

NEUARTIGE NITROXID-RADIKALE DURCH OXYDATION

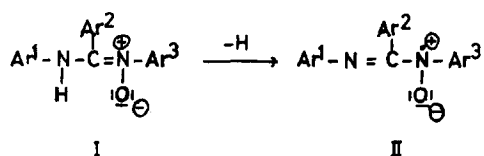
VON  $\alpha$ -ARYLAMINO- $\alpha$ .N-DIARYLNITRONEN

H. G. Aurich und F. Baer

Chemisches Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Received 21 May 1965)

Die kürzlich dargestellten  $\alpha$ -Arylamino- $\alpha$ .N-diarylnitronen (I) (1) lassen sich mit Kalium-hexacyanoferrat-(III) zu beständigen Nitroxid-Radikalen (II) oxydieren, welche sich von den Diarylnitroxiden (2) durch Einfügen der Gruppierung  $\overset{\text{Ar}}{\text{C}}=\text{N}$ - zwischen die Nitroxidgruppe und einen Phenylkern formal ableiten lassen.



- |   |  |  |
|---|--|--|
| a: $\text{Ar}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$                 | $\text{Ar}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$               | $\text{Ar}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$                             |
| b: $\text{Ar}^1 = \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ (p) | $\text{Ar}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$               | $\text{Ar}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$                             |
| c: $\text{Ar}^1 = \text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ (p)   | $\text{Ar}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$               | $\text{Ar}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$                             |
| d: $\text{Ar}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$                 | $\text{Ar}^2 = \text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ (p) | $\text{Ar}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$                             |
| e: $\text{Ar}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$                 | $\text{Ar}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$               | $\text{Ar}^3 = \text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ (p)               |
| f: $\text{Ar}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$                 | $\text{Ar}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$               | $\text{Ar}^3 = \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (p) |

Die ESR-Spektren der Radikale II a-d zeigen unabhängig von der Substitution in den Phenylkernen  $\text{Ar}^1$  und  $\text{Ar}^2$  annähernd gleiche Hyperfeinstruktur. Die Kopplung des ungepaarten Elek-

trons mit dem Stickstoffatom der Nitroxidgruppe bewirkt Aufspaltung in drei Liniengruppen ( $a_{\text{N(Nitroxid)}} = 9,7-9,9$  Gauß). Die weitere Aufspaltung dieser Gruppen in je 14 Linien mit einem Verhältnis der Intensitäten von ungefähr 1:3:4:6:10:12:12:12:12:10:6:4:3:1 wird durch Kopplung mit den o-, m- und p-Wasserstoffatomen des Phenylkerns  $\text{Ar}^3$  ( $a_{\text{H-o}} = a_{\text{H-p}} = 2,6$  Gauß;  $a_{\text{H-m}} = 0,87$  Gauß) und mit dem Stickstoffatom der Arylimino-Gruppe ( $a_{\text{N(Imino)}} = 0,87$  Gauß) hervorgerufen. Dagegen ist die Kopplung mit den Wasserstoffatomen der Phenylkerne  $\text{Ar}^1$  und  $\text{Ar}^2$  so gering, daß eine weitere Aufspaltung der Absorptionslinien unter den Aufnahmebedingungen nicht erfolgt.

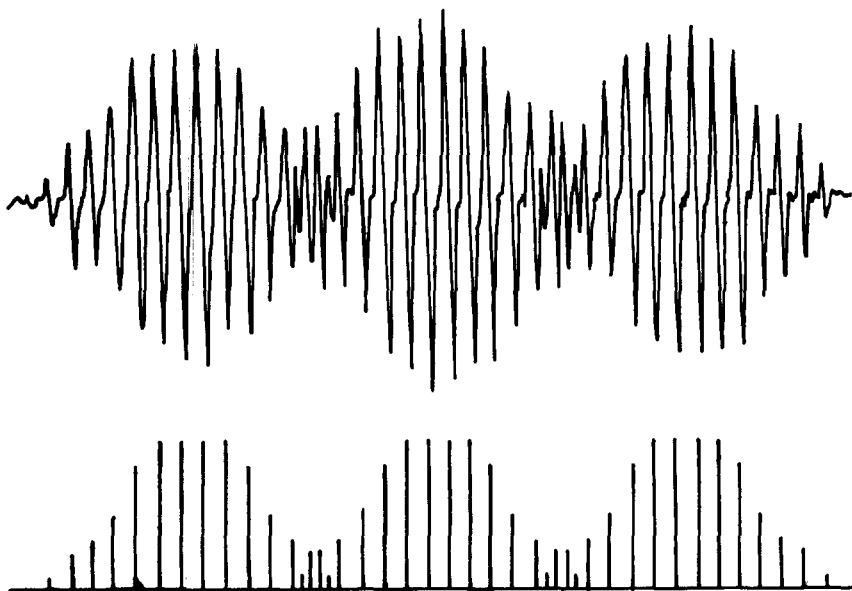


FIG. 1: ESR-Spektrum von ( $\alpha$ -Phenylimino)benzyl-phenylnitroxid (IIa) in Benzol.

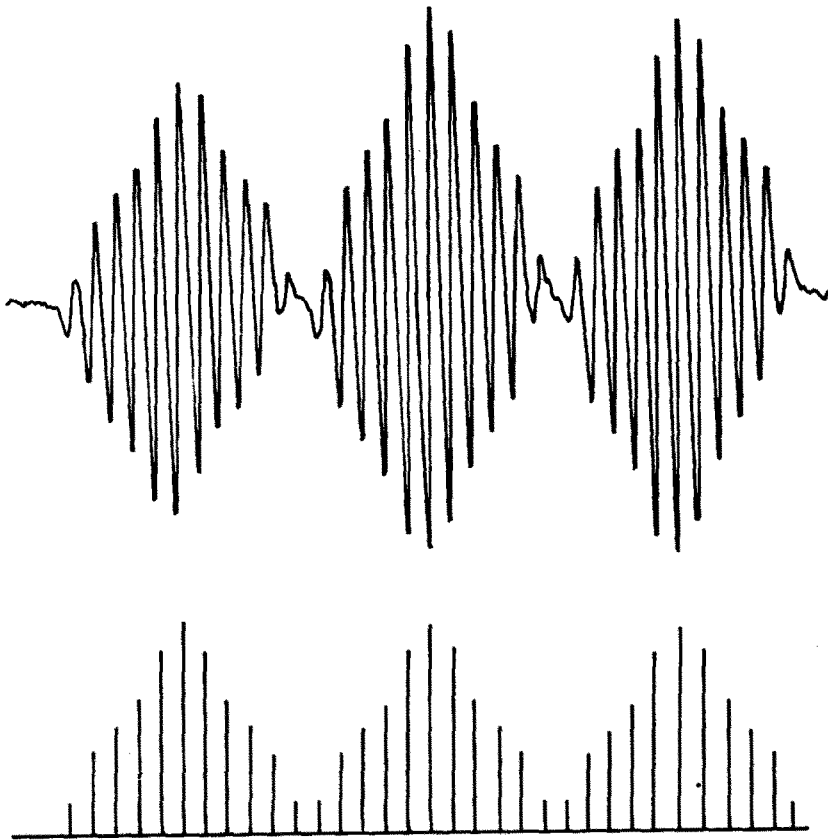


FIG. 2: ESR-Spektrum von ( $\alpha$ -Phenylimino)benzyl-(p-tert.-butyl)phenyl-nitroxid (IIf) in Benzol.

Der Ersatz des p-Wasserstoffatoms des Phenylkerns  $Ar^3$  durch ein Chloratom in IIe führt infolge weiterer Aufspaltung durch das Chloratom zu einer Komplizierung des ESR-Spektrums. Durch Einführung einer tert.-Butylgruppe in die p-Stellung von  $Ar^3$  (IIIf) reduziert sich dagegen die Anzahl der Linien in den drei Liniengruppen ( $a_{N(\text{Nitroxid})} = 10,1$  Gauß) auf je 11 ( $a_{H-o} = 2,6$ ;  $a_{H-m} = 0,87$ ;  $a_{N(\text{Imino})} = 0,87$  Gauß). Die Intensitäten der Linien stehen in ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem hierfür berechneten Verhältnis von 1:3:4:5:7:8:7:5:4:3:1

Die ESR-Spektren der Radikale wurden in benzolischer Lösung aufgenommen.

Literaturhinweise:

- (1) H.G.Aurich, Chem.Ber. im Druck
- (2) H.Wieland u.M.Offenbächer, Ber.dtsch.chem.Ges. 47, 2111 (1914)  
P.H.H.Fischer u.F.A.Neugebauer, Z.Naturf. 19a, 1514 (1964)