Jaffé, Chem. Rev. **53**, 191 (1953).
- 18) K. Nakamoto, M. Margoshes und R. E. Rundle, J. Am. Chem. Soc. **77**, 6480 (1955).
- 19) G. G. Kleinspehn, J. A. Jung und S. A. Studniarz, J. Org. Chem. **32**, 460 (1967).
- 20) D. Crépeaux und J.-M. Lehn, Org. Magn. Reson. **7**, 524 (1975); D. Crépeaux, J.-M. Lehn und R. R. Dean, Mol. Phys. **16**, 225 (1969).
- 21) G. W. Buchanan und B. A. Dawson, Can. J. Chem. **56**, 2200 (1978); **55**, 1437 (1977); **54**, 790 (1976); A. Danoff, M. Franzen-Sieveling, R. L. Lichter und S. N. Y. Fanson-Free, Org. Magn. Reson. **12**, 83 (1979).
- 22) B. C. Gilbert und W. M. Gulick, J. Phys. Chem. **73**, 2448 (1969).
- 23) G. D. Mendenhall und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. **95**, 627 (1973).
- 24) H. G. Aurich und H. Czepluch, Tetrahedron **36**, 3543 (1980).
- 25) G. D. Mendenhall und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6395 (1973).
- 26) H. G. Aurich und H. Czepluch, Tetrahedron Lett. **1978**, 1187.
- 27) A. R. Forrester, Nitroxid-ESR-Datensammlung in Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Gruppe II, Bd. 9c1, S. 192–1066, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1979.
- 28) Vgl. Lit.<sup>27)</sup>, S. 895–908.
- 29) Ch. Reichardt und K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. **11**, 1 (1968/69).
- 30) H. G. Aurich, K. Hahn, K. Stork und W. Weiss, Tetrahedron **33**, 969 (1977).
- 31) R. Brière, H. Lemaire und A. Rassat, Bull. Soc. Chim. Fr. **1965**, 3273.
- 32) Y. Y. Lim und R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc. **93**, 891 (1971).
- 33) H. G. Aurich, W. Dersch und H. Forster, Chem. Ber. **106**, 2854 (1973).
- 34) R. O. C. Norman und B. C. Gilbert, J. Phys. Chem. **71**, 14 (1967).
- 35) G. D. Mendenhall und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2963 (1973).
- 36) W. M. Fox und M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. A **1966**, 1503.
- 37) T.-S. Lin, J. Chem. Phys. **63**, 384 (1975).
- 38) D. Lindsay, E. C. Horswill, D. W. Davidson und K. U. Ingold, Can. J. Chem. **52**, 3554 (1974).
- 39) B. C. Gilbert und R. O. C. Norman, J. Chem. Soc. B **1966**, 86; [9-<sup>13</sup>C]Fluoren-9-iminoxyl in Benzol:  $\alpha(^{13}\text{C}) = 26.25$  G.
- 40) B. C. Gilbert und R. O. C. Norman, J. Chem. Soc. B **1966**, 722.
- 41) B. C. Gilbert und R. O. C. Norman, J. Chem. Soc. B **1968**, 123.
- 42) B. C. Gilbert und R. O. C. Norman, J. Chem. Soc. B **1967**, 981.
- 43) K. U. Ingold und S. Brownstein, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1817 (1975); T. S. Dobashi, D. R. Parker und E. J. Grubbs, ebenda **99**, 5382 (1977).
- 44) J. R. Thomas, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1446 (1964).
- 45) H. Brunner, K. H. Hausser und F. A. Neugebauer, Tetrahedron **27**, 3611 (1971).
- 46) F. A. Neugebauer und I. Umminger, Chem. Ber. **114**, 2423 (1981).
- 47) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd. 4, S. 737, Verlag Chemie, Berlin 1936.