

NITROXIDE II: DIE OXYDATION VON DERIVATEN

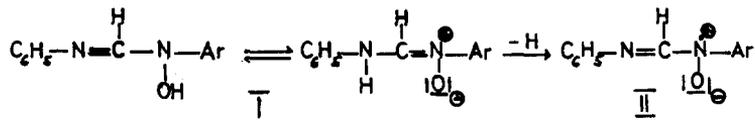
DES PHENYLHYDROXYLAMINS *

H. G. Aurich und F. Baer

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

(Received 2 August 1965)

N-Hydroxy-N-aryl-N'-phenyl-formamidine (I)¹⁾, die wahrscheinlich in der tautomeren Form als α -Anilino-N-aryl-nitrone vorliegen²⁾, lassen sich in Analogie zu den α -Arylamino- α ,N-diaryl-nitronen³⁾ zu roten N-(α -Phenylimino)methyl-N-aryl-nitroxiden (II) oxydieren.



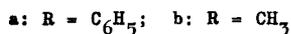
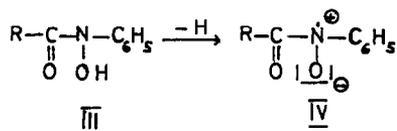
a: Ar = C₆H₅; b: Ar = C₆H₄-CH₃(p); c: Ar = C₆H₄-C(CH₃)₃(p)

Die Oxydation der in Benzol oder einem anderen organischen Lösungsmittel gelösten oder suspendierten Substanzen kann mit alkalischer Kalium-hexacyanoferrat-(III)-Lösung, mit einer Lösung von Triphenylphenoxy⁴⁾ in Benzol, mit Nickelperoxid oder mit Bleidioxid durchgeführt werden. Die Lösungen der Radikale geben starke Elektronenresonanzsignale. Über die ESR-Spektren dieser Radikale wird an anderer Stelle berichtet. Die Nitroxide II, die nicht in Substanz isoliert werden konnten, sind auch in Lösung nicht sehr beständig.

*Nitroxide I: H.G.Aurich und F.Baer, Tetrahedron Letters 1965, 2517

Die Halbwertszeit einer Lösung von IIA in Benzol beträgt etwa 15-20 Stunden, wie aus der Abnahme der Lichtabsorption im sichtbaren Bereich geschlossen werden kann. Lösungen von N-(α -Phenyl-imino)benzyl-aryl-nitroxiden³⁾ in Benzol zeigen dagegen nach einer Woche praktisch noch keine Extinktionsabnahme.

Bei der Oxydation der N-Acyl-N-phenyl-hydroxylamine III⁵⁾ in Benzol mit Nickelperoxid lassen sich mit Hilfe der Elektronenresonanz die N-Acyl-N-phenyl-nitroxide IV nachweisen. Während sich das ESR-Signal von IVa schon innerhalb einer Stunde beträchtlich vermindert, nimmt das Signal von IVb erst nach Tagen merklich ab.



Die ESR-Spektren von IV zeigen eine Aufspaltung in drei Liniengruppen von annähernd gleicher Intensität, die durch Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem Stickstoffatom hervorgerufen wird. Die weitere Aufspaltung dieser Gruppen wird durch eine viel geringere Kopplung mit den Protonen der benachbarten Phenylgruppe und bei IVb noch zusätzlich mit den Protonen der Methylgruppe bewirkt. Wie die im Vergleich zum N-(Triphenyl)vinyl-N-phenyl-nitroxid⁶⁾ kleineren Kopplungskonstanten zeigen (siehe Tabelle), sollte dem ungepaarten Elektron eine merkliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Sauerstoffatom des Acylrestes zukommen.

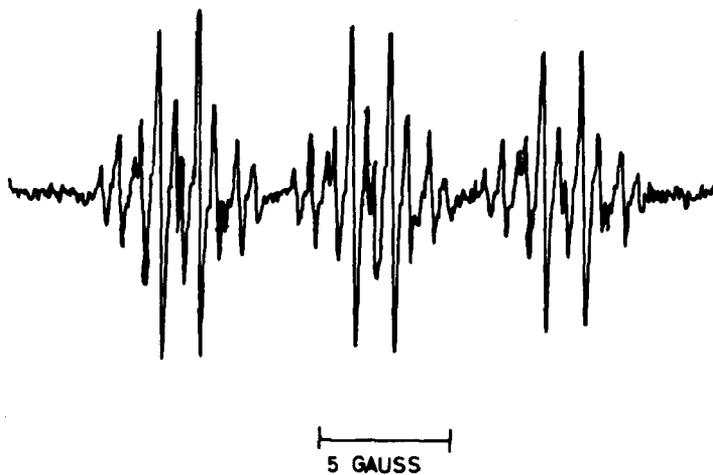


FIG.1: ESR-Spektrum von N-Benzoyl-N-phenyl-nitroxid (IVa) in Benzol (Oxydation einer 10^{-2} molaren Lösung von IIIa mit Nickelperoxid und anschließend Verdünnung auf das doppelte Volumen)

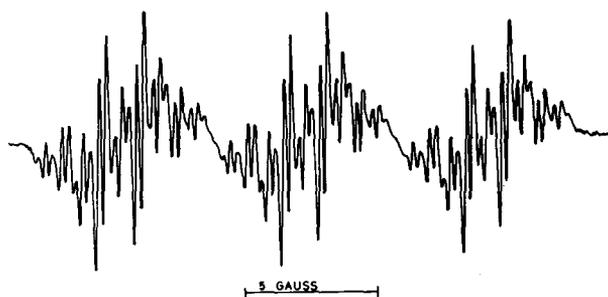
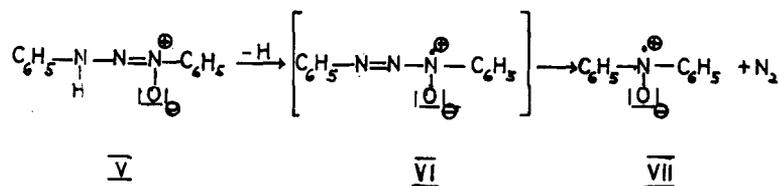


FIG.2: ESR-Spektrum von N-Acetyl-N-phenyl-nitroxid (IVb) in Benzol (Oxydation einer 10^{-2} molaren Lösung von IIIb mit Nickelperoxid und anschließend Verdünnung auf das fünfzigfache Volumen)

TABELLE: Kopplungskonstanten von Nitroxiden (in Gauss)

	a_N	$a_{Ho,p}$	a_{Hm}	$a_H(CH_3)$
IVa	7.55	1.54	0.64	---
IVb	7.18	1.47	0.62	0.23
$(C_6H_5)_2C=C \begin{array}{l} \text{---} \dot{N}-C_6H_5 \\ \\ O \end{array}$	9.5	2.37	0.82	---

Bei der Oxydation einer 10^{-2} molaren Lösung von 1,3-Diphenyl-triazen-1-oxid (V)⁷⁾ in Benzol mit alkalischer Kalium-hexacyanoferrat-(III)-Lösung wurde Diphenylnitroxid (VII) durch sein ESR-Spektrum nachgewiesen. Es dürfte aus dem wahrscheinlich intermediär gebildeten N-Phenylazo-N-phenyl-nitroxid (VI) durch Stickstoffabspaltung entstanden sein.



Die für das Diphenylnitroxid ermittelten Kopplungskonstanten ($a_N = 9.68$, $a_{Ho,p} = 1.80$, $a_{Hm} = 0.80$ Gauss), stimmen gut mit den von Fischer und Neugebauer⁸⁾ angegebenen überein ($a_N = 9.66$, $a_{Ho,p} = 1.83$, $a_{Hm} = 0.79$).

Literaturhinweise:

- 1) H.Ley, Ber.dtsch.chem.Ges. 35, 1451 (1902)
- 2) H.G.Aurich, unveröffentlichte Versuche, siehe auch E.Bamberger, Liebigs Ann.Chem. 420, 137 (1920)
- 3) H.G.Aurich und F.Baer, Tetrahedron Letters (London) 1965, 2517

- 4) K.Dimroth und G.Neubauer, *Angew.Chem.* 69, 95 (1957)
- 5) E.Bamberger, *Ber.dtsch.chem.Ges.* 52, 1111 (1919)
H.E.Baumgarten, A.Staklis und E.M.Miller, *J.org.Chemistry*
30, 1203 (1965)
- 6) H.G.Aurich, Nordwestdeutsche Chemiedozententagung 1965,
Clausthal-Zellerfeld
- 7) E.Bamberger, *Liebigs Ann.Chem.* 420, 137 (1920), siehe auch
T.Mitsuhashi, Y.Osamura und O.Simamura, *Tetrahedron Letters*
(London) 1965, 2593
- 8) P.H.H.Fischer und F.A.Neugebauer, *Z.Naturf.* 19a, 1514 (1964)