

Nitroxide (Aminyloxide), XLII<sup>1)</sup>

## Die Isolierung des ersten OC-verknüpften Dimeren eines Vinylnitroxids

Hans Günter Aurich\* und Wilfried Keßler

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

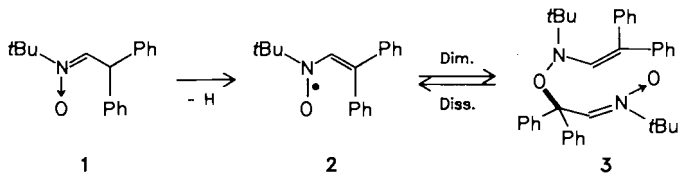
Eingegangen am 29. Juni 1989

**Key Words:** Nitron, oxidation of / Vinylhydroxylamine, oxidation of / Vinyl nitroxide, dimerization of**Nitroxides (Aminyl Oxides), XLII<sup>1)</sup>. — The Isolation of the First OC-Bonded Dimer of a Vinyl Nitroxide**

Vinyl nitroxide **2**, formed by oxidation of nitron **1**, with lead dioxide, affords the OC dimer **3**. Oxidation of **1** proceeds rather slowly. A high oxidation potential is found for **1**. However, if vinyl nitroxide **2** is generated from the vinylhydroxylamine **4**, the aldehyde **7** is formed by a complex reaction sequence.

Obwohl die Fähigkeit von Vinylnitroxiden zur Bildung von OC-Dimeren (Verknüpfung zwischen Nitroxid-Sauerstoff und C<sub>β</sub>-Atom der Vinyl-Gruppe) durch Isolierung von Folgeprodukten nachgewiesen worden ist<sup>1,2)</sup>, konnte bisher kein derartiges Isomeres selbst isoliert werden. Das ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß solche OC-Dimeren relativ instabil sind. So wurde bisher gefunden, daß entweder die thermodynamisch stabileren CC-Dimeren entstanden oder daß die intermediär gebildeten OC-Dimeren in stabilere Produkte übergingen<sup>1,2)</sup>.

Beim β,β-Diphenylvinylnitroxid **2** sollte eine CC-Dimerisierung durch die starken sterischen Wechselwirkungen verhindert werden, wie das in ähnlicher Weise beim Triphenylmethyl-Radikal für eine Bindungsknüpfung zwischen den beiden zentralen C-Atomen der Fall ist. Allerdings könnte sich das erwartete OC-Dimere **3** entweder durch eine intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition zu einem 3,7-Dioxa-2,6-diazabicyclo[3.3.0]octan<sup>2)</sup> oder durch Zersetzung ebenfalls seiner Isolierung entziehen.



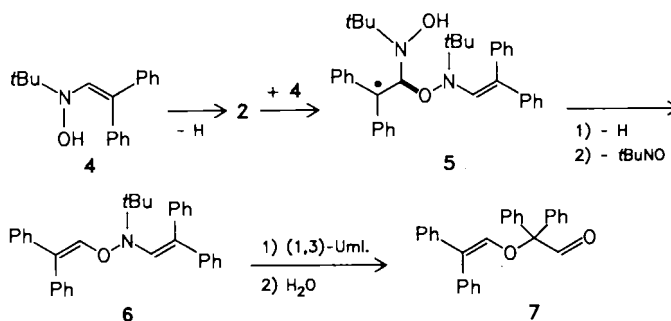
Vinylnitroxid **2** war bereits bei der Oxidation des Nitrons **1** ESR-spektroskopisch nachgewiesen worden<sup>3)</sup>. Bei der Durchführung der Reaktion im präparativen Maßstab mit einem größeren Überschuß an Bleidioxid konnten wir jetzt das OC-Dimere **3** nach 63 h in 30proz. Ausbeute isolieren. Seine Struktur wird insbesondere durch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum belegt (Enamin-Gruppe: C<sub>α</sub>: δ = 158.7, C<sub>β</sub>: δ = 84.0; Nitron-C: δ = 133.0, sp<sup>3</sup>-C neben O: δ = 83.6). Beim gelinden Erwärmen von **3** in einem organischen Lösungsmittel wie Chloroform erfolgt partielle Dissoziation, das Vinylnitroxid **2** kann dann ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Auffällig ist der langsame Verlauf der Oxidation von **1** im Vergleich zum *N-tert*-Butyl-2-phenylethylidenamin-*N*-oxid, das sogar schon von Luftsauerstoff oxidiert wird und dabei in das CC-Dimere des entsprechenden Vinylnitroxids übergeht<sup>3,4)</sup>. Das ist wohl darauf zurückzuführen, daß **1** nur mit einem wesentlich größeren Energie-

aufwand in die für die Oxidation günstige Konformation übergehen kann, in der sich das Wasserstoff-Atom in der Ebene der π-Elektronen der Nitron-Gruppe befindet. Die von uns polarographisch bestimmten Redox-Potentiale von 770 mV für das *N-tert*-Butyl-2-phenylethylidenamin-*N*-oxid und 984 mV für **1** sind auch sehr unterschiedlich.

Das energiereichere Tautomere von **1**, das Vinylhydroxylamin **4**<sup>5)</sup>, wird dagegen extrem rasch oxidiert. Bei 0°C ist die Oxidation mit Bleidioxid schon nach etwa 10 min nahezu vollständig. Überraschenderweise wurde aber nicht **3**, sondern der Aldehyd **7** in 40proz. Ausbeute isoliert (<sup>13</sup>C-NMR: Enol-Gruppe: C<sub>α</sub>: δ = 139.5, C<sub>β</sub>: δ = 123.0; Aldehyd-C: δ = 196.8, sp<sup>3</sup>-C neben O: δ = 90.8)<sup>6)</sup>.

Entscheidenden Einfluß auf den Verlauf der Reaktion sollte hier die ohne tiefgreifende Umorganisation des Molekülgerüsts verlaufende Oxidation der Hydroxylamin-Gruppierung zur Nitroxid-Gruppe ausüben. Das rasch gebildete, ESR-spektroskopisch nachgewiesene Vinylnitroxid **2** könnte sich an die Vorstufe **4** unter Bildung einer stabilisierten Diphenylakyl-Radikalzwischenstufe **5** addieren. Ein erneuter Oxidationsschritt zum entsprechenden Diradikal mit anschließender Abspaltung von 2-Methyl-2-nitrosopropan würde dann **6** ergeben. Dessen 1,3-Umlagerung mit nachfolgender Hydrolyse sollte schließlich zu **7** führen.



Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß aus dem durch Oxidation des reaktionsträgen Nitrons **1** erzeugten Vinylnitroxid **2** das erste isolierbare OC-Dimere entsteht, während dasselbe Radikal, aus dem viel reaktionsfreudigeren Vinylhydroxylamin **4** erzeugt, sofort mit diesem reagiert und über eine Folge von Reaktionsschritten unter formaler Eliminierung zweier *tert*-Butyl-Stickstoff-Gruppierungen den Aldehyd **7** ergibt.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

**Experimenteller Teil**

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Heitzschmikroskop der Fa. C. Reichert, Wien. — Die Elementaranalysen werden von der Abteilung Routine-Analytik des Fachbereichs Chemie, Universität Mar-

burg ausgeführt. — Zur Aufnahme der Spektren dienten die folgenden Geräte: IR: Beckman IR-33 und Bruker IFS 88. — MS: Varian CH7 [Electron Impact (EI)] und 711 [Felddesorption (FD)]. — NMR: Bruker WH 300. —  $^1\text{H-NMR}$ : 300 MHz;  $^{13}\text{C-NMR}$ : 75 MHz. Alle Werte für die chemische Verschiebung  $\delta$  sind in ppm bezogen auf Tetramethylsilan angegeben, Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ . — ESR-spektroskopischer Nachweis des Vinylnitroxids **2**: Etwa  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  M Lösungen von **1** bzw. **4** in  $\text{CHCl}_3$  wurden im ESR-Rohr mit  $\text{PbO}_2$  unterschichtet. Die durch mehrfaches Einfrieren mit flüssigem  $\text{N}_2$ , Evakuieren und Auftauen entgasten Proben wurden dann geschüttelt und ESR-spektroskopisch vermessen. — Die Messung der Redoxpotentiale<sup>7)</sup> erfolgte mit einer rotierenden Platin-Elektrode als Arbeitselektrode. Als Referenzelektrode wurde eine Silber/Silberchlorid-Elektrode mit 3 M wäßriger Kaliumchlorid-Lösung verwendet. Eine Kohle-Elektrode diente als Hilfselektrode. — Meßbedingungen: Lösungsmittel: Acetonitril; Leitsalz:  $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ , 0.1 M; Stromschlüssel; Konzentration der Probe  $10^{-3}$  M.

*N*-[2-(*N'*-*tert*-Butyl-2,2-diphenylvinylaminoxyl)-2,2-diphenyl]ethyliden-*N*-*tert*-butylamin-*N*-oxid (**3**): 2.67 g (10 mmol) **1**<sup>5)</sup> wurden in 450 ml Dichloromethan mit 24 g Bleidioxid 63 h bei Raumtemp. oxidiert. Nach Abtrennen der Blei-Salze wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in Ether/Pentan aufgenommen. Bei  $-20^\circ\text{C}$  kristallisierte **3** aus; Ausb. 0.80 g (30%) farblose Kristalle vom Schmp.  $166-168^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2966\text{ cm}^{-1}$ , 1487, 1448, 1039, 1020, 739, 704, 688. —  $^1\text{H-NMR}$ : 0.89 [s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.08 [s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 7.20–7.65 (m, 22H, Aromaten-H, Enamin-H und Nitron-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ : 27.6 [q,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 28.6 [q,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 57.9 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 70.7 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 83.6 [s,  $\text{OC}(\text{Ph})_2$ ], 84.0 (s,  $\text{NCH}=\text{C}$ ), 133.0 [d,  $J = 183\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$ ], 158.7 (d,  $J = 165\text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}=\text{C}$ ); Signale der Aromaten-C zwischen 126.4 und 132.4, 144.3 (s), 145.3 (s). — MS (FD):  $m/z$  (%) = 532 (100) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$  (532.7) Ber. C 81.17 H 7.57 N 5.26  
Gef. C 80.76 H 7.66 N 5.15

2,2-Diphenyl-2-(2,2-diphenylvinylloxy)acetaldehyd (**7**): 1.33 g (5 mmol) **4**<sup>5)</sup> in 50 ml Dichlormethan wurden bei  $0^\circ\text{C}$  schnell zu 12 g Bleidioxid in 150 ml Dichlormethan gegeben. Danach wurde noch 7 min heftig gerührt und anschließend wie bei der Darstellung von **3** aufgearbeitet; Ausb. 0.39 g (40%) farblose Kristalle, Schmp.  $128-130^\circ\text{C}$  (Diethylether). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3078\text{ cm}^{-1}$ , 2843, 1732, 1630, 1443, 1196, 1122, 766, 696. —  $^1\text{H-NMR}$ : 6.49 (s, 1H,  $=\text{CHO}$ ), 7.04–7.52 (m, 20H, Aromaten-H), 9.98 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{O}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$ : 90.8 (d,  $^2J = 21\text{ Hz}$ ,  $\text{Ph}_2\text{CCH}=\text{O}$ ), 123.0 (s,  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CHO}$ ), 139.5 (d,  $J = 181\text{ Hz}$ ,  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CHO}$ ), 196.8 (d,  $J = 183\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}=\text{O}$ ); 9 d von Aromaten-C bei 126.6, 126.8, 127.9, 128.2, 128.3, 128.35, 128.75, 128.8, 130.2; 3 s von Aromaten-C bei 137.4 (doppelte Intensität), 137.6, 140.2. — MS (EI):  $m/z$  (%) = 390 (4) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (390.5) Ber. C 86.13 H 5.68  
Gef. C 84.90 H 5.64

#### CAS-Registry-Nummern

1: 107323-29-5 / 3: 122172-48-9 / 4: 107323-30-8 / 7: 98760-60-2

<sup>1)</sup> XLI. Mitteilung: H. G. Aurich, H.-D. Möbus, *Tetrahedron*, im Druck.

<sup>2)</sup> H. G. Aurich, O. Bubenheim, W. Keßler, K.-D. Mogendorf, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 4997, und dort zitierte frühere Arbeiten.

<sup>3)</sup> H. G. Aurich, J. Eidel, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **119** (1986) 36.

<sup>4)</sup> F. DeSarlo, A. Brandi, A. Guarna, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1982**, 1395.

<sup>5)</sup> H. G. Aurich, J. Eidel, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **119** (1986) 18.

<sup>6)</sup> Diphenylacetaldehyd wurde nach 1stdg. Einwirkung von Bleidioxid bei Raumtemp. unter sonst gleichen Bedingungen unverändert isoliert, so daß ein Zerfall von **4** zu Diphenylacetaldehyd und dessen nachfolgende Oxidation ausgeschlossen werden kann.

<sup>7)</sup> Wir danken Herrn Prof. Dr. F. W. Steuber und Herrn G. Schäfer für Ihre Unterstützung bei der Durchführung dieser Messungen.

[200/89]